

KALORIMETRISCHE BESTIMMUNG DER KOMPLEXSTABILITÄT VON ADDITIONSKOMPLEXEN DES SnCl_4 MIT SUBSTITUIERTEN ACETESSIGSÄUREANILIDEN

A. KETTRUP UND K.-H. OHRBACH

Fachbereich 13 der Universität Paderborn, Postfach 1621 D-4790 Paderborn (B.R.D.)

(Eingegangen am 2. Oktober 1978)

ABSTRACT

The formation enthalpies of SnCl_4 complexes with various substituted acetoacetanilides were determined by solution calorimetry. The enthalpy values are influenced by the kind and the position of substituents at the phenyl ring of the acetoacetanilide. Correlations between the enthalpy values and other physical properties of the complex will be discussed.

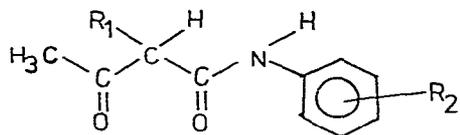
ZUSAMMENFASSUNG

Die Bildungsenthalpien der SnCl_4 -Addukte substituierter Acetessigsäureanilide wurden mit Hilfe der Lösungskalorimetrie bestimmt. Die ermittelten Werte werden durch die Art und Stellung der Substituenten am Phenylring der Lewisbase beeinflusst.

EINLEITUNG

Seit einiger Zeit bemühen wir uns um die Synthese selektiver analytischer Reagenzien^{1–5}. Zur Überprüfung der komplexbildenden Eigenschaften der Chelatbildner ist eine Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Metallchelate durch potentiometrische Titration erforderlich^{6, 7}. Als ergänzende Methoden zur Stabilitätsbestimmung von Metallkomplexen bieten sich die IR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie an^{8–10}. Zur Bestimmung der Stabilität von Lewisäure–Lewisbase-Komplexen sind diese Methoden jedoch gar nicht oder nur bedingt anwendbar. Wir konnten zeigen, dass die Bildungsenthalpie dieser Komplexe zur Abschätzung ihrer Stabilität herangezogen werden kann¹.

In der vorliegenden Arbeit versuchen wir, die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von SnCl_4 -Addukten mit verschiedenen substituierten Acetessigsäureaniliden von der Struktur der Lewisbase zu erklären. Als Lewisbasen wurden die in Abb. 1 gezeigten Verbindungen eingesetzt.



$R_1 = \text{H, CH}_3, \text{Cl, Br,}$

$R_2 = \text{H}$

p, m, o, $-\text{CH}_3$

p, m, o, $-\text{OCH}_3$

p, m, o, $-\text{Cl}$

p, m, $-\text{NO}_2$

p, -, F, Br, J,

Abb. 1. Struktur eines substituierten Acetessigsäureanilids.

DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

Kalorimetrische Messungen

Für die kalorimetrischen Messungen wurde ein Präzisionskalorimeter LKB 8700 eingesetzt. Vor und nach jedem Experiment musste das System elektrisch kalibriert werden. Die Heizleistung betrug 500 mW bei einer Heizdauer von 85 s, während die Temperatur auf $298,15 \text{ K} \pm 0,001 \text{ K}$ eingestellt wurde. Die Zeitmessungen erfolgten mit Hilfe einer elektronischen Zeitregistriereinheit der Firma Anadex (Digital Printer DP-650 A, Time Counter CF-630 R). Für die Messungen legten wir 2–3 mM SnCl_4 in 101,6 ml 1,2-Dichloräthan (abs.) vor. Die Ampullen, die zur Aufnahme der Lewisbase dienten, wurden leer und gefüllt im Vakuumtrockenschrank bei 330 K ausgeheizt. Die Gesamtdauer sowohl der Kalibrierungs- als auch der Reaktionsexperimente lag bei ca. 600 s. Die Dauer der Hauptperiode betrug weniger als 60 s. Als Grundlage der Extrapolation für die Vor- und Nachperiode verwendeten wir die modifizierte Dickinson Methode^{1,2}.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der Komplexe wurden im Bereich von $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ als KBr Presslinge bzw. als Nujol-Suspension aufgenommen. Zur Messung diente ein Infrarotgitterspektrograph 225 der Fa. Perkin-Elmer.

Elementaranalysen

Die Bruttozusammensetzung der in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe ist elementaranalytisch bestimmt worden. Die Analysen fertigte das mikrochemische Laboratorium der Fa. Beller, Göttingen, an.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Literatur vorliegende Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen

TABELLE I

BILDUNGSENTHALPIEN DER SnCl_4 -ADDUKTE IN 1,2-DICHLORÄTHAN

<i>Acetoacet-</i>	<i>n</i> (<i>mole</i> 10^3)	ϵ (<i>J</i>)	$\frac{r_i - r_t}{r_m} \times 10^{-3}$	$-\Delta H_f$ (<i>kJ mole</i> $^{-1}$)
<i>p</i> -toluidid	2,329	4690,393	42,518	85,627
	1,336	3775,312	23,847	85,237
	1,440	4694,335	27,430	89,421
	1,422	4710,272	26,457	87,637
	1,107	4727,619	20,752	88,625
				87,309 \pm 2,11
<i>m</i> -toluidid	0,729	4647,156	12,416	79,148
	0,609	4603,421	10,485	79,148
	0,597	4655,867	10,192	79,485
				79,296 \pm 0,19
<i>o</i> -toluidid	1,706	4562,899	30,222	80,832
	1,605	4741,723	27,147	80,202
	1,623	4635,420	27,680	79,331
				80,122 \pm 0,79
<i>p</i> -chloranilid	1,480	4762,936	24,817	79,866
	1,047	4662,135	18,218	81,122
	0,826	4675,921	14,295	80,923
				80,637 \pm 0,77
<i>m</i> -chloranilid	0,645	4661,884	9,683	69,986
	0,371	4666,800	5,600	70,367
	0,526	4662,072	7,896	69,984
				70,112 \pm 0,26
<i>o</i> -chloranilid	1,732	4736,066	30,674	83,877
	1,485	4774,80	26,848	86,320
	1,593	4741,878	28,697	85,422
				85,206 \pm 1,38
anilid	1,257	4686,607	23,502	87,805
	1,265	4647,516	23,812	87,483
	1,926	4705,397	35,770	87,374
				87,554 \pm 0,25
<i>p</i> -anisidid	1,353	4747,656	21,841	76,478
	0,964	4731,179	15,896	78,015
	0,814	4668,791	13,281	76,175
				76,889 \pm 1,13
<i>m</i> -anisidid	0,687	4748,074	12,059	83,344
	0,803	4750,358	14,279	84,471
	0,700	4696,075	12,160	81,578
				83,131 \pm 1,55

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Acetoacet-	n (mole 10^3)	ε (J)	$\frac{r_i - r_t}{r_m} \times 10^{-3}$	$-\Delta H_f$ (kJ mole $^{-1}$)
<i>o</i> -anisidid	1,199	4691,636	23,733	92,866
	1,144	4590,705	23,018	92,368
	0,912	4682,908	17,870	91,758
				92,331 \pm 0,57
<i>p</i> -fluoranilid	0,711	4689,297	12,098	79,791
	0,617	4724,021	10,634	81,419
	0,955	4725,866	16,002	79,187
	0,857	4700,762	14,885	81,646
				80,511 \pm 1,32
<i>p</i> -bromanilid	0,999	4664,880	6,882	60,277
	1,040	4661,027	7,073	59,876
	0,876	4661,010	5,978	60,019
				60,057 \pm 0,22
<i>p</i> -jodanilid	0,724	4693,226	3,949	52,452
	0,832	4742,882	4,386	52,714
	0,802	4730,962	4,275	52,218
				52,698 \pm 0,48
<i>m</i> -nitranilid	1,508	4652,240	3,489	40,012
	1,667	4729,820	3,672	39,640
	2,665	4730,221	5,910	39,711
				39,788 \pm 0,15
2-Methylacetoacet- <i>p</i> -toluidid	0,352	4642,039	5,388	95,414
	0,200	4778,019	2,932	94,405
	0,286	4772,572	4,225	94,863
				94,894 \pm 0,52
2-Bromacetoacet- <i>p</i> -toluidid	1,299	4721,590	8,223	60,219
	1,287	4759,697	8,126	60,382
	1,096	4742,945	6,850	59,973
				60,191 \pm 0,19
anilid	0,935	4617,793	5,510	60,484
	1,015	4617,793	5,944	60,314
	0,637	4661,750	3,501	58,892
				59,897 \pm 0,59
<i>p</i> -anisidid	1,151	4671,574	9,145	68,200
	1,403	4671,189	11,498	69,365
	1,082	4689,875	8,784	69,157
				68,907 \pm 0,71
<i>p</i> -toluidid	0,727	4707,732	5,974	69,115
	0,745	4746,099	6,067	69,078
	0,627	4719,414	4,919	67,455
	0,799	4704,151	5,999	65,749
				67,849 \pm 2,1
<i>p</i> -chloranilid	1,237	4728,108	6,310	57,833
	2,055	4713,999	10,038	56,741
	1,469	4707,071	7,346	57,254
				57,276 \pm 0,56

Lösungsmitteln und Lewissäuren veranlassten uns, für die kalorimetrischen Untersuchungen 1,2-Dichloräthan (abs.) zu verwenden^{13, 14}. Gutman und Imhof führten umfassende Messungen der Donatorstärke von Lösungsmitteln durch, wobei 1,2-Dichloräthan und SbCl_5 als Bezugs-Lösungsmittel bzw. als Vergleichsakzeptor dienten^{15, 16}. Die resultierende Donatorzahl ist definiert als negativer H -Wert der Reaktion des Donatormoleküls mit dem Akzeptor in 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel

$$-\Delta H_{\text{D} \cdot \text{SbCl}_5} = DZ_{\text{SbCl}_5}$$

Gutman stellte fest, dass die Bildungskonstanten $\log K_{\text{D}}$ den Bildungsenthalpien der Addukte proportional sind. Nach Untersuchungen von Gutman und Imhof^{15, 16} und Olofsson et al.¹⁷ stellt 1,2-Dichloräthan das Lösungsmittel mit der geringsten Wechselwirkungstendenz dar und ist somit für kalorimetrische Untersuchungen zur Komplexstabilität besonders geeignet.

Die Bestimmung der Bildungsenthalpienwerte der SnCl_4 -Addukte erfolgte nach den bereits beschriebenen Methoden¹¹. Die dort aufgeführten Lösungsenthalpien der Chelatbildner liegen den Berechnungen der Bildungsenthalpien der SnCl_4 -Addukte zugrunde.

In Tabelle 1 sind die Bildungsenthalpien der Additions-Komplexe zusammengefasst.

Unter n ist die Menge an eingesetztem Acetessigsäureanilid sowie unter ε die berechnete Kalibrierungsenergie des Eichexperiments zu verstehen. Der Ausdruck $[r_i - r_f]/r_m] \times 10^{-3}$ beschreibt die Widerstandsänderungen im Verlauf der Bildungs-

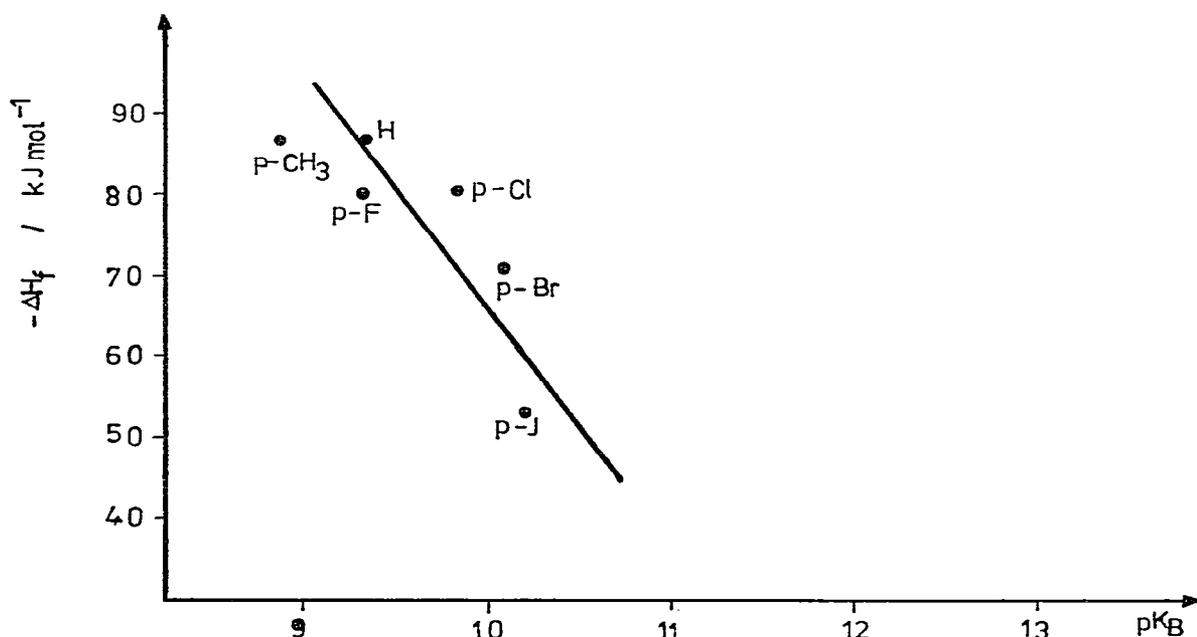


Abb. 2. Auftragung der Bildungsenthalpienwerte gegen pK_B , am Beispiel der SnCl_4 -Komplexe mit *para*-substituierten Acetessigsäureaniliden.

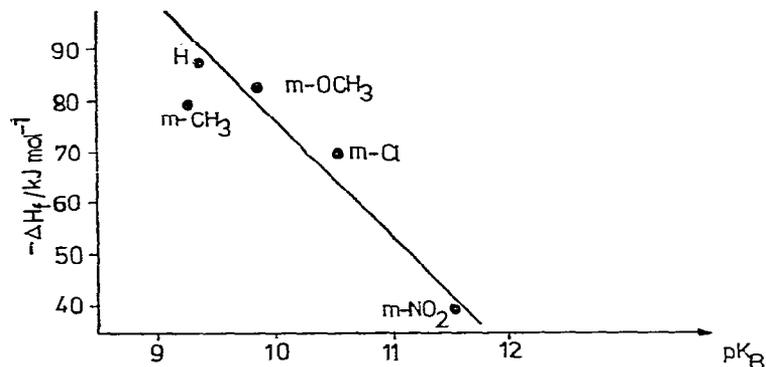


Abb. 3. Auftragung der Bildungsenthalpienwerte gegen pK_B , am Beispiel der SnCl_4 -Komplexe mit *meta*-substituierten Acetessigsäureaniliden.

reaktion, aus denen die freigesetzte Energiemenge ΔH (cal) bzw. die Bildungsenthalpie (kJ mole^{-1}) berechnet werden.

Die Ergebnisse in Tabelle 1 weist auf die Beeinflussung der Enthalpienwerte durch die Substituenten am Phenylring hin. Frühere Untersuchungen über Metallchelate der Acetessigsäureanilide haben gezeigt, dass die Elektronendichte am Stickstoffatom der Amidgruppe durch die Substituenten am Phenylring des Acetessigsäureanilids bestimmt wird⁸⁻¹¹.

Dieser Einfluss pflanzt sich bis zu den Donatoratomen fort, so dass zwischen der Elektronendichte am Amidstickstoff und der Stabilität der Metallkomplexe eine lineare Beziehung besteht. Als Maß für die Elektronendichte am Stickstoffatom der Amidgruppe dient die Basizitätskonstante pK_B der entsprechenden freien Aniline.

Eine Auftragung der Bildungsenthalpien (ΔH_f) der SnCl_4 -Addukte mit Acetessigsäureaniliden gegen die Basizitätskonstanten pK_B ergibt eine lineare Beziehung, wie die Abb. 2 für *para*-substituierte Acetessigsäureanilide zeigt.

In *para*-Stellung substituierte Acetessigsäureanilide liefern stabilere Addukte als in *meta*- bzw. *ortho*-Position substituierte. Auch für SnCl_4 -Addukte mit *meta*-substituierten Acetessigsäureaniliden ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen ΔH_f und pK_B (Abb. 3).

Elektronenschiebende Substituenten am Phenylring erhöhen die Komplexstabilität, wie die hohen Enthalpienwerte der Addukte mit Acetessigsäure-*p*-anilid bzw. -*p*-toluidid beweisen.

Betrachtet man das Stickstoffatom der Amidgruppe als Reaktionszentrum, so lassen sich die gemessenen Enthalpienwerte nach der Hammett-Beziehung auswerten. Die Auftragung der Differenzwerte aus den Bildungsenthalpien der Addukte des unsubstituierten und der substituierten Acetessigsäureanilide gegen die Substituentenkonstanten σ nach Hammett¹⁸⁻²⁰ ergibt Geraden mit negativer Steigung, wie die Abb. 4 and 5 am Beispiel der SnCl_4 -Addukte mit *para*-substituierten 2-Chloracetessigsäureaniliden bzw. *meta*-substituierten Acetessigsäureaniliden zeigen.

Ein negativer Wert für die Reaktionskonstante bedeutet jedoch, dass eine Erhöhung der Elektronendichte am Reaktionszentrum (Stickstoffatom der Amid-

TABELLE 2

EINIGE CHARAKTERISTISCHE BANDEN IN DEN IR-SPEKTREN DER SnCl_4 -ADDUKTE SOWIE DER FREIEN LIGANDEN

	ν_{NH} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Amid I}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{C=C}}$ (cm^{-1})
2- CH_3 -Acetoacet- <i>p</i> -toluidid	3260s,br	1718vs	1640vs	1598m
$\text{SnCl}_4 \cdot$ 2- CH_3 -acetoacet- <i>p</i> -toluidid	3340m,br 3275vs	1718s 1725vs 1719sh	1655s,br 1680sh 1641vs	1596m 1602s 1585vw
2-Cl-Acetoacet- <i>p</i> -Cl-anilid	3365vw 3255s	1715m 1737vs 1711sh	1655m 1678w 1657vs	1618vw 1602vs 1590sh
$\text{SnCl}_4 \cdot$ 2-Cl-acetoacet- <i>p</i> -Cl-anilid	3359w,br 3259w,br	1730s 1712sh	1650vs 1628sh	1592s
2-Cl-Acetoacetanilid	3240s 3200s	1738vs	1654vs br	1595vs
$\text{SnCl}_4 \cdot$ 2-Cl-acetoacetanilid	3355vs	1720m	1651vs	1612s 1591s
2-Cl-Acetoacet- <i>p</i> -toluidid	3400m	1732m 1718sh	1685s	
$\text{SnCl}_4 \cdot$ acetoacet-2-Cl- <i>p</i> -toluidid	3370m	1730sh 1720vw 1705vw	1685vw 1651m	
2-Cl-Acetoacet- <i>p</i> -anisidid	3248s	1738s	1678w 1650vs	1604s
$\text{SnCl}_4 \cdot$ 2-Cl-acetoacet- <i>p</i> -anisidid	3360s			1604s 1565m 1540s
2-Br-Acetoacet- <i>p</i> -toluidid	3285vs 3315m,br	1732vs 1712m	1670vs 1652vs 1663m 1648m	1603vs 1610s 1588s
	3255vs 3260vs	1703vs 1690sh 1663vs	1648vs 1642vs	1605s 1588vs 1609vs 1588vs
Acetoacetanilid	3300s,br	1720m 1709m,br	1680vw 1655s	1615vw 1595s
$\text{SnCl}_4 \cdot$ acetoacetanilid	3255s 3355s	1719m,br	1651vs	1675w 1615w 1611sh 1599s 1582vs
Acetoacet- <i>o</i> -Cl-anilid	3208s,br	1708s	1675s 1660sh	1595s 1579m 1570sh
	3105vw 3075vw			
$\text{SnCl}_4 \cdot$ acetoacet- <i>o</i> -Cl-anilid	3325s 3225vw	1718s	1676s 1660sh	

TABELLE 2 (Fortsetzung)

	ν_{NH} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Amid I}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{C=C}}$ (cm^{-1})
Acetoacet- <i>o</i> -anisidid	3289s	1710s	1676s	
SnCl ₄ · acetoacet- <i>o</i> -anisidid	3322vs	1710s	1651vs	
Acetoacet- <i>o</i> -toluidid	3270m	1704s	1670s	
	3234		1660sh	
SnCl ₄ · acetoacet- <i>o</i> -toluidid	3368s	1720sh	1648sh	
		1707vw	1642vs	
Acetoacet- <i>m</i> -toluidid	3320s,br	1718s	1660s,br	
	3280sh	1710sh		
	3230sh			
SnCl ₄ · acetoacet- <i>m</i> -toluidid	3342m,br	1718s	1660br	
Acetoacet- <i>m</i> -Cl-anilid	3300s	1709s	1694vw	
	3260m		1663vs	
SnCl ₄ · acetoacet- <i>m</i> -Cl-anilid	3300m,br	1713s	1692sh	
	3290sh		1663s	
Acetoacet- <i>m</i> -NO ₂ -anilid		3350vs	1712vs	1674vs
		3120w		
SnCl ₄ · acetoacet- <i>m</i> -NO ₂ -anilid		3340m,br	1715m	1674m
				1682sh
Acetoacet- <i>m</i> -anisidid		3240s	1712vs	1658vs
				1642vs
SnCl ₄ · acetoacet- <i>m</i> -anisidid		3350w,br	1715m,br	1664m,br
Acetoacet- <i>p</i> -F-anilid		3269s	1718vs	1781w
		3219m		1765vs
		3159m		
		3079s		
SnCl ₄ · acetoacet- <i>p</i> -F-anilid		3335m	1702vs	1669vs
Acetoacet- <i>p</i> -Cl-anilid		3295s	1724w	1658vs
		3258s	1712vs	
SnCl ₄ · acetoacet- <i>p</i> -Cl-anilid		3350s	1699vw	1649vs
Acetoacet- <i>p</i> -toluidid	3295s	1711s	1668sh	1601s
	3259m		1654vs	
SnCl ₄ · acetoacet- <i>p</i> -toluidid	3345m,br	1716m	1651s	1618vw
				1599vw
				1580w
Acetoacet- <i>p</i> -nitranilid	3310s	1708s	1660s	1609s
	3375s	1700sh	1632sh	1588s
SnCl ₄ · acetoacet- <i>p</i> -nitranilid	3344m,br	1721m,br	1688m	1612
			1682sh	1592m
		1712m,br		
Acetoacet- <i>p</i> -anisidid	3278s,br	1717vs	1668sh	1596s
		1708vs	1658sh	
	3240s,br			
SnCl ₄ · acetoacet- <i>p</i> -anisidid	3272s	1725sh	1655vs	1610vs
		1716w		1581s

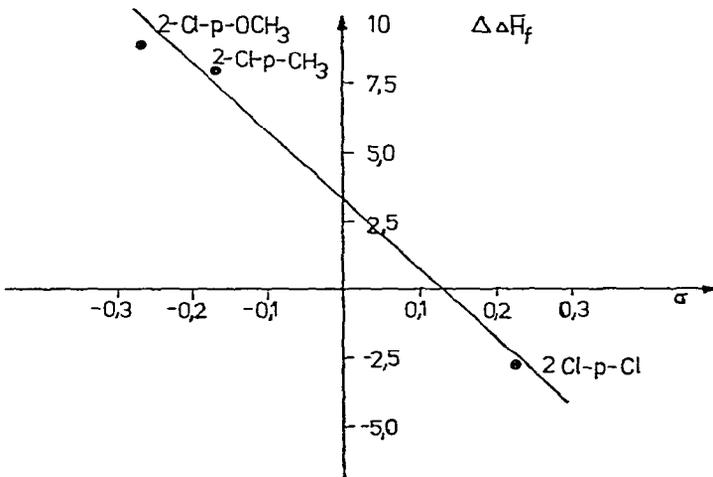


Abb. 4. Auftragung der Bildungsenthalpiedifferenzwerte gegen σ , am Beispiel der SnCl_4 -Komplexe mit *para*-substituierten 2-Chloracetessigsäureaniliden.

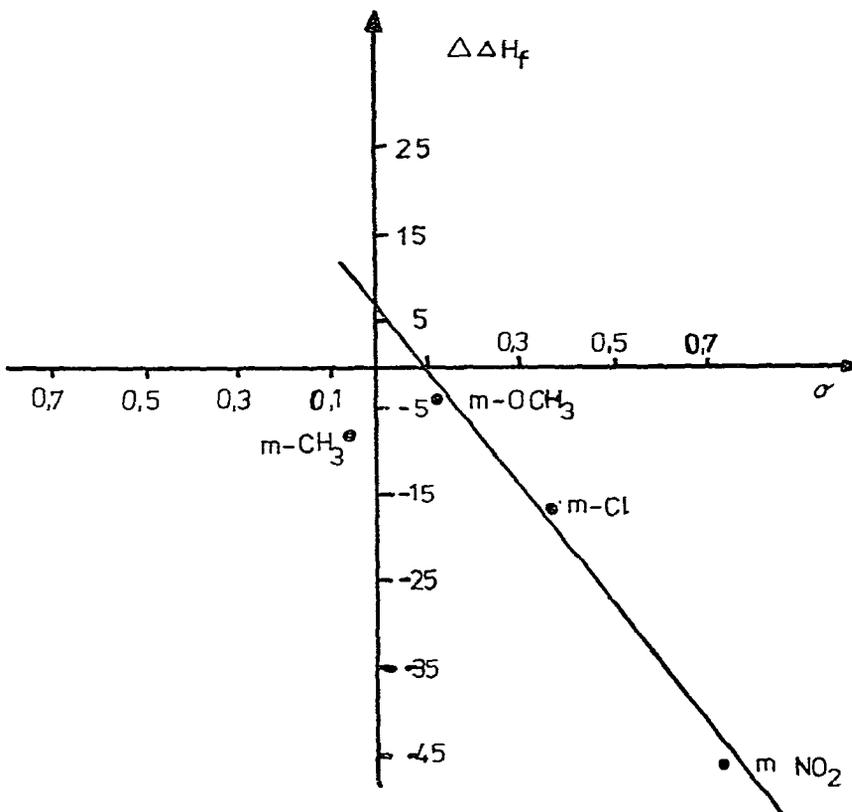


Abb. 5. Auftragung der Bildungsenthalpiedifferenzwerte gegen σ , am Beispiel der SnCl_4 -Komplexe mit *meta*-substituierten Acetessigsäureaniliden.

gruppe) die Reaktion des Acetessigsäureanilids mit dem Zinn(IV)-chlorid erleichtert.

Der Einfluss elektronenschiebender Substituenten am Phenylring führt also sowohl zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Amidstickstoff als auch am

Sauerstoffatom der Ketogruppe, so dass stabilere Lewissäure-Lewisbase-Addukte gebildet werden.

Aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen ist gesichert, dass in den beschriebenen Addukten des Zinn(IV)-chlorids mit Acetessigsäureaniliden nur die der Amidgruppe benachbarte Carbonylgruppe als Donator wirkten²¹.

DANK

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel des Landes Nordrhein-Westfalen sowie durch eine Spende des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Herrn Professor Dr. H. Specker, Lehrstuhl für Anorg. Chemie I der Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die freundliche Überlassung des Kalorimeters LKB 8700.

LITERATUR

- 1 A. Kettrup und M. Grote, *Z. Naturforsch. Teil B*, 31 (1976) 1689.
- 2 A. Kettrup und M. Grote, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- 3 A. Kettrup und J. Abshagen, *Z. Naturforsch. Teil B*, 25 (1970) 1386.
- 4 A. Kettrup und K. Striegler, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 661.
- 5 A. Kettrup und T. Neustadt, *Z. Naturforsch. Teil B*, 28 (1973) 86.
- 6 A. Kettrup, *Z. Anal. Chem.*, 246 (1969) 183.
- 7 A. Kettrup und H. Specker, *Z. Anal. Chem.*, 246 (1969) 108.
- 8 A. Kettrup und W. Riepe, *Z. Anal. Chem.*, 252 (1970) 1.
- 9 A. Kettrup, T. Neustadt und W. Riepe, *Z. Anal. Chem.*, 272 (1974) 11.
- 10 A. Kettrup, P. Ackermann und W. Riepe, *Z. Naturforsch. Teil B*, 33 (1978) 183.
- 11 A. Kettrup und K. Striegler, *Thermochim. Acta*, 15 (1976) 147.
- 12 K. Striegler, *Dissertation*, Ruhruniversität Bochum, 1974.
- 13 I. Lindquist und M. Zachrisson, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 453.
- 14 M. Zachrisson und K. I. Alden, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 994.
- 15 V. Gutmann und J. Imhof, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 1.
- 16 V. Gutmann, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 858.
- 17 G. Olofsson, I. Lindquist und S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 259.
- 18 A. Kettrup und J. Abshagen, *Z. Anal. Chem.*, 268 (1974) 357.
- 19 L. P. Hammett, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 156.
- 20 R. W. Taft und I. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2436.
- 21 K. H. Ohrbach, *Dissertation*, Universität Paderborn, 1977.