

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 11 · SEITE 4297 – 4652

Dieses Heft wurde am 4. November 1985 ausgegeben.



Komplexierung von Ag^{I} durch Kronenether mit unterschiedlichen Donoratomen und strukturell variierten Kryptanden in Methanol

Hans-Jürgen Buschmann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Siegen,
Postfach 101240, D-5900 Siegen

Eingegangen am 14. Januar 1985

Die Komplexstabilität von Ag^{I} mit mono- und bicyclischen Liganden 1–6 wurde durch potentiometrische Titrations in Methanol gemessen. Mit Hilfe kalorimetrischer Titrations wurden die Reaktionsenthalpien bestimmt. Alle monocyclischen Liganden, die neben Stickstoff auch Sauerstoff und Schwefel als Donoratome enthalten, bildeten – mit einer Ausnahme – stabilere Komplexe als reine Kronenether. Liganden, deren Durchmesser kleiner ist als der von $\text{Ag}^{\text{+}}$, sind in der Lage Komplexe zu bilden, deren Zusammensetzung Ligand zu Kation 2:1 ist. Die Verkleinerung des Hohlraumes der Kryptanden durch Benzo-Anellanden (4,5) führt nur zu einer kleinen Abnahme der Komplexstabilität. Andere strukturelle Veränderungen an den bicyclischen Liganden beeinflussen die Komplexbildung nicht.

Complexation of Ag^{I} by Crown Ethers with Different Donor Atoms and Structural Varied Cryptands in Methanol

The complex stability of Ag^{I} with mono- and bicyclic ligands 1–6 was measured by potentiometric titrations in methanol. The reaction enthalpies were estimated by means of calorimetric titrations. All examined monocyclic ligands not only containing oxygen as donor atoms form – with one exception – more stable complexes than crown ethers. Ligands with a cavity too small for $\text{Ag}^{\text{+}}$ ions are able to complex the cation with a ratio of ligand to cation of 2:1. Reducing the cavity size of cryptands by benzo anellands (4, 5) leads to a small decrease in complex stability. Other structural changes at the bicyclic ligands do not influence the complex formation.

Chem. Ber. 118, 4297–4302 (1985)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985
0009–2940/85/1111–4297 \$ 02.50/0

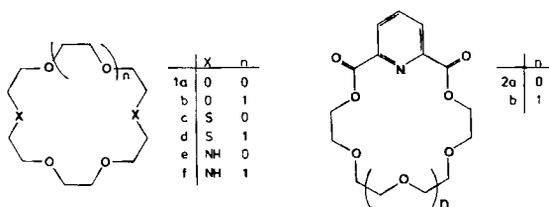
Kronenether und Kryptanden sind in der Lage selektiv mit Alkali- und Erdalkali-Ionen Komplexe zu bilden. Damit ähneln sie in ihrem Verhalten den natürlich vorkommenden ionophoren Antibiotika¹⁾. Synthetische Moleküle sind ebenfalls in der Lage, Ionen durch Membranen zu transportieren²⁾. Die Komplexeierungseigenschaften dieser Liganden sind jedoch nur zum Teil untersucht worden. Der Einfluß von strukturellen Veränderungen auf die Stabilität der Komplexe wurde fast ausschließlich für die Reaktion von substituierten Kronenethern mit Na⁺ und K⁺ gemessen, da für diese Ionen ionenselektive Elektroden zur Verfügung stehen³⁾.

Um weitergehende Informationen über den Einfluß verschiedener Donoratome und der Flexibilität der Liganden auf die Komplexstabilitäten zu erhalten, wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Ag^I gemessen als auch die thermodynamischen Werte der Komplexbildung bestimmt. Es ist bekannt, daß Ag⁺ mit Liganden, die sowohl Sauerstoff- als auch Stickstoff- und Schwefelatome enthalten, reagiert⁴⁾.

Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Werte für die Komplexbildung von Ag⁺ mit monocyclischen Liganden sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit publizierten Werten der Komplexstabilität von **1a** und **1b**⁵⁾, **1e**⁶⁾ und **1f**^{6,7)} sowie **2b**⁸⁾ ist sehr gut.

Das Silberion hat den Radius $r = 1.15 \text{ \AA}$ ⁹⁾. Es ist daher zu groß, um von dem Hohlraum der Liganden mit 5 Donoratomen ($r = 0.9 \text{ \AA}$)¹⁰⁾ vollständig aufge-



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 mit Ag⁺ in Methanol bei 25°C

Ligand	$\lg K_1$	$-\Delta H_1$	ΔS_1	Ligand	$\lg K_1$	$-\Delta H_1$	ΔS_1
1a ^{a)}	3.65	26.9	-20	3a ^{b)}	10.46	54.6	16
1b ^{a)}	4.58	39.1	-44	3b ^{b)}	14.44	81.9	1
1c	9.85	65.1	-31	3c ^{b)}	12.22	68.3	4
1d	10.33	64.0	-18	3d	14.42	81.9	0
1e ^{b)}	7.63	34.6	29	3e	12.24	67.7	6
1f ^{b)}	10.02	44.9	40	4	11.98	65.1	10
2a	2.56	37.6	-77	5	11.84	65.4	6
2b	5.00	38.1	-32	6	12.39	61.4	30

a) Lit.¹²⁾. — b) Lit.⁴⁾.

nommen werden zu können. Daher ist die Stabilität der gebildeten Komplexe immer kleiner als die vergleichbarer Liganden, die 6 Donoratome enthalten. Allerdings findet man einen deutlichen Einfluß der Art der Donoratome auf die Komplexstabilität. Werden zwei Sauerstoffatome in **1a** gegen Schwefelatome ausgetauscht, so vergrößert sich der Liganddurchmesser. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen Ag⁺ und allen Donoratomen verbessert. Gleichzeitig ist die Ag-S-Bindung stärker als die zwischen Ag⁺ und einem O-Atom⁴⁾. Dies spiegelt sich auch in den Werten der Reaktionsenthalpie wider, die für **1c** und **1d** innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Der Diketopyridinkronenether **2a** bildet den schwächsten Komplex mit Silber. Die Carbonylsubstituenten und die Pyridingruppierung verringern die Flexibilität des Liganden, was sich im Wert der Reaktionsentropie widerspiegelt. Die Reaktionsenthalpie von **2a** ist jedoch größer als die von **1a**, da die freiwerdende Bindungsenergie von Ag⁺ mit dem Stickstoff der Pyridingruppierung größer ist als die für einen Ethersauerstoff. Bei der Komplexbildung mit Alkali- und Erdalkali-Ionen beobachtet man genau die umgekehrte Situation¹¹⁾.

Die Stabilität des Komplexes mit dem Diazakronenether **1e** ist um mehr als den Faktor 10⁵ höher als von **2a**, obwohl die Reaktionsenthalpien für beide Liganden fast gleich sind. Dieses Verhalten wird ausschließlich durch eine Änderung der Reaktionsenthalpie hervorgerufen. Die sterischen Anforderungen an den flexibleren Liganden bei der Komplexbildung sind geringer, und er vermag mehr Solvensmoleküle aus der Solvathülle zu verdrängen, obwohl er zu klein ist, um das Silberion vollständig in seinen Hohlraum aufzunehmen.

Liganden, deren Durchmesser kleiner ist als der des zu komplexierenden Ions, sind in der Lage Komplexe zu bilden, bei denen das Verhältnis Ligand zu Kation 2:1 ist. Die durch kalorimetrische Titrations ermittelten Daten für die 2:1-Komplexbildung von Ag⁺ sind in der Tab. 2 aufgeführt. Durch die beiden Schwefelatome in **1c** wird der Durchmesser des Moleküls so vergrößert, daß das Ag⁺-Ion vollständig aufgenommen werden kann. Die Bindung eines zweiten Ligandmoleküls an den Komplex ist daher nicht mehr möglich. Für die Reaktion von **2a** mit Ag⁺ beobachtet man ebenfalls keine Komplexe dieser Zusammensetzung. Die voluminöse Pyridingruppierung und beide Carbonylsubstituenten verhindern offensichtlich die Bildung dieser Komplexe, wie dies auch bei der Komplexbildung von Alkali- und Erdalkali-Ionen der Fall ist¹¹⁾.

Die Liganden **1a** und **1e** bilden dagegen 2:1-Komplexe. Allerdings ist die Reaktionsenthalpie ΔH_2 kleiner als ΔH_1 . Da der Ionenradius von Silber nicht sehr viel

Tab. 2. $\lg K_2$ (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 mit Silber(I) in Methanol bei 25°C

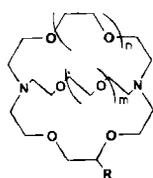
Ligand	$\lg K_2$	$-\Delta H_2$	ΔS_2	Ligand	$\lg K_2$	$-\Delta H_2$	ΔS_2
1a	3.07	7.2	34	1e	3.81	4.5	58
1c	— ^{a)}	—	—	2a	— ^{a)}	—	—

^{a)} Keine Bildung von 2:1-Komplexen zu beobachten, d. h. K_2 oder ΔH gleich Null.

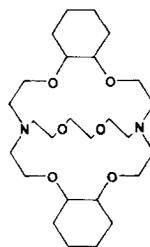
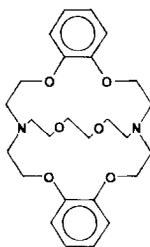
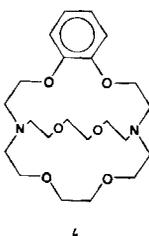
größer ist als der Radius dieser beiden Liganden, hat ein weiteres Ligandmolekül nur geringe Möglichkeiten mit dem bereits komplexierten Ion in Wechselwirkung zu treten. Die Bildung dieser Komplexe ist jedoch entropiebegünstigt, da der zweite Ligand mehrere an das Kation gebundene Solvensmoleküle freisetzt¹²⁾.

Enthält das Ligandmolekül ein weiteres Donoratom, so findet man ausschließlich die Bildung von 1:1-Komplexen, da der Innenradius der verschiedenen 18-Krone-6-Liganden mit ca. $r = 1.4 \text{ \AA}$ ¹⁰⁾ ausreicht, um das Silberion vollständig aufzunehmen. Im Unterschied zu den Liganden mit 5 Donoratomen bildet **1b** den instabilsten Komplex. Dies ist nicht überraschend, da Sauerstoffatome verglichen mit anderen Donoratomen die schwächsten Wechselwirkungen mit Ag^+ eingehen. So findet man für **1d** die Reaktionsenthalpie fast doppelt so groß wie für **1b**. Die Zunahme der Komplexstabilität wird überwiegend durch eine Änderung von ΔH hervorgerufen.

Die gegenüber **1b** erhöhte Stabilität des Silberkomplexes von **2b** resultiert nur aus einer Zunahme der Reaktionsentropie. Auch die Komplexbildung von **1f** wird durch die Entropie stark begünstigt. Die Enthalpie der Reaktion von **1f** mit Ag^+ ist überraschenderweise kaum größer als die von **1b**. Dies läßt sich durch das Auftreten verschiedener Konformerer des Azakronenethers erklären⁴⁾.



	R	m	n
3a	H	0	0
b	H	1	0
c	H	1	1
d	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	1	0
e	$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$	1	1



Die Werte für die Komplexbildung mit bicyclischen Liganden sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Für die substituierten Kryptanden sind nur einige Stabilitätskonstanten publiziert, die sehr gut mit den in dieser Arbeit angegebenen übereinstimmen¹³⁾. Werte für die Reaktionsenthalpien und -entropien sind nicht bekannt. Den stabilsten Kryptatkomplex bildet **3b**, dessen Hohlraumradius $r = 1.1 \text{ \AA}$ ¹⁴⁾ optimal mit dem Ionenradius von Silber übereinstimmt. Wird ein Kohlenstoff-gebundenes Wasserstoffatom durch die *n*-Decylgruppe substituiert (**3d**), so ändern sich die Komplexierungseigenschaften nicht. Das gleiche Verhalten findet man beim Vergleich der Komplexbildungsdaten von **3c** und **3e**. Der Benzolring in **4** verkleinert den Hohlraum des Liganden und er verändert die Elektronegativität der direkt an ihn gebundenen Sauerstoffatome. Darüber hinaus wird die Flexibilität des Liganden reduziert. Diese Effekte haben jedoch nur geringfügige Auswirkungen auf die Stabilität des gebildeten Komplexes. Sowohl für **4** als auch für **5** nehmen die Stabilitätskonstanten verglichen mit **3c** nur geringfügig ab. Dies

wird durch eine kleine Änderung der Reaktionsenthalpie hervorgerufen. **6** bildet einen Silberkomplex, der ebenso stabil ist wie der von **3c**.

Der geringe Einfluß struktureller Änderungen an den untersuchten bicyclischen Liganden auf die Stabilität und die thermodynamischen Werte der Bildung von Komplexen mit Ag^+ läßt den Rückschluß zu, daß die Sauerstoffatome der Kryptanden in diesem Fall eine untergeordnete Rolle bei der Komplexbildung spielen. Für die Komplexe der Alkali-Ionen ist bekannt, daß sie wesentlich stärker auf strukturelle Veränderungen reagieren^{13a,c}. Allerdings bilden im Gegensatz zu Ag^{I} diese Ionen offensichtlich keine Bindungen zu den Stickstoffatomen in den Kryptanden aus.

Experimenteller Teil

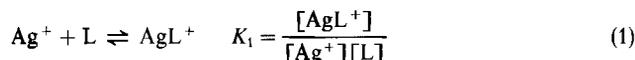
Substanzen

Die Kronenether **1a**, **1b**, **1e**, **1f** (alle Merck) und **1d** (Parish) wurden ohne weitere Reinigung benutzt, ebenso die Kryptanden **3a–e**, **4**, **5** und **6** (alle Merck). Die Synthese der Liganden **2a**, **2b**⁶ und **1c**¹⁵ folgte bekannten Vorschriften.

Die Lösungen von AgNO_3 (Merck) wurden durch Auflösen des getrockneten Salzes in wasserfreiem Methanol (max. 0.01% H_2O ; Merck) hergestellt.

Meßverfahren

Die Stabilität der Silberkomplexe wurde durch potentiometrische Titration einer AgNO_3 -Lösung ($9 \cdot 10^{-4}$ – $1.5 \cdot 10^{-3}$ N) mit einer Lösung des Liganden ($1.5 \cdot 10^{-2}$ – $2.5 \cdot 10^{-2}$ N) gemessen. Während der Titration findet folgende Reaktion statt:



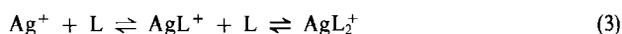
Die Konzentration der unkomplexierten Silberionen wurde direkt mit Hilfe einer Silberelektrode (Metrohm EA 282) bestimmt. Die Ionenstärke wurde durch Zusatz von Tetraethylammoniumperchlorat konstant bei $I = 0.05$ n gehalten.

Die Reaktionsenthalpien wurden durch kalorimetrische Titration bei 25°C mit einem Kalorimeter Tronac Modell 450 bestimmt. Die Ligandlösungen (0.06–0.08 N) wurden zu einer Silbernitratlösung ($3 \cdot 10^{-3}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ N) titriert. Die während der Reaktion freiwerdende Wärmemenge Q_t gestattet die unmittelbare Berechnung der Reaktionsenthalpie nach

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

Δn_t ist die Menge der während der Titration gebildeten Komplexe. Für Gleichgewichtskonstanten von 10^5 oder größer kann Δn_t in sehr guter Näherung der Menge des zugefügten Liganden gleichgesetzt werden. Die Temperaturänderung durch die Reaktion ist sehr klein, so daß die Komplexstabilität dadurch nicht merklich beeinflußt wird.

Die Bildung von 2:1-Komplexen läßt sich allgemein beschreiben mit



wobei die erste Teilreaktion mit Gl. (1) identisch ist. Die Stabilitätskonstante für die zweite Reaktion ist durch Gleichung (4) definiert.

$$K_2 = \frac{[\text{AgL}_2^+]}{[\text{AgL}^+][\text{L}]} \quad (4)$$

Das angewandte Meßverfahren und die Auswertung wurden bereits ausführlich beschrieben¹²⁾.

- ¹⁾ Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov und A. M. Shkrob, *Membrane-Active Complexes*, Elsevier, Amsterdam 1975.
- ²⁾ ^{2a)} W. E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch und W. Simon in *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol. 1, R. M. Izatt und J. J. Christensen (Eds.), J. Wiley & Sons, New York 1979. — ^{2b)} J. D. Lamb, R. M. Izatt, D. G. Garrick, J. S. Bradshaw und J. J. Christensen, *J. Membr. Sci.* **9**, 83 (1981).
- ³⁾ ^{3a)} A. Masuyama, Y. Nakatsuji, I. Ikeda und M. Okahara, *Tetrahedron Lett.* **22**, 4665 (1981). — ^{3b)} D. M. Dishong, C. J. Diamond, M. J. Cinoman und G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 586 (1983). — ^{3c)} Y. Nakatsuji, T. Nakamura, M. Okahara, D. M. Dishong und G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1351 (1982). — ^{3d)} Y. Nakatsuji, T. Nakamura und M. Okahara, *Chem. Lett.* **1982**, 1207.
- ⁴⁾ H.-J. Buschmann, *Inorg. Chim. Acta* **102**, 95 (1985).
- ⁵⁾ J. D. Lamb, R. M. Izatt, C. S. Swain und J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 475 (1980).
- ⁶⁾ B. Spiess, F. Arnaud-Neu und M.-J. Schwing-Weill, *Helv. Chim. Acta* **63**, 2287 (1980).
- ⁷⁾ B. G. Cox, P. Firman und H. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **69**, 161 (1983).
- ⁸⁾ R. M. Izatt, J. D. Lamb, R. E. Asay, G. E. Maas, J. S. Bradshaw, J. J. Christensen und S. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6134 (1977).
- ⁹⁾ R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 925 (1969).
- ¹⁰⁾ J. D. Lamb, R. M. Izatt und J. J. Christensen in *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol. 2, R. M. Izatt und J. J. Christensen (Eds.), J. Wiley & Sons, New York 1981.
- ¹¹⁾ H.-J. Buschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **523**, 107 (1985).
- ¹²⁾ H.-J. Buschmann, *Chem. Ber.* **118**, 2746 (1985).
- ¹³⁾ ^{13a)} B. G. Cox, D. Knop und H. Schneider, *J. Phys. Chem.* **84**, 320 (1980). — ^{13b)} M. K. Chantooni und J. M. Kolthoff, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **78**, 7245 (1981). — ^{13c)} B. G. Cox, P. Firman, J. Schneider und H. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **49**, 153 (1981).
- ¹⁴⁾ J. M. Lehn, *Struct. Bonding (Berlin)* **16**, 1 (1973).
- ¹⁵⁾ J. S. Bradshaw, J. Y. Hui, B. L. Haymore, J. J. Christensen und R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* **10**, 1 (1973).

[3/85]