

Marko Kirilov, Mihail Arnaudov, Galin Petrov und Lubka Shishkova

IR-Spektroskopische Untersuchungen über die Kinetik der kationotropen Umwandlung von Magnesium-diäthylphosphonoaceton in Lösung

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia

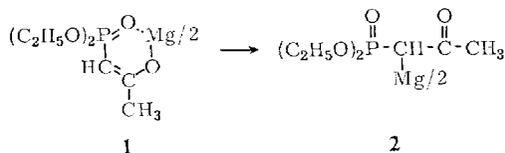
(Eingegangen am 1. Juni 1970)*)

Die Kinetik der kationotropen Umwandlung von Magnesium-diäthylphosphonoaceton in Tetrachlorkohlenstofflösung wird IR-spektroskopisch gemessen. Die kinetischen Kurven für die Bildung der C-Form weisen auf die vollständige Umwandlung des Chelats **1** in die C-Form **2**. Mit der Abnahme der Lösungskonzentration nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit zu. Es wurde eine empirische Abhängigkeit der Anfangskonzentration von der Halbumwandlungszeit festgestellt und der Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Umwandlungsgeschwindigkeit untersucht. Ferner wurde die Zuordnung der grundlegenden, die beiden Formen kennzeichnenden Frequenzen präzisiert.

IR-Spectroscopic Studies on the Kinetics of the Cationotropic Conversion of Magnesium-diethylphosphonoacetone in Solution

The kinetics of the cationotropic conversion of magnesium-diethylphosphonoacetone in tetrachloromethane solution has been studied by means of IR-spectra. The kinetic curves of the formation of the C-form **2** show complete conversion of the chelate **1** into **2**. The rate of conversion increases with decreasing concentration of the solution. An empirical relationship between the starting concentration and half-time conversion has been found. The influence of various solvents on the rate of conversion has been investigated. A precise assignment of the fundamental frequencies of both forms has been made.

Kürzlich^{1,2)} wurde anhand der IR-Spektren beim Magnesium-diäthylphosphonoaceton (Mg-DÄPA) in CCl₄-Lösung das Vorliegen von Kationotropie nachgewiesen:



Als Beweis, daß ein solcher Vorgang in der Tat vorliegt, werden die im Bereich 1100—1800/cm unterschiedlichen IR-Spektren von Mg-DÄPA in festem Zustand

*) Ergänzte Fassung eines am 20. Oktober 1969 eingegangenen Manuskriptes.

¹⁾ M. Kirilov und G. Petrov, Chem. Ber. 100, 3139 (1967).

²⁾ M. Kirilov und G. Petrov, Annuaire de l'univ. Sofia, Chimie 61, 369 (1968).

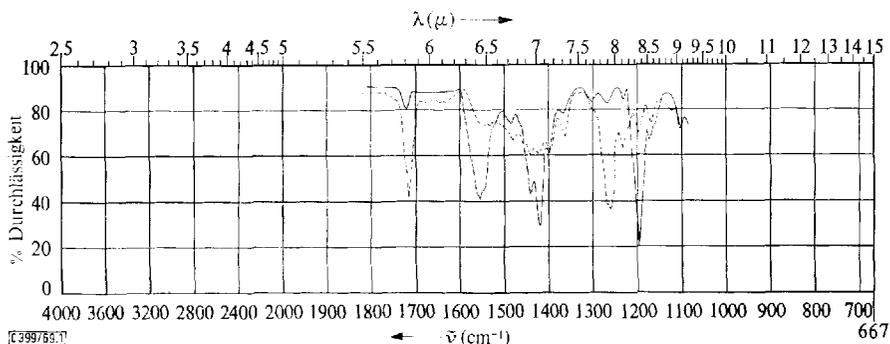
(Nujol) und in Tetrachlorkohlenstoff angesehen, die auf das Auftreten einer neuen Form **2** (C-Form) in der Lösung hindeuten^{1,2)}.

Tab. 1. Grundlegende Frequenzen in den IR-Spektren von Mg-DÄPA (cm^{-1})

Form	in Nujol	in CCl_4
Chelat	1196 (1197) *)	1194
	1420 (1419)	1420
	1552 (1552)	1557
C-Form	— —	1265
	— —	1718

*) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf den festen Rückstand nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs aus der Lösung.

Zwecks Zuordnung der in Tab. 1 angegebenen, die beiden Formen kennzeichnenden Grundfrequenzen wurde in der vorliegenden Arbeit die zeitabhängige Intensitätsänderung dieser Banden in CCl_4 -Lösung verfolgt. Dabei wurden die Kinetik der kationotropen Umwandlung des Chelats in die C-Form sowie der Einfluß der Verdünnung und der Polarität des Lösungsmittels untersucht.



Abbild. 1. IR-Spektren von Mg-DÄPA, $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l in CCl_4 , Schichtdicke 0,056 cm; — unmittelbar nach Herstellung der Lösung, - - - nach 9 Tagen

Aus Abbild. 1 geht hervor, daß die Intensität der Banden bei $1194/\text{cm}^3$, $1420/\text{cm}$ und $1557/\text{cm}$ mit fortschreitendem Abbau des Chelats abnimmt. Zugleich steigen die Absorptionsmaxima bei $1265/\text{cm}^3$ und $1718/\text{cm}^3$ an. In diesen zeitabhängigen Intensitätsänderungen der besagten Banden erblicken wir eine Bestätigung der Richtigkeit der in Tab. 1 vorgenommenen Zuordnung zu den betreffenden Formen. Die Banden bei 1265 und $1718/\text{cm}$ sind den Valenzschwingungen der freien P=O- und C=O-Gruppen der C-Form zuzuordnen. Die in der Intensität abnehmende Bande bei $1420/\text{cm}$ geht vermutlich²⁾ auf die Valenzschwingung der Enolat-CO-Bindung in **1** zurück. Beim Mg-Acetessigeste, der als ein strukturelles C-Analogon von Mg-DÄPA betrachtet werden kann, liegt die betreffende Bande bei $1270/\text{cm}^4$. Der Unterschied

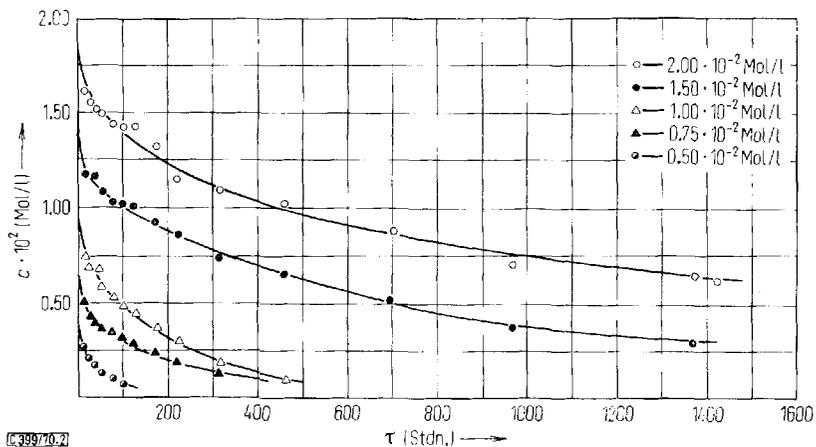
³⁾ In Lit. 1,2) sind diese Banden im Bereich 1198 bzw. 1272 bzw. $1723/\text{cm}$ angegeben.

⁴⁾ P. Markov, Ch. Ivanov und M. Arnaudov, Chem. Bcr. 97, 2987 (1964).

von 150/cm zeigt, daß beim Mg-DÄPA der Ausgleich der Elektronendichte im Ring bedeutend vollständiger ist und sich demjenigen bei den Metall-acetylacetonaten nähert^{5,6}). Entsprechend beobachtet man eine beachtliche Frequenzabnahme der C=C-Valenzschwingung bei 1557/cm sowie der P=O-Schwingung im Chelat ($\Delta\nu$ P=O 71/cm⁷). Nach l. c.⁸⁾ bewirkt schon die bloße Koordinierung von Metallen mit der P=O-Gruppe der Phosphinoxide eine Frequenzerniedrigung um etwa 50/cm. Die Annahme ist naheliegend, daß für die Differenz die verminderte Bindungsordnung verantwortlich ist, was auch bei anderen Metallderivaten des Phosphonoacetons der Fall ist⁹⁾.

Aufgrund der bisherigen Angaben und der ¹H- und ³¹P-Kernresonanzspektren von einigen anderen Metall-Abkömmlingen des Diäthylphosphonoacetons⁹⁾ und des Bis-(diäthylphosphonyl)-methans¹⁰⁾ sollte der Chelatring im Mg-DÄPA zum Teil Ylid-Charakter haben¹¹⁾. Die Banden bei 1420 und 1557/cm können als Gerüstschwingungen eines 6atomigen Chelatringes betrachtet werden, wie dies in Analogie zur Frequenzzuordnung bei den Metall-acetylacetonaten^{5, 6)} angenommen wird⁹⁾.

Um die kationotrope Umwandlung von Mg-DÄPA in Lösung zeitlich zu verfolgen, wurden die Zeit-Umsatz-Kurven von 5 Lösungen in CCl₄ mit den in Abbild. 2 angegebenen Konzentrationen aufgenommen. Als analytische Banden für beide



Abbild. 2. Zeitabhängige Konzentrationsänderung der Chelatform von Mg-DÄPA in CCl₄-Lösung

- 5) K. E. Lawson, Spectrochim. Acta [London] **17**, 248 (1961).
- 6) G. Benke und K. Nakamoto, Inorg. Chem. **6**, 433 (1967).
- 7) Die Frequenz der P=O-Gruppe in der C-Form ist 1265/cm, im Chelat 1194/cm.
- 8) F. A. Cotton, R. D. Barnes und E. Bamister, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2199.
- 9) F. A. Cotton und R. A. Schunn, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2394 (1963).
- 10) J. D. Baldeschwieler, F. A. Cotton, B. D. Nageswara Rao und R. A. Schunn, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4454 (1962).
- 11) In den IR-Spektren^{12, 13)} der mit einer Carbonylgruppe stabilisierten Phosphonium-ylide treten zwei intensive Banden bei 1290–1390/cm (nicht zugeordnet) bzw. 1500–1600/cm ($\nu_{C=O}$) auf, die den von uns beobachteten Frequenzen bei 1420 und 1557/cm sehr nahe liegen.

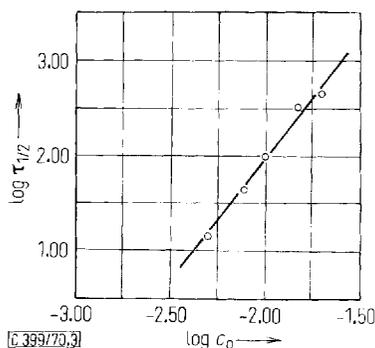
Formen wählten wir die Absorptionsmaxima bei 1194 und 1718/cm. Die betreffenden Extinktionskoeffizienten, berechnet aus der Abhängigkeit $E^{1718} = f(E^{1194})$, sind $\varepsilon^{1194} = 1106 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\varepsilon^{1718} = 624 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (s. Versuchsteil).

Die für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen bei entsprechender veränderter Schichtdicke erhaltenen Kurven streben dem konstanten Wert $E^{1718} = 0.630$ zu, der mit dem in Tab. 2 ermittelten Extinktionswert für dieselbe Bande von 2 praktisch übereinstimmt.

Tab. 2. Werte von E_0^{1718} , E_0^{1194} und Steigungen (k) der aus der Abhängigkeit $E^{1718} = f(E^{1194})$ für CCl_4 -Lösungen von Mg-DÄPA erhaltenen Geraden

Nr.	$10^2 \cdot c_0$ (Mol/l)	$-k$	E_0^{1718}	$E_0^{1194} = \frac{E_0^{1718}}{k}$
1	2.00	0.565 ± 0.039	0.616 ± 0.030	1.090
2	1.50	0.539 ± 0.036	0.617 ± 0.020	1.145
3	1.00	0.575 ± 0.033	0.639 ± 0.024	1.111
4	0.75	0.559 ± 0.055	0.627 ± 0.027	1.122
5	0.50	0.587 ± 0.020	0.622 ± 0.010	1.060
			$\bar{E}_0^{1718} = 0.624$	$\bar{E}_0^{1194} = 1.106$

Aus den kinetischen Kurven in Abbild. 2 wurden die Halbumwandlungszeiten für die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen ermittelt. Ermittelt wurde auch die lineare Abhängigkeit $\log \tau_{1/2} = 2.55 \log c_0 + 7.07$ (Abbild. 3). Die aus den Abbild. 2 und 3 ersichtlichen Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeit des Chelatabbaus mit der Verdünnung der Lösungen zunimmt, was mit einer einfachen Reaktion des Typs $A \rightarrow B$ nicht in Einklang zu bringen ist. Diese Erscheinung ist auch bei der Kationotropie des Mg-Acetessigesters zu beobachten¹⁴⁾ und scheint kationotropen Umwandlungen dieses Typs eigen zu sein. Die vorstehenden kinetischen An-



Abbild. 3. Abhängigkeit $\log \tau_{1/2} = f \log c_0$ für die kationotrope Umwandlung von Mg-DÄPA in CCl_4 -Lösung

¹²⁾ G. Aksnes, Acta chem. scand. **15**, 692 (1961).

¹³⁾ A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Org. Chemistry **28**, 465 (1963); J. Amer. chem. Soc. **85**, 2790 (1963).

¹⁴⁾ B. Jordanov, Ch. Ivanov, M. Arnaudov und P. Markov, Chem. Ber. **99**, 1518 (1966).

gaben sprechen für den vollständigen Ablauf der kationotropen Umwandlung und rechtfertigen die Vernachlässigung der Rückreaktion $2 \rightarrow 1$. Nach vollständiger Entfernung der Lösungsmittel aus den Lösungen von **2** bleibt jedoch **1** zurück (s. Versuchsteil und Tab. 1), das als energetisch stabilere Form sich vermutlich während der Kristallisation bildet. Die Annahme, daß der Grund für die anomale Änderung der Umwandlungsgeschwindigkeit die inhibierende Wirkung des Endproduktes **2** sein könnte, fand keine experimentelle Bestätigung (s. Versuchsteil). Daher ist die Vermutung naheliegend, daß der Prozeß nach einem komplizierteren, mehrstufigen Mechanismus verläuft und daß ein wenig aktives Zwischenprodukt hemmend wirkt.

An CHCl_3 - und Methylenchlorid-Lösungen von Mg-DÄPA untersuchten wir den Einfluß des Lösungsmittels. Wegen der Eigenabsorption der Lösungsmittel im Bereich 1150–1250/cm konnte nur die Änderung der Bande bei 1718/cm verfolgt werden. Auch in Chloroform ist die **2**-Bildung umso rascher, je geringer die Konzentration an Mg-DÄPA (Versuche mit 4 Konzentrationen an **1**) ist; jedoch läuft hier der Gesamtprozeß viel schneller ab. In Methylenchlorid ist die Geschwindigkeit zu groß für quantitative Untersuchungen. Die Zeiten, die für 70proz. Umsatz von Mg-DÄPA in allen drei Lösungsmitteln (CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2) bei $c = 0.01$ Mol/l erforderlich sind, betragen entsprechend 260, 48 und 0.4 Stdn. Die Umwandlungsgeschwindigkeit korreliert nur scheinbar mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Die Umwandlung verläuft unter vergleichbaren Bedingungen in Cyclohexan viel langsamer als in CCl_4 ¹⁵⁾, dessen Dielektrizitätskonstante ähnliche Größe hat; so leuchtet ein, daß für die Geschwindigkeit des Prozesses der solvatisierende Effekt der chlorhaltigen Lösungsmittel beim Chelatabbau von ausschlaggebender Bedeutung ist. Im Gegensatz zum Verhalten des Magnesium-Aqua-Ions¹⁶⁾ dürfte außer der gewöhnlichen Solvation auch die Koordination des Magnesiums zu den Chloratomen des Lösungsmittels maßgeblich sein. Die Sauerstoffkoordination unter Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen P=O-Gruppen und Chloroform¹⁷⁾ ist zwar möglich, doch, wie unsere Versuche zeigten, für die kationotrope Umwandlung nicht maßgeblich (im Vergleich zum Umwandlungsgrad in CH_2Cl_2).

Beschreibung der Versuche

Mg-DÄPA wurde nach der in l. c.^{1,2)} beschriebenen Methodik erhalten.

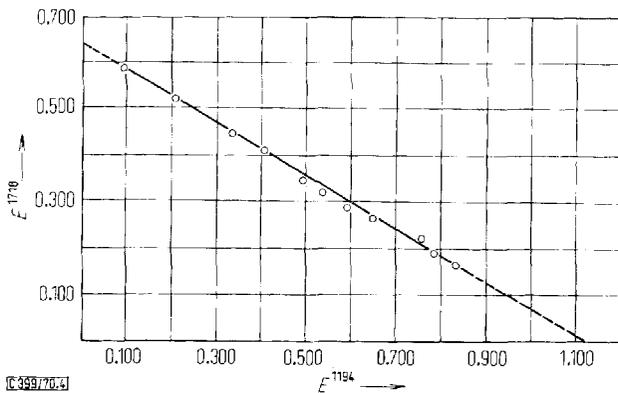
Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur mit dem Spektrophotometer UR-10, Carl Zeiss, Jena (NaCl-Prisma, 700–1800/cm). Die quantitativen Bestimmungen wurden mit Hilfe einer einstellbaren Küvette vorgenommen.

Die Herstellung und Aufbewahrung sämtlicher Lösungen erfolgte unter Luftabschluß. Zur Erreichung optimaler Bedingungen hielten wir das Produkt aus der Lösungskonzentration und der Schichtdicke konstant $1 \cdot 10^{-3}$ Mol · cm · l⁻¹.

¹⁵⁾ In CCl_4 -Lösung mit Konzentration $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l vollzog sich die Umwandlung in 14 Tagen zu 83%, in Cyclohexanlösung hingegen unter gleichen Bedingungen zu 25%, gleiche Extinktionskoeffizienten der Bande bei 1718/cm für beide Lösungsmittel vorausgesetzt.

¹⁶⁾ E. S. Rudakov und J. V. Kozhevnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **186**, 354 (1969), C. A. **71**, 64602 w (1969).

¹⁷⁾ G. M. Kosolapoff und J. F. McCullough, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5392 (1951); E. Halpern, J. Bouck, H. Finegold und J. Goldenson, ebenda **77**, 4472 (1955).



Abbild. 4. Abhängigkeit $E^{1718} = f(E^{1194})$ für eine CCl_4 -Lösung von Mg-DÄPA mit Ansatzkonzentration $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

In Abbild. 4 ist die Abhängigkeit $E^{1718} = f(E^{1194})$ dargestellt. Durch Extrapolation der für verschiedene Konzentrationen erhaltenen Geraden wurden die Grenzextinktionswerte dieser Banden (E_0^{1718} , E_0^{1194}) bei alleinigem Vorliegen der jeweiligen Formen in Lösung berechnet (Tab. 2). Die statistische Auswertung ergab für die Extinktionskoeffizienten nachstehende Werte:

$$\bar{\epsilon}^{1718} = \frac{\bar{E}_0^{1718}}{c \cdot d} = \frac{0,624}{0,001} = 624 \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

$$\bar{\epsilon}^{1194} = \frac{\bar{E}_0^{1194}}{c \cdot d} = \frac{1,106}{0,001} = 1106 \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

Die Überlappung des zuverlässigen Bereichs für die Geradensteigungen $k(t_{0,05}$ -Prüfung) gewährleistet die Einhaltung des Lambert-Beerschen Gesetzes im Konzentrationsbereich der Versuche 1–5 (Tab. 2).

Wir untersuchten vier Lösungen von Mg-DÄPA in CCl_4 mit gleicher Konzentration ($1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l), jeweils unterschiedliche Mengen an **2** enthaltend. Die kinetischen Kurven des Chelatabbaus blieben unverändert, was darauf hinweist, daß **2** den Prozeß nicht inhibiert.

0.01 Mol/l CCl_4 -Lösung von **2** mit $E^{1718} = 0,626$ in einer 0.10-cm-Küvette wurden allmählich i. Vak. unter Stickstoff bei Raumtemperatur auf 0.02 Mol/l eingengt; gemessen wurde $E^{1718} = 0,621$ in einer 0.05-cm-Küvette, d. h. ein merklicher Ablauf des Prozesses **2** → **1** in der Lösung ist nicht zu beobachten.

Man ließ 0.02 Mol/l CCl_4 -Lösung von Mg-DÄPA 57 Tage stehen (64proz. Umsatz), verdampfte dann das Lösungsmittel i. Vak. unter Stickstoff bei Raumtemperatur vollständig und spektrophotometrierte den festen Rückstand in Nujol; das Spektrum war mit dem des Ausgangsprodukts Mg-DÄPA (**1**) vor der Auflösung identisch (Tab. 1).