

Chelatbildende Eigenschaften einiger 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions

^aD. ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ, ^aI. ZELENSKÝ und ^bA. PERJÉSSY

^aInstitut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1

^bInstitut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1

Eingegangen am 6. September 1968

In revidierter Form am 29. Oktober 1968

Durch spektrophotometrische Messungen der farbigen Eisen(III)-, Titan(III)- und Uranyl-Chelate des 2-Acetyl-, 2-Propionyl- und 2-Benzoylindan-1,3-dions haben wir das Molverhältnis des Zentralions und des Liganden, ebenso auch die scheinbaren Stabilitätskonstanten der Chelate in wasser-äthanolischen Lösungen bestimmt. Die Stabilitätskonstanten wachsen in Richtung einer sinkenden Acidität der dem Studium unterworfenen 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions an.

The composition of the studied chelates of 2-acyl derivatives of indan-1,3-dione in water-ethanolic solution is as follows: $[\text{Fe}(\text{2-acylindan-1,3-dione})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$, $\text{Ti}(\text{2-acylindan-1,3-dione})_3$ and $\text{UO}_2(\text{2-acylindan-1,3-dione})_2$.

The influence of the substituent on the stability of chelates is quite opposite to its influence on the acidity of the ligand. 2-Benzoylindan-1,3-dione, as the most acidic from among the derivatives of indan-1,3-dione we studied, forms the least stable chelates. In the formation of all chelates we investigated, hydrogen of enol form of the pertinent 2-acyl derivative of indan-1,3-dione is substituted by central metal cation.

Indan-1,3-dion weist als transfixiertes β -Diketon keine Voraussetzungen zur Bildung von Chelaten auf. Es vermag nichtcyclische Komplexverbindungen zu bilden, unter denen die Uranylverbindungen in der Arbeit [1] einem Studium unterzogen wurden. Derivate des Indan-1,3-dions, die in Stellung 2 eine geeignete Elektronendonator-Gruppe enthalten, erlangen chelatbildende Eigenschaften [2]. In diese Gruppe gehören auch die 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions, die infolge der Anwesenheit einer Carbonylgruppe in der Seitenkette Chelate zu bilden imstande sind, analog wie das Acetylaceton. *Bellamy* u. Mitarb. [3, 4] studierten die Kupfer(II)-chelate der Derivate des Acetylacetons. *Nakamoto* [5] schrieb auf Grund von Ultrarotspektren solchen Chelaten eine Struktur mit Bindungen mit einer nichtganzzahligen Multiplizität zu, wo der Wasserstoff der Enolform des Stoffs durch ein Metallkation ersetzt ist. In den Arbeiten [6] und [7] werden Titan(III)-chelate einiger β -Diketone beschrieben. *Schwerin* [8] und *Vanag* [2] haben beobachtet, daß 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions mit Fe(III) rotgefärbte Produkte bilden, die nicht eingehender untersucht wurden.

Experimenteller Teil

2-Acetyllindan-1,3-dion (weiter AI), 2-Propionylindan-1,3-dion (weiter PI) und 2-Benzoyllindan-1,3-dion (weiter BI) wurden gemäß [8] hergestellt. Die Schmelzpunkte dieser Stoffe stimmen mit jenen in Arbeit [8] angegebenen Schmelzpunkten überein.

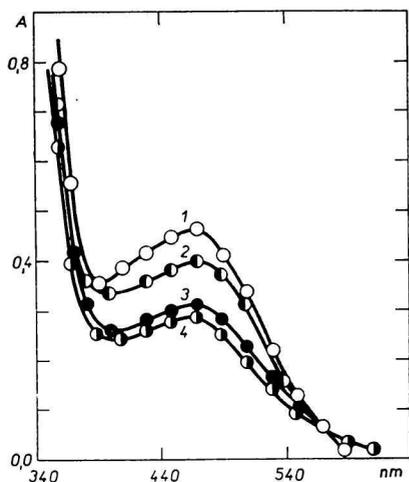


Abb. 1. Absorptionskurven des Eisen(III)-chelats des 2-Acetylindan-1,3-dions in Abhängigkeit vom pH'.

$C_{Fe} 10^{-4} M$, $C_{AI} 8 \cdot 10^{-4} M$;

$d = 1,000 \text{ cm}$; 60 Vol.% Äthanol.

1. pH' 3,5; 2. pH' 3,0; 3. pH' 2,0;

4. pH' 1,6.

Die Dissoziationskonstanten von AI, PI und BI wurden durch alkalimetrische Titration ermittelt. Die pH' (die formellen Werte) wurden auf dem pH-Meter PHM4b der Fa. Radiometer mit Hilfe der Glaselektrode G 202 B und einer Kalomel-Bezugselektrode K 100 gemessen. Die Konzentration der titrierten Stoffe betrug $6,66 \cdot 10^{-3} M$. Die Ionenstärke der Lösungen wurde mittels einer Kaliumchloridlösung auf den Wert 0,1 eingestellt. Der verwendete Äthanolgehalt betrug 60 Vol.%. Die Titration erfolgte mit einer carbonatfreien 0,1 N Natriumhydroxidlösung in einer inerten Atmosphäre. Die Dissoziationskonstanten der Stoffe wurden gemäß bekannter Beziehungen [9] errechnet. Die spektrophotometrischen Messungen im sichtbaren Bereich wurden auf dem Universal-Spektrophotometer VSU 1 der Fa. Zeiss ausgeführt. Die benutzten Lösungen: $2 \cdot 10^{-3} M$ Lösung des 2-Acyl-Derivats des Indan-1,3-dions in Äthanol, $2 \cdot 10^{-3} M$ Lösung von Eisen(III)-chlorid oder eines anderen Eisen(III)-salzes in einer 0,125 N Lösung der entsprechenden Mineralsäure, $2 \cdot 10^{-3} M$ Lösung des Titan(III)-chlorids, das unter Nichtzutritt von Luft hergestellt wurde, und $2 \cdot 10^{-3} M$ Lösung von Uranylнитrat. Die verwendeten Chemikalien waren Erzeugnisse der Fa. Lachema, Brno, in p. a. Reinheit. Bei den Lösungen wurden vor ihrer Verwendung die Faktoren ermittelt.

Die Eisen(III)-chelate wurden in 60%igem Äthanol bei pH' 1,5, die Titan(III)-chelate in 70%igem Äthanol bei einem pH' um 0,5, und die Uranylchelate in 90%igem Äthanol bei einem pH' um 4,0 dem Studium unterzogen. Das pH' des Mediums wurde mittels der entsprechenden Mineralsäure reguliert und die Ionenstärke wurde auf den Wert 0,1 eingestellt. Die Titan(III)-chelate wurden in einer inerten Atmosphäre untersucht.

Die scheinbaren Stabilitätskonstanten der Chelate γ_n haben wir aus den Punkten der Job-Kurve, resp. der Titrationskurve berechnet, wobei wir lediglich mit der Konzentration des freien Liganden gerechnet haben. Der Ausdruck für die Berechnung der γ_n ist aus der Arbeit [10] übernommen worden. Die in Tabelle 2 angegebenen Fehler sind die wahrscheinlichen Fehler des Ergebnisses (arithmetisches Mittel).

Die Molabsorptivitäten ϵ_{max} wurden aus jenen Messungen berechnet, wo eine der reagierenden Komponenten im großen Überschuß vorlag. Die berechneten Werte der

Tabelle 1

Schmelzpunkte und Ergebnisse der Elementaranalyse der isolierten Chelate

Chelat	Summenformel	Fp. °C (Kofler)	Berechnet/gefunden		
			% C	% H	% Fe
Fe(AI) ₃	C ₃₃ H ₂₁ O ₉ Fe	215—216	64,18	3,40	9,05
			64,30	3,50	9,00
Fe(PI) ₃	C ₃₆ H ₂₇ O ₉ Fe	284—285	65,55	4,09	8,50
			65,73	4,00	8,39
Fe(BI) ₃	C ₄₈ H ₂₇ O ₉ Fe	186—187	71,73	3,36	6,97
			71,20	3,40	7,02
UO ₂ (AI) ₂	C ₂₂ H ₁₄ O ₈ U	278—279	40,99	2,17	
			41,12	2,20	
UO ₂ (PI) ₂	C ₂₄ H ₁₈ O ₈ U	267—269	42,85	2,67	
			42,98	2,80	
UO ₂ (BI) ₂	C ₃₂ H ₁₈ O ₈ U	265—266	50,01	2,34	
			50,19	2,50	

scheinbaren Stabilitätskonstanten γ_n stellen nur formelle Werte dar und weisen lediglich vom Gesichtspunkt des gegenseitigen Vergleichs der untersuchten 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions eine Bedeutung auf.

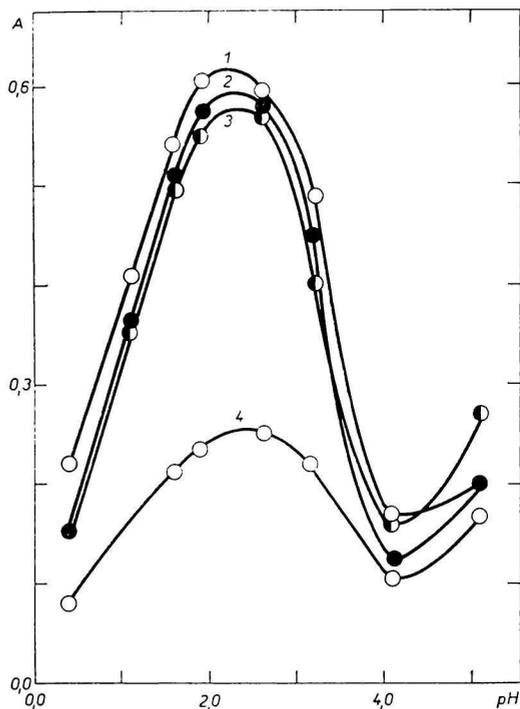


Abb. 2. Abhängigkeit der Absorbanz des Eisen(III)-chelats des 2-Benzoylindan-1,3-dions vom pH' bei unterschiedlichen Wellenlängen. $C_{\text{Fe}} 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{BI}} 10^{-3} \text{ M}$; $d = 1,000 \text{ cm}$; 60 Vol. % Äthanol.
1. 480 nm; 2. 450 nm; 3. 500 nm;
4. 560 nm.

In fester Phase haben wir Eisen(III)- und Uranylchelate nach folgendem Verfahren isoliert: In die $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des Eisen(III)-, resp. des Uranylsalzes in ca. 0,01 N-HCl wurde das zehnfache Volumen der $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des 2-Acyl-Derivats des Indan-1,3-dions in Äthanol zugegeben. Dieses Gemisch wurde auf ca. 40°C erwärmt. Nach dem Eindicken im Vakuum schied sich aus dem Reaktionsgemisch das entsprechende Chelat aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren in Äthanol die gewünschte Reinheit aufwies. Die Schmelzpunkte sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse werden in Tabelle 1 angegeben.

Die elektrophoretischen Messungen wurden in einem U-Rohr durchgeführt, in den bereits erwähnten Medien, unter Benutzung einer Gleichstromquelle mit einem Bereich von 0–700 V der Fa. Tesla.

Sämtliche Messungen wurden bei einer Temperatur von $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die dem Studium unterworfenen 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions reagieren mit Fe(III) unter Entstehung roter, mit Ti(III) unter Entstehung grüner, und mit $\text{UO}_2(\text{II})$ unter Entstehung gelber Chelate, die in üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. In der Reagenzglasdurchführung ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Fe(III) pD 5,5, mit Ti(III) pD 4,2 und mit $\text{UO}_2(\text{II})$ pD 3,8.

Die roten Eisen(III)-chelate ($\lambda_{\text{max}} = 480$ nm) entstehen augenblicklich und ändern sich mit der Zeit nicht. Das Existenzgebiet der Chelate befindet sich im Intervall der pH' 0,4–5,0. Bei höherem pH' hydrolysiert das Eisen(III)-salz vorrangig.

In Abb. 1 schneiden sich die Absorptionskurven des Eisen(III)-chelats für verschiedene pH' in einem isosbestischen Punkt. Die Maxima dieser Kurven liegen bei derselben Wellenlänge. Ähnlich sieht auch die Abhängigkeit der Absorbanz von der Wellenlänge für verschiedene Konzentrationen des Kations und des Liganden aus. Aus diesen Abhängigkeiten sowie auch aus den spektrophotometrischen Titrationen, aus den Job-Kurven und aus jenen Messungen, wo stets eine der reagierenden Komponenten im Überschuß vorhanden war, wurde in dem angeführten Medium eindeutig ein einziges Chelat festgestellt, in welchem an ein Zentralatom des Eisens zwei Moleküle des entsprechenden 2-Acyl-Derivats des Indan-1,3-dions gebunden sind (Abb. 3).

Tabelle 2

Molabsorptivitäten der Komplexe ϵ_{max} , Dissoziationskonstanten K_k AI, PI und BI und die scheinbaren Stabilitätskonstanten der Komplexe γ_n

Stoff (Komplex)	ϵ_{max}	K_k	γ_n
Fe(AI) ₂	$2,55 \cdot 10^3$	—	$(15,6 \pm 0,4) \cdot 10^7$
Fe(PI) ₂	$2,55 \cdot 10^3$	—	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^7$
Fe(BI) ₂	$2,65 \cdot 10^3$	—	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^7$
$\text{UO}_2(\text{AI})_2$	$2,87 \cdot 10^3$	—	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$
$\text{UO}_2(\text{PI})_2$	$4,04 \cdot 10^3$	—	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$
$\text{UO}_2(\text{BI})_2$	$8,81 \cdot 10^3$	—	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$
AI	—	$6,61 \cdot 10^{-5}$	—
PI	—	$9,74 \cdot 10^{-5}$	—
BI	—	$15,80 \cdot 10^{-5}$	—

Durch elektrophoretische Messungen wurde festgestellt, daß das Eisen(III)-chelate eine positive Ladung besitzt. Bei der Bildung dieser Chelate haben wir eine Erniedrigung des pH' der Lösungen wahrgenommen.

Die gelben Uranylchelate ($\lambda_{\max} = 400$ nm) wurden in einem ungepufferten Medium in 90%igem Äthanol studiert. Von der Existenz eines einzigen Chelats mit dem entsprechenden 2-Acyl-Derivat des Indan-1,3-dions haben wir uns durch analoge Messungen überzeugt wie bei den Eisen(III)-chelaten. Die Uranylchelate ändern sich mit der Zeit nicht. Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, koordiniert das Uranylkation zwei Moleküle des entsprechenden 2-Acyl-Derivats des Indan-1,3-dions. Die Elementaranalyse dieser Chelate, die in fester Phase isoliert wurden, bestätigt die Zusammensetzung $\text{UO}_2(2\text{-Acylindan-1,3-dion})_2$.

Das grüne Titan(III)-chelate ($\lambda_{\max} = 650$ nm) ist nur in inerte Atmosphäre beständig. Ti(IV) bildet kein farbiges Chelate. Die optimale Bildung des Titan(III)-chelats verläuft im Medium von pH' 0,5. Das Molverhältnis zwischen Ti(III) und dem 2-Acyl-Derivat des Indan-1,3-dions beträgt 1:3, d. h. die Zusammensetzung des Chelats ist $\text{Ti}(2\text{-Acylindan-1,3-dion})_3$. Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Ti(III) sind die scheinbaren Stabilitätskonstanten ($\gamma_n \approx 10^9$) mit einem beträchtlichen Fehler belastet, weshalb wir diese in Tabelle 2 nicht anführen. Dagegen werden die scheinbaren Stabilitätskonstanten γ_n der Eisen(III)- und Uranylchelate in Tabelle 2 angeführt.

Aus den angeführten Messungen und aus den berechneten Werten γ_n wird es offensichtlich, daß der Charakter des Substituenten, wenn auch in geringem Maß, bei der Bildung der Chelate zur Geltung gelangt. Die Stabilität der Chelate steigt mit dem Sinken der Acidität des 2-Acyl-Derivats des Indan-1,3-dions an.

Eisen(III)-chelate des Acetylacetons haben die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Acetyl-}$

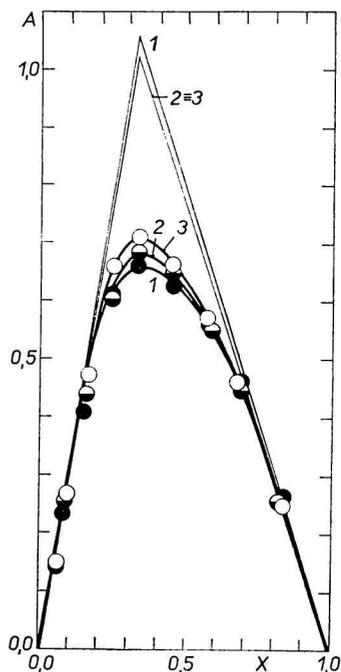


Abb. 3. Job-Kurven der Eisen(III)-chelate.

1. BI ●; 2. PI ○; 3. AI ○.

$C_{\text{Fe}} + C_{\text{AI, PI, resp. BI}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,

$C_{\text{HCl}} = 0,125 \text{ M}$; 60 Vol. % Äthanol;

$d = 2,000 \text{ cm}$; $\lambda = 480 \text{ nm}$.

$X = C_{\text{Fe}} / (C_{\text{Fe}} + C_{\text{AI, PI, resp. BI}})$.

Die Vergleichslösung enthielt die berechnete überschüssige Menge der reagierenden überschüssigen Komponente im entsprechenden Medium.

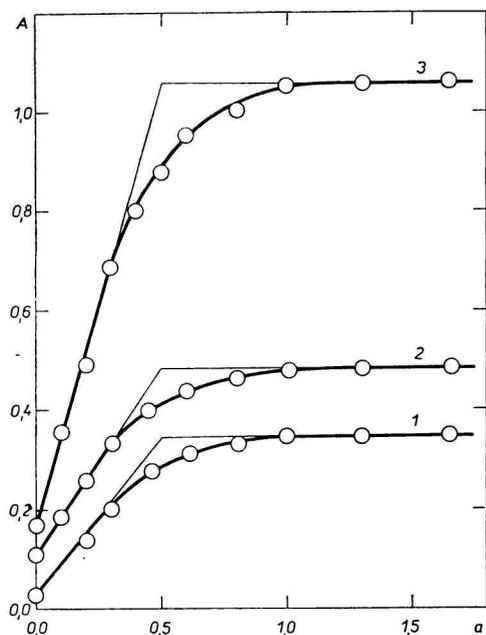


Abb. 4. Spektrophotometrische Titration der $8 \cdot 10^{-5}$ M Lösungen.

1. AI; 2. PI; 3. BI mit einer Lösung des Uranyl-nitrats ($2 \cdot 10^{-3}$ M).

90 Vol. % Äthanol; pH' 4,0;

$d = 3,000$ cm; $\lambda = 400$ nm.

$\alpha = \text{Mol}_{\text{UO}_2(\text{II})} / \text{Mol}_{\text{AI, PI, resp. BI}}$.

Als Vergleichslösung wurde 90%iges Äthanol verwendet.

aceton)₃ [5]. Eisen(III)-chelate der 2-Acyl-Derivate des Indan-1,3-dions in fester Phase haben die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{2-Acylindan-1,3-dion})_3$. Elektrophoretische Messungen haben den Beweis erbracht, daß die Eisen(III)-chelate, die in Lösungen entstehen, eine positive Ladung besitzen, ohne Rücksicht auf die Art des anwesenden Mineralsäureanions. Diese angeführten Tatsachen berechtigen uns zur Annahme, daß Fe(III) in den erwähnten Medien außer zwei Molekülen des entsprechenden 2-Acyl-Derivates des Indan-1,3-dions auch zwei Wassermoleküle koordiniert und daß die Eisen(III)-chelate in Lösungen die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{2-Acylindan-1,3-dion})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ haben.

Der Wasserstoff der Enolform des entsprechenden 2-Acyl-Derivates des Indan-1,3-dions wird bei der Bildung aller untersuchten Chelate durch ein zentrales Metallion ersetzt.

Literatur

1. Kukuškin J. N., Marchajeva D. M., *Radiochimija* **9**, 517 (1967).
2. Vanag G. J., *Cikličeskije β-diketony*, S. 30—40, 171—179. Izdatelstvo Akademii Nauk Latvjijskoj SSR, Riga 1961.
3. Bellamy L. J., Beecher L. J., *J. Chem. Soc.* **1954**, 4487.
4. Bellamy L. J., Branch R. F., *J. Chem. Soc.* **1954**, 4491.
5. Nakamoto K., *Infrakrasnyje spektry neorganičeskich i koordinacionnych sojedinenij*, S. 292—316. Mir, Moskau 1966.
6. Cox M., Lewis J., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1965**, 2840.
7. Van der Linden W. E., den Boef G., *Anal. Chim. Acta* **38**, 517 (1967).
8. Schwerin E., *Ber.* **37**, 107 (1894).
9. Albert A., Sergent E., *Konstanty ionizacii kislot i osnovanij*, S. 33—38. Chimija, Moskau—Leningrad 1964.
10. Sommer L., Jin Tsin-Jao, *Chem. Listy* **55**, 593 (1961).

Übersetzt von K. Ullrich