

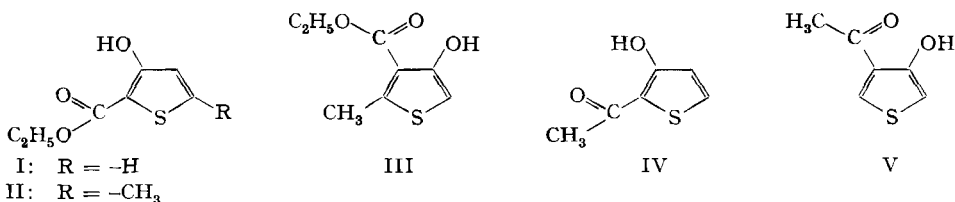
184. Zum Zusammenhang zwischen Ligand-Acidität und Metallkomplex-Stabilität: Abnehmende Stabilität bei zunehmender Basizität

von H. Sigel und Th. Kaden

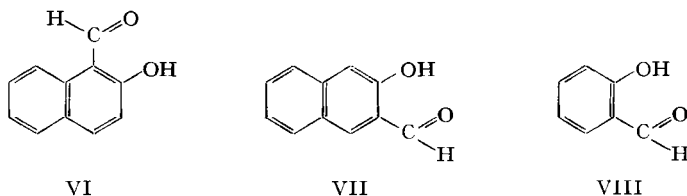
(14. V. 66)

Verschiedene Autoren [1] haben bei Reihen von analog strukturierten Komplexen ein und desselben Metallions mit strukturähnlichen Liganden verschiedener Basizität festgestellt, dass die Komplexstabilität mit der Basizität des Liganden zunimmt: im Falle von 1:1-Komplexen wächst dann $\log K_{MeL}^{Me}$ linear mit pK_{HL}^H [2] [3] [4].

Überraschenderweise fanden wir nun bei Komplexen der β -Hydroxythiophen-Derivate I–V [5] [6], dass innerhalb der Reihe der quasiaromatischen [7] Cu^{2+} -Chelate von I–III sowie IV–V und der entsprechenden Ni^{2+} -Chelate von IV und V trotz Abnahme der Basizität die Komplexstabilität zunimmt. Trägt man $\log K_{MeL}^{Me}$ als Funktion von pK_{HL}^H in der üblichen Weise auf (vgl. z.B. [3] [8]), so erhält man Geraden mit negativer Steigung (Figur)!



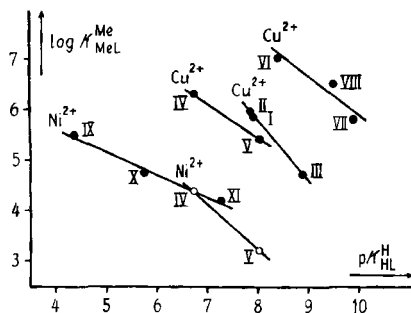
Bei der Suche nach weiteren Beispielen für diese «Umkehrung» der Beziehung zwischen Stabilität und Basizität haben wir gefunden, dass sich die von CALVIN & WILSON [3] ermittelten Werte für die Cu^{2+} -Chelate der isomeren Hydroxynaphtaldehyde VI und VII ähnlich interpretieren lassen (s. Fig.).



Die unterschiedlichen π -Bindungsordnungen, d. h. die π -Elektronendichten der in den Chelating eingehenden $C=C$ -Bindungen bedingen hier wie bei den Verbindungen I–V [5] [6]²⁾ die verschiedene Komplexstabilität. Legt man die Werte für Naphtalin [10] zu Grunde, so beträgt die π -Bindungsordnung der in den Chelating eingehenden

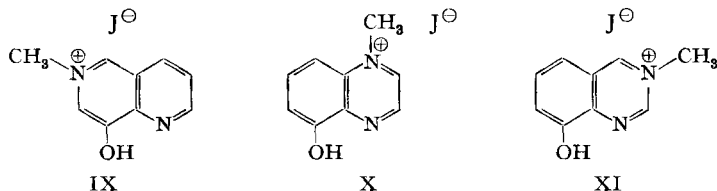
¹⁾ Die Werte für pK_{HL}^H sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da dem Deprotonierungsgleichgewicht möglicherweise eine Keto-Enol-Tautomerie vorgelagert ist; dies gilt besonders für die Liganden III und V [5] [6]. Beim folgenden Beispiel der Hydroxynaphtaldehyde besteht diese Schwierigkeit jedoch nicht.

C=C-Bindung für 2-Hydroxynaphthaldehyd-(1) (VI) 0,67 und für 2-Hydroxynaphthaldehyd-(3) (VII) 0,33. Der Punkt für das Cu^{2+} -Chelat von Salicylaldehyd (VIII) – vom Benzol (π -Bindungsordnung 0,5) abgeleitet – liegt nun recht gut auf der durch die Punkte für VI und VII definierten, ebenfalls mit negativer Steigung verlaufenden Geraden (Figur).



Beziehung zwischen $\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$ bzw. $\log K_{\text{NiL}}^{\text{Ni}}$ und $\text{p}K_{\text{HL}}^{\text{H}}$ für $\text{Me}^{2+}:1:1$ -Komplexe³⁾ folgender Liganden: 3-Hydroxythiophen-2-carbonsäure-äthylester (I), 3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure-äthylester (II) und 2-Methyl-4-hydroxy-thiophen-3-carbonsäure-äthylester (III) [5], 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (IV) und 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophen (V) [6], 2-Hydroxynaphthaldehyd-(1) (VI), 2-Hydroxynaphthaldehyd-(3) (VII) und Salicylaldehyd (VIII) [3], 8-Hydroxy-6-methyl-1,6-naphthyridinium-jodid (IX), 5-Hydroxy-1-methyl-chinoxalinium-jodid (X) und 8-Hydroxy-3-methyl-chinazolinium-jodid (XI) [11]³⁾.

Dasselbe Phänomen findet man bei den von ALBERT & HAMPTON [11] untersuchten Ni^{2+} -Chelaten von 8-Hydroxy-6-methyl-1,6-naphthyridinium-jodid (IX), 5-Hydroxy-1-methyl-chinoxalinium-jodid (X) und 8-Hydroxy-3-methyl-chinazolinium-jodid (XI) (Figur).



Um zu überprüfen, in welcher Weise sich diese Beispiele mit der von IRVING & ROSSORTI [4] [12] für die Beziehung zwischen Basizität und Komplexstabilität aufge-

$$\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = \text{p}K_{\text{HL}}^{\text{H}} - (2,303/R \cdot T) [(G_{\text{MeL}}^0 - G_{\text{HL}}^0) + (G_{\text{H}}^0 - G_{\text{Me}}^0)] \quad (1)$$

stellten, allgemeingültigen Gleichung (1)⁴⁾ in Einklang bringen lassen, bringt man diese am besten in die von WILLIAMS *et al.* [13] verwendete Form (2):

$$\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = \underbrace{\text{p}K_{\text{HL}}^{\text{H}} - (2,303/R \cdot T) \cdot (G_{\text{MeL}}^0 - G_{\text{HL}}^0)}_{y = m \cdot x} + B \quad (2)$$

²⁾ Die π -Bindungsordnung der C=C-Bindungen im Thiophen beträgt für die α, β -Bindung 0,69 und für die β, β' -Bindung 0,26 [9].

³⁾ Die für die Figur verwendeten Werte (vgl. auch Tabelle) von $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ für die Liganden VI–VIII [3] und IX–XI [11] sind diejenigen für $(\log \beta_2)/2$.

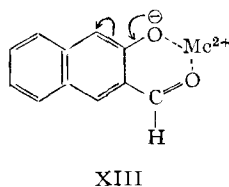
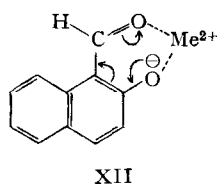
⁴⁾ Die Aktivitätskoeffizienten wurden der Einfachheit halber weggelassen [4].

Da G_H^0 konstant ist, ebenso G_{Me}^0 für ein bestimmtes Metallion, ist B in (2) eine Konstante. Eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log K_{MeL}^{Me}$ und pK_{HL}^H setzt voraus, dass der Term $(G_{MeL}^0 - G_{HL}^0)$ entweder vernachlässigbar klein, konstant, oder eine lineare Funktion von pK_{HL}^H ist⁵⁾.

Gleichung (2) zeigt, dass bei genügend grossem G_{MeL}^0 die Steigung sogar negativ werden kann.

Die negativen Steigungen bei den aufgeführten Beispielen (Fig.) haben wir damit auf eine unterschiedliche freie Energie G_{MeL}^0 in den MeL-Komplexen zurückgeführt. Es stellt sich nunmehr die Frage nach dem Grund dieser Unterschiede.

Bei den Cu^{2+} -1:1-Chelaten der Hydroxynaphthaldehyde VI und VII lässt sich der Unterschied damit erklären, dass die Delokalisation der negativen Ladung des Anions im wesentlichen einmal innerhalb (XII) und das andere Mal ausserhalb (XIII) des Chelatinges erfolgt.



Da die Delokalisation der negativen Ladung desto weniger innerhalb des Chelatinges stattfindet, je weniger Doppelbindungscharakter die $C=C$ -Bindung im Chelating hat, erklärt dies – wie bereits angedeutet – die beobachtete Reihenfolge in der Stabilität der Cu^{2+} -Chelate von VI > VIII > VII⁶⁾. Gleichzeitig wird die zunehmende Basizität in derselben Reihe (VI < VIII < VII) verständlich, da die Carbonylgruppe Elektronen desto stärker anziehen vermag, je ausgeprägter der Doppelbindungscharakter der zwischen ihr und der Hydroxygruppe liegenden $C=C$ -Bindung ist.

Sowohl für die Cu^{2+} - als auch für die Ni^{2+} -Chelate der 3-Hydroxythiophen-Derivate I–V gilt dieselbe Erklärung (vgl. auch [5]).

Im Falle der Ni^{2+} -Chelate von 8-Hydroxy-6-methyl-1,6-naphthyridinium-jodid (IX), 5-Hydroxy-1-methyl-chinoxalinium-jodid (X) und 8-Hydroxy-3-methyl-chinazolinium-jodid (XI) beruht die Verschiedenheit der G_{MeL}^0 -Werte wohl auf dem wechselnden Einfluss der positiv geladenen Ammoniumgruppe auf die Lokalisierung der π -Elektronen. Da die π -Elektronen-Wechselwirkung zwischen Metallion und Ligand sicher vorwiegend über den koordinierten Stickstoff erfolgt, ist es entscheidend, ob und in welchem Grade die Resonanz in dem Ring, in welchem sich dieser Stickstoff befindet, gestört ist. Dies erklärt, dass in dieser Gruppe das Ni^{2+} -Chelat von IX am stabilsten ist. Da sich bei IX die positive Ladung im Ring befindet, der die Hydroxygruppe trägt, ist auch deren grössere Acidität verständlich.

⁵⁾ Von WILLIAMS *et al.* [13] wurde gezeigt, dass der Term $(G_{MeL}^0 - G_{HL}^0)$ nicht unbedingt eine lineare Funktion von pK_{HL}^H sein muss, so dass «Kurven» statt Geraden erhalten werden können.

⁶⁾ Dazu kommt noch, dass die Delokalisation der π -Elektronen im Typus XII die π -Elektronen-Donor-Eigenschaften des Cu^{2+} wahrscheinlich besser zur Wirkung bringt.

Diese Erklärung lässt sich durch eine vergleichende Betrachtung der Ni-Chelate der entsprechenden methylofreien Liganden XIV–XVI mit tertiärem N-Atom an Stelle des positiv geladenen überprüfen (s. Tabelle).

Aciditätskonstanten pK_{HL}^H der Liganden IX–XI und XIV–XVI und Stabilitätskonstanten der entsprechenden Ni^{2+} -Komplexe [11]

Ligand	pK_{HL}^H	$\log K_{NiL}^{Ni^3}$
8-Hydroxy-6-methyl-1,6-naphtyridinium-jodid (IX)	4,34	5,5
5-Hydroxy-1-methyl-chinoxalinium-jodid (X)	5,74	4,75
8-Hydroxy-3-methyl-chinazolinium-jodid (XI)	7,26	4,2
8-Hydroxy-1,6-naphtyridin (XIV)	8,33	5,9
5-Hydroxychinoxalin (XV)	8,65	7,6
8-Hydroxychinazolin (XVI)	8,65	7,6

Es zeigt sich, dass die unterschiedliche Stabilität der Komplexe von X und XI wohl vorwiegend auf einer verschiedenen starken COULOMB-Wechselwirkung zwischen Ni^{2+} und der positiven Ladung beruht, da die entsprechenden nicht methylierten Liganden XV und XVI sich in ihren Konstanten nicht unterscheiden.

Die Quaternisierung von XIV zu IX wirkt sich praktisch nicht auf die Stabilität der Ni^{2+} -Chelate aus; quaternisiert man hingegen XV und XVI zu X bzw. XI, so sinkt die Stabilität um ca. drei Zehnerpotenzen (vgl. auch [11]). Dies spricht für die Richtigkeit unserer Annahme, dass bei den Komplexen von IX–XI die π -Elektronen-Wechselwirkung zwischen Ni^{2+} und dem koordinierenden N nur dann durch die positive Ladung am quaternären Stickstoff stark beeinflusst wird, wenn diese sich im selben Ring befindet wie der koordinierende Stickstoff.

Es spielt also für die Grösse der freien Energie G_{MeL}^0 eines Metallkomplexes die π -Elektronenverteilung im Liganden eine entscheidende Rolle; damit wird auch verständlich, dass innerhalb einer Reihe von Metallkomplexen G_{MeL}^0 trotz Abnahme der Basizität zunehmen kann.

Den Herren Proff. Dr. H. ERLNMEYER und Dr. S. FALLAB sind wir für Anregungen und Diskussionen dankbar. Den Herren Dres. B. PRIJS und S. PETRI danken wir für ihr Interesse an der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The *increase* of the stability of metal ion complexes with *decreasing* basicity of the ligands within different series is discussed with the help of the equation of IRVING & ROSSOTTI [4] [12] and explained in terms of the free energy G_{MeL}^0 of the complexes.

Institut für anorganische Chemie,
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. LARSSON, Z. physikal. Chem. *A* **169**, 207 (1934); R. J. BRUELMAN & F. H. VERHOEK, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1401 (1948).
- [2] J. BJERRUM, Chem. Reviews **46**, 381 (1950); G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER & H. SENN, Helv. **38**, 1147 (1955).
- [3] M. CALVIN & K. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2003 (1945); vgl. auch A. E. MARTELL & M. CALVIN, «Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen», Verlag Chemie, Weinheim 1958.

- [4] H. IRVING & H. ROSSOTTI, *Acta chem. scand.* **10**, 72 (1956).
 [5] A. COURTIN & H. SIGEL, *Helv.* **48**, 617 (1965).
 [6] S. PETRI, H. SIGEL & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **49**, 1612 (1966).
 [7] A. COURTIN & H. SIGEL, *Chimia* **19**, 407 (1965).
 [8] K. KAHMANN, H. SIGEL & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 1754 (1964); **48**, 295 (1965).
 [9] H. D. HARTOUGH, «Thiophene and its Derivatives» (in: A. WEISSBERGER, «The Chemistry of Heterocyclic Compounds»), Interscience Publishers Inc., New York 1952, S. 87.
 [10] L. PAULING, «The Nature of the Chemical Bond», Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1960, S. 201.
 [11] A. ALBERT & A. HAMPTON, *J. chem. Soc.* **1954**, 505.
 [12] F. J. C. ROSSOTTI, «The Thermodynamics of Metal Ion Complex Formation in Solution» (in: J. LEWIS & R. G. WILKINS, «Modern Coordination Chemistry»), Interscience Publishers Inc., New York 1960, S. 51 ff.
 [13] J. G. JONES, J. B. POOLE, J. C. TOMKINSON & R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1958**, 2001.

185. Über spezifisch adsorbierende Silicagele V

von H. Bartels, B. Prijs und H. Erlenmeyer

(14. V. 66)

In früheren Mitteilungen [1] wurde das durch Prägen zu erreichende selektiv erhöhte Adsorptionsvermögen von Kieselgelen mit Hilfe von Vorstellungen der Informationstheorie beschrieben und ausgewertet, wobei auf die Analogie zu verwandten Phänomenen, insbesondere zur Spezifität bei der Antigen-Antikörper-Reaktion, verwiesen wurde.

Gegeben ist die durch Prägung erzeugte Information durch die räumliche Ordnung von geometrischen und Ladungs-Größen in den Haftstellen («footprints») des Kieselgelses. Für die mit solchen Gelen feststellbaren Spezifitätsphänomene, die als Modellreaktionen z. B. für die Antikörper-Hapten-Beziehung zu verstehen sind, kann angenommen werden, dass ihnen zugrunde liegt «das «Erkennen» einer molekularen Konfiguration ... durch «Mehrzentren»-Wechselwirkung». Die diese Wechselwirkung ermöglichenden «footprints» sind gebildet durch «eine der zu erkennenden Gruppe komplementäre räumliche Anordnung der Bindungsstellen» [2].

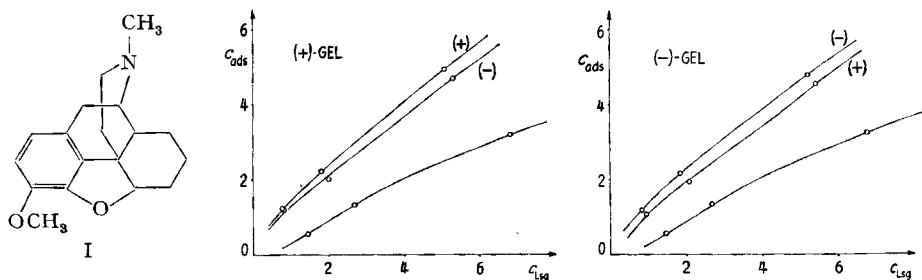


Fig. 1. Adsorption von (+)- und (-)-N-Methyl-3-methoxy-morphinan (I) an mit dem (+)- (Fig. 1a) bzw. (-)-Antipoden (Fig. 1b) geprägten Gelen und an Kontrollgel (Fig. 1a und 1b, untere Kurven).
 Konzentrationsangaben: Mol · 10⁴ in 1 g Gel bzw. 10 ml Lösung.