

## 86. Metallkomplexe mit Polyaminen XI: Mit cis- und trans-1,2-Diaminocyclohexan

von G. Schwarzenbach und R. Baur.

(6. III. 56.)

Äthylendiamin und seine Alkylderivate sind als Komplexbildner besonders eingehend studiert worden<sup>1)</sup>. Zum Vergleich mit diesem Tatsachenmaterial war die Untersuchung der beiden stereoisomeren 1,2-Diaminocyclohexane interessant. Sie wurde durch das Entgegenkommen der Firma *J. R. Geigy AG.* (Basel) möglich, welche in der Lage war, uns diese recht schwer zugänglichen Verbindungen zur Verfügung zu stellen<sup>2)</sup>.

Zur Ermittlung der Bildungskonstanten der Metallkomplexe benutzt man bei 1,2-Diaminen am besten das schon 1941 von *J. Bjerrum* beschriebene Verfahren<sup>3)</sup>. Dabei werden pH-Messungen an Gleichgewichtsmischungen durchgeführt, die einen Überschuss an protoniertem Diamin  $\text{HD}^+$  und  $\text{H}_2\text{D}^{2+}$  enthalten, was eine pH-Senkung zur Folge hat, so dass eine Bildung von Hydroxokomplexen oder von schwerlöslichem Hydroxyd nicht zu befürchten ist. Im Gegensatz zu der von uns entwickelten Methode<sup>4)</sup> kann man dabei allerdings die Hydrogenkomplexe  $\text{MHD}^{3+}$  und bimetallische Teilchen  $\text{M}_2\text{D}^{4+}$  nicht berücksichtigen. Es ist aber unwahrscheinlich, dass bei 1,2-Diaminen solche auftreten<sup>5)</sup>.

Von den Metallkationen gelangten  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  zur Untersuchung, sowie natürlich das Proton  $\text{H}^+$ . Gemische der Schwermetallsalze und der Dihydrochloride der Diamine im Konzentrationsverhältnis von 1:5 wurden bei 20° und der mit KCl konstant gehaltenen ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  mit NaOH titriert. In der derart erhaltenen Serie von Gleichgewichtsmischungen gelten folgende stöchiometrische Beziehungen:

$$[\text{M}]_t = (\sim 10^{-3}) = [\text{M}] + [\text{MD}] + [\text{MD}_2] + [\text{MD}_3], \quad (1)$$

$$[\text{D}]_t = (\sim 5 \cdot 10^{-3}) = \alpha[\text{D}] + [\text{MD}] + 2[\text{MD}_2] + 3[\text{MD}_3], \quad (2)$$

$$[\text{H}]_t = (2 \cdot [\text{D}]_t - [\text{NaOH}]) = [\text{H}] - [\text{OH}] + \beta[\text{D}]. \quad (3)$$

Das Diamin bezeichnen wir mit D und das Metallkation mit M. In Gleichung (1) sind alle Teilchen summiert, welche Metall enthalten, die Summe (2) ergibt die Totalkonzentration des Komplexbildners und (3) die Totalkonzentration an acidem Wasserstoff. Letztere ist zu Beginn der Titration mit  $2[\text{D}]_t$  identisch, da der Komplexbildner in Form des Diammoniums  $\text{H}_2\text{D}^{2+}$  in die Lösung gebracht wurde. Die Produkte mit den

1) Siehe Zitate 3, 7, 8, 9, 12.

2) Wir möchten der Firma *J. R. Geigy AG.* auch hier für die Überlassung der beiden Verbindungen bestens danken.

3) *J. Bjerrum*, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Kopenhagen 1941.

4) *G. Schwarzenbach*, *Helv.* **33**, 947 (1950).

5) *G. Schwarzenbach*, *Helv.* **35**, 2344 (1952); *G. Schwarzenbach & G. Anderegg*, *Z. anorg. Chem.* **282**, 286 (1955).

Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  geben die Konzentration des nicht an das Metall gebundenen Komplexbildners bzw. den von diesem festgehaltenen aciden Wasserstoff an:

$$\alpha[D] = [D] + [HD] + [H_2D], \tag{4}$$

$$\beta[D] = [HD] + 2[H_2D]. \tag{5}$$

Die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  können für jeden Messwert  $[H]$  mit Hilfe der Basizitätskonstanten der Diamine (Gleichung 6) nach (7) und (8) erhalten werden:

$$K_{HD}^H \equiv [HD]/[H] \cdot [D]; \quad K_{H_2D}^H \equiv [H_2D]/[H] \cdot [HD], \tag{6}$$

$$\alpha = 1 + [H] \cdot K_{HD}^H + [H]^2 \cdot K_{HD}^H \cdot K_{H_2D}^H, \tag{7}$$

$$\beta = [H] \cdot K_{HD}^H + 2 \cdot [H]^2 \cdot K_{HD}^H \cdot K_{H_2D}^H. \tag{8}$$

Der Messwert von  $[H]$  liefert uns mit Gleichung (3) die Grösse  $\beta \cdot [D]$ , und da nach (8) auch  $\beta$  bekannt ist, die Konzentration  $[D]$  des freien Diamins. Diese kann man dann mit dem nach (7) berechneten  $\alpha$  in (2) einsetzen und so die Totkonzentration des an das Metall gebundenen Diamins bekommen. Dividiert man diese Summe durch  $[M]_t$ , so gelangt man zu dem von *J. Bjerrum* mit  $\bar{n}$  bezeichneten Komplexbildungsgrad  $g$ :

$$g = \frac{1}{[M]_t} \cdot \sum_{i=1}^3 i \cdot [MD_i]. \tag{9}$$

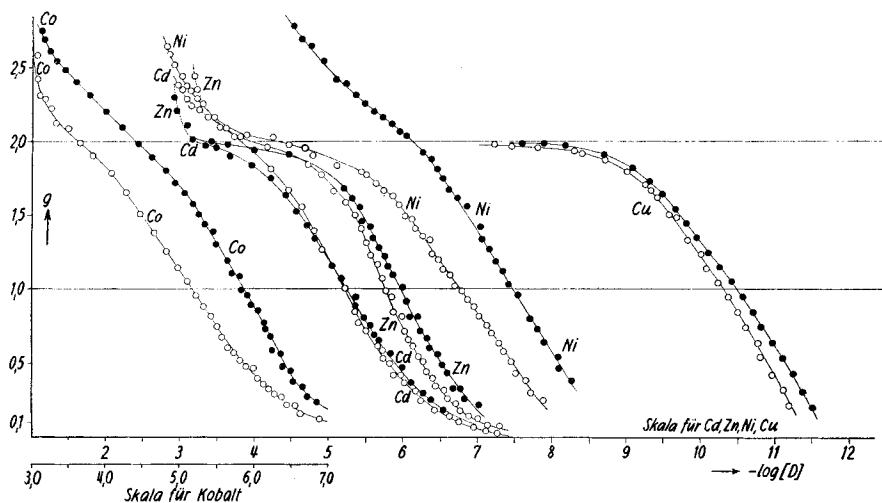


Fig. 1.  
Komplexbildungskurven.  
Volle Kreise: trans-Diaminocyclohexan.  
Leere Kreise: cis-Diaminocyclohexan.

In der Fig. 1 sind diese Komplexbildungsgrade als Funktion von  $\log[D]$  aufgetragen worden. Durch die Messpunkte (volle und leere Kreise bei trans- und cis-Diamin) legten wir dann die Komplexbildungskurven, die der Gleichung (10) gehorchen:

$$\sum_{i=0}^3 (g-i) \cdot [D]^i \cdot \kappa_i = 0. \tag{10}$$

Man erhält (10) aus (9), wenn für  $[M]_t$  der in (1) gegebene Ausdruck eingesetzt wird, und man die Konzentration der individuellen Komplexe dann folgendermassen substituiert:

$$[MD_i] = [M] \cdot [D]^i \cdot \kappa_i. \tag{11}$$

Gleichung (11) definiert zugleich die Bruttokonstanten  $\kappa_1$ , d. h. die Produkte der gesuchten, individuellen Komplexbildungskonstanten  $\mathbf{K}_{\text{MD}_i}$ :

$$\mathbf{K}_{\text{MD}_i} \equiv [\text{MD}_i]/[\text{D}] \cdot [\text{MD}_{i-1}]; \quad \kappa_1 \equiv \mathbf{K}_{\text{MD}} \cdot \mathbf{K}_{\text{MD}_2} \cdot \dots \cdot \mathbf{K}_{\text{MD}_i} = [\text{MD}_i]/[\text{M}] \cdot [\text{D}]^i. \quad (12)$$

Man kann von vornherein sagen, dass die Laufzahl  $i$  nur die Werte 0, 1, 2, 3 annehmen wird, da sich ein Komplex  $\text{MD}_i^{2+}$  nicht bildet. Die Gleichung (10) besteht also aus höchstens vier Gliedern, von denen das erste, mit  $i = 0$ ,  $g$  ist, da  $\kappa_0$  den Wert 1 besitzt.

Zur Auswertung kann man (10) noch weiter vereinfachen, da die Konstante  $\mathbf{K}_{\text{MD}_3}$  wesentlich kleiner ist als  $\mathbf{K}_{\text{MD}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$ . Das sieht man den Komplexbildungskurven an, bei denen die dritte Stufe zwischen  $g = 2$  und 3 deutlich abgetrennt ist von den ersten zwischen  $g = 0$  und 2. Kupfer lagert bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen überhaupt nur zwei Molekeln Diamin an. Das bedeutet, dass bis zu  $g$ -Werten von gegen 2 das dritte Glied mit  $i = 3$  der Gleichung (10) klein ist gegenüber den andern drei Gliedern, so dass wir es vernachlässigen können. Damit erhalten wir:

$$\text{für } g\text{-Werte von 0 bis 2: } g + (g-1) \cdot \mathbf{K}_{\text{MD}} \cdot [\text{D}] + (g-2) \cdot \mathbf{K}_{\text{MD}} \cdot \mathbf{K}_{\text{MD}_2} \cdot [\text{D}]^2 = 0. \quad (10')$$

Wir haben nun die Aufgabe, aus den Komplexbildungskurven die Konstanten  $\mathbf{K}_{\text{MD}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$  zu berechnen. Dazu wurde die graphische Methode<sup>6)</sup> gewählt. Wir dividieren (10) durch  $\mathbf{K}_{\text{MD}}$  und nehmen folgende Substitution vor:

$$1/\mathbf{K}_{\text{MD}} \equiv x; \quad \mathbf{K}_{\text{MD}_2} \equiv y.$$

Die so gewonnene Gleichung:

$$x \cdot g + (g-1) \cdot [\text{D}] + y \cdot (g-2) \cdot [\text{D}]^2 = 0$$

stellt im Koordinatensystem  $x, y$  eine Gerade dar. Jeder Punkt der Komplexbildungskurve, entsprechend einem Wertepaar  $g$  und  $[\text{D}]$ , liefert eine solche Gerade mit den

$$\text{Achsenabschnitten: } x \text{ (bei } y = 0) = (1-g) \cdot [\text{D}]/g; \quad y \text{ (bei } x = 0) = (1-g)/(g-2) \cdot [\text{D}].$$

Alle diese Geraden müssen sich, wenn (10') gültig ist, in einem gemeinsamen Schnittpunkt mit den Koordinaten  $1/\mathbf{K}_{\text{MD}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$  treffen. Aus den experimentellen Werten wird sich natürlich kein exakter Schnittpunkt ergeben, weil die Messdaten mit Fehlern behaftet sind, so wie es die Fig. 2 am Beispiel des Systems Kupfer mit trans-Diaminocyclohexan zeigt. Man kann aber leicht den Schwerpunkt abschätzen, um welchen sich die Schnittpunkte besonders häufen, und erhält aus diesem einen Mittelwert für die Konstanten  $\mathbf{K}_{\text{MD}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$ . Aus der Streuung der Schnittpunkte andererseits haben wir den Fehler gewonnen, mit dem die Resultate etwa behaftet sind. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Bildungskonstanten der Protonkomplexe in der Tab. 1 zusammengestellt.

Die Konstante  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$  wurde nur für Nickel und Kobalt ausgerechnet. Dazu benützt man das zwischen  $g = 2$  und 3 liegende Stück der Komplexbildungskurve. Hier ist die Ligandkonzentration  $[\text{D}]$  so hoch, dass die Konzentrationen  $[\text{M}]$  und  $[\text{MD}]$  vernachlässigbar klein geworden sind. Das bedeutet, dass von den vier Gliedern der Gleichung (10) die zwei ersten weggelassen werden können, so dass wir bekommen:

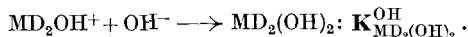
$$\text{für } g\text{-Werte von 2-3: } (g-2) \cdot + (g-3) \cdot \mathbf{K}_{\text{MD}_2} \cdot [\text{D}] = 0. \quad (10'')$$

Aus jedem Punkt des obersten Stückes der Komplexbildungskurve kann man also  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$  berechnen. Die Mittelwerte aus derart erhaltenen Resultaten und deren Streuung sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten.

Bei Zink und Cadmium haben die obersten Stücke der Komplexbildungskurven (gestrichelte Äste) eine anomale Form, und deren Auswertung nach (10'') liefert in der Tat keine Konstanz für  $\mathbf{K}_{\text{MD}_2}$ . Hier muss sich also neben der Bildung des Triskomplexes in den

<sup>6)</sup> G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, Helv. **30**, 1303 (1947).

oberen pH-Gebieten noch ein weiterer Vorgang abspielen. Es kann sich dabei nur um folgende Reaktion handeln.



Diesen Vorgang muss man dann auch bei der Titration eines 1:2-Gemisches von Metallsalz und Diamin beobachten können, bei welcher der Bildung von  $\text{MD}_3^{2+}$  nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Solche Gemische beginnen in der Tat oberhalb  $\text{pH} = 9$  Alkalihydroxyd zu verbrauchen, und aus den entsprechenden Puffergebieten wurden die Konstanten der Tab. 2 erhalten.

Die Bis-diaminkomplexe  $\text{ZnD}_2^{2+}$  und  $\text{CdD}_2^{2+}$  sind nach den Daten der Tab. 2 also Protonendonatoren mit  $\text{pK}$ -Werten von etwa 11.

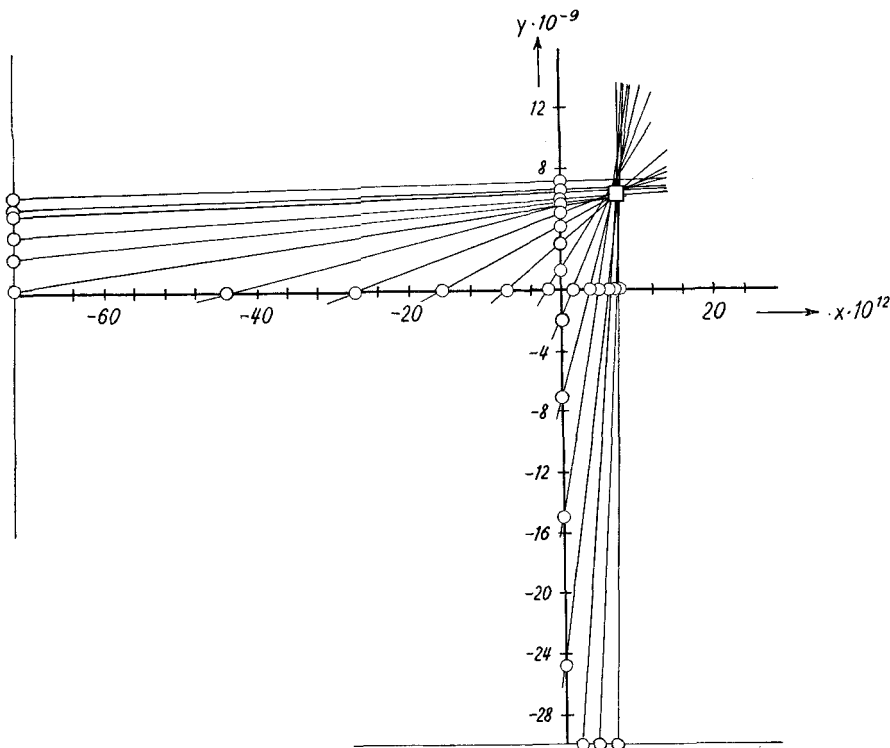


Fig. 2.

Graphische Bestimmung von  $K_{\text{MD}}$  und  $K_{\text{MD}_2}$ .

$x \equiv 1/K_{\text{MD}}; y \equiv K_{\text{MD}_2}$ .

Die Daten der Tab. 1 zeigen, dass sich die beiden cyclischen Diamine als Komplexbildner im Vergleich zum einfachen Äthylen-diamin („en“) nicht besonders auszeichnen.

1. Sie sind etwas schwächere Basen als „en“, insbesondere in bezug auf die Anlagerung des zweiten Protons, so dass etwas grössere  $\text{pK}$ -Differenzen resultieren, nämlich  $\Delta\text{pK} = 3,6$  und  $3,2$  für cis- und

Tabelle 1.

Bildungskonstanten in 0,1-m. KCl als Lösungsmittel bei 20° (ausgenommen „cn“-Komplexe, wo  $\mu = 1$  und die Temperatur 25° beträgt).

	Äthylendiamin	cis-1,2-Diaminocyclohexan	trans-1,2-Diaminocyclohexan
H <sup>+</sup>	$\log K_{HD}^H = 10,187$ $\log K_{H_2D}^H = 7,48$	$\log K_{HD}^H = 9,99 \pm 0,02$ $\log K_{H_2D}^H = 6,41 \pm 0,01$	$\log K_{HD}^H = 9,89 \pm 0,02$ $\log K_{H_2D}^H = 6,72 \pm 0,01$
	$\log K_{MD}$ $\log K_{MD_2}$ $\log K_{MD_3}$	$\log K_{MD}$ $\log K_{MD_2}$ $\log K_{MD_3}$	$\log K_{MD}$ $\log K_{MD_2}$ $\log K_{MD_3}$
Co <sup>2+</sup>	5,93   4,73   3,03 <sup>9)</sup>	5,79 $\pm$ 0,07   4,55 $\pm$ 0,05   2,84 $\pm$ 0,2	6,37 $\pm$ 0,05   5,37 $\pm$ 0,05   3,48 $\pm$ 0,06
Ni <sup>2+</sup>	7,72   6,36   4,33 <sup>9)</sup>	7,41 $\pm$ 0,06   6,13 $\pm$ 0,09   2,94 $\pm$ 0,09	7,99 $\pm$ 0,06   6,99 $\pm$ 0,06   5,09 $\pm$ 0,08
Cu <sup>2+</sup>	10,75   9,30 $\sim$ -1 <sup>8)</sup>	10,87 $\pm$ 0,09   9,67 $\pm$ 0,05   —	11,13 $\pm$ 0,05   9,80 $\pm$ 0,05   —
Zn <sup>2+</sup>	5,92   5,15   1,85 <sup>7)</sup>	6,08 $\pm$ 0,05   5,49 $\pm$ 0,07   —	6,37 $\pm$ 0,05   5,61 $\pm$ 0,05   —
Cd <sup>2+</sup>	5,63   4,59   2,07 <sup>7)</sup>	5,78 $\pm$ 0,05   4,71 $\pm$ 0,05   —	5,80 $\pm$ 0,05   4,71 $\pm$ 0,05   —

Tabelle 2.

Stabilitätskonstanten der Hydroxokomplexe MD<sub>2</sub>OH<sup>+</sup> und MD<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Metall	cis-Diaminocyclohexan	trans-Diaminocyclohexan
Zn <sup>2+</sup>	$\log K_{MD_2OH}^{OH} = 3,4 \pm 0,1$ $\log K_{MD_2(OH)_2}^{OH} = 2,5 \pm 0,1$	$\log K_{MD_2OH}^{OH} = 3,1 \pm 0,1$ $\log K_{MD_2(OH)_2}^{OH} = 2,6 \pm 0,1$
Cd <sup>2+</sup>	$\log K_{MD_2OH}^{OH} = 3,1 \pm 0,1$	$\log K_{MD_2OH}^{OH} = 2,6 \pm 0,2$

<sup>7)</sup> J. Bjerrum & Andersen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab 1945, No. 7, 22.

<sup>8)</sup> J. Bjerrum & E. J. Nielsen, Acta chem. scand. 2, 307 (1948). <sup>9)</sup> Edwards, Diss. University of Michigan 1950.

trans-Diaminocyclohexan, gegenüber 2,7 bei „en“. Dieses ist z. T. darauf zurückzuführen, dass die räumlichen Abstände der beiden Aminogruppen anders sind. Bei den cyclischen Diaminen sind sie etwas kleiner als beim „en“, aber beim cis-Derivat völlig gleich wie beim trans-Diamin<sup>10</sup>), da der Kohlenstoff-Sechsring in der energetisch bevorzugten Sesselform vorliegt<sup>11</sup>). Hingegen sind die Ionenladungen des Diammoniumions  $H_2D^{2+}$  beim trans-Diamin stärker dielektrisch gegeneinander abgeschirmt als beim cis, weil die beiden C-N-Bindungen hier ungefähr in der Ebene des 6-Ringes liegen und von diesem abstehen (äquatoriale Lage), so dass das polare Lösungsmittel verhältnismässig gut Zutritt hat. Beim cis-Diamin ist die Ebene der C-N-Bindungen gegenüber derjenigen des Kohlenstoffringes stark geneigt (die eine Aminogruppe hat axiale, zum Ring etwa senkrechte Lage und die andere wiederum äquatoriale Lage), so dass die Kraftlinien zwischen den Ionenladungen von  $H_2D^{2+}$  zu einem grösseren Prozentsatz durch den organischen Teil der Molekel hindurchtreten und infolgedessen weniger stark dielektrisch geschwächt werden, wodurch ein gegenüber dem trans-Derivat grösserer Wert für  $\Delta pK$  resultiert.

Dass verschiedenartige dielektrische Abschirmungen sich auf die  $pK$ -Werte von 1,2-Diaminen stark auswirken, erkennt man am Verhalten des 1,2-Dimethyläthylendiamins und des 1,1,2,2-Tetramethyläthylendiamins, bei welchen  $\Delta pK$ -Werte von 3,1 und 3,5 gemessen worden sind<sup>12</sup>). Die räumlichen Abstände der beiden Aminogruppen dürften hier mit demjenigen im unsubstituierten Äthylendiamin identisch sein.

2. Wenn sich bei der Anlagerung des Metallkations nun ein 5-gliedriger Chelatring bildet, so sollte man erwarten, dass die freie Energie dieser Reaktion bei den cyclischen Diaminen deshalb etwas grösser ist als bei „en“, weil die cyclischen Produkte eine kleinere Einbusse an Beweglichkeit erleiden, also ein positiveres Entropieglied aufweisen müssen. In der Tat ist  $\log K_{MD}$  bei allen Komplexen des trans-Diaminocyclohexans grösser als bei den entsprechenden „en“-Komplexen. Das cis-Diaminocyclohexan bildet ganz allgemein etwas weniger stabile Komplexe als das Trans-Isomere, bei Co und Ni sind sie sogar etwas weniger stabil als die entsprechenden „en“-Komplexe. Vielleicht macht sich hier bereits die ungünstige Lage des schräg abstehenden C-Sechsrings bemerkbar, der mit den Wassermolekeln der verbleibenden Hydrathülle in Wechselwirkung treten könnte. Es wäre natürlich schön, experimentell zu zeigen, dass die Vergrösserung der Bildungskonstanten, insbesondere beim trans-Diamin, auf das Entropieglied der *Gibbs-Helmholtz*'schen Gleichung zurückzuführen ist. Wir

<sup>10</sup>) Wir danken Herrn Prof. V. Prelog für diesen Hinweis.

<sup>11</sup>) D. H. R. Barton, O. Hassel, K. S. Pitzer & V. Prelog, *Nature* **172**, 1096 (1953).

<sup>12</sup>) F. Basolo, Yun Ti Chen & R. K. Murmann, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 956 (1954).

betrachten es aber als ausgeschlossen, dass man aus der Temperaturabhängigkeit von  $\log K_{MD}$  die Enthalpie der Reaktion mit genügender Genauigkeit erhalten kann, um diese Frage zu entscheiden. Die in der Literatur angegebenen, auf diese Art und Weise erhaltenen Entropiewerte von Komplexreaktionen sind mit Fehlern von 20–100% behaftet<sup>13</sup>). Es können wohl nur kalorimetrische Präzisionsmessungen hier weiterführen<sup>14</sup>). Für solche wird gegenwärtig in unserem Laboratorium ein Kalorimeter gebaut.

Dasselbe ist zu erwarten bei einem Vergleich der verschiedenen Werte für  $K_{MD_3}$ . Auch diesmal sollte man bei den cyclischen Diaminen etwas grössere Zahlen finden, was ebenfalls, von wenigen Ausnahmen abgesehen, wiederum beim trans-Diamin, bestätigt wird.

Leider kennen wir bei den cyclischen Diaminen nur beim Kobalt und Nickel auch die Stabilität des Triskomplexes  $MD_3$ . Es ist zu erwarten, dass bei der Anlagerung der dritten Diaminmolekel beim cis-Diaminocyclohexan sterische Hinderung auftritt, da sich dabei die schräg zur Chelatringebene abstehenden Kohlenstoffringe in die Quere kommen. Beim trans-Derivat ist ein derartiger Effekt hingegen nicht zu erwarten. Das Zahlenmaterial zeigt diesen Effekt beim Nickel sehr schön. Hier beträgt  $\log K_{MD_2} - \log K_{MD_3}$  beim cis-Diamin 3,1 Einheiten, beim trans-Diamin und bei „en“ hingegen nur 1,9 bzw. 2,0 Einheiten.

Das Kobalt zeigt die erwartete grosse Differenz zwischen der zweiten und dritten Stufe beim cis-Diaminocyclohexan aber nicht. Die Daten sind aber gerade beim Kobalt wegen der grossen Oxydationsempfindlichkeit alkalischer Lösungen mit zweiwertigem Kobalt besonders ungenau, obschon die Titrationsen unter Ausschluss von Luft ausgeführt worden sind.

#### SUMMARY.

The complex formation of cis- and trans-1,2-Diaminocyclohexan with the ions  $H^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  has been studied. The metal complexes of the trans-diamine are slightly more stable than the corresponding complexes of ethylenediamine, which is probably due to a somewhat more positive entropy term of the formation reaction. The complexes of the cis-compound are somewhat less stable than those of the trans-diamine. The distance between the two basic nitrogen atoms are almost certainly the same in both diamine molecules. The cis-compound, however, has a less favourable geometry for complex formation, because the chelate ring and the 6-membered carbon ring do not lie in the same plane as will be the case with the complexes of the trans-diamine.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH.

<sup>13</sup>) F. A. Cotton & F. E. Harris, J. physic. Chemistry **59**, 1203 (1955).

<sup>14</sup>) J. Poulsen & J. Bjerrum, Acta chem. scand. **9**, 1407 (1955).