

Stabilitätskonstanten und thermodynamische Werte für die Bildung von 1:1- und 2:1-Komplexen von Kronenethern mit Alkali- und Erdalkali-Ionen in Methanol

Hans-Jürgen Buschmann

Physikalische Chemie der Universität-GH Siegen,
Postfach 101240, D-5900 Siegen

Eingegangen am 12. Juli 1984

Die Komplexstabilitäten und thermodynamischen Werte für die Reaktion von Kronenethern mit Alkali-, Erdalkali-Ionen und dem Silber-Ion in Methanol wurden mittels kalorimetrischer Titrationsen bestimmt. Durch Veränderung der experimentellen Bedingungen ist es möglich, sowohl die Bildung von 1:1- als auch 2:1-Komplexen (Verhältnis von Ligand zu Kation) getrennt voneinander zu messen. Mit Ausnahme von Ag^+ und Ca^{2+} bilden alle untersuchten Ionen beide Arten von Komplexen mit den verschiedenen 15 K 5-Liganden. Die Komplexstabilitäten werden von enthalpischen und entropischen Faktoren beeinflusst. 18 K 6 und DC 18 K 6, die einen größeren Durchmesser als 15 K 5 besitzen, zeigen einen deutlichen Anstieg der Stabilität der 1:1-Komplexe. 2:1-Komplexe bildet nur noch das Cs^+ -Ion mit dem größten Radius. Ein Vergleich mit potentiometrisch bestimmten Daten für die 1:1- und 2:1-Komplexbildung von Na^+ zeigt gute Übereinstimmung.

Stability Constants and Thermodynamic Values for the Formation of 1:1- and 2:1-Complexes of Crown Ethers with Alkali and Alkaline-earth Ions in Methanol

The determination of stability constants and thermodynamic values for the reaction of crown ethers with alkali-, alkaline-earth ions, and the silver ion was achieved by calorimetric titration in methanol. Through modification of the experimental conditions it is possible to measure separately the formation of 1:1- and 2:1-complexes (ratio of ligand to cation). With the exception of Ag^+ and Ca^{2+} all ions examined form both kinds of complexes with the various 15 C 5 ligands. The complex stabilities are influenced by enthalpic and entropic contributions. 18 C 6 and DC 18 C 6, having a bigger diameter than 15 C 5, show a definite increase of the stability of 1:1-complexes. Only the Cs^+ ion with the largest radius forms 2:1-complexes. A good agreement is found with values determined potentiometrically for the 1:1- and 2:1-complex formation of Na^+ .

Schon kurze Zeit nachdem die Komplexierungseigenschaften von Kronenethern gegenüber Alkali- und Erdalkali-Ionen entdeckt waren¹⁾, wurden kristallisierte Komplexe, in denen das Verhältnis von Ligand zu Metall 2:1 ist, beobachtet^{2,3)}. Diese treten dann auf, wenn der Innendurchmesser des Kronenethers kleiner als der Durchmesser des zu komplexierenden Kations ist. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen weiß man, daß diese 2:1-Komplexe ähnlich den Sandwich-Verbindungen aufgebaut sind⁴⁾ (Abb. 1).

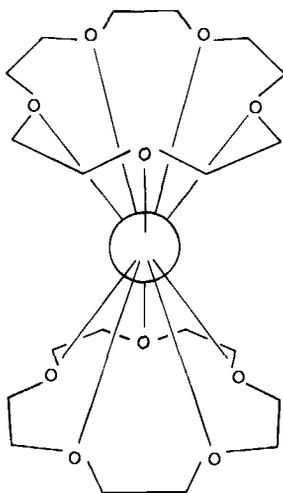


Abb. 1. Schematische Darstellung eines 2:1-Komplexes

Obwohl die strukturellen Daten vieler fester 2:1-Komplexe bekannt sind, weiß man sehr wenig über diese Komplexe in Lösung. *Frensdorff* gelang durch potentiometrische Titrations mit ionenselektiven Elektroden in einigen Fällen die Berechnung beider Stabilitätskonstanten⁵⁾. Diese Art der Auswertung wird heute noch angewandt. Sie bleibt jedoch auf die Bestimmung der Stabilitäten von Na^+ - und K^+ -Komplexen beschränkt, da für andere Ionen keine selektiven Elektroden verfügbar sind, die in organischen Lösungsmitteln benutzt werden können. Eine mathematische Verbesserung des Auswertungsverfahrens für potentiometrische Titrations führte zu sehr rechenaufwendigen Computerprogrammen⁶⁾.

Nicht weniger kompliziert ist die bisherige Auswertung kalorimetrischer Titrations in den Fällen, in denen mehr als eine Reaktion gleichzeitig abläuft⁷⁾. Mit Hilfe von NMR-Messungen konnten 2:1-Komplexe nachgewiesen und einige Komplexstabilitäten berechnet werden⁸⁾.

Jedoch sind die verfügbaren Daten über 2:1-Komplexe von Kronenethern in Lösungen sehr begrenzt. Dies läßt sich überwiegend auf die Probleme bei der Auswertung solcher Meßreihen zurückführen, bei denen Komplexe verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung gleichzeitig auftreten. In der vorliegenden Arbeit wird eine experimentelle Methode vorgestellt, die es ermöglicht, ohne großen mathematischen Aufwand die Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Werte für die Bildung von 1:1- und 2:1-Komplexen zu bestimmen.

Experimenteller Teil

Substanzen

Die in Abb. 2 dargestellten monocyclischen Liganden 15-Krone-5 (15 K 5; Merck), Cyclohexano-15-Krone-5 (C 15 K 5; Merck), Benzo-15-Krone-5 (B 15 K 5; Merck), *N*-Phenylaza-15-Krone-5 (Ph-N 15 K 5; Merck), 18-Krone-6 (18 K 6; Merck), Dicyclohexano-18-Krone-6

(DC 18 K 6; Merck) und Dicyclohexano-24-Krone-8 (DC 24 K 8; PCR) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

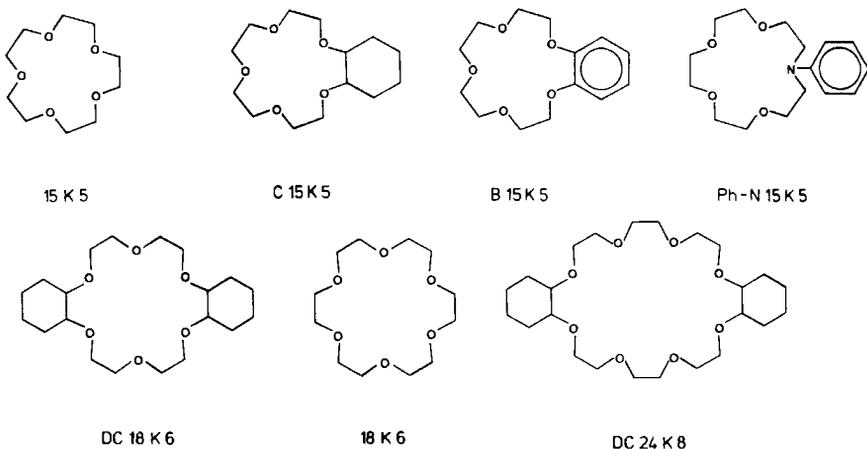
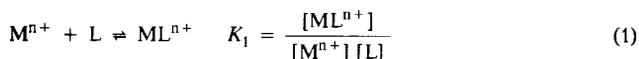


Abb. 2. Strukturformeln der untersuchten Kronenether

Die Salze NaNO_3 (Merck), KNO_3 (Merck), KI (Merck), RbNO_3 (Ventron), RbI (Merck), CsF (Ventron), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (BDH), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), SrBr_2 (Ventron) und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Merck) waren wasserfrei und wurden vor dem Herstellen der Meßlösungen i. Vak. getrocknet. Das verwendete Methanol (Merck) enthielt max. 0.01% Wasser.

Meßverfahren

Die Stabilitätskonstante der Komplexe, in denen das Verhältnis von Ligand zu Kation 1 : 1 ist, läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:



Die Bestimmung von K_1 erfolgte auf drei verschiedenen Wegen:

a) Kalorimetrische Titration

Die Stabilitätskonstanten und Reaktionsenthalpien in Methanol wurden mit Hilfe eines Kalorimeters (Tronac Modell 450) gemessen. Die Ligandlösungen (0.03 – 0.09 N) wurden in die Lösungen der Salze ($5 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$ N) titriert. Ein typisches Thermogramm ist in Abb. 3 dargestellt. Die Verdünnungswärmen für alle verwendeten Komplexbildner waren vernachlässigbar klein, wie durch Titration in das reine Lösungsmittel festgestellt wurde.

Nach Korrektur aller nichtchemischen Wärmeeffekte hängt die während der Reaktion freiwerdende Wärmemenge Q folgendermaßen von der Reaktionsenthalpie ab:

$$Q_t = \Delta H \cdot \Delta n_t \quad (2)$$

wobei Δn_t die Zahl der Mole des zum Zeitpunkt t entstehenden Komplexes ist. Δn_t wiederum ist eine Funktion der Gleichgewichtskonstanten der untersuchten Reaktion. Da die Temperaturänderung im Verlauf der Reaktion klein ist, bleibt die Stabilitätskonstante praktisch konstant. Die Auswertung der Thermogramme wurde schon früher beschrieben⁷⁾. Während der gesamten

Titration mit dem Liganden ist im Reaktionsgefäß die Konzentration der Metallionen viel größer als die der Ligandmoleküle. Dies sollte dazu führen, daß die Konzentration von 2:1-Komplexen sehr klein ist. Um sicherzustellen, daß diese Voraussetzung erfüllt ist, wurden die Ausgangskonzentrationen von Ligand und Salz in der angegebenen Weise variiert, ohne daß dies einen Einfluß auf die berechneten Werte der Stabilitätskonstanten und Reaktionsenthalpien gehabt hätte.

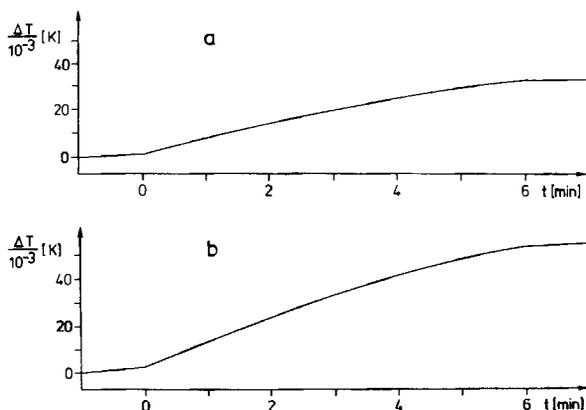


Abb. 3. Thermogramme der Titration von a) K^+ mit 15 K 5 (Bildung von 1:1-Komplexen) und b) 15 K 5 mit K^+ (Bildung von 1:1- und 2:1-Komplexen). Die Titration beginnt bei $t = 0$ und endet bei $t = 6$ min

Ist der Wert der Stabilitätskonstanten größer als 10^5 , kann er nicht aus dem Thermogramm berechnet werden. In diesem Fall ist Δn , während der gesamten Titration annähernd konstant. Dies wurde auch bei der Reaktion von B 15 K 5 mit K^+ und Rb^+ beobachtet. Die Stabilitätskonstanten wurden daher durch kalorimetrische Verdrängungstitrationen ermittelt. Über diese Technik wird noch ausführlicher berichtet⁹⁾.

Bei der Titration von Ph-N 15 K 5 konnte nur im Falle des Ag^+ - und Ba^{2+} -Ions eine Bildung von 1:1-Komplexen beobachtet werden. Bei den übrigen untersuchten Reaktionen findet eine Komplexbildung nicht statt, wie auch durch potentiometrische Messungen gezeigt werden konnte.

Während der Komplexbildungsreaktion von Ca^{2+} mit den verschiedenen Kronenethern wurde nur ein kleiner Wärmeeffekt beobachtet. Da dies möglicherweise zu einer Ungenauigkeit der aus dem Thermogramm berechneten Werte führen kann, wurden die Stabilitätskonstanten durch eine potentiometrische Meßmethode überprüft.

Die Gleichgewichtskonstanten und thermodynamischen Werte für die Bildung aller gemessenen 1:1-Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

b) Potentiometrische Titration mit einer Silber-Elektrode

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Silberkomplexe erfolgte durch potentiometrische Titration einer Ag^+ -Lösung ($8 \cdot 10^{-4} - 1.5 \cdot 10^{-3}$ N) mit einer Lösung des entsprechenden Kronenethers (0.015 - 0.025 N).

Die Konzentration der freien Silber-Ionen wurde mit einer Silber-Elektrode (Metrohm EA 282) gemessen. Die Ionenstärke während der Titration wurde durch Zusatz von Tetraethylammoniumperchlorat konstant bei $I = 0.05$ N gehalten. Der detaillierte experimentelle Aufbau wurde schon früher beschrieben¹⁰⁾. Mit den bekannten Ausgangskonzentrationen des Liganden und des Silbers läßt sich die Gleichgewichtskonstante aus der gemessenen Titrationskurve berechnen.

Tab. 1. $\lg K_1$ (K_1 in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH_1 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und ΔS_1 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) für die Bildung von 1:1-Komplexen von Alkali- und Erdalkali-Ionen in Methanol bei 25°C

Ligand	Werte	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Str ²⁺	Ba ²⁺
15 K 5	$\lg K_1$	3.42	3.85	4.07	3.58	2.00 (2.09) ^{a)}	3.20	4.09
	ΔH_1	-22.0	-31.0	-28.3	-21.2	-9.3	-14.5	-20.9
	ΔS_1	-9	-31	-7	-3	7	12	8
C 15 K 5	$\lg K_1$	3.90	3.96	4.37	3.53	1.88 (1.93) ^{a)}	3.39	3.88
	ΔH_1	-20.1	-23.4	-24.7	-22.2	-4.7	-4.9	-17.3
	ΔS_1	7	-3	0	-7	20	48	16
B 15 K 5	$\lg K_1$	3.03	3.93	3.97	3.52	- (-) ^{a)}	2.92	3.63
	ΔH_1	-21.1	-27.1	-22.6	-13.9	-	-2.3	-5.9
	ΔS_1	-13	-16	0	20	-	50	49
Ph-N 15 K 5	$\lg K_1$	-	-	-	-	-	-	1.64
	ΔH_1	-	-	-	-	-	-	-3.7
	ΔS_1	-	-	-	-	-	-	19
18 K 6	$\lg K_1$	4.32	> 5 (6.06) ¹¹⁾	> 5 (5.32) ¹¹⁾	4.44	3.87 (3.94) ^{a)}	> 5	> 5 (7.04) ¹¹⁾
	ΔH_1	-34.0	-54.9	-49.6	-49.9	-11.2	-37.2	-48.5
	ΔS_1	-32	-68	-64	-83	36	-	76
DC 18 K 6	$\lg K_1$	4.27	> 5 (5.97) ¹²⁾	4.88	4.25	3.54 (3.47) ^{a)}	> 5	> 5
	ΔH_1	-19.9	-44.4	-35.8	-32.1	1.8	-16.4	-34.4
	ΔS_1	15	-35	-27	-27	72	-	-
DC 24 K 8	$\lg K_1$	3.51	3.84	3.88	3.95	- (-) ^{a)}	-	3.84
	ΔH_1	-15.0	-30.5	-33.8	-36.1	-	-	-13.0
	ΔS_1	+17	-29	-39	-49	-	-	30

a) Durch potentiometrische Titration mit Ag⁺ bestimmt.

Die durch kalorimetrische und potentiometrische Titrations bestimmten Werte sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Komplexbildung mit B 15 K 5 läßt sich potentiometrisch nur ungenau messen, da der Wert der Stabilitätskonstanten ca. 10^3 oder kleiner ist. Dies führt dazu, daß kein Äquivalenzpunkt zu beobachten ist. Bei der Titration mit DC 24 K 8 wurde keine 1:1-Reaktion gefunden⁹⁾.

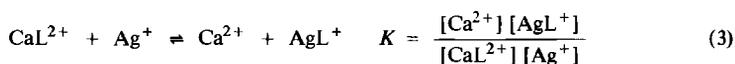
Tab. 2. Durch kalorimetrische und potentiometrische Titration bestimmte Stabilitätskonstanten und thermodynamische Werte für die Komplexbildung von Kronenethern mit Ag^+ in Methanol bei 25°C (K_1 in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔH_1 in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ΔS_1 in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Ligand	$\lg K_1^{\text{a)}$	$\lg K_1^{\text{b)}$	$-\Delta H_1^{\text{b)}$	$\Delta S_1^{\text{b)}$
15 K 5	3.59	3.65	26.9	-20
C 15 K 5	4.29	4.39	27.0	-7
B 15 K 5	≤ 3	3.06	16.6	3
Ph-N 15 K 5	3.94	3.86	26.6	-16
18 K 6	4.65	4.58	39.1	-44
DC 18 K 6	4.76	4.64	22.8	12
DC 24 K 8	- ^{c)}	3.60	26.9	-5

a) Potentiometrische Titration. — b) Kalorimetrische Titration. — c) Keine 1:1-Stöchiometrie.

Ein Vergleich der durch beide Methoden bestimmten Gleichgewichtskonstanten zeigt sehr gute Übereinstimmung. Dies trifft ebenfalls für die in der Literatur angegebenen Werte der Komplexbildung mit 15 K 5 und 18 K 6 zu¹¹⁾. Die Bildung von 2:1-Komplexen wurde weder durch potentiometrische noch durch kalorimetrische Titration beobachtet.

Da die Stabilität der Silberkomplexe größer ist als die der Calciumkomplexe, ist es möglich, die kalorimetrisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von Ca^{2+} mit den verschiedenen Kronenethern zu überprüfen. Dazu wird eine Lösung, die den entsprechenden Liganden (0.005–0.01 N) und Ca^{2+} (0.01–0.02 N) enthält, zu einer Ag^+ -Lösung ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ N) titriert. Die ablaufende Reaktion läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Da die Stabilität des Silberkomplexes bekannt ist, erhält man für die Stabilität des Ca^{2+} -Komplexes

$$K_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{K_{\text{Ag}^+}}{K} \quad (4)$$

Die so berechneten Gleichgewichtskonstanten sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Sie stimmen sehr gut mit den Werten überein, die durch kalorimetrische Titration ermittelt wurden. Für die Reaktion von B 15 K 5 mit Ca^{2+} konnte weder durch potentiometrische noch durch kalorimetrische Titration eine Komplexbildung beobachtet werden.

c) Potentiometrische Titration mit einer Natrium-Elektrode

Die Konzentration der unkomplexierten Na^+ -Ionen wurde mit einer Natrium-Elektrode (Metrohm EA 109-Na) gemessen. Die experimentellen Bedingungen waren wie bei den Titrationsen mit Hilfe der Silber-Elektrode.

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten von Na^+ mit 18 K 6 erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den Silberkomplexen. Dagegen wurde mit den Liganden 15 K 5, C 15 K 5 und B 15 K 5 die

Bildung von 2:1-Komplexen beobachtet. In diesen Fällen wurden die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe bei kleinen Ligandkonzentrationen nach der von *Frensdorff*⁵⁾ angegebenen Methode berechnet. Die Stabilitätskonstanten sind in Tab. 3 angegeben. Die Titrationen mit DC 18 K 6 und DC 24 K 8 ließen sich nicht wie angegeben auswerten, was auf die Bildung von Komplexen mit unbekannter Zusammensetzung zurückzuführen ist⁹⁾.

Tab. 3. Potentiometrisch und kalorimetrisch gemessene Stabilitätskonstanten (K_1 und K_2 in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) für die Bildung von 1:1- und 2:1-Komplexen von Na^+ mit verschiedenen Kronenethern in Methanol

Ligand	$\lg K_1^{\text{a)}}$	$\lg K_2^{\text{a)}}$	$\lg K_1^{\text{b)}}$	$\lg K_2^{\text{b)}}$
15 K 5	3.42	2.77	3.43	2.40
C 15 K 5	3.90	2.90	3.69	2.76
B 15 K 5	3.03	—	3.03	2.42
18 K 6	4.32	—	4.35	—
DC 18 K 6	4.27	—	— ^{c)}	—
DC 24 K 8	3.51	—	— ^{c)}	—

a) Kalorimetrische Titration. — b) Potentiometrische Titration. — c) Keine 1:1-Stöchiometrie.

Die bei der Bildung von 2:1-Komplexen ablaufenden Reaktionen lassen sich allgemein mit



beschreiben. Dabei gilt für beide Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = \frac{[\text{ML}^{n+}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{L}]} \quad (1)$$

und

$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2^{n+}]}{[\text{ML}^{n+}] [\text{L}]} \quad (6)$$

Abweichend von den in der Literatur beschriebenen Verfahren wurde nicht versucht, sowohl K_1 als auch K_2 aus einer Messung zu berechnen. Je nach Meßmethode wurde folgendermaßen verfahren:

a) Kalorimetrische Titration

Eine Lösung des Salzes ($0.07-0.09 \text{ N}$) wurde zu einer Lösung des Liganden ($5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ N}$) titriert. Unter diesen experimentellen Bedingungen ist während der Titration die Konzentration der Metallionen im Reaktionsgefäß immer sehr viel kleiner als die des Liganden, was die Bildung von 2:1-Komplexen ermöglichen sollte. Für die während der Reaktion freiwerdende korrigierte Wärmemenge gilt

$$Q_t = \Delta H_1 \cdot \Delta n_{1,t} + \Delta H_2 \cdot \Delta n_{2,t} \quad (7)$$

$\Delta n_{1,t}$ und $\Delta n_{2,t}$ sind die Zahl der Mole der gebildeten 1:1- und 2:1-Komplexe zum Zeitpunkt t und ΔH_1 und ΔH_2 die entsprechenden Reaktionsenthalpien. Da unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die Bildung der 1:1-Komplexe annähernd vollständig erfolgt, ist $\Delta n_{1,t}$ während der Titration konstant. Die im Thermogramm auftretende Krümmung (Abb. 3b) kann nur durch die Variation von $\Delta n_{2,t}$ hervorgerufen sein. Bedingt durch die Konzentrationsverhältnisse läßt sich folgende Vereinfachung in Gleichung (6) vornehmen:

$$[ML^{n+}] \approx [M^{n+}] \quad (8)$$

und man erhält auf diese Weise

$$K_2 = \frac{[ML_2^{n+}]}{[M^{n+}][L]} \quad (9)$$

Eine Variation der Salz- und Ligandkonzentration führte zu keiner Änderung der berechneten K_2 -Werte. Um zu den Reaktionsenthalpien für die Bildung der 2:1-Komplexe zu gelangen, war es jedoch notwendig, von den ermittelten ΔH -Werten die Beträge für die Bildung der 1:1-Komplexe abzuziehen und die Verdünnungswärmen der Salzlösungen zu berücksichtigen. Die auf diese Weise ermittelten Werte für die 2:1-Komplexbildung sind in Tab. 4 angegeben.

Tab. 4. $\lg K_2$ (K_2 in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH_2 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und ΔS_2 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) für die Bildung von 2:1-Komplexen von Alkali- und Erdalkali-Ionen in Methanol bei 25°C

Ligand	Werte	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
15 K 5	$\lg K_2$	2.77	2.48	2.47	2.53	—	2.63	2.61
	ΔH_2	-9.7	-45.3	-44.0	-21.4	—	-21.1	-38.8
	ΔS_2	20	-105	-100	-24	—	-21	-80
C 15 K 5	$\lg K_2$	2.90	2.57	2.56	2.72	—	2.50	2.60
	ΔH_2	-16.5	-34.4	-45.9	-18.6	—	-20.7	-34.5
	ΔS_2	0	-66	-105	-10	—	-22	-66
B 15 K 5	$\lg K_2$	2.42 ^{a)}	2.57	2.55	2.68	—	2.53	2.62
	ΔH_2	≈ 0	-43.5	-41.2	-15.2	—	-18.8	-17.7
	ΔS_2	≈ 46	-97	-90	0	—	-15	-10
Ph-N 15 K 5	$\lg K_2$	1.81	1.70	1.36	—	—	2.53	2.52
	ΔH_2	-18.4	-32.1	-30.6	—	—	-18.0	-13.7
	ΔS_2	-27	-75	-77	—	—	-12	2
18 K 6	$\lg K_2$	—	—	—	4.14	—	—	—
	ΔH_2	—	—	—	-6.3	—	—	—
	ΔS_2	—	—	—	58	—	—	—
DC 18 K 6	$\lg K_2$	—	—	—	2.84	—	—	—
	ΔH_2	—	—	—	-28.1	—	—	—
	ΔS_2	—	—	—	-40	—	—	—

a) Potentiometrische Titration.

Für die Titration von B 15 K 5 mit Na⁺ wurde die gleiche Stabilitätskonstante und Reaktionswärme aus dem Thermogramm berechnet wie bei der Bildung des 1:1-Komplexes. Dies bedeutet, daß in Gleichung (7) entweder ΔH_2 oder Δn_2 annähernd gleich Null sind.

b) Potentiometrische Titration mit einer Natrium-Elektrode

Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen bei der Messung der 1:1-Komplexe. Auf eine gleichzeitige Berechnung von K_1 und K_2 aus den Titrationskurven wurde verzichtet. Wegen des wesentlich geringeren mathematischen Aufwandes bei der Auswertung wurde unter Verwendung der Einwaagekonzentrationen des Liganden und des Natriumsalzes sowie der potentiometrisch bestimmten Konzentration des nichtkomplexierten Na⁺ bei hohen Ligandkonzentrationen die Konstante β_2 berechnet:

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{NaL}_2^+]}{[\text{Na}^+][\text{L}]^2} \quad (10)$$

Durch Kombination von β_2 mit der unabhängig ermittelten Konstanten K_1 erhält man die Stabilitätskonstante K_2 . Diese Werte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die berechneten Werte von $\lg K$, ΔH und ΔS für die Komplexstabilität der 1:1-Komplexe von Kronenethern mit Alkali- und Erdalkali-Ionen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit den einzigen kalorimetrisch bestimmten Werten für die Reaktion von 15 K 5 und 18 K 6 ist sehr gut¹¹⁾. Die Stabilitätskonstanten, die durch potentiometrische Titration und andere Methoden gemessen wurden, beschränken sich fast ausschließlich auf die Komplexbildung von Na^+ und K^+ mit 15 K 5^{12a-e)}, C15 K 5⁵⁾, B15 K 5^{12d, f)}, 18 K 6^{5, 12c, d, e, g, h)} und DC18 K 6^{12i, k, l)}. Die in dieser Arbeit ermittelten Komplexstabilitäten dieser beiden Kationen weichen kaum von den publizierten Werten ab. Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe von 15 K 5 und 18 K 6 mit den Alkali- und Erdalkali-Ionen zeigen die bereits bekannte Abhängigkeit vom Ionenradius des komplexierten Ions (Abb. 4)¹¹⁾. Der Radius aller 15 K 5-Liganden ist mit ca. 0.9 \AA ¹³⁾ kleiner als der der untersuchten Ionen. Dies führt dazu, daß die Stabilitätskonstanten der Alkali-Ionen sehr ähnlich sind. Auch die Verringerung der Flexibilität der Liganden durch einen Cyclohexano- bzw. Benzo-Anellanden verändert die Stabilität der Komplexe der Alkali-Ionen aus dem gleichen Grunde nicht. Da die Solvatationsenthalpie mit zunehmendem Ionenradius abnimmt¹⁴⁾, sollte gleichzeitig die Reaktionsenthalpie zunehmen. Sie ist jedoch für die Reaktion von 15 K 5, C15 K 5 und B15 K 5 mit den einwertigen Ionen fast konstant. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß die Anzahl der Solvensmoleküle, die durch den Liganden verdrängt werden, vom Na^+ - zum Cs^+ -Ion abnimmt. Auch der Wert der Reaktionsentropie für die Komplexbildung der Alkali-Ionen ist annähernd gleich Null. Die Beträge der Entropie für die Freisetzung von Solvensmolekülen durch den Liganden und für die Verringerung der strukturellen Flexibilität des Kronenethers während der Reaktion kompensieren sich offensichtlich.

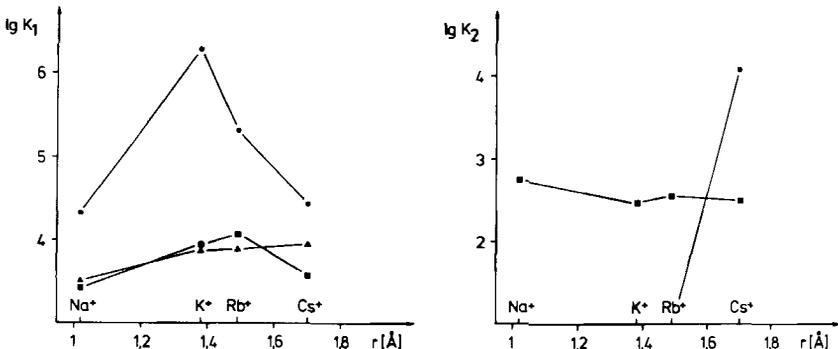


Abb. 4. Abhängigkeit der Komplexstabilitäten ($\lg K_1$ und $\lg K_2$) vom Radius des komplexierten Ions für 15 K 5 ■, 18 K 6 ● und DC 24 K 8 ▲ in Methanol bei 25°C

Bei den Erdalkali-Ionen findet man dagegen eine deutlich ausgeprägte Zunahme der Komplexstabilität mit anwachsendem Ionenradius. Dieser Effekt wird überwiegend durch die Änderung der Reaktionsenthalpie hervorgerufen, die mit der Verringerung

der Solvatationsenthalpie der stark solvatisierten zweiwertigen Ionen¹⁴⁾ zunimmt. Die Abnahme der Ligandflexibilität bewirkt eine deutliche Verkleinerung des Wertes der Enthalpie. Dies wird jedoch durch die Zunahme der Entropie kompensiert, da sowohl die Verdrängung von Solvensmolekülen als auch die bereits in Liganden fixierte Konfiguration ein Anwachsen der Reaktionsentropie begünstigen.

Der Nachweis von 1:1-Komplexen gelang bei Ph-N 15K5 nur für die Reaktion mit Ba^{2+} und Ag^+ . Dies kann nur an dem starren und großen Substituenten des Stickstoffs im Liganden liegen, da für andere Monoazakronenether die Komplexbildung mit Na^+ und K^+ bekannt ist¹⁵⁾.

Die Reaktion von 18K6 und DC18K6, die einen Hohlraumradius von $r = 1.4 \text{ \AA}^{13)}$ besitzen, führt zu großen Unterschieden in den Stabilitätskonstanten mit den Alkali- und Erdalkali-Ionen. Das K^+ - und Ba^{2+} -Ion mit einem Radius von $r = 1.38$ bzw. $1.36 \text{ \AA}^{16)}$ weisen die höchste Komplexstabilität auf wegen der guten Übereinstimmung mit dem Innenradius der Liganden. Die Verringerung der Ligandflexibilität führt, wie schon diskutiert, zu einer Abnahme der Reaktionsenthalpie und zu einer Zunahme der Entropie. Dies bewirkt, daß die Stabilität der Komplexe nur geringfügig abnimmt. Wird der Radius der Liganden noch weiter vergrößert, wie bei DC24K8 mit $r > 3.5 \text{ \AA}^{13)}$, so beobachtet man ein monotonen Anwachsen der Stabilitätskonstanten mit dem Radius des komplexierten Ions.

Die aus kalorimetrischen Titrations berechneten Werte für die 2:1-Komplexbildung in Methanol sind in Tab. 4 zusammengestellt. Aus der Literatur bekannte Werte^{3,5,11,12a,b,c,d,f)} sind fast ausschließlich nur für die Komplexbildung von Na^+ und K^+ publiziert worden. Die Stabilitätskonstanten für die 2:1-Komplexe wurden mit einer Ausnahme¹¹⁾ durch potentiometrische Titrations mit Hilfe ionenselektiver Elektroden bestimmt. Allerdings variieren die angegebenen Werte von K_2 sehr stark. So wird von einigen Autoren für die Komplexbildung von Na^+ mit 15K5, C15K5 und B15K5 keine Stabilitätskonstante für die Bildung eines 2:1-Komplexes angegeben^{3,5,11,12b,e,h)}. Das Vorhandensein von Natriumkomplexen dieser Zusammensetzung konnte sowohl durch kalorimetrische wie auch durch potentiometrische Titration in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Übereinstimmung der durch beide Methoden ermittelten Stabilitätskonstanten ist sehr gut. Da bei der potentiometrischen Titration im Gegensatz zur kalorimetrischen ein 2:1-Komplex von B15K5 mit Na^+ beobachtet wurde, kann dies nur darauf zurückgeführt werden, daß ΔH_2 in Gleichung (7) sehr klein bzw. Null ist.

Vergleicht man für alle Reaktionen die Stabilitäten der 1:1- und 2:1-Komplexe miteinander, so stellt man fest, daß K_2 immer einen kleineren Wert besitzt als K_1 . Dies trifft jedoch nicht für die Reaktionsenthalpien ΔH_1 und ΔH_2 zu. So ist ΔH_2 für die Reaktion der kleinsten Ionen Na^+ und Ca^{2+} kleiner als ΔH_1 oder gleich Null. Da die Radien dieser beiden Ionen recht gut mit denen der 15K5-Liganden übereinstimmen, hat ein weiteres Ligandmolekül nur geringe Möglichkeiten in Wechselwirkung mit dem bereits komplexierten Kation zu treten.

Die Bildung der 2:1-Komplexe des Na^+ -Ions wird jedoch durch die Reaktionsentropie begünstigt, da offensichtlich durch den zweiten Liganden mehrere Solvensmoleküle freigesetzt werden. Das gegenüber dem Natrium-Ion stärker solvatisierte Ca^{2+} -Ion reagiert nicht mehr mit einem zusätzlichen Liganden.

Die Reaktionsenthalpie für die Bildung der 2:1-Komplexe von K^+ , Rb^+ , Sr^{2+} und Ba^{2+} ist größer als ΔH_1 . Dies läßt sich auf eine Störung der Solvathülle zurückführen, die bereits bei der 1:1-Komplexbildung erfolgte. So sind die Bindungen einiger Solvensmoleküle an das Kation durch diese Reaktion bereits gelockert worden. Da sich beide Ligandmoleküle im 2:1-Komplex jedoch leicht gegenseitig behindern, werden große sterische Anforderungen an ihn gestellt. Daher findet man hohe negative Werte für die Reaktionsentropie.

Nur für die Reaktion von Cs^+ mit den verschiedenen 15 K 5-Liganden findet man eine gute Übereinstimmung von ΔH_1 und ΔH_2 . Eine gegenseitige Beeinflussung der Liganden bei der Komplexbildung ist kaum zu erwarten, da das Cs^+ -Ion einen Radius von $r = 1.70 \text{ \AA}^{16)}$ besitzt und nur schwach solvatisiert ist. Dies spiegelt sich auch in den Werten der Enthalpien und Entropien wider.

Die 18 K 6-Liganden bilden nur noch mit dem Cs^+ -Ion 2:1-Komplexe. Die Verhältnisse der Komplexbildung ähneln denen bei der Reaktion von Na^+ mit den 15 K 5-Liganden.

- 1) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967).
- 2) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **92**, 386 (1970).
- 3) D. G. Parsons, M. R. Truter und J. N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta **47**, 81 (1980), und die dort zitierte Literatur.
- 4) M. Dobler, Ionophores and Their Structures, J. Wiley, New York 1981.
- 5) H. K. Frensdorff, J. Am. Chem. Soc. **93**, 600 (1971).
- 6) ^{6a)} A. Sabalini, A. Vacca und P. Gans, Talanta **21**, 53 (1974). – ^{6b)} P. D. Siders und J. K. Romary, J. Inorg. Nucl. Chem. **41**, 547 (1979).
- 7) R. M. Izatt, D. Eatough, J. J. Christensen und R. L. Snow, J. Phys. Chem. **72**, 1208 (1968).
- 8) ^{8a)} E. Mei, A. I. Popov und J. L. Dye, J. Phys. Chem. **81**, 1677 (1977). – ^{8b)} J. D. Lin und A. J. Popov, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3773 (1981).
- 9) H.-J. Buschmann, in Vorbereitung.
- 10) J. Gutknecht, H. Schneider und J. Stroka, Inorg. Chem. **17**, 3326 (1978).
- 11) J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain und J. J. Christensen, J. Am. Chem. Soc. **102**, 475 (1980).
- 12) ^{12a)} T. Miyazaki, S. Janagida, A. Itoh und M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 2005 (1982). – ^{12b)} I. Ikeda, S. Jamamura und M. Okahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 3341 (1982). – ^{12c)} G. Michaux und J. Reisse, J. Am. Chem. Soc. **104**, 6895 (1982). – ^{12d)} D. G. Parsons, M. R. Truter und J. N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta **47**, 81 (1980). – ^{12e)} G. W. Gokel, D. M. Goli, C. Minganti und L. Echegoyen, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6786 (1983). – ^{12f)} E. J. Harris, B. Zaba, M. R. Truter, D. G. Parsons und J. N. Wingfield, Arch. Biochem. Biophys. **182**, 311 (1977). – ^{12g)} K. Sugihara, H. Kamiya, M. Yamaguchi, T. Kaneda und S. Misumi, Tetrahedron Lett. **22**, 1619 (1981). – ^{12h)} H. Maeda, T. Kikui, Y. Nakatsuji und M. Okahara, J. Org. Chem. **47**, 5167 (1982). – ¹²ⁱ⁾ J. Koryta und M. L. Mittal, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **36**, App. 14 (1972). – ^{12k)} D. F. Evans, S. L. Wellington, J. A. Nadis und E. L. Cussler, J. Solution Chem. **1**, 499 (1972). – ^{12l)} R. M. Izatt, D. V. Dearden, P. R. Brown, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb und J. J. Christensen, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1785 (1983).
- 13) C. J. Pedersen in Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds (R. M. Izatt und J. J. Christensen, eds.), Academic Press, New York 1981.
- 14) J. Burgess, Metal Ions in Solution, J. Wiley and Sons, New York 1978.
- 15) ^{15a)} A. Masuyama, Y. Nakatsuji, I. Ikeda und M. Okahara, Tetrahedron Lett. **22**, 4665 (1981). – ^{15b)} R. A. Schultz, D. M. Dishong und G. W. Gokel, J. Am. Chem. Soc. **104**, 625 (1982).
- 16) R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Crystallogr., Sect B **25**, 925 (1969).

[227/84]