

Zur Frage der Korrelation der Basizität von Amino-benzo[1,3]dioxolen mit semiempirisch berechneten Protonenaffinitäten und Ladungsverteilungen

Sun Ma, Gerhard Raabe und Jörg Fleischhauer

Lehrgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **36a**, 521–523 (1981);
eingegangen am 25. Februar 1981

On the Problem of Correlation of Basicity of Amino-1,3-benzodioxoles with Semiempirical Calculated Protonaffinities and Charge Distributions

The comparison of experimental values for aqueous solution with results of semiempirical calculations shows that only within the small groups of structurally very similar compounds there is a sufficient correlation between the pK_{BH^+} -value and the charge at the NH_2 -groups of the amines or the charge at the NH_3^+ -groups of the cations. A correlation with the calculated protonaffinities is not possible. This indicates the important influence of the solvent.

Von Dallacker et al. [1] wurde eine Reihe von Amino-benzo[1,3]dioxolen synthetisiert und die pK_{BH^+} -Werte der durch Stickstoffprotonierung gebildeten Kationen bei 25 °C in Wasser/Dioxan-Gemischen bestimmt. Die von Dallacker et al. charakterisierten Verbindungen lassen sich je nach der Stellung von Aminogruppe und Dioxolgruppierung zueinander in zwei Gruppen einteilen. Die von uns untersuchten Verbindungen sind in Abb. 1 aufgeführt.

Wir untersuchten den Einfluß der Stellung von Amino-, Methoxy- und Methylendioxygruppe auf die Basizität der Moleküle mit Hilfe der CNDO/2-[2] und der INDO-Methode [3].

Die Rechnungen wurden unter Verwendung von Standardbindungsängen und Standardbindungswinkeln durchgeführt. Lediglich im Dioxolring wurden die Bindungswinkel durch Energieminimierung (CNDO/2) bestimmt. Das Ergebnis dieser Optimierung für das Benzo[1,3]dioxol ist in Abb. 2 zusammengefaßt.

Die Aminogruppe wurde für alle Rechnungen als planar angenommen. Die folgenden Tabellen enthalten die von Dallacker et al. [1] und In-O Kim [4] experimentell bestimmten pK_{BH^+} -Werte, die berechneten Protonenaffinitäten

Sonderdruckanforderungen an J. Fleischhauer, Lehrgebiet Theoretische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

$$PA = -(E_{BH^+} - E_B),$$

die Ladungen an den Stickstoffatomen der Amino- bzw. Ammoniumgruppen (q_N bzw. q_{N^+}) sowie die Summe der Ladungen der Atome dieser Gruppen (q_{NH_2} bzw. $q_{NH_3^+}$).

Die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Zahlenwerte zeigen, daß die für die Gasphase berechneten

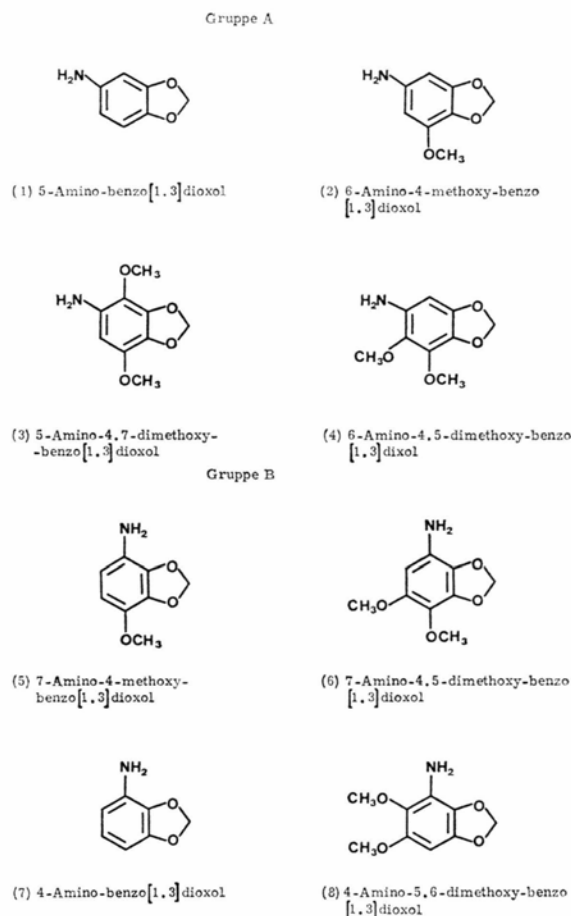


Abb. 1. Mit CNDO/2 und INDO untersuchte Amino-benzo[1,3]dioxole.

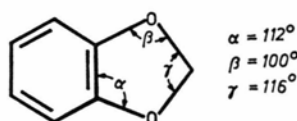


Abb. 2. Optimierte Bindungswinkel für den Dioxolring im Benzo[1,3]dioxol (CNDO/2).

Tab. 1. Ergebnisse der CNDO/2-Rechnungen.

Molekül	q_N/e_0	q_{NH_2}/e_0	q_{N^+}/e_0	$q_{NH_3^+}/e_0$	PA/a. u.	pK_{BH^+} (exp.)
1	-0.2489	-0.0332	0.0062	0.6503	0.5038	5.000
2	-0.2476	-0.0270	0.0027	0.6527	0.5010	4.563
3	-0.2423	-0.0164	0.0134	0.6580	0.5095	4.242
4	-0.2420	-0.0155	0.0165	0.6589	0.5091	4.047
5	-0.2458	-0.0292	0.0157	0.6503	0.5106	4.193
6	-0.2440	-0.0209	0.0118	0.6537	0.5059	3.750
7	-0.2453	-0.0257	0.0090	0.6553	0.5059	3.643
8	-0.2387	-0.0097	0.0202	0.6634	0.5130	3.178

Tab. 2. Ergebnisse der INDO-Rechnungen.

Molekül	q_N/e_0	q_{NH_2}/e_0	q_{N^+}/e_0	$q_{NH_3^+}/e_0$	PA/a. u.	pK_{BH^+} (exp.)
1	-0.2406	-0.0353	0.0810	0.6627	0.5227	5.000
2	-0.2397	-0.0295	0.0764	0.6647	0.5196	4.563
3	-0.2316	-0.0174	0.0916	0.6714	0.5284	4.242
4	-0.2312	-0.0163	0.0946	0.6726	0.5278	4.047
5	-0.2357	-0.0308	0.0935	0.6633	0.5300	4.193
6	-0.2342	-0.0227	0.0882	0.6663	0.5249	3.750
7	-0.2356	-0.0276	0.0849	0.6675	0.5252	2.643
8	-0.2265	-0.0105	0.0997	0.6774	0.5322	3.178

Protonenaffinitäten nicht mit den in Lösung bestimmbaren pK_{BH^+} -Werten korrelieren. Dieses zeigt den gravierenden Einfluß des Lösungsmittels auf die Basizität, wie er bereits von den aliphatischen Aminen her bekannt ist [5].

Vergleicht man die Ladungen der NH_2 -Gruppen in den Aminen und der NH_3^+ -Gruppen in den zugehörigen Kationen mit den pK_{BH^+} -Werten, so zeigt sich, daß eine Korrelation dieses Wertes sowohl mit der Partialladung der NH_2 -Gruppe in den Basen als auch mit der Partialladung der NH_3^+ -Gruppe in

den zugehörigen Kationen zu einem befriedigenden Korrelationskoeffizienten führt:

$$pK_{BH^+} = m q_{NH_2, NH_3^+} + b.$$

Die Werte für m und b , sowie die zugehörigen Korrelationskoeffizienten r , sind in der Tab. 3 aufgeführt.

Die erhaltenen Korrelationsgeraden sind in Abb. 3 dargestellt.

In anschaulicher Weise steigt die Basizität der Verbindungen mit wachsender negativer Ladung

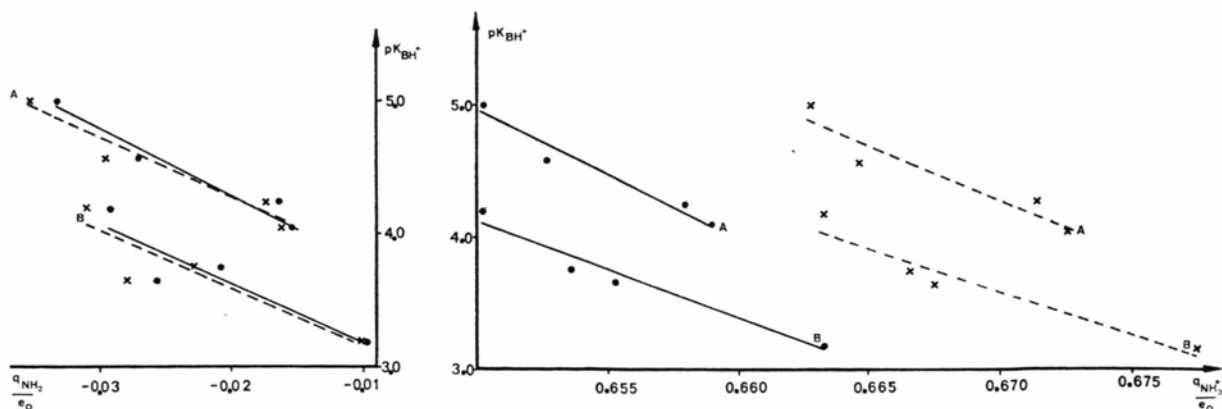


Abb. 3a) Abhängigkeit des pK_{BH^+} -Wertes der untersuchten Amino-benzo[1.3]dioxole von der Ladung der Amino-Gruppe in den Basen

(CNDO/2: ●——, INDO: ×---).

b) Abhängigkeit des pK_{BH^+} -Wertes der untersuchten Amino-benzo[1.3]dioxole von der Ladung der NH_3^+ -Gruppe in den Kationen

(CNDO/2: ●——, INDO: ×---).

Tab. 3.

a) Beziehung zwischen pK_{BH^+} -Wert und der Ladung der NH_2 -Gruppe.

Gruppe A	m	b	r
CNDO/2	- 47.5602	3.3679	0.9777
INDO	- 43.5135	3.3915	0.9713
Gruppe B	m	b	r
CNDO/2	- 44.7263	2.7350	0.9117
INDO	- 42.3399	2.7214	0.9055

b) Beziehung zwischen pK_{BH^+} -Wert und der Ladung an der NH_3^+ -Gruppe.

Gruppe A	m	b	r
CNDO/2	- 97.6845	68.4439	0.9727
INDO	- 81.5682	58.9383	0.9570
Gruppe B	m	b	r
CNDO/2	- 72.9930	51.5507	0.9732
INDO	- 64.7868	47.0091	0.9501

der Aminogruppe und mit sinkender positiver Ladung des Ammoniumrestes.

Diese Ergebnisse zeigen, daß es zur Vorhersage der Basizität bei den untersuchten Verbindungen

nicht genügt, die Ladung der Stickstoffatome alleine zu betrachten, sondern daß es vielmehr nötig ist, die Ladung der gesamten Amino- bzw. Ammoniumgruppe in die Betrachtung einzubeziehen.

- [1] F. Dallacker, L. Erkens u. In-O Kim, Z. Naturforsch. **33c**, 459 (1978).
 [2] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43** (10), S129 (1965).
 J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43** (10), S136 (1965).

- [3] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. **47** (6), 2026 (1967).
 [4] In-O Kim, Dissertation, RWTH Aachen 1975.
 [5] D. H. Everett u. W. F. K. Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc. London **A177**, 499 (1941).