

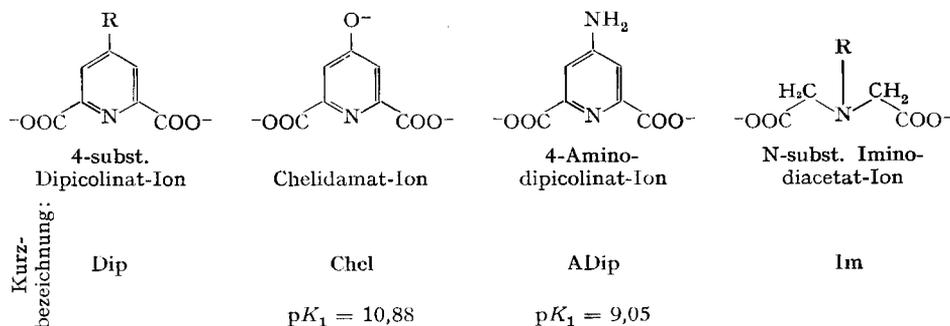
95. Pyridinderivate als Komplexbildner VII

Über die Koordinationstendenz von substituierten Dipicolinat-Ionen

von G. Anderegg und E. Bottari

(5. IV. 65)

In dieser Abhandlung werden wir den Zusammenhang zwischen Basizität und Komplexbildungsvermögen von substituierten Dipicolinaten und den analogen Iminodiacetaten $R-N(-CH_2-COO^-)_2$ vergleichen und diskutieren.



Die dazu nötigen Bildungskonstanten der Iminodiacetate sind schon bekannt [1]. Das Piperidin-2,6-dicarboxylat-Ion als Ligand wird in dieser Diskussion nicht berücksichtigt, da der Piperidinring die freie Beweglichkeit der Carboxylatgruppen des Liganden verhindert, womit besonders für kleine Metall-Ionen wesentlich unstabilere Komplexe als mit Im gebildet werden [2]. Für die aromatischen Liganden wurden die

Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe des 4-Aminodipicolinat-Ions bei 20° und $\mu = 0,1$ (KNO₃)

Methode	Metall-Ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_3$	$\log \beta_3$
pH	H ⁺	9,05	2,29	11,34		
pH	Mg ²⁺	2,91				
pH	Ca ²⁺	5,18				
pH	Sr ²⁺	4,17				
pH	Ba ²⁺	3,68				
pH	Mn ²⁺	5,89	4,81	10,70		
pH	Fe ²⁺	6,68	5,85	12,53		
pH	Co ²⁺	7,36	6,97	14,33		
pH	Ni ²⁺	8,18	7,34	15,52		
pH } tren }	Cu ²⁺	11,36	8,99	20,35		
pH	Zn ²⁺	8,15	7,90	16,05		
pH	Cd ²⁺	7,85	5,78	13,63		
pHlg	Hg ²⁺	15,80	8,69	24,49		
redox	Fe ³⁺	13,15	9,74	22,69		
Löslichkeit, pH	La ³⁺	9,6	6,67	16,3	4,50	20,8

Zahlen der Dipicolinat- und Chelidamat-Komplexe [3] mit denjenigen der Assoziat- des 4-Aminodipicolinat-Ions ergänzt. Die Komplexbildung dieses letzten Liganden wurde hauptsächlich mit Hilfe der pH-Methode nach BJERRUM [4] aufgeklärt. Wegen der Schwerlöslichkeit ihrer 1:1-Assoziat- bereiteten das Cu^{II}- und das Hg^{II}-Ion besondere Schwierigkeiten. Bei der Untersuchung der Eisen(III)- und Lanthan(III)-Komplexe wurden andere Methoden herangezogen (s. Tab.). Die schon mehrmals beschriebenen Messverfahren (pH, redox, tren, pHg) [3] [5] werden hier nicht besprochen, und wir beschränken uns bei der Beschreibung von Löslichkeitsmessungen auf den 1:1-Komplex des Lanthans.

Definitionen [6]: M = Metall-Ion; L = Ligand; H = Proton; H_pL = p-fach protonierter Ligand (p = 0, 1, 2, ... P).

[] = Konzentration (Molarität) des in Klammern angegebenen Teilchens.

[]_t = Gesamtkonzentration (Molarität) des in Klammern angegebenen Teilchens.

\bar{p} = Protonierungsgrad; \bar{n} = Komplexbildungsgrad.

K_n = Stabilitätskonstante des n-ten Komplexes ML_n (n = 0, 1, 2, ... N).

κ_p = Bruttobasizitätskonstante von L bei der Bildung von H_pL.

β_n = Bruttobildungskonstante von ML_n.

$$K_p = \frac{[H_p L]}{[H] [H_{p-1} L]}; \quad \kappa_p = \frac{[H_p L]}{[H]^p [L]}; \quad \text{Protonierungsfunktion: } \sum_{p=0}^P (\bar{p} - p) \kappa_p [H]^p = 0;$$

$$(\log K_p \equiv pK_p)$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] [L]}; \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n}; \quad \text{Komplexbildungsfunktion } \sum_{n=0}^N (\bar{n} - n) \beta_n [L]^n = 0;$$

P bzw. N ist die maximale Anzahl Protonen bzw. Liganden, die durch den Liganden L bzw. das Metall-Ion M belegt werden.

Bestimmung der Stabilitätskonstante von La(ADip) aus Löslichkeitsmessungen. Die Löslichkeit von 4-Aminodipicolinsäure (= H₂L), die im Wasser nur 2,23 · 10⁻³ M beträgt, wird durch die Zugabe eines Metall-Ions, das bei den gegebenen Bedingungen mit L Komplexe zu bilden vermag, merklich gesteigert. Für gesättigte Lösungen mit demselben pH ist die nichtgebundene gelöste Menge mit oder ohne komplexbildendes Metall-Ion gleich. Wenn wir die Gesamtkonzentration des Liganden in der Lösung, in welcher das Metall-Ion vorliegt, mit [L]_{t,M} und diejenige, in welcher kein Metall-Ion vorliegt, mit [L]_t bezeichnen, so ist wegen Komplexbildung [L]_{t,M} > [L]_t. Aus der Differenz beider totalen Konzentrationen lässt sich der Komplexbildungsgrad \bar{n} wie folgt berechnen:

$$\bar{n} = ([L]_{t,M} - [L]_t) / [M]_t. \quad [L] \text{ ergibt sich lediglich aus:}$$

[L]_t = [L] + [HL] + [H₂L] = [L] {1 + κ₁[H] + κ₂[H]²} für bekannte κ₁, κ₂, [H] und [L]_t. Die berechneten Wertepaare \bar{n} , L werden dann in die Komplexbildungsfunktion eingesetzt und liefern mit Hilfe der Resultate aus der pH-Methode die drei Konstanten β₁, β₂ und β₃ der Tabelle für Lanthan.

In Fig. 1 sind die Löslichkeiten [L]_{t,M} und [L]_t in Mol/l als Funktion des pH eingetragen. Die Bestimmung der Gesamtkonzentrationen des Liganden geschah alkalimetrisch (pK₁ ≫ pK₂). Zur Ermittlung von [L]_{t,M} wurde die filtrierte gesättigte Lösung zuerst mit der nötigen Menge K₅DTPA (DTPA = Diäthylentriamin-pentaacetat-Ion) umgesetzt. Dabei wird der stabile La(DTPA)-Komplex [7] gebildet und das komplex gebundene ADip freigesetzt, dessen gesamte Menge wieder alkalimetrisch ermittelt wurde.

Diskussion der Resultate. Als dreizähliger Ligand bildet 4-Aminodipicolinat-Ion 1:1- und 1:2-Komplexe. Beim Lanthan werden sogar 3 Ligandmolekeln angelagert, da dieses Metall-Ion die Koordinationszahl 9 betätigen kann. Wegen der erhöhten Basizität des Pyridinstickstoffes sind die Stabilitätskonstanten der 4-Aminodipi-

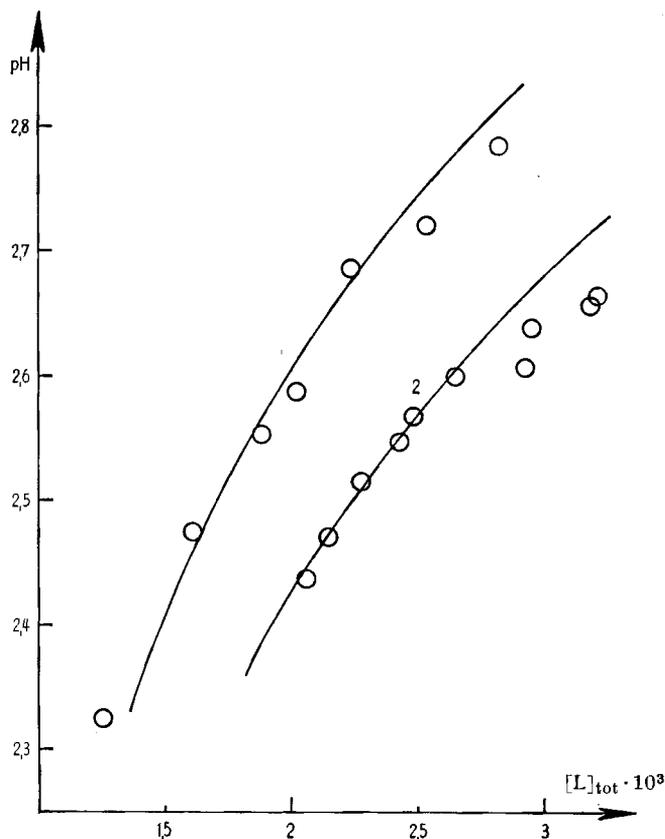


Fig. 1. Die Löslichkeit $[L]_{\text{tot}}$ von 4-Aminodipicolinsäure in Mol/l^{-1} als Funktion von pH (Kurve 1) und in Anwesenheit von Lanthan (Kurve 2)

colinat-Komplexe grösser als diejenigen der entsprechenden Assoziat mit dem Dipicolinat-Ion. Doch ist die Stabilitätszunahme pro pK_1 -Einheit wesentlich kleiner als bei den entsprechenden Iminodiacetaten (siehe Fig. 2 und 3). So nimmt z. B. $\log K_1$ bei den aromatischen Liganden pro pK_1 -Einheit nur um 0,05 (Ba^{2+}) bis 0,5 (Cu^{2+}) log-Einheiten zu, bei den Iminodiacetaten hingegen um 0,5 (Mg^{2+}) bis 1 (Cu^{2+}) log-Einheiten pro pK_1 -Einheit. Die dabei gewählten Substituenten von Dip und Im beeinflussen aber nur die Basiszität des Stickstoffes; sie werden vom Metall im ML nicht koordiniert und verursachen keine sterische Hinderung. Bekanntlich [1] erhält man eine Gerade, wenn die Stabilitätskonstante von ML als Funktion des pK -Wertes von HL eingetragen wird:

$$\log \beta_1 = a pK_1 + b \quad (1)$$

Diese Korrelationsgeraden, in Fig. 2 und 3 wiedergegeben, sind für das gleiche Metallion nicht parallel; somit hängt das Resultat eines Vergleichs der Stabilität der Komplexe für Liganden Im und Dip gleicher Basiszität vom absoluten Wert des pK_1 ab. Wir haben deshalb in Fig. 4 die Differenz im Logarithmus der Stabilitätskonstanten von MDip und MIm als Funktion von pK_1 eingetragen. Die Lage und die Neigung

der erhaltenen Geraden werden wir mit sterischen Effekten und mit $d-\pi$ -Bindungen in den Komplexen zu verstehen versuchen. Diese Geraden werden durch folgende lineare Gleichung wiedergegeben:

$$\delta = \log K_{\text{MDip}} - \log K_{\text{MIm}} = (a_{\text{Dip}} - a_{\text{Im}}) pK_1 + (b_{\text{Dip}} - b_{\text{Im}}).$$

Für ein gegebenes Metall-Ion werden a_{Dip} und b_{Dip} bzw. a_{Im} und b_{Im} aus der entsprechenden Korrelationsgeraden (1) für Dip und Im erhalten. Die sterische Bevorzugung eines Liganden ist vom pK_1 unabhängig und sollte deshalb nur den b -Wert

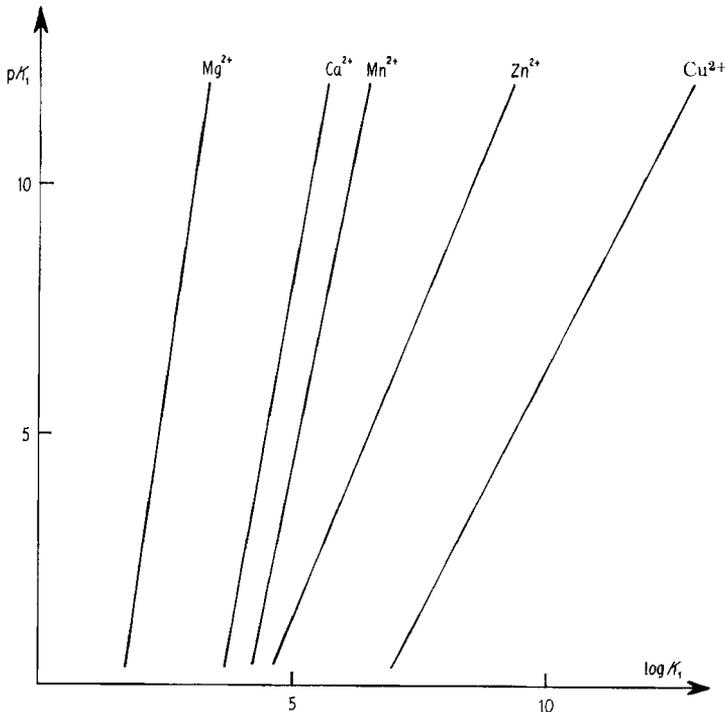


Fig. 2. Korrelationsgeraden der Metallkomplexe von Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} mit substituierten Dipicolinaten

beeinflussen. Das Auftreten von π -Bindungen erkennt man gewöhnlich durch kleinere a -Werte der Korrelationsgeraden (1) für substituierte Liganden [8], sofern die Bindung in ML hauptsächlich mit dem Ligandatom mit Basizitätskonstante K_1 bewerkstelligt wird. Da die Neigung der Geraden in Fig. 4 negativ ist, folgt $a_{\text{Dip}} < a_{\text{Im}}$, was beweist, dass Dip grössere Tendenz hat, $d-\pi$ -Bindungen in ML zu bilden. Rein qualitativ verlaufen die Geraden für Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} und Cu^{2+} wie erwartet, da diese Metall-Ionen d -Elektronen für $d-\pi$ -Bindungen zur Verfügung stellen können. Für das grosse Cadmium-Ion ist die Gerade parallel nach höheren δ -Werten verschoben, was beweist, dass hier auch sterische Faktoren eine wichtige Rolle spielen ($b_{\text{Dip}} \gg b_{\text{Im}}$). Für die Erdalkali-Ionen würden wir erwarten, dass die Differenz $a_{\text{Dip}} - a_{\text{Im}} = \text{null}$ ist. Wie Fig. 4 zeigt, ist das nicht der Fall, und für die Ca^{2+} -Komplexe ist die Gerade fast so steil wie diejenige der Cu^{2+} -Komplexe. Die Gerade für Ca^{2+} liegt höher als diejenige

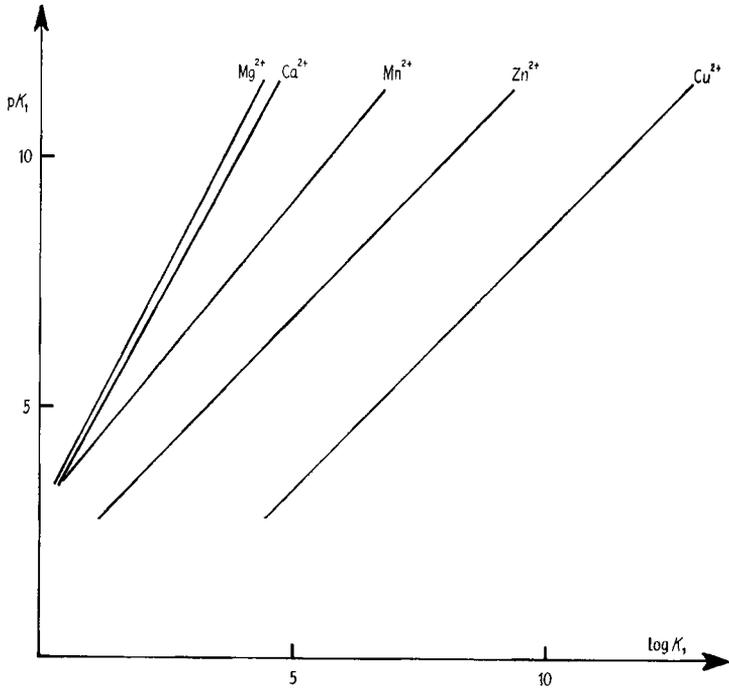


Fig. 3. Korrelationsgeraden der Metallkomplexe von Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} mit substituier Iminodiacetaten

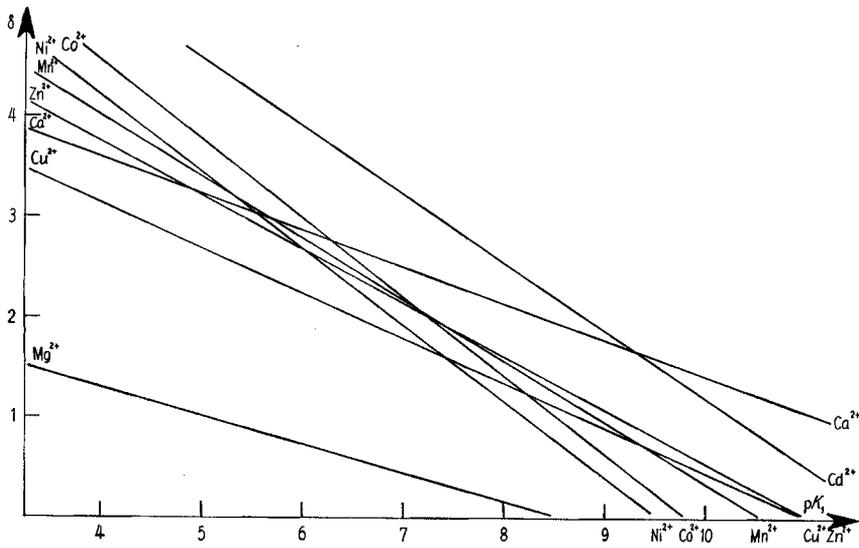
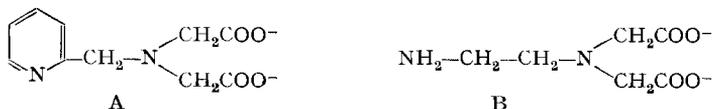


Fig. 4. δ als Funktion der pK_1 des protonierten Liganden HL

für Mg^{2+} , was – wie beim Cd^{2+} – die Bevorzugung von Dip für grosse Kationen zeigt. Die etwas unerwarteten Resultate für die Erdalkali-Ionen ergeben sich wahrscheinlich aus der Tatsache, dass bei diesen Ionen die Bindung mit dem Liganden vor allem eine Metall-Sauerstoff- und keine Metall-Stickstoff-Bindung ist. Eine bessere Interpretation der Resultate wird erreicht, wenn die thermodynamischen Daten ΔH und ΔS für die untersuchten Reaktionen herangezogen werden.

IRVING & DA SILVA [9] haben eine Arbeit über die Komplexe von N-(2-Pyridylmethyl)-iminodiacessigsäure (A) publiziert und die zusätzliche Stabilisierung, die durch den Ersatz eines aliphatischen mit einem aromatischen Stickstoff in einem 4-zähligen Liganden zustande kommt, berechnet. Dabei berechnen sie die Stabilitätskonstanten der Komplexe eines «idealen» β -Amino-äthylimino-diacetat-Ions (B) gleicher Basizität wie A.



In Ermangelung einer Reihe substituierter B-Liganden für die Ermittlung der Korrelationsgeraden (1) verwenden die Autoren die Resultate aus der Untersuchung von 4-zähligen substituierten Iminodiacetaten $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, wobei R ein Ligandatom ist. Die Verwendung der so erhaltenen Korrelationsgeraden führt leider teilweise zu merkwürdigen Resultaten, da Zn^{2+} z. B. schwächere 1:1-Komplexe MB als Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} bilden sollte, wenn der pK-Wert von HB kleiner als 5,5 ist. Wie hier gezeigt wird, kann man aber aus dem Vergleich der Stabilität der Assoziat mit den Liganden A und B gleicher Basizität keine definitive Aussage erwarten, da die relative Stabilität eine Funktion von pK_1 des protonierten Liganden ist.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH sei für das entgegengebrachte Interesse bestens gedankt.

SUMMARY

The complex formation of 4-aminodipicolinate ion with 14 metal cations is investigated. The results are used for a discussion of the peculiar differences in complex formation between substituted iminodiacetates and substituted dipicolinates.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eid. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER & H. SENN, *Helv.* **38**, 1147 (1955).
- [2] R. M. TICHANE & W. E. BENNETT, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1293 (1957); L. C. THOMPSON, *J. inorg. nucl. Chemistry* **25**, 819 (1963).
- [3] G. ANDEREGG, *Helv.* **43**, 414, 1530 (1960); **46**, 1011 (1963).
- [4] J. BJERRUM, «Metal ammine formation in aqueous solution». Diss., 1941, P. Haase and Son, Kopenhagen.
- [5] F. L'ÉPLATTENIER & G. ANDEREGG, *Helv.* **47**, 1792 (1964).
- [6] G. ANDEREGG, *Helv.* **48**, 220 (1965).
- [7] G. ANDEREGG, P. NÄGELI, F. MÜLLER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **42**, 827 (1959).
- [8] D. E. GOLDBERG & W. C. FERNELIUS, *J. phys. Chemistry* **63**, 1246 (1959).
- [9] H. IRVING & J. J. R. F. DA SILVA, *J. chem. Soc.* **1963**, 945.