

C-H-ACIDITÄT—XI†

NDDO-BERECHNUNGEN ZUR C-H-ACIDITÄT POLYCYCLISCHER METHYLACENE UND -AZAACENE

W. FÖRSTER, P. BIRNER und C. WEISS

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 6 September 1978)

Zusammenfassung—Die Deprotonierungsenergien polycyclischer Methylacene und -azaacene werden mit der NDDO-Methode berechnet und den in Lösung bestimmten pK_s -Werten gegenübergestellt. Bei den Methylacenen ergibt sich eine CNDO/2-Berechnungen analoge Aufspaltung in strukturtypische Korrelationsgeraden (α -Methylnaphthalin- und β -Methylnaphthalintyp). Die Methylazaacene weichen systematisch von diesen Geraden ab. Eine modellmäßige Einbeziehung der spezifischen Solvation führt zu einer deutlichen Verbesserung der Korrelation innerhalb der beiden Strukturgruppen. Die aufgeführten Ergebnisse zeigen die prinzipielle Anwendbarkeit der NDDO-Methode zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens heterocyclischer Systeme.

Abstract—The deprotonization energies of a number of polycyclic benzenoid methylarenes and methylazaarenes are calculated using the NDDO method and compared with the experimental solution pK_s values. In agreement with corresponding CNDO/2 results for the methylarenes a splitting into structure-depending correlation lines (α -methylnaphthyl type and β -methylnaphthyl) type occurs. The methylazaarenes deviate systematically from these lines. The inclusion of the specific solvation (hydrogen-bonds) using a simple model leads to a significant improvement of the correlation within the two structure types. Our results show the general applicability of the NDDO method for the description of the reactivity of heterocyclic systems.

Die quantenchemische Beschreibung des Reaktionsverhaltens pyridinartiger Heterocyclen wird durch die Existenz der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen erschwert. Die adäquate Erfassung der intramolekularen Wechselwirkungen dieser stark anisotropen Elektronenverteilungen erfordert nämlich die Aufgabe der kugelsymmetrischen Näherung der p -Orbitale, wie sie in den üblichen semiempirischen Allvalenzelektronen-MO-Methoden vom CNDO-MINDO-Typ bei der Berechnung der Zweizentrenwechselwirkungsintegrale vorgenommen wird, sowie vor allem die Einbeziehung aller der Zweizentrenwechselwirkungsintegrale, die von der differentiellen Überlappung verschiedener Atomorbitale am gleichen Zentrum abhängen.¹⁻³ Diese Schlussfolgerung lässt sich insbesondere aus der erfolgreichen Anwendung der NDDO-Methode auf die Problematik der C-H-Acidität der Azabenzole und Methylazabenzole³ sowie aus einer detaillierten Analyse der Auswirkungen der Integralnäherungen und -vernachlässigungen in den genannten Verfahren^{4,5} ableiten.

Ziel dieser Arbeit ist es, diese Befunde durch NDDO-Berechnungen zur C-H-Acidität einer grösseren Zahl von Methylazaphthalinen zu untermauern, wobei gleichzeitig die Leistungsfähigkeit der NDDO-Methode hinsichtlich der geschlossenen Interpretation der Reaktivitäten von Verbindungen mit und ohne Heteroatom geprüft werden soll. Dazu werden neben Toluol weitere 9 polycyclische benzoide Methylaromaten in die Untersuchung einbezogen. Die pK_s -Werte dieser Verbindungen wurden von Streitwieser⁶ sowie in unserem

Laboratorium^{7,8} durch basenkatalysierten H-D-Austausch der α -Protonen bestimmt.

Modellvorstellungen. Die von uns benutzte semiempirische NDDO-Version ist in der Arbeit³ beschrieben. Als theoretisches Aciditätsmass wird die Deprotonierungsenergie ΔE (Differenz der Totalenergien von Carbanion und entsprechender C-H-Säure) herangezogen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der NDDO-Deprotonierungsenergien mit den CNDO/2-Daten von Streitwieser⁶ legten wir den Berechnungen die folgenden Standardgeometrien zugrunde:

- ideale Sechseckstruktur für die aromatischen Ringe mit einer Ringbindungslänge von 1.39 Å,
- alle C-H-Bindungsängen gleich 1.09 Å,
- 1.54 Å für die Entfernung zwischen dem C-Atom der tetraedrischen Methylgruppe und dem Ring-C-Atom; ekliptische Stellung der Methylgruppe zum Ring,
- 1.39 Å für den Abstand des C-Atoms der trigonalen CH_2 -Gruppe zum Ring; planare Struktur für die Carbanionen.

ERGEBNISSE

Die C-H-Acidität der Methylacene. In Tabelle 1 sind die pK_s -Werte und die NDDO-Deprotonierungsenergien der von uns untersuchten Methylaromaten zusammengestellt. Im Vergleich zu den bisherigen NDDO-Ergebnissen³ ist die Korrelation zwischen den experimentellen und theoretischen Daten insgesamt unerwartet schlecht. Abb. 1 zeigt jedoch, dass die Wertepaare der Methylacene in Abhängigkeit von deren Strukturtyp zwei getrennten und nahezu parallel verlaufenden Geraden zuzuordnen sind: die zum β -Methylnaphthalintyp gehörenden Verbindungen bilden die obere, die zum

†10. Mitteilung a. Zitat.⁴

Tabelle I. Die NDDO-Deprotonierungsenergien und pK_s -Werte der Methylacene

Nr.	Verbindung	pK_s	ΔE / eV/
1	Toluol	40.7 ⁷	27.226
2	1-Methylnaphthalin	37.4 ⁶	26.585
3	2-Methylnaphthalin	38.2 ⁷	26.885
4	1-Methylanthracen	34.7 ⁷	26.219
5	2-Methylanthracen	35.8 ⁷	26.575
6	9-Methylanthracen	31.3 ⁷	25.484
7	3-Methylphenanthren	37.0 ⁶	26.697
8	9-Methylphenanthren	36.5 ⁶	26.521
9	1-Methylpyren	33.0 ⁶	25.899
10	4-Methylpyren	35.4 ⁶	26.373

Korrelationskoeffizient: 0.985
Standardabweichung: 0.085 eV

α -Methylnaphthalintyp gebörenden die untere Ausgleichsgerade (Korrelationskoeffizienten 0.996 und 0.987, Standardabweichungen 0.016 eV bzw. 0.044 eV), der Abstand zwischen ihnen beträgt 1.5 pK_s -Einheiten bzw. 0.17 eV. Nur das zu keiner der beiden Gruppen gebörende 9-Methylanthracen 6 mit zwei zur Methylgruppe benachbarten peri-Wasserstoffatomen weicht noch einmal um etwa 0.25 eV von der unteren Geraden ab.

Nach Streitwieser⁹ zeigen die HMO- und PPP-Deprotonierungsenergien der Methylacene ein völlig analoges Verhalten, während im Gegensatz dazu die CNDO/2-Methode eine einheitliche Beschreibung der relativen Aciditäten dieser Verbindungen gestatten soll. Tatsächlich ist jedoch auch im letzteren Fall eine unseren NDDO-Ergebnissen entsprechende Aufspaltung vorhanden und in der Arbeit⁹ lediglich durch einen fehlerhaften Wert für die Deprotonierungsenergie des Toluols²

und die Einbeziehung von Verbindungen mit starken Ringspannungseffekten maskiert. Diese Übereinstimmung zwischen CNDO/2- und NDDO-Daten im Falle der Methylaromaten unterstreicht, dass das Versagen der CNDO/2-Methode bei der Untersuchung von pyridinartigen Heterocyclen allein mit der Anwesenheit der Stickstoffatome zusammenhängt.

Als mögliche Ursachen für die Separation der pK_s - ΔE -Beziehung der Methylacene in strukturabhängige Untergeraden müssen mehrere völlig verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden:

1. Die pK_s -Werte der Methylaromaten wurden unter der Voraussetzung berechnet,⁶⁻⁸ dass zwischen der Geschwindigkeit des basenkatalysierten H-D-Austausches und der Gleichgewichtsacidität für alle Strukturtypen eine gemeinsame Brönsted-Beziehung gilt. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass diese Annahme hinreichend genau nur für gleiche Strukturtypen zutrifft, d.h., dass die Energie des—vermutlich stark pyramidalen⁶—Übergangszustandes der Austauschreaktion nur innerhalb dieser Gruppen der Energie des planaren Carbanions proportional ist. In diesem Fall ist eine gemeinsame Interpretation der kinetisch gemessenen C-H-Aciditäten natürlich nur auf der Grundlage einer genaueren Erfassung des Übergangszustandes der Austauschreaktion möglich.

2. Auch beim Vorhandensein einer gemeinsamen Brönsted-Beziehung können die den NDDO-Rechnungen zugrunde gelegten Idealgeometrien (s.o.) zu Fehlern führen, die zwar innerhalb der drei Verbindungsgruppen konstant, aber von Gruppe zu Gruppe verschieden sind. So sind im α -Methylnaphthalin ebenso wie im entsprechenden Carbanion Wechselwirkungen zwischen dem peri-Wasserstoffatom und der Methyl- bzw. Methylengruppe zu erwarten, die im β -Methylnaphthalin in dieser Stärke nicht auftreten sollten. Aus den in Abb. 2 angegebenen Abständen zwischen den in Rede stehenden H-Atomen kann jedoch abgeleitet werden, dass mit den idealisierten Geometrien im Falle der α -Carbanionen die größten Fehler begangen werden (H-H-Abstand nur

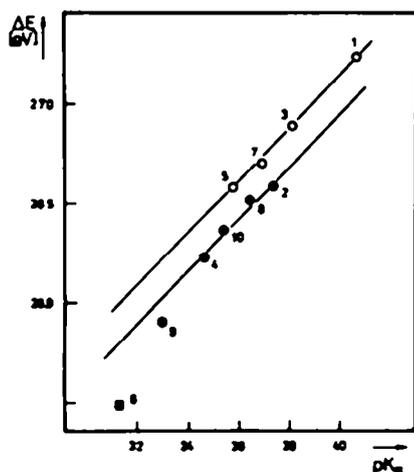


Abb. 1. Die NDDO-Deprotonierungsenergien der Methylacene als Funktion der pK_s -Werte. O, Methylgruppe in β -Position; ●, Methylgruppe in α -Position.

Tabelle 2. Die NDDO-Deprotonierungsenergien und pK_s-Werte^a der Methylazarene

Nr.	Verbindung	pK _s	ΔE/eV/	Δq _H	ΔE' /eV/
11	1-Methyl-4-aza-naphthalin	29.4	25.775	0.1932	25.423
12	1-Methyl-3,4-diaza-naphthalin	25.3	25.227	0.2080	24.864
13	1-Methyl-2,4-diaza-naphthalin	23.3	25.019	0.1875	24.672
14	1-Methyl-2,3-diaza-naphthalin	27.4	25.256	0.1860	24.910
Korrelationskoeffizient ⁺⁾			0.985		0.991
Standardabweichung ⁺⁾			0.102 eV		0.101 eV
15	2-Methyl-1-aza-naphthalin	29.5	26.089	0.1917	25.739
16	2-Methyl-3,4-diaza-naphthalin	30.6	26.012	0.0786	25.752
17	2-Methyl-1,3-diaza-naphthalin	27.4	25.593	0.1901	25.244
18	2-Methyl-1,4-diaza-naphthalin	26.6	25.688	0.2083	25.324
19	2-Methyl-1,5-diaza-naphthalin	28.4	25.800	0.1907	25.450
20	2-Methyl-1,4,6-tri-azanaphthalin	22.8	25.164	0.2009	24.806
21	2-Methyl-1,4,7-tri-azanaphthalin	24.5	25.321	0.2106	24.955
22	3-Picolin	35.6	26.759	0.0184	26.548
23	4-Picolin	31.5	26.378	0.1775	26.040
Korrelationskoeffizient ⁺⁾			0.988		0.997
Standardabweichung ⁺⁾			0.101 eV		0.064 eV

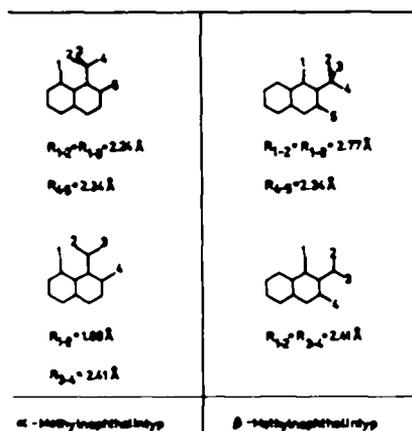
⁺⁾Unter Einschluss der Methylacene

1.69 Å). Eine Geometrieoptimierung wird daher für diese Spezies den grössten Energiegewinn bringen und damit den Abstand zwischen den beiden Geraden eher vergrössern.

3. Die höhere Acidität des *o*-Xylols im Vergleich zu seinem *p*-Isomeren wurde von Streitwieser¹⁰ auf die behinderte Rotation der Methylgruppen im ersteren und den daraus folgenden geringeren Entropieverlust beim Übergang zum Carbanion zurückgeführt. Ein ähnlicher Entropieeffekt ist auch in den Verbindungen vom α -Methylnaphthalintyp (Rotationsbarriere der Methylgruppe nach NDDO-Rechnungen bei 12 kJ/mol) nicht auszuschliessen,[†] seine Berücksichtigung würde aber die Aufspaltung ebenfalls weiter verstärken.

4. Auch beim NDDO-Verfahren handelt es sich im Vergleich zum Roothaan-Hall-Formalismus um eine stark genäherte Methode, wobei zusätzliche Fehler durch die unverändert übernommenen CNDO/INDO-Parameter verursacht werden können.

5. Schliesslich kann die unbefriedigende Korrelation zwischen den pK_s-Werten und den NDDO-Deprotonierungsenergien durch unterschiedliche Solvata-



[†]Die Aufspaltung der CH₃-Valenzschwingungen im α -Methylnaphthalin wurde kürzlich von Galli, Fruwert und Geiseler ebenfalls mit der behinderten Rotation der Methylgruppe erklärt.¹¹

Abb. 2. Die Abstände zwischen Methyl- bzw. Methylen-H-Atomen und benachbarten Ringwasserstoffatomen. Schematisch; verwendete Geometrien s.o.

tionseffekte in den drei Strukturgruppen bewirkt worden sein. Die wichtigsten Komponenten der Solvationsenergie eines Moleküls sind die zur Höhlenbildung im Lösungsmittel benötigte Kavitationsenergie E_C , die durch die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle hervorgerufene Orientierungsenergie E_O , die Beiträge anisotroper Wechselwirkungen (H-Brücken) E_A , die Dispersionsenergie E_D sowie die elektrostatische Energie E_E .^{12,13} Die durch die Protonenabspaltung eintretenden Änderungen der ersten 4 Terme können im Falle der Methylacene in erster Näherung als klein (ΔE_C , ΔE_D) bzw. als konstant (ΔE_A , ΔE_O) angesehen werden.¹³ Durch die Berücksichtigung der verbleibenden Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie mit Hilfe der von Hoijtink¹⁴ oder Jano¹⁵ angegebenen einfachen Solvatonenmodelle konnte die Aufspaltung der Korrelationsgeraden jedoch ebenfalls nicht beseitigt werden.

Näheren Aufschluss über die Bedeutung vor allem der ersten drei Faktoren erwarten wir aus vollständigen Geometrieoptimierungsrechnungen im NDDO-Formalismus sowie aus Untersuchungen zur Struktur des Übergangszustandes der Austauschreaktion. In der vorliegenden Arbeit nehmen wir jedoch die Aufspaltung in Gruppen vom α - und β -Methylnaphthalintyp als gegeben hin und versuchen, die Methylazaacene nach diesem Strukturprinzip einzuordnen.

Die C-H-Acidität der Methylazaacene. Die Aciditäten und NDDO-Deprotonierungsenergien der Methylheterocyclen enthält Tabelle 2. Die Korrelationskoeffizienten zeigen, dass die Übereinstimmung zwischen den pK_a- und ΔE -Werten auch innerhalb der beiden Strukturgruppen nur mässig ist. Ferner fällt auf, dass die Methylazaacene im Vergleich zu den Methylacenen deutlich acider sind, als nach den Deprotonierungsenergien zu erwarten ist. In diesem Zusammenhang ist die

Beobachtung aufschlussreich, dass die kinetische Acidität des Chinaldins (15) in protischen Lösungsmitteln durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Stickstoffatom des Substratmoleküls erhöht wird.¹⁶ Tatsächlich zeigen CNDO/2-Modellrechnungen an den NH₂-H-Brückenkomplexen der drei isomeren Picoline und der entsprechenden Carbanionen,² dass ein solcher die Protonenabspaltung erleichternder anisotroper Solvationseffekt auch in dem zur Aciditätsbestimmung der Methylazaacene verwendeten Lösungsmittel (aliphatisches Amin) zu erwarten ist: die Deprotonierungsenergien der H-Brückenkomplexe sind um 0.2–0.3 eV geringer als die der freien Picoline (Tabelle 3). Eine explizite Berücksichtigung der Wasserstoffbrücken bei der Berechnung der Deprotonierungsenergien der bicyclischen Methylacene ist jedoch wegen des hohen Rechenzeitaufwandes und der bekanntlich unbefriedigenden Ergebnisse bei der NDDO-Behandlung von H-Brücken¹⁷ nicht zweckmässig. Tabelle 3 zeigt aber auch, dass die relative Stabilisierung $\Delta \Delta E$ der Carbanionen der durch die Protonenabspaltung verursachten Änderung Δq_N der Nettoladung am Stickstoffatom streng proportional ist (Korrelationskoeffizient 0.9999, Standardabweichung 0.002 eV). Daraus ergibt sich für uns die Möglichkeit, im Rahmen eines einfachen Modells die NDDO-Ladungsdifferenzen an den Heteroatomen der Azanaphthaline Δq_N als Mass für die Begünstigung der Protonenabspaltung durch anisotrope Solvation anzusehen. Wir verwendeten die Geradengleichung für die Beziehung zwischen Nettoladungsänderung und H-Brückenstabilisierungsenergie der isomeren Picoline

$$\Delta \Delta E = -(0.1964 + 0.8033 \Delta q_N)$$

zur Berechnung der Brückenstabilisierungsenergien der bicyclischen Azaacene. Bei den Di- und Triazaacenen

Tabelle 3. Die CNDO/2-Deprotonierungsenergien (eV) der H-Brückenkomplexe der isomeren Picoline mit Ammoniak

Verbindung	E ^{a)}	ΔE ^{b)}	$\Delta \Delta E$ ^{c)}	Δq_N ^{d)}
2-Picolin/NH ₃	-1998.548			
2-Picolinatanion/NH ₃	-1974.244	24.304	-0.319	0.1511
3-Picolin/NH ₃	-1998.393			
3-Picolinatanion/NH ₃	-1973.488	24.906 ²	-0.211	0.0184
4-Picolin/NH ₃	-1998.421			
4-Picolinatanion/NH ₃	-1974.128	24.293 ²	-0.338	0.1775

a) Totalenergie des Wasserstoffbrückenkomplexes mit optimierter Brückengeometrie

b) Deprotonierungsenergie der H-Brückenkomplexe $\Delta E = E(\text{Picolin/NH}_3) - E(\text{Picolinatanion/NH}_3)$

c) Differenz der Deprotonierungsenergien der H-Brückenkomplexe und der freien Picoline

d) Differenz der NDDO-Ladungsdichten am Stickstoffatom zwischen den Picolinen und den entsprechenden Carbanionen

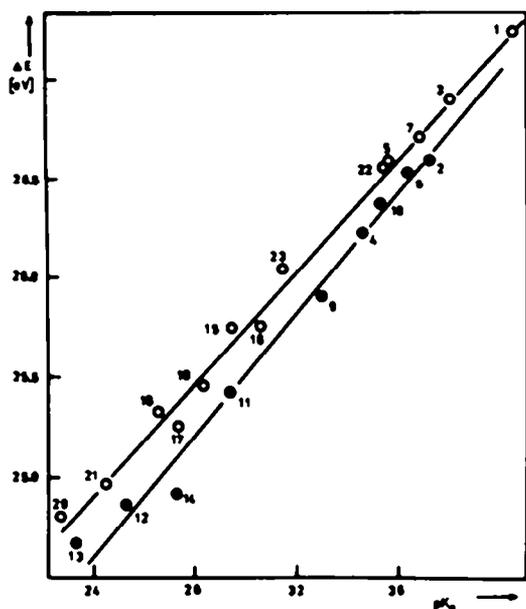


Abb. 3. Die Beziehung zwischen den korrigierten NDDO-Deprotonierungsenergien der Methylazaacene und den experimentellen Aciditäten. O, β -Methylnaphthalintyp; ●, α -Methylnaphthalintyp.

führt die prinzipielle Möglichkeit der Koordination mehrerer Lösungsmittelmoleküle zu Unübersichtlichkeiten. Um mit aufwendigen Optimierungen an geeigneten Testmolekülen verbundene Untersuchungen hinsichtlich der gegenseitigen Beeinflussung mehrerer H-Brücken am gleichen Substratmolekül zu umgehen, wurde in erster Näherung grundsätzlich nur jeweils eine H-Brücke zum Stickstoffatom mit der größten Ladungsdifferenz berücksichtigt. Die um die so gewonnenen Solvationsbeiträge $\Delta\Delta E$ korrigierten Deprotonierungsenergien $\Delta E'$ der Methylazaacene sind in der letzten Spalte von Tabelle 2 wiedergegeben und in Abb. 3 gegen die pK_s -Werte aufgetragen. Es ist eine deutliche Verbesserung

der Korrelation innerhalb der Strukturgruppen vom α - bzw. β -Methylnaphthalintyp zu erkennen.

Die Ergebnisse unserer Berechnungen zeigen die Anwendbarkeit der NDDO-Methode zur Interpretation von Reaktivitäten heterocyclischer Verbindungen. Bei vergleichenden Betrachtungen zur Reaktivität von Verbindungen mit und ohne Heteroatom scheint es jedoch unumgänglich, in geeigneter Weise die reaktionsbeeinflussende Wirkung des umgebenden Mediums zu berücksichtigen.

LITERATUR

- ¹P. Birner, H.-J. Köbler und C. Weiss, *Z. Chem.* 11, 117 (1971).
- ²P. Birner, H.-J. Köbler und C. Weiss, *Ibid.* 13, 354 (1973).
- ³P. Birner, H.-J. Köbler und C. Weiss, *Chem. Phys. Letters* 27, 347 (1974).
- ⁴P. Birner, H.-H. Köbler und C. Weiss, *Inter. J. Quantum Chem.* 9, 917 (1975).
- ⁵P. Birner, H.-J. Köbler und C. Weiss, in Vorbereitung.
- ⁶A. Streitwieser, M. R. Grainger, F. Mares und R. A. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4257 (1973).
- ⁷C. Weiss, *Tetrahedron* 28, 2599 (1972).
- ⁸C. Weiss, F. Höpfer, S. Becker und W. Blaschke, *Ibid.* 29, 3071 (1973).
- ⁹A. Streitwieser, P. C. Mowery, R. G. Jesaitis, J. R. Wright, P. H. Owens und D. M. E. Reuben, *The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, II*; S. 160. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem (1970).
- ¹⁰A. Streitwieser, J. R. Murdoch, G. Hinkelinger und C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4248 (1973).
- ¹¹J. Galli, J. Fruwert und G. Geiseler, *Z. Chem.* 16, 57 (1976).
- ¹²R. Daudel, *Quantum Theory of Chemical Reactivity*. Reidel, Dordrecht (1973).
- ¹³O. Chalvet, R. Daudel und F. Peradejordi, in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* (Ed. P. O. Löwdin und B. Pullman). Academic Press, New York (1964).
- ¹⁴G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. M. Van de Meij und W. P. Weijland, *Rec. Trav. Chim.* 75, 487 (1956).
- ¹⁵I. Jaso, *C.R. Acad. Sci. Paris* 261, 103 (1965).
- ¹⁶A. I. Shatenshtein und I. O. Shapiro, *Uspekhi Khimii* 37, 1946 (1968).
- ¹⁷P. A. Kofman und L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 753 (1970).