

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Am 1. Oktober 1966 fand in Solothurn (Schweiz) die Sommerversammlung 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 (+ ΔS) zurückzuführen, während der Enthalpieterm in der Regel der Komplexbildung entgegenwirkt (+ ΔH ; endotherme Reaktion). Die Stabilität der Komplexe aus „weichen“ Metallionen und sehr „weichen“ Liganden (z.B. CN^-) ist dagegen allein einer Enthalpieabnahme (– ΔH ; 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 Komplexpартner zu Entropieabnahme führt. Beim zweiatomigen CN^- -Ion tritt bei der Komplexbildung zusätzlich Verlust an Rotations-Entropie 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.

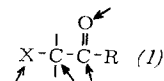
Organische Verbindungen mit positiviertem Halogen. Reaktionen mit Phosphor(III)-Verbindungen

P. A. Chopard, Cologny/Genf (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 S_N1 -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 lichtkatalysierten 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 Malonsäure-ester, der Essigsäure und der Essigsäureester untersucht.

Lösungsmittelstruktur und Dissoziationsreaktionen

R. Hübelin, 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).