

Molekülkomplexe des Chloranils mit Thioharnstoff in Methanol

Von

R. D. Srivastava, P. C. Srivastava und P. C. Verma

Aus den Chemical Laboratories der University of Lucknow,
Lucknow, Indien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Dezember 1973)

Molecular Complexes of Chloranil with Thiourea in Methanol

Spectrophotometric studies of chloranil and thiourea complexes in methanol have been made at two temperatures. Values of formation constant, K_c , and heats of formation, ΔH , have been calculated. The sulphur of thiourea provided the donor sites for interaction.

Chloranil ist bekanntlich gegenüber verschiedenen Donatoren zur Komplexbildung in Lösung befähigt; solche Komplexe sind bereits in großer Zahl untersucht worden. So sind z. B. Chloranil-Komplexe von aromatischen Kohlenwasserstoffen¹⁻⁴, Proteinen und Aminosäuren⁵, Indol⁶, Anilin und halogensubstituierten Anilinen⁷, Phloroglucin⁸ usw. bekannt. Hingegen finden sich in der Literatur nur spärliche Informationen über Komplexe zwischen Chloranil und schwefelhaltigen Donatoren; aus diesem Grund schien uns eine Untersuchung derartiger Systeme von Interesse zu sein. Vermöge seines relativ niedrigen Ionisationspotentials ist Schwefel bekanntlich ein guter Donator. So sind Komplexe zwischen Thioharnstoff und den meisten Übergangsmetallen bekannt; als Koordinationsstelle wird dabei das Schwefelatom angenommen⁹. Darüber hinaus wurden die Donatoreigenschaften des Thioharnstoffs sowie seine Komplexe mit Jod in Dichlormethan von *Lang*¹⁰ ausführlich untersucht. Im Rahmen unseres Programms zur Untersuchung der Charge-Transfer-Komplexe von Kohlenwasserstoffen mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzoquinon¹¹, Pikrylchlorid^{12, 13}, Tetrabromphthalänsäureanhydrid¹⁴ und m-Dinitrobenzol¹⁵ haben wir uns auch für die Komplexe zwischen Chloranil und Thioharnstoff interessiert. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden die spektroskopischen und thermodynamischen Daten dieses Komplexes ermittelt.

Experimenteller Teil

Chloranil (British Drug House) wurde durch Kristallisation gereinigt, Thioharnstoff aus absol. Alkohol umkristallisiert. Das als Lösungsmittel verwendete Methanol (p. a., British Drug House) wurde vor seiner Verwendung einmal destilliert.

Die Messungen der Absorptionsspektren wurden mittels eines Beckman DU-Spektralphotometers in aufeinander abgestimmten Quarzküvetten bei 20 und 45 °C durchgeführt. Die Stammlösungen wurden durch Wägung hergestellt und unmittelbar vor Gebrauch verdünnt, die Messungen 15 Min. nach vollzogener Mischung der Lösungen vorgenommen. Die Lösungen der Einzelkomponenten wurden gegen Methanol als Bezugssubstanz gemessen. Bei den Mischlösungen (Donator + Acceptor) wurde als Referenz eine Thioharnstofflösung gleicher Konzentration in Methanol herangezogen.

Ergebnisse und Diskussion

Das Absorptionsspektrum des Systems Thioharnstoff—Chloranil in methanol. Lösung ist in Abb. 1 dargestellt. Die intensive Absorptionsbande (Maximum bei 310 nm) wurde als Charge-Transfer-Bande des Komplexes identifiziert. Thioharnstoff besitzt bei den Konzentrationen, wie sie zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante (K_c) und des molaren Extinktionskoeffizienten (ε_c) des Komplexes verwendet wurden, keine nennenswerte Absorption, während die kleine durch Chloranil verursachte Absorption (d') bei der jeweiligen Wellenlänge durch Subtraktion berücksichtigt wurde. Die Bildungskonstante K_c und der molare Extinktionskoeffizient ε_c wurden mit Hilfe der *Benesi—Hildebrand*-Gleichung¹⁶ in der gewöhnlich als *Scotts*che Modifikation bezeichneten Form¹⁷ ermittelt:

$$\frac{[A][D]}{d-d'} = \frac{[D]}{K_c} + \frac{1}{K_c \varepsilon_c} \quad (1)$$

$$[D] \gg [A]$$

[A] Konzentration des Chloranils, [D] Konzentration des Thioharnstoffs (beide in Mol/l), K_c und ε_c Bildungskonstante bzw. mol. Extinktionskoeffizient des Komplexes, d bzw. d' die optischen Dichten der gemischten Lösung bzw. der Chloranil-Lösung (Schichtdicke 1 cm).

Zur Ermittlung von K_c und ε_c nach Gl. (1) wurde eine Auftragung von $[A][D]/(d-d')$ gegen [D] durchgeführt. Wird nur eine einzige Form des Komplexes gebildet und besitzt diese eine 1:1-Stöchiometrie, dann sollte sich eine nahezu ideale Gerade ergeben. Um diese Linearität als Kriterium für das ausschließliche Vorliegen eines 1:1-Komplexes heranziehen zu können, mußten die experimentellen Daten

allerdings über einen breiten Bereich von Donator- und Acceptor-konzentrationen bestimmt werden, um sicherzustellen, daß die sich ergebende Linearität nicht etwa der nahezu lineare Teil einer leicht gekrümmten Funktion ist. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

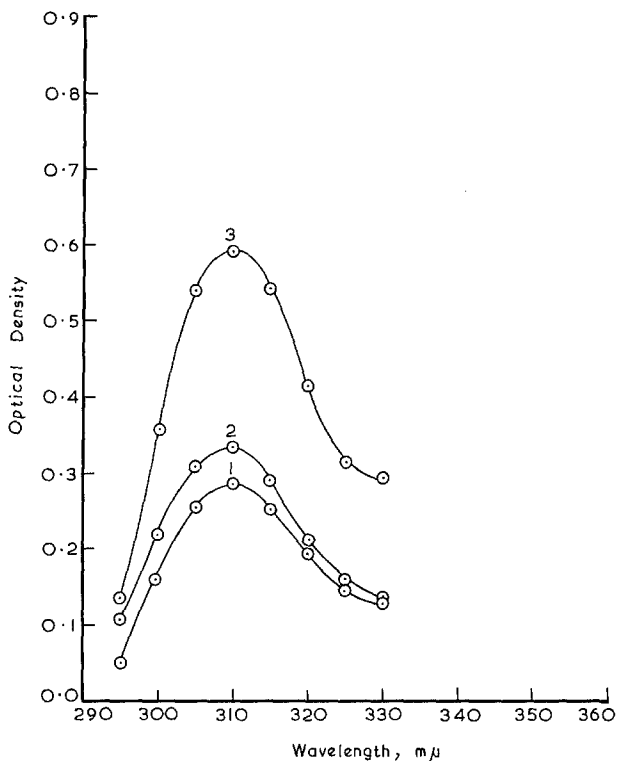


Abb. 1. Absorptionsspektren des Chloranil—Thioharnstoff-Komplexes in Methanol (20 °C).

	Kurve 1	Kurve 2	Kurve 3
Chloranil	$2,856 \times 10^{-5}$	$2,856 \times 10^{-5}$	$5,712 \times 10^{-5}$ Mol/l
Thioharnstoff	$10,94 \times 10^{-3}$	$21,88 \times 10^{-3}$	$10,94 \times 10^{-3}$ Mol/l

In der vorliegenden Arbeit wiesen die zur Bestimmung von K_c verwendeten Lösungen eine sehr niedrige Chloranil-Konzentration auf ($\approx 10^{-5} m$), während die Thioharnstoffkonzentrationen wesentlich höher lagen (10^{-2} — $10^{-3} m$). Alle experimentellen Punkte fielen auf einer Geraden zusammen. Die resultierenden Werte für K_c und ϵ_c bei 310 nm sind in Tab. 2 wiedergegeben. Aus Abb. 1 läßt sich ersehen,

Tabelle 1. *Ergebnisse der Absorptionsmessungen am System Chloranil-Thioharnstoff in methanol. Lösung ($\lambda = 310$ nm)*

[A] $\times 10^5$	[D] $\times 10^3$	Optische Dichte (Extinktion)*		$\frac{[A]}{d} \frac{[D]}{d'} \times 10^7$	
		bei 20 °C	bei 45 °C	bei 20 °C	bei 45 °C
2,856	10,94	0,285	0,284	10,96	11,00
	21,88	0,335	0,322	18,66	19,40
	43,76	0,344	0,334	36,34	37,44
5,712	10,94	0,592	0,602	10,55	10,38
	21,88	0,665	0,640	18,79	19,53
	43,76	0,677	0,658	36,93	37,99
8,568	10,94	0,822	0,853	11,40	10,99
	21,88	1,012	0,981	18,53	19,11
	43,76	0,991	0,951	37,84	39,43
4,158	5,48	0,421	0,397	5,40	5,74
	13,71	0,449	0,421	12,70	13,22
	27,42	0,487	0,476	23,40	23,95
8,316	5,48	0,804	0,758	5,67	6,01
	13,71	0,843	0,818	13,52	13,84
	27,42	0,866	0,886	26,33	25,74
12,474	5,48	1,221	1,118	5,60	6,18
	13,71	1,296	1,197	13,19	14,29
	27,42	1,374	1,379	24,88	24,80
1,586	1,032	0,121	0,120	1,35	1,36
	0,516	0,115	0,116	0,71	0,70
3,172	1,032	0,252	0,245	1,30	1,34
	0,516	0,254	0,250	0,64	0,65
4,757	1,032	0,358	0,350	1,37	1,40
	0,516	0,367	0,358	0,67	0,68
7,625	45,910	0,888	0,893	39,42	39,19
	22,955	0,774	0,814	22,61	21,50

* In 1 cm Schichtdicke.

Tabelle 2. *Spektroskopische und thermodynamische Daten für den Chloranil-Thioharnstoff-Komplex in Methanol*

Temp.	K_c l/Mol	ϵ_c l/Mol · cm	ΔH kcal/Mol	ΔG kcal/Mol	ΔS Entropieeinheiten
20 °C	1555	10 720	— 5,40 *	— 6,15	2,54
45 °C	749,9	11 110		— 6,21	2,53

* H bezieht sich, genau genommen, nicht auf eine Temperatur von 20 °C, sondern stellt einen Mittelwert für das Temperaturintervall zwischen 20 und 45 °C dar.

daß eine Vergrößerung der Acceptor-Konzentration einen stärkeren Einfluß auf das Spektrum des Systems besitzt als eine Erhöhung der Donator-Konzentration.

Aus den Meßdaten wurden die thermodynamischen Größen ΔH , ΔG und ΔS berechnet und ebenfalls in Tab. 2 aufgenommen. ΔH wurde dabei nach der *van't Hoff'schen* Gleichung berechnet, ΔG aus der Beziehung

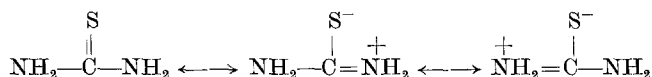
$$\Delta G = -RT \ln K_x \quad (2)$$

$$K_x = \text{Bildungskonstante in } \frac{\text{Liter}}{\text{Mol}} \cdot \frac{1000}{\text{Molvolumen des Methanols}}$$

$$T = 293^\circ\text{K}$$

gewonnen.

Aus den Werten für K_c und ΔH geht hervor, daß der Komplex zwischen Chloranil und Thioharnstoff sehr stark ist. Thioharnstoff läßt sich als nahezu planares Molekül betrachten, in dem die Achse der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs senkrecht zu dieser Ebene gerichtet sind und sich mit den ebenfalls senkrecht zu dieser Ebene orientierten p-Orbitalen des die Thiocarbonylgruppe bildenden Kohlenstoff- und Schwefelatoms überlappen können¹⁸. In der Terminologie der Valence-Bond-Theorie läßt sich dem Thioharnstoff eine Dreikomponenten-Resonanz zuschreiben.



Dies bedeutet, daß dem Schwefel stärkere Donator- und dem Stickstoff schwächere Akzeptoreigenschaften zukommen als in Abwesenheit einer derartigen Resonanz. Insgesamt kommen im Thioharnstoffmolekül drei Stellen als Sitz der Donatorwirkung in Frage: Das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs, die einsamen Elektronenpaare des Schwefels und die π -Elektronen der Thiocarbonylgruppe. Aus diesem Grund allein läßt sich erwarten, daß Thioharnstoff — ganz unabhängig von der genauen Position der Donatorwirkung, die am Schwefel und am Stickstoff lokalisiert sein kann — ein recht starker Donator ist. Thermodynamische Befunde sprechen dafür, daß wahrscheinlich ein einfaches Elektronenpaar des Schwefels der eigentliche Donator ist, da die Donatorstärke des Stickstoffs aus Resonanzgründen abgeschwächt ist.

Der eine von uns (*P. C. S.*) ist dem Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, für die Zuerkennung eines Junior Research Fellowship zu äußerstem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *W. L. Peticolas*, J. Chem. Phys. **26**, 429 (1957).
- ² *G. Briegleb, J. Czekalia* und *G. Reuss*, Z. Phys. Chem. **30**, 333 (1961).
- ³ *S. K. Chakrabarti* und *S. Basu*, Trans. Faraday Soc. **60**, 465 (1964).
- ⁴ *A. H. Ewald*, Trans. Faraday Soc. **64**, 733 (1968).
- ⁵ *M. A. Slifkin*, Spectrochim. Acta **20**, 1543 (1964).
- ⁶ *F. Roster* und *P. Hansoo*, Trans. Faraday Soc. **60**, 2189 (1964).
- ⁷ *W. R. Carper, R. M. Heldges* und *H. N. Simpson*, J. Phys. Chem. **69**, 1707 (1965).
- ⁸ *S. Carter*, J. Chem. Soc. **1968**, 404.
- ⁹ *J. C. Bailar*, The Chemistry of Coordination Compounds, S. 53. New York: Reinhold Publ. Corp. 1956.
- ¹⁰ *R. P. Lang*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1185 (1962).
- ¹¹ *R. D. Srivastava* und *G. Prasad*, Spectrochim. Acta **22**, 825 (1966).
- ¹² *R. D. Srivastava* und *P. D. Gupta*, Indian J. Chem. **6**, 317 (1968).
- ¹³ *R. D. Srivastava* und *P. C. Srivastava*, Mh. Chem. **103**, 1033 (1972).
- ¹⁴ *R. D. Srivastava* und *P. D. Gupta*, Spectrochim. Acta **24**, 373 (1968).
- ¹⁵ *R. D. Srivastava* und *P. C. Srivastava*, Bull. Acad. Pol. d. Sci. **20**, 759 (1972).
- ¹⁶ *H. A. Benesi* und *J. H. Hildebrand*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949).
- ¹⁷ *R. L. Scott*, Proc. Internat. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam (1953), p. 265; Res. Trav. Chim. Pays-bas **75**, 787 (1956).
- ¹⁸ *J. S. Stewart*, J. Chem. Phys. **26**, 248 (1957).
- ¹⁹ *W. K. Kumler* und *G. M. Fohlen*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1944 (1942).

Dr. R. D. Srivastava
Department of Chemistry
University of Lucknow
Lucknow
Indien