

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Am 1. Oktober 1966 fand in Solothurn (Schweiz) die Sommersammlung 1966 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft statt.

Aus den Vorträgen:

Enthalpie- und Entropie-Effekte bei der Komplexbildung

S. Ahrland, Zürich (Schweiz)

Wir haben Komplexe zwischen Halogen- oder Cyanid-Ionen und Metallionen, die von den Grenzfällen „hart“^[*] bis „weich“^[*] reichen, untersucht. Die Liganden werden in der Folge $F^- < Cl^- < Br^- < J^- < CN^-$ „weicher“, sind sonst aber chemisch so ähnlich wie irgend möglich.

Die Stabilität der Komplexe aus „harten“ Metallionen und „harten“ Liganden (z.B. F^-) ist ausschließlich auf einen großen Entropiegewinn ($+ \Delta S$) zurückzuführen, während der Enthalpieterm in der Regel der Komplexbildung entgegenwirkt ($+ \Delta H$; endotherme Reaktion). Die Stabilität der Komplexe aus „weichen“ Metallionen und sehr „weichen“ Liganden (z.B. CN^-) ist dagegen allein einer Enthalpieabnahme ($- \Delta H$; exotherme Reaktion) zuzuschreiben, da die Entropie meist gleichfalls abnimmt. Wenn sowohl Metallion als auch Ligand „mittelweich“ sind, so tragen Enthalpie- und Entropieterm in etwa gleichem Maß zur Komplexbildung bei (z.B. bei $CdBr^+$, $HgCl^+$).

Die erhebliche Entropiezunahme bei der Fluoridkomplexbildung dürfte auf das unter Energieaufwand (also endotherm) erfolgende Aufbrechen von Bindungen des Wassers zu Metallion sowie zu Ligand-Ion beruhen. Die „weichen“ Ligand-Ionen dagegen stören in zunehmendem Maß die Wasserstruktur; in diesem Fall führt nur das Brechen der Metallion-Wasser-Bindungen zu einer Entropiezunahme, während das Herausziehen des Ligand-Ions aus seiner Wasserhülle und die gegenseitige Bindung der Komplexpartner zu Entropieabnahme führt. Beim zweiatomigen CN^- -Ion tritt bei der Komplexbildung zusätzlich Verlust an Rotationsentropie ein.

Im Gegensatz zur coulombschen Bindung zwischen „harten“ Metallionen und „harten“ Liganden ist die Bindung zwischen „weichen“ Partnern im wesentlichen covalent, was die Gesamtreaktion der Komplexbildung exotherm werden lässt. Die Enthalpieänderung scheint in der Tat ein recht gutes quantitatives Maß für die Stärke einer covalenten Bindung zu sein.

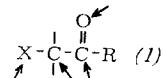
Organische Verbindungen mit positiviertem Halogen. Reaktionen mit Phosphor(III)-Verbindungen

P. A. Chopard, Cologny/Geneva (Schweiz)

Die charakteristischen Eigenschaften halogenorganischer Verbindungen stehen mit der relativ großen Elektronegativität der Halogene im Zusammenhang. So führt der induktive Effekt des Halogens zu einer Zunahme der Acidität der Protonen an benachbarten C-Atomen und zur relativ leichten Ionisierung einer C-X-Bindung (z.B. in SnI_3 -Reaktionen). Gegen eine große Zahl polarisierbarer Nucleophile wirkt das Halogenatom als Elektronenacceptor, insbesondere dann, wenn ein stabiles halogenorganisches Anion als Austrittsgruppe gebildet werden kann. Diese Nucleophile haben oft

[*] Vgl. R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963); R. F. Hudson, Chem. Engng. News 43, Nr. 22, S. 90 (1965).

verhältnismäßig nichtbindende Elektronen und leiten sich meist von Elementen der 3. oder einer höheren Periode her. Als Elektrophile haben wir α -Halogenketo-Verbindungen (1) wegen ihren vielen möglichen positivierten Reaktionszentren untersucht, als Nucleophile tertiäre Phosphine und Phosphite, mit dem Ergebnis:



- a) Hinsichtlich Austauschreaktionen sind Phosphine bessere Nucleophile als Phosphite; die Reaktivität der Halogenverbindung nimmt in der Folge $J > Br > Cl$ ab.
- b) Die Selektivität ist hinsichtlich Halogen und Austrittsgruppe für einen Angriff am Halogenatom größer als für eine Reaktion am gesättigten C-Atom.
- c) Phosphite reagieren – anders als Phosphine – hauptsächlich über die Carbonylgruppe.

Die Phosphine haben weniger ungebundene Elektronen als die Phosphite und sind daher polarisierbarer und „weicher“^[*]. Die höhere Selektivität hinsichtlich der Austrittsgruppe bei Reaktionen am Halogenatom wird als Beweis für eine starke Bindung im Übergangszustand gewertet; dies ist mit einem hohen Bindungsenergie-Beitrag und mit niedrigen Affinitäts- und Solvatationsenergie-Beiträgen zu vereinbaren. Die hohe Selektivität hinsichtlich des Halogens ($Br > W > Cl$; $\Delta k \approx 10^6$) wurde versuchsweise mit der Energiedifferenz der Charge-transfer-Absorptionsbanden der Komplexe aus polyhalogenierten Alkanen und tert. Aminen korreliert. Berechtigt scheint dieser Versuch auch wegen der bekanntlich licht-katalysierten Reaktionen von Phosphiten mit polyhalogenierten Alkanen.

Insgesamt haben wir die Reaktionen von Triphenylphosphin, Trimethylphosphit sowie Triäthylphosphit mit den α -halogenierten Derivaten des Cyclohexanons, Benzophenons, *o,o,p*-Trimethylbenzophenons, Acetons, der Malonsäureester, der Essigsäure und der Essigsäureester untersucht.

Lösungsmittelstruktur und Dissoziationsreaktionen

R. Hümbelin, Basel

Wenn sich zwei Partnerionen in Lösung soweit voneinander entfernen, daß zwischen ihnen ein Lösungsmittelmolekül Platz fände, so beträgt die aufzuwendende coulombsche Energie etwa 50 kcal/mol. Die Wechselwirkung zwischen einem solchen innigen Ionenpaar und Wassermolekülen ist relativ gering, weil die Ladungszentren des Ionenpaares nahe beieinander liegen und sich deren Wirkungen nahezu aufheben. Je weiter sich die beiden Ionen voneinander entfernen, desto stärker wird die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel; dadurch wird die effektive Dissoziationsenergie auf ca. 5 kcal/mol gesenkt.

Ein Ionenpaar kann nicht spontan zerfallen. Eine dem wandernden Ion benachbarte Stelle der Lösungsmittelstruktur muß frei sein; außerdem muß ein Wassermolekül so an das Ionenpaar anlegen, daß es den bei der Dissoziation entstehenden Zwischenraum möglichst rasch füllen kann. Die Ionen werden sich nicht geradlinig voneinander entfernen, sondern von einer energetisch begünstigten Stelle in der Lö-

[*] Über die Begriffe „hart“ und „weich“ zur Charakterisierung der Reaktivität von Molekülen vgl. R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963); R. F. Hudson, Chem. Engng. News 43, Nr. 22, S. 90 (1965); Coordinat. Chem. Rev. 1, 89 (1966).

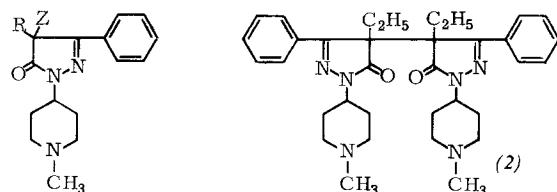
sungsmittelstruktur zu einer anderen springen. Dissoziationsgeschwindigkeit und Dissoziationsgrad sind also nicht nur durch coulombsche Kräfte bestimmt, sondern viel stärker durch permanente und induzierte Dipole der Lösungsmittelmoleküle.

Die Funktion potentielle Energie-Ionenabstand kann nach einem elektrostatischen Modell berechnet werden, wobei alle Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Man findet ein Maximum von ca. 5 kcal/mol, wenn der Abstand zwischen den Elektronenschalen der Ionen 1 Å beträgt. Die Aktivierungsenergie ist mit der einer Drehung der C-C-Bindung gesättigter Kohlenwasserstoffe vergleichbar. Das innige Ionenpaar ist also eine reale Verbindung, geht aber leicht und reversibel in ein durch Lösungsmittelmoleküle getrenntes Ionenpaar über. Zu einer quantitativen Betrachtung siehe Chimia 18, 355 (1964); 19, 602 (1965).

Über Umwandlungsprodukte basisch substituierter Pyrazolone

A. Vogel, Basel

Beim Stehen einer wässrigen Lösung des Hydrogenmaleinates von 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthylpyrazolin-5-on (*1a*) an der Luft schied sich nach etwa 170 Std. das 4,4'-Bipyrazolinonyl (*2*) als Bis-hydrogenmaleinat aus. Vermutlich entsteht (*2*) durch Dimerisierung des bei der Autoxidation des protonierten Moleküls (*1a*) primär gebildeten Radikals. Die Struktur von (*2*) wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung und durch den Vergleich des UV-Spektrums (Äthanol; $\lambda_{\text{max}} = 299 \mu\text{m}$; $\log \varepsilon = 4,26$), des IR-Spektrums (Nujol oder CH_2Cl_2 : Carbonylbande bei 1690 cm^{-1}) und des NMR-Spektrums mit den Spektren der Verbindung (*1a*) und der Äthylierungsprodukte 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4,4-diäthylpyrazolin-5-on, 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthyl-5-äthoxypyrazol und 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-2,4-diäthyl-3-phenylpyrazolin-5-on bewiesen.



(*1a*), (*1b*), R = C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, Z = H

(*3a*), (*3b*), R = C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, Z = $\text{HO}_2\text{C-CH-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$

Das Bipyrazolinon (*2*) entstand auch bei der Oxidation von (*1a*) mit Ferrichlorid; auch durch Kondensation von 1-(N-Methyl-4-piperidyl)-3-phenyl-4-äthyl-4-brompyrazolin-5-on mit dem Natriumsalz von (*1a*) konnte (*2*) hergestellt werden.

Aus wässrigen Lösungen der Hydrogenmaleinate von (*1a*) und (*1b*), die unter Kohlendioxid in zugeschmolzenen Ampullen stehengelassen wurden, fielen nach mehreren Monaten die Addukte (*3a*) bzw. (*3b*) aus. Für deren Bildung wurde ein ionischer Mechanismus, die Anlagerung der inneren Salze von (*1a*) bzw. (*1b*) an Maleinsäure, angenommen. (*3a*) und (*3b*) wurden mit Diazomethan in die Ester übergeführt, die auch durch Michael-Addition von (*1a*) bzw. (*1b*) an Maleinsäuredimethylester hergestellt werden konnten. Die Hydrolyse der Ester mit Salzsäure lieferte die Hydrochloride von (*3a*) und (*3b*).

Matrixspektroskopie, eine neuere Aufnahmetechnik

R. D. Werder, Zürich

Die erste entscheidende Arbeit über Matrixspektroskopie stammt von 1955. Die Idee besteht darin, eine chemisch aktive Substanz möglichst feinverteilt in eine inerte feste Matrix einzubetten. Die mit einer derartigen Probe aufgenommenen Spektren sind Gasspektren ähnlich, weisen aber gewisse Vor- und Nachteile gegenüber diesen auf. Vorteile: Es können auch Substanzen mit niedrigem Dampfdruck untersucht werden; es gibt keine Verbreiterung der Absorptionsbanden, hervorgerufen durch Anregung höherer Rotationszustände. Nachteile: Die ursprünglichen Absorptionsbanden werden im allgemeinen um einige cm^{-1} langwellig verschoben.

Die Matrix wird durch schnelles Einfrieren einer Gasmischiung hergestellt.

Die Matrixspektroskopie ist nicht nur Gasspektroskopie-„Ersatz“, denn die zu untersuchende Substanz kann auch ein instabiles Radikal oder ein leicht polymerisierendes Monomeres oder eine Gitterkomponente selbst sein. Zunächst konnte man nur Substanzen untersuchen^[1], die sich gasförmig bei Zimmertemperatur mit dem Matrixgas mischen ließen. Linevsky^[2] führte 1961 eine entscheidende Neuerung ein. Durch Verwendung einer Knudsenzelle war es möglich, Substanzen zu untersuchen, die bei Zimmertemperatur sehr kleine Dampfdrücke haben. Der aus der Knudsenzelle austretende Molekularstrahl wird zugleich mit dem Matrixgas auf einem kalten Probenhalter kondensiert. Im allgemeinen werden als Matrixgase Neon, Argon, Krypton oder Stickstoff verwendet. Der Probenhalter ist im Tieftemperatur-Dewargefäß so angeordnet, daß man um 90° schwenken und die Probe dann unmittelbar spektroskopieren kann.

Bedingungen, die das Matrixmaterial erfüllen muß: Die Matrix soll chemisch inert, optisch durchlässig und wenig streuend sein und zudem die Diffusion verhindern. Eine wichtige Angabe bei der Matrixspektroskopie ist das Mengenverhältnis von Matrix-Molekülen M zu Substanz-Molekülen A. Die Tabelle gibt für verschiedene Verhältnisse M:A und für

M:A	einf. kub. Gitter	kub. innztr. Gitter	kub. flztr. Gitter
10000	99,9 %	99,9 %	99,9 %
1000	99,4 %	99,2 %	98,8 %
100	94,1 %	92,3 %	88,6 %
10	53,1 %	43,0 %	28,2 %

verschiedene Kristallgitter den Prozentsatz der vollständig isolierten Molekülen A an. (Die Berechnung beruht auf den Annahmen, daß die Größen der Moleküle A und M gleich sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen existieren.) Nach unseren Erfahrungen genügt M:A = 100 bis 1000, um „gut isolierte“ Spektren zu erhalten.

Die ersten Matrixspektren wurden im infraroten Spektralbereich aufgenommen; die Methode ist jedoch auch für den ultravioletten und sichtbaren Bereich sowie in der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie anwendbar. Mit Hilfe dieser Technik untersuchten wir Metallhalogenide, die meist im Festkörper dimer oder tetramer vorliegen. Für das NbCl_5 konnte gezeigt werden, daß dieses in der Gasphase aus monomeren, in CCl_4 - und Cyclohexan-Lösung sowie im Festkörper aus dimeren Einheiten aufgebaut ist.

[VB 31]

[1] G. C. Pimentel et al., J. chem. Physics 25, 224 (1956).

[2] M. J. Linevsky, J. chem. Physics 34, 587 (1961).