

Protonenaffinität und Basizität von Alkylbenzolen

H.-D. KLOTZ, H. DROST und W. SCHULZ

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Forschungsgemeinschaft, Institut für Biophysik,
Berlin-Buch, DDR

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1690—1691 [1968]; eingeg. am 10. November 1967)

Nach der Theorie von BRÖNSTED¹ wird die Säure-Basen-Wechselwirkung in Lösung als eine protolytische Reaktion der Art



angesehen. Die Säure wirkt dabei als Protonendonator, die korrespondierende Base als Protonenakzeptor. Säure und Base bilden zusammen ein protolytisches Reaktionssystem, dessen Gleichgewichtskonstanten K_A bzw. K_B — die sogen. Aziditäts- bzw. Basizitätskonstanten — durch die Beziehung

$$K_A = a_{\text{H}^+} \frac{a_{\text{Base}}}{a_{\text{Säure}}} \quad \text{bzw.} \quad K_B = \frac{1}{K_A} = \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{a_{\text{Säure}}}{a_{\text{Base}}}$$

charakterisiert werden können. K_A bzw. K_B sind im allgemeinen der Messung nicht direkt zugänglich, da das Lösungsmittel meist selbst ein Säure-Basen-Paar darstellt, das sich dem ursprünglichen Reaktionssystem überlagert. Ein besonders großer Einfluß des Lösungsmittels auf das Säure-Basen-Gleichgewicht ergibt sich für den Fall organischer Substanzen. Die Einbeziehung organischer Substanzen in die Brönstedtsche Theorie, d. h. ihre Definition als Säuren oder Basen, erweist sich als sinnvoll, da viele von ihnen, vor allem die ungesättigten Verbindungen, in verschiedenen Lösungsmitteln stabile Protonen-Additions- oder π -Komplexe, entsprechend der Reaktion $\text{HX} + \text{A} \rightleftharpoons \text{AH}^+ + \text{X}^-$ bilden. Damit wäre ihnen nach BRÖNSTED als Protonenakzeptoren ein basischer Charakter zuzuordnen; gleichzeitig käme dem π -Komplex die Bedeutung einer zur ungesättigten organischen Verbindung konjugierten kationischen Säure zu. Die Untersuchung der Bildung von Proton-Additionskomplexen AH^+ organischer Verbindungen erfolgt meist unter speziellen Bedingungen, z. B. in sogenannten Systemen, bestehend aus der aromatischen Substanz A, einer Lewis-Säure MX_3 und einer Wasserstoff-Halogen-Verbindung HX, wodurch zwangsläufig die Gleichgewichtskonstante K_B vorwiegend das gesamte System charakterisiert. Hinzu kommt, daß auch der Komplex AH^+ selbst durch das Lösungsmittel beeinflusst wird. Während es z. B. in starken Säuren infolge der starken Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern zur Bildung von echten, durch eine kovalente Bindung ausgezeichneten Komplexen kommt, entstehen in schwachen Lösungsmitteln Chargetransfer-

Komplexe, die durch keine am Molekül lokalisierbare Bindung zusammengehalten werden². Damit erfährt die Basizitätskonstante eine weitere Relativierung, wodurch sie nur in geringem Maße zur Charakterisierung der Basizität einer organischen Verbindung bzw. zur Verifizierung einer Säure-Base-Theorie geeignet sein dürfte. Schwierigkeiten dieser Art können jedoch vermieden werden, falls es gelingt, die Basizität als molekülspezifische Größe zu definieren, d. h. die Basizitätskonstante K_B auf die Molekülparameter der in Frage stehenden organischen Verbindung zurückzuführen.

Als wesentliche Voraussetzung für die Realisierung dieses Vorhabens erschien uns die Reduzierung des komplizierten protolytischen Reaktionssystems (1) auf den Elementarprozeß der Protonenübertragung



Dabei bedeuten A die Brönsted-Base und ΔE ihre Protonenaffinität, d. h. die bei der Protonenanlagerung an A freiwerdende Energie. Da die Protonenaffinität ΔE der Bindungsfestigkeit des Protons im Komplex AH^+ entspricht und damit lediglich von der Struktur des Moleküls A bestimmt ist, erschien es sinnvoll, sie auch als quantitatives Maß für die Basizität des Moleküls A anzusehen. Dadurch ergäbe sich die Möglichkeit, das protolytische Reaktionsverhalten ungesättigter organischer Verbindungen mit einer aus ihrer Molekülstruktur folgenden Größe zu verknüpfen. Der Anspruch derartiger Vorstellung auf Gültigkeit hängt wesentlich von der Kenntnis der einzelnen ΔE -Werte und ihrer Beziehung zu den bisher ermittelten K_B -Konstanten ab. Praktisch läuft dieses Vorhaben auf die Bestimmung der meist unbekannten ΔE -Werte organischer Substanzen hinaus.

Bei den folgenden Untersuchungen wurde die Protonenaffinität mit Hilfe von Protonentransfer-Reaktionen des Typs



bestimmt. Wenn R eine schwache BRÖNSTED-Base ist, so ist RH^+ eine starke BRÖNSTED-Säure, und ein Protonentransfer von RH^+ zu A findet statt, falls A eine stärkere Base als R ist. Nach TALROSE und FRANKEVICH³ läßt sich aus (3) die Protonenaffinität von A entsprechend⁴

$$D(\text{R}_1 - \text{H}) + I_P(\text{H}) - I_P(\text{R}_1\text{H}) < \Delta E(\text{A}) < D(\text{R}_2 - \text{H}) + I_P(\text{H}) - I_P(\text{R}_2\text{H}) \quad (4)$$

einschachteln, je nachdem, ob Reaktion (3) mit dem Partner R_1H^+ abläuft oder mit R_2H^+ nicht nachweisbar ist.

Die Untersuchungen erfolgten an einer Reihe von Methylbenzolen, deren Basizitätskonstanten K_B ⁵, sowie die Werte für die relative Basizität⁶ gut bekannt

¹ I. N. BRÖNSTED, Rec. Trav. Chim. **42**, 718 [1932].

² H. H. PERKAMPUS, Adv. Phys. Org. Chem. **4**, 195 [1966].

³ V. L. TALROSE u. E. L. FRANKEVICH, Dokl. Akad. Nauk USSR **111**, 376 [1956].

⁴ D bedeutet Dissoziationsenergie und I_P Ionisationspotential.

⁵ M. KILPATRICK u. F. E. LUBOVSKY, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 577 [1953].

⁶ H. C. BROWN u. J. P. BRADY, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3570 [1952].



Alkylbenzol	ΔE [eV]		Reaktionen, mit denen die untere bzw. die obere Grenze von ΔE bestimmt wurde	K_B (s. Anm. 4)	relative Basizität * (s. Anm. 5)	relative Reaktivität * (s. Anm. 5)
	untere Grenze	obere Grenze				
C_6H_6	6,48	7,07	$C_3H_8^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7^+ + C_3H_7$ $CH_3OH^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7^+$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	0,61	$5,0 \cdot 10^{-4}$
$C_6H_5CH_3$	7,07	7,6	$CH_3OH^+ + C_7H_8 \rightarrow C_7H_9^+ + CH_3O$ $NH_3^+ + C_7H_8 \rightarrow C_7H_9^+$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,92	$1,6 \cdot 10^{-1}$
1,2 $(CH_3)_2C_6H_4$	7,28	7,9	$H_2S^+ + C_8H_{10} \rightarrow C_8H_{11}^+ + HS$ $C_8H_{10}^+ + C_8H_{10} \rightarrow C_8H_{11}^+$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	1,13	$2 \cdot 10$
1,3,5 $(CH_3)_3C_6H_3$	8,14	8,84	$C_7H_8^+ + C_9H_{12} \rightarrow C_9H_{13}^+ + C_7H_7$ $C_6H_6^+ + C_9H_{12} \rightarrow C_9H_{13}^+$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1,59	$8,0 \cdot 10^4$
1,2,4,5 $(CH_3)_4C_6H_2$	8,84	10,7	$C_6H_6^+ + C_{10}H_{14} \rightarrow C_{10}H_{15}^+ + C_6H_5$ $C_{10}H_{14}^+ + H_2O \rightarrow C_{10}H_{15}^+$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	1,67	$2,4 \cdot 10^5$

* p-Xylol = 1.

Tab. 1.

sind. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Tab. 1 bzw. Abb. 1 zusammengestellt. Tab. 1 enthält die auf Grund der angeführten Reaktionsgleichung (3) ermittelten Protonenaffinitäten ΔE (jeweils deren obere bzw. untere Grenze) zusammen mit den aus der Literatur entnommenen K_B -Konstanten, den relativen Basizitätswerten, sowie den Werten für die relative Reaktivität der einzelnen Methylbenzole. Der erwartete qualitative Zusammenhang zwischen allen diesen unter den Bedingungen eines protolytischen Systems, d. h. in Lösung bestimmten Konstanten und der das einzelne Molekül charakterisierenden Protonenaffinität ΔE ist deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Methylierung steigen sowohl die Protonenaffinität als auch die verschiedenen Konstanten an. Der lineare Kurvenverlauf in Abb. 1 unterstreicht diesen Zusammenhang für den Fall der Beziehung Protonenaffinität ΔE – relative Basizität zusätzlich. Wir sehen in den Ergebnissen unserer Untersuchungen eine erste Bestätigung für die prinzipielle Möglichkeit, das Basizitätsverhalten vor organischen Verbindungen durch molekulare Parameter, in diesem Fall durch die Protonenaffinität, zu charakterisieren.

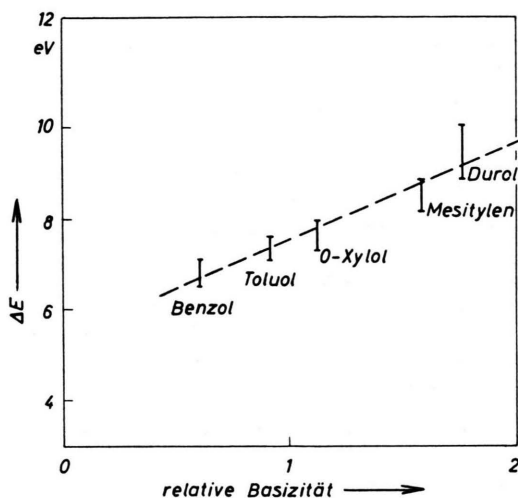


Abb. 1. Zusammenhang von Protonenaffinität ΔE und relativer Basizität (vgl. Tab. 1) in Abhängigkeit von der Anzahl der Methylgruppen am Benzol.