

### 131. Thermodynamik der Metallkomplexbildung mit Polyoxadiazamacrocyclen

von **Giorgio Anderegg**

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH, Universitätsstrasse 6, CH-8006 Zürich

(12. II. 75)

*Summary.* Ligands of the type  $H_{3-n}N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_nNH_{3-n}$  with  $n$  values from 1 to 3 have been investigated. The stability constants and the heat evolved by formation of the 1:1 complexes of  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  have been determined. The complex formation is discussed in terms of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  taking into consideration the radii of the cations. In contrast with the normal trend, for the A cations, complex formation is exothermic and almost exclusively favoured by the reaction enthalpy.

*Pedersen* [1] und *Lehn* [2] haben in den letzten Jahren eine grosse Anzahl monocyclische und bicyclische Polyäther synthetisiert, die sich als ausgezeichnete Komplexbildner für Alkali- und Erdalkali-Ionen erwiesen haben. Solche Systeme haben bereits praktische Anwendung gefunden und stellen Modelle von natürlichen Verbindungen dar, die sehr grosse Bedeutung bei biologischen Kationentransportprozessen haben.

In Wasser sind die Komplexe von linear gebauten Polyäthern sehr lose Gebilde<sup>1)</sup>, so dass trotz macrocyclischem Effekt [3] auch für die cyclischen Liganden nur schwache Komplexe vorausgesagt werden können. In der Tat weisen die Komplexe der monocyclischen Polyäther in Wasser Stabilitätskonstanten in der Grössenordnung von maximal  $10^2$  mit einwertigen und  $10^5$  mit zweiwertigen Kationen auf [4]. Um den Faktor  $10^5$  stabiler sind die Komplexe der bicyclischen Verbindungen: somit sind sie oft stabiler als die entsprechenden EDTA-Komplexe.

Eine sinnvolle Diskussion solcher Stabilitätskonstanten kann nur an Hand der thermodynamischen Funktionen gemacht werden. Zu diesem Zweck werden hier diese Daten für die drei homologen Liganden vom Typ A diskutiert, wobei  $n = 1, 2$  und  $3$  beträgt. Für  $n = 1$  erhält man eine offenkettige Verbindung (I), mit  $n = 2$  eine mono-



cyclische (II) und mit  $n = 3$  eine bicyclische (III). Diese Verbindungen wurden nach bekannten, teilweise etwas abgeänderten Methoden synthetisiert [2]. Sie bilden mono- und diprotonierte Säuren, was in allen Fällen ermöglicht, die pH-Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten einzusetzen. Nur bei Quecksilber (II) wurden zugleich pH- und pHg-Messungen benötigt. Die  $\Delta H$ -Werte wurden kalorimetrisch bestimmt.

**1. Thermodynamik der Protonierung.** – Die Konstanten und die thermodynamischen Funktionen der Protonierung der drei Verbindungen sind in Tabelle 1 enthalten. In Klammern sind die erwarteten Werte für  $\log K_1$  und  $\log K_2$  angegeben, die man aus denjenigen für typische primäre, sekundäre und tertiäre Amine unter

<sup>1)</sup> Für Pentaglym  $CH_3(OCH_2CH_2)_5OCH_3$  sind folgende Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe in Methanol bekannt:  $Na^+$  ( $\log K = 1,52$ ),  $K^+$  ( $\log K = 2,2$ ) [5] und  $Ba^{2+}$  ( $\log K = 2,3$ ). Im Wasser sollten die Komplexe um 4 Grössenordnungen weniger stabil sein.

Tabelle 1. *Thermodynamische Daten der Protonierung der Liganden bei 25 °C und einer Ionenstärke 0,1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl) H<sub>i-1</sub>L<sup>v+</sup> + H<sup>+</sup> → H<sub>i</sub>L<sup>(v+1)+</sup>*

|                    | I              |                | II             |                | III            |                |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | i = 1          | i = 2          | i = 1          | i = 2          | i = 1          | i = 2          |
| log K <sub>1</sub> | 9,71<br>(9,72) | 8,91<br>(9,06) | 9,08<br>(8,75) | 7,94<br>(8,09) | 9,71<br>(6,75) | 7,31<br>(5,97) |
| ΔG <sub>1</sub>    | -13,25         | -12,15         | -12,4          | -10,8          | -13,25         | -9,95          |
| ΔH <sub>1</sub>    | -11,9          | -12,1          | -8,6           | -9,5           | -10,8          | -4,5           |
| ΔS <sub>1</sub>    | 5,4            | -0,7           | 12,7           | 4,4            | 8,2            | 18,3           |

ΔG<sub>1</sub> und ΔH<sub>1</sub> in kcal/mol und ΔS<sub>1</sub> in cal/(K · mol).

Berücksichtigung des Substituenteneinflusses erhält [6] [7]. Eine gute Übereinstimmung ist nur bei der offenkettigen Verbindung I zu finden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass in den mono- und bicyclischen Systemen die N-Atome nicht mehr spannungsfrei angeordnet sind; zudem wird der N-N-Abstand stark vermindert. Dies führt zu einer Zunahme der Bildungsenthalpie von H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> aus L von -24 kcal/mol bis zu -15,3 kcal/mol und der Differenz log K<sub>1</sub> - log K<sub>2</sub> von 0,80 zu 2,4. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> hat einen Ionenradius von 1,38 Å, d. h. es ist etwas kleiner als das Kalium-Ion und kann den Hohlraum des Liganden III beanspruchen und dabei H-Brücken mit den zwei N-Atomen bewerkstelligen. Es ist anzunehmen, dass sich die zwei Protonen von H<sub>2</sub>L<sup>2+</sup> im Hohlraum des Liganden befinden, wie es auch bei 4,10,15-Trioxa-1,7-diaza-bicyclo[5.5.5]heptadecan [8] der Fall ist. Dies desaquotisiert die Protonen in einem sonst kaum erreichbaren Ausmass, was im Vergleich zu normalen Diaminen zu einer Zunahme von ΔS und ΔH führt.

**2. Thermodynamik der Komplexbildung.** – Die untersuchten Liganden bilden normalerweise nur 1:1-Komplexe nach (1). Dies ist nicht erstaunlich in Anbetracht der Anzahl jeweils zur Verfügung stehender Donatoratome und der Struktur der



Liganden. Nur Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> und Hg<sup>2+</sup> bilden stabile Komplexe mit allen drei Verbindungen. Bei Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> kann man auch in Anwesenheit der Liganden die Bildung von Hydrolyseprodukten nicht vermeiden. Pb<sup>2+</sup> bildet nur mit den cyclischen Verbindungen stabile Komplexe (log K mit II: 6,7). Die offenkettige Verbindung I zeigt praktisch keine Assoziation mit Alkali- und Erdalkali-Ionen, d. h. die Stabilitätskonstanten der zugehörigen Komplexe übersteigen kaum den Wert 10. Mit der cyclischen Verbindung II wurden Komplexe mit Ca<sup>2+</sup> (log K = 1,8), Ba<sup>2+</sup> (2,65), Sr<sup>2+</sup> (2,8), Mg<sup>2+</sup> (1,3) und Tl<sup>+</sup> (1,1) nachgewiesen. Die bicyclische Verbindung bildet mit den Alkalitionen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup> stabile Komplexe. Bei der Ionenstärke 0,1 sind die Protonierungskonstanten von III und die zugehörigen Wärmetönungen sowohl in LiNO<sub>3</sub> als auch in (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl als Fremdsalz identisch<sup>2)</sup>, d. h. Li<sup>+</sup> bildet keine nachweisbaren Komplexe. Die Erdalkali-Ionen Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> bilden stabile Komplexe mit III, dagegen Mg<sup>2+</sup> sehr schwache (log K = 1,7). Die Daten der d<sup>10</sup>-Metallionen Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> der Tabelle 2 zeigen keine spektakuläre Änderung von log K mit n. Bei Hg<sup>2+</sup> ist die Zunahme von ΔH durch diejenige von ΔS kompensiert, so dass sich ΔG wenig ändert. Eine kleine Erhöhung von -ΔG ist bei der Komplexbildung von Ag<sup>+</sup>

<sup>2)</sup> Das grosse (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Kation (r = 3,47 Å) bildet sicher keine Komplexe!

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten der Komplexbildung der Metallionen Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> bei 25°C und der Ionenstärke 0,1*

|              | I               |                  |                  | II              |                  |                  | III             |                  |                  |
|--------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|
|              | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Ag <sup>+</sup> | Hg <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> |
| log <i>K</i> | 7,7             | 18,55            | 5,68             | 7,8             | 17,85            | 5,25             | 9,6             | 18,2             | 6,8              |
| $\Delta G$   | -10,5           | -25,3            |                  | -10,65          | -24,35           | -7,15            | -13,1           | -24,85           | -9,3             |
| $\Delta H$   | -13,75          | -24,5            |                  | -9,15           | -17,15           | -0,7             | -12,8           | -15,95           | 0,5              |
| $\Delta S$   | -10,9           | 2,7              |                  | 5,0             | 24,3             | 21,6             | 1               | 29,8             | 33,0             |

$\Delta G$  und  $\Delta H$  in kcal/mol und  $\Delta S$  in cal/(K · mol).

und Cd<sup>2+</sup> mit III festzustellen, wobei der Gewinn bei Ag<sup>+</sup> von  $\Delta H$  und bei Cd<sup>2+</sup> von  $\Delta S$  herrührt. Die Zunahme von  $\Delta S$  ist zu erwarten, da von I zu II bzw. III bei zunehmender Umhüllung des Metallions durch den Liganden immer mehr koordiniertes H<sub>2</sub>O freigesetzt wird. Das von den drei Kationen am wenigsten hydratisierte Ag<sup>+</sup> ist in diesem Zusammenhang benachteiligt. Eine Interpretation der  $\Delta H$ -Variationen ist weniger eindeutig, da die kaum abschätzbare Deformationsenergie eine wesentliche Rolle spielen muss. Viel krassere Änderungen in den thermodynamischen Funktionen der Komplexbildung treten bei Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> auf, wenn man von mono- zu bicyclischen Liganden übergeht (Tabelle 3). Die gewaltige Änderung der freien Enthalpie wird durch eine entsprechende Änderung der Enthalpie verursacht. Zudem nimmt die Reaktionsentropie nicht nur ab, sondern wird bei Ba<sup>2+</sup> negativ: d. h. die Bildung von Komplexen dieser A-Metalle ist hier im wesentlichen enthalpiebedingt (Tabelle 4). Einen besseren Überblick der Daten erhält man aus graphischen Darstellungen, in welchen  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  als Funktion von Kationenradius *r* aufgetragen werden. Die

Tabelle 3. *Thermodynamische Funktionen der Komplexbildung von Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> mit den Liganden II und III (T = 25°C, I = 0,1)*

|                  | II         |            |            | III        |            |            |
|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                  | $\Delta G$ | $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$ | $\Delta H$ | $\Delta S$ |
| Ba <sup>2+</sup> | -4.05      | -3.0       | 3.6        | -13.2      | -14.3      | -3.7       |
| Sr <sup>2+</sup> | -3.5       | -2.6       | 3.1        | -11.3      | -10.6      | 2.2        |

$\Delta G$  und  $\Delta H$  in kcal/mol und  $\Delta S$  in cal/(K · mol).

Tabelle 4. *Thermodynamische Daten der Komplexbildung mit III (T = 25°C und I = 0,1)*

|                  | log <i>K</i> | $\Delta G$ | $\Delta H$ | $\Delta S$ |
|------------------|--------------|------------|------------|------------|
| Na <sup>+</sup>  | 4,11         | -5,6       | -7,4       | -6         |
| Ag <sup>+</sup>  | 9,6          | -13,1      | -12,8      | 1,1        |
| K <sup>+</sup>   | 5,58         | -7,61      | -11,0      | -11,5      |
| Tl <sup>+</sup>  | 5,5          | -8,84      | -13,2      | -14,8      |
| Rb <sup>+</sup>  | 4,06         | -5,54      | -11,8      | -20,9      |
| Hg <sup>2+</sup> | 18,2         | -24,85     | -15,95     | 30         |
| Cd <sup>2+</sup> | 6,8          | -9,28      | 0,5        | 32,9       |
| Ca <sup>2+</sup> | 4,57         | -6,23      | -0,2       | 20,2       |
| Pb <sup>2+</sup> | 12,36        | -16,86     | -13,8      | 10,1       |
| Sr <sup>2+</sup> | 8,26         | -11,27     | -10,6      | 2,2        |
| Ba <sup>2+</sup> | 9,7          | -13,23     | -14,3      | -3,7       |

$\Delta G$  und  $\Delta H$  in kcal/mol und  $\Delta S$  in cal/(K · mol).

$\Delta G$ -Daten für Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen wurden mit Geraden verbunden. Die Komplexe weicher Kationen sind gegenüber denjenigen harter Kationen deutlich stabilisiert (Fig. 1). Dieser Effekt ist im wesentlichen enthalpiebedingt (Fig. 2 und 3) und muss von der Anwesenheit der zwei Stickstoffatome herrühren. Für die Komplexe von  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Ag}^{2+}$  mit Dicyclohexyl-[18]krone-6 [1] wurden nämlich Bildungsenthalpien kleiner als 1 kcal/mol beobachtet [4].

Die graphischen Darstellungen für die Funktionen auf der Fig. 1 und Fig. 2 sind sehr ähnlich, obwohl für  $-\Delta H = f(r)$  auch bei den Alkaliionen kein Maximum beobachtet wird.

Das grosse  $\text{Rb}^+$  scheint für die Belegung des Hohlraums [9] nicht zu gross zu sein. Dies zeigt auch die röntgenographische Strukturaufklärung der Komplexe [10]: Der Zentralion-Donatoratom-Abstand  $r$  stimmt bei  $\text{Rb}^+$  sehr gut mit den jeweiligen Gitterradien von Zentralion  $r_M$  und Donator  $r_D$  überein. Aufgrund der Enthalpiedaten sollte das  $\text{Rb}^+$  kaum weniger stabilere Komplexe als  $\text{K}^+$  mit III bilden. Für das starke Abfallen der freien Enthalpie von  $\text{K}^+$  zu  $\text{Rb}^+$  ist allein die Entropie der Komplexbil-

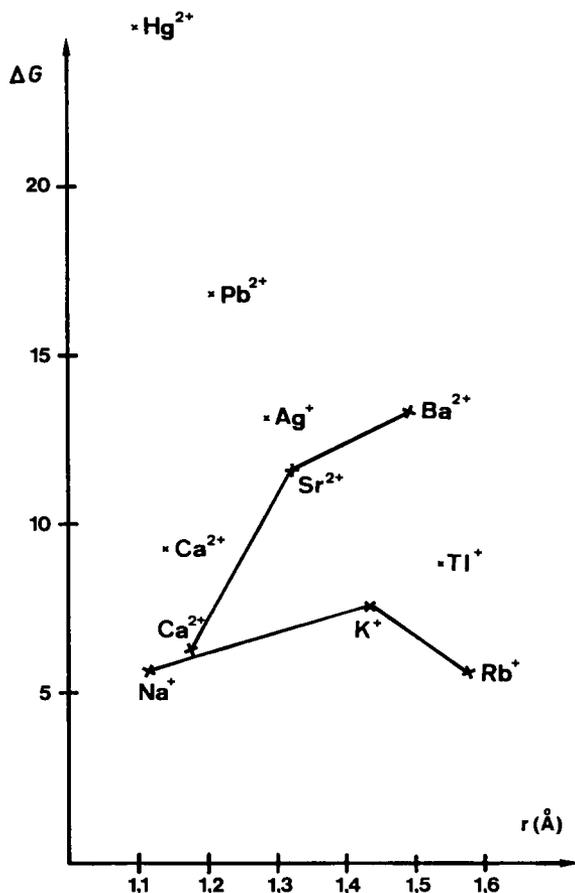


Fig. 1. Die freie Bildungsenthalpie  $\Delta G$  [kcal mol<sup>-1</sup>] der Komplexe der Verbindung III als Funktion des Radius des entsprechenden Metallions

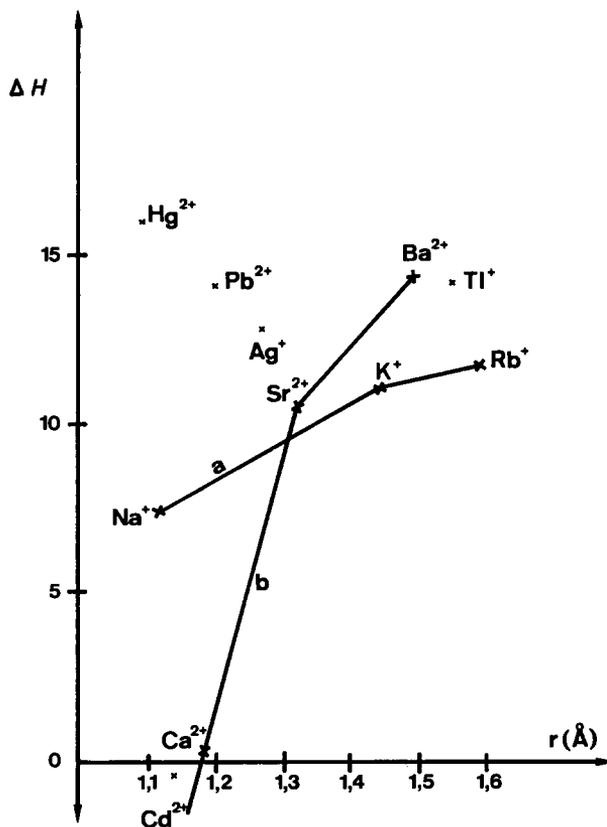


Fig. 2. Die Bildungsenthalpie  $\Delta H$  [kcal mol $^{-1}$ ] der Komplexe der Verbindung III als Funktion des Radius des entsprechenden Metallions

dung verantwortlich. Die Bildungsentropie  $\Delta S$  hängt vorwiegend von der Änderung der Anzahl Freiheitsgrade der Teilchen durch Komplexbildung ab, wobei auch das beteiligte Wasser zu berücksichtigen ist. Der grösste Term stellt normalerweise die Translationsentropie der freigesetzten Wassermolekeln dar. Die stärker hydratisierten kleineren Kationen sollten deshalb grössere Werte für  $\Delta S$  ergeben. Dies wird experimentell bestätigt (Fig. 3). Die Reaktionsentropie ist hier oft wesentlich kleiner als im Falle der Assoziation von zweiwertigen 3d-Metallionen mit ungeladenen Liganden, weil die grossen Alkali- und Erdalkali-Ionen weit weniger hydratisiert sind.

Falls durch Komplexbildung kein Wasser freigesetzt wird, sollte  $\Delta S$  etwa  $-25$  bis  $-35$  cal/(K · mol) betragen, weil aus zwei Teilchen (Metallion und Ligand) ein Teilchen (Komplex) unter Verlust von Translationsentropie gebildet wird. Dies macht die erhaltenen negativen Werte für  $\Delta S$  bei den grossen wenig hydratisierten Kationen verständlich. Zwischen der experimentell ermittelten Grösse  $\Delta S$  der Komplexbildung und der Standardentropie  $S$  der Reaktionspartner von (1) gilt konventionell Gleichung (2). Für Komplexe gleicher Ladung sollte ihre Standardentropie wenig

$$\Delta S = S(\text{ML}^{v+}) - S(\text{M}^{v+}) - S(\text{L}) \quad (2)$$

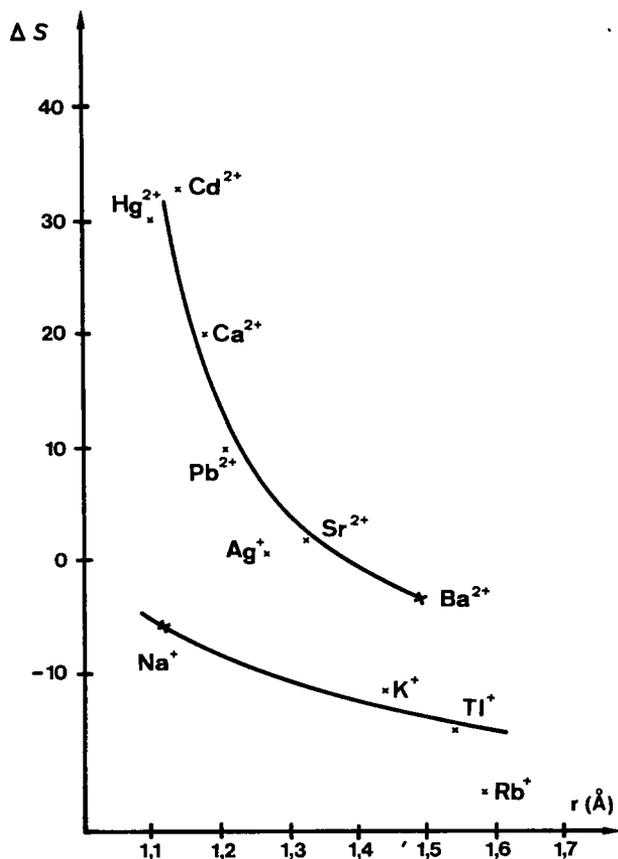


Fig. 3. Die Bildungsentropie  $\Delta S$  [cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>] der Komplexe der Verbindung III als Funktion des Radius des entsprechenden Metallions

variieren, weil sowohl die Translations- als auch die Hydratationsentropie gleich gross sein sollte, sofern keine koordinierte Wassermolekeln im Komplex auftreten. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass  $\Delta S + S(M^{v+}) = S(ML^{v+}) - S(L)$  für Alkaliionen wenig variiert. Dies ist bei den Erdalkalitionen nicht der Fall: so beträgt die Differenz der Standardentropien von  $CaL^{2+}$  und  $BaL^{2+}$  10,2 cal/(K · mol). ( $S(Ca^{2+}) = -11,4$  cal/(K · mol) und  $S(Ba^{2+}) = 2,3$  [11]). Diese Variationen der Standardentropien  $S_{ML}$  könnte vor allem bei den grösseren Kationen durch die Beibehaltung von  $H_2O$ -Molekeln verursacht werden [12]. Bemerkenswert ist, dass die Verbindung III keine oder sehr schwache Komplexe mit den zweiwertigen 3d-Metallionen bildet. Der Hohlraum von III ist aber zu gross, und eine Anpassung der Lage der Donatoratome, so dass der Abstand Metallion-Donator annähernd  $r_M + r_D$  beträgt, ist kaum möglich. Auch die aus Fig. 2 extrapolierten  $\Delta H$ -Werte für die entsprechenden Kationenradien sind so stark positiv, dass sie nur zu positiven  $\Delta G$ -Werten und  $K < 1$  führen. Was in der Thermodynamik der Komplexbildung mit III besonders auffällt, sind die stark negativen  $\Delta H$ -Werte. Diese sind von gleicher Grössenordnung wie diejenigen der

Komplexbildung von 3d-Metallionen mit Aminen [13]. Die Enthalpien der Bildung der 1:1-Komplexe  $ML^{(\nu-\mu)+}$  im Wasser ( $\Delta H$ ) und in der Gasphase ( $\Delta H_g$ ) sind mit den Hydratationsenthalpien  $\Delta H_h$  der Reaktanden durch die Gleichung (3) verknüpft [14].

$$\Delta H = \Delta H_g + \Delta H_h (ML^{(\nu-\mu)+}) - \Delta H_h (M^{\nu+}) - \Delta H_h (L^{\mu-}) = \Delta H_g + \Delta H_h \quad (3)$$

Das Vorzeichen der Enthalpie bei Ionenassoziation mit A-Metallionen ist sehr oft positiv, weil auch der Ligand eine Ladung aufweist, was den Term  $\Delta H_h$  stark positiv und betragsmässig grösser als  $\Delta H_g$  macht. Mit einem neutralen Liganden wird  $\Delta H_h(L)$  wesentlich weniger negativ und die Differenz  $\Delta H_h (ML^{(\nu-\mu)+}) - \Delta H_h (M^{\nu+})$  für zwei gleich geladene Ionen weniger positiv als in obigem Fall. Dadurch besteht die Möglichkeit, wenn  $-\Delta H_g$  nicht zu stark abnimmt, dass die Summe  $\Delta H_g + \Delta H_h$  negativ wird.

Die verwendete Verbindung III könnte in diesem Zusammenhang besonders bevorzugt sein: Die Lage ihrer O- und N-Atome ist schon im Liganden selbst für die Koordination günstig, zudem werden die Abstoßsterme  $H_2O-H_2O$  des Aquoions nicht auftreten.

Die  $\Delta H$ -Werte sollten auch mit Beziehung (4) interpretiert werden können [15], wobei  $A_{el}$  die gewonnene elektrostatische Arbeit,  $\epsilon_e$  die effektive Dielektrizitätskon-

$$\Delta H = -A_{el} \left( 1 + \frac{\delta \ln \epsilon_e}{\delta \ln T} \right) - E_n \quad (4)$$

stante,  $E_n$  die gewonnene nichtelektrostatische Arbeit und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten. Ein negatives Vorzeichen von  $\Delta H$  bei positivem  $A_{el}$  wird mit dem Umstand erklärt, dass das negative  $\delta \ln \epsilon_e / \delta \ln T$  kleiner als eins ist, wobei eine starke Elektrostriktion des Mediums zwischen den Reaktanden vorhanden sein soll. Eine solche Elektrostriktion kann nur in Anwesenheit von starken elektrischen Feldern, d. h. mit hochgeladenen Anionen wie z. B. Tripolyphosphat als Reaktand, auftreten, aber nicht mit einem ungeladenen Liganden! In der Tat sind aber die  $\Delta H$ -Werte mit Tripolyphosphat positiv [14] und mit der ungeladenen Verbindung III negativ, was die Anwendung von (2) in Frage stellt.

**Experimentelles.** – Alkalimetrische Titrations wurden zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten unternommen (pH- und bei  $Hg^{2+}$  auch pH<sub>Hg</sub>-Messungen [16]), wobei die Ionenstärke mit einem der folgenden Salze:  $(CH_3)_4NCl$ ,  $(CH_3)_4NNO_3$  und  $LiNO_3$  konstant gehalten wurde. Die kalorimetrischen Messungen wurden mit einem *LKB*-Kalorimeter im gleichen Medium durchgeführt, wobei stets zur Lösung des unprotonierten Liganden bekannte Mengen einer Metallionlösung zugegeben wurden. Die entwickelte Wärmemenge (nach Korrektur für die Verdünnungswärmen) erlaubt die Ermittlung der Reaktionsenthalpie. Alle Rechnungen wurden mit eigenen Programmen auf dem CDC-Computer der ETH durchgeführt.

Herrn *Juan Ott* danken wir für die Durchführung der experimentellen Messungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. J. Pedersen, J. Amer. chem. Soc. 89, 7017 (1967).
- [2] B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sawage, Tetrahedron Letters 2885 (1969).
- [3] D. K. Cabbiness & D. W. Margerum, J. Amer. chem. Soc. 91, 6540 (1969).
- [4] R. M. Izatt, D. J. Eatough & J. J. Christensen, Structure and Bonding 16, 161 (1973).
- [5] H. K. Frensdorff, J. Amer. chem. Soc. 93, 600 (1971).
- [6] D. McInnes, J. Amer. chem. Soc. 50, 2587 (1928).
- [7] J. Clark & D. D. Perrin, Quart. Rev. 18, 295 (1964).
- [8] J. Cheney & J. M. Lehn, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 487.

- [9] *B. Metz, D. Moras & R. Weiss*, Chem. Commun. 1971, 444.  
 [10] *J. M. Lehn*, Structure and Bonding 16, 1 (1973).  
 [11] *K. K. Kelley & E. G. King*, Bulletin 592, Bureau of Mines (1961).  
 [12] *B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, Tetrahedron 29, 1647 (1973).  
 [13] *S. J. Ashcroft & C. T. Mortimer*, Thermochemistry of Transition Metal Complexes, Academic Press, London and New York 1970.  
 [14] *G. Anderegg*, Helv. 48, 1712 (1965).  
 [15] *G. Schwarzenbach*, Chimia 27, 1 (1973).  
 [16] *G. Anderegg*, Helv. 48, 220 (1965); *G. Anderegg*, Helv. 54, 509 (1971); *G. Schwarzenbach & G. Anderegg*, Helv. 40, 1773 (1957).

## 132. Darstellung und Konfiguration von Tricarbonylchromat-Anionen mit $\text{SnCl}_3^-$ und $\text{GeCl}_3^-$ als Liganden<sup>1)</sup>

von **Brigitte Herber, Mario Scotti und Helmut Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

(15. IV. 75)

*Summary.*  $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  reacts with  $[\text{AsPh}_4][\text{SnCl}_3^-]$  and  $[\text{AsPh}_4][\text{GeCl}_3^-]$  in tetrahydrofuran to give  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$  and  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$ , respectively. According to IR. and  $^{13}\text{C}$ -NMR.-data, the tricarbonylate anions possess a *meridional* configuration. The donor-acceptor properties of  $\text{SnCl}_3^-$  and  $\text{GeCl}_3^-$  in the anions  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{ECl}_3)_3]^{3-}$  (E = Sn, Ge) are very similar. A similar synthesis of  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnF}_3)_3]$  was not successful.

**1. Einleitung.** – Die formale Analogie zwischen Aromaten- und Borazin-chrom-tricarbonylen,  $\text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ , hatte uns schon bald nach der erstmaligen Darstellung der Hexaalkylborazin-Komplexe [2] [3] veranlasst, vergleichende Untersuchungen über die Reaktivität dieser beiden Verbindungstypen anzustellen. Dabei hatten wir gefunden [4], dass z. B.  $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit tertiären Phosphinen oder Phosphiten bereits bei Raumtemperatur reagiert<sup>2)</sup>. Mit  $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PBU}_3, \text{PET}_2\text{Ph}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3$  und  $\text{P}(\text{OPh})_3$  entstehen die *facialen* Tricarbonyle  $\text{fac-Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ , während mit  $\text{L} = \text{PPh}_3$  und  $\text{PCy}_3$  (wahrscheinlich aus sterischen Gründen) die *trans*-Tetracarbonyle  $\text{trans-Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$  erhalten werden. Die entsprechenden Reaktionen der Aromaten-chrom-tricarbonyle verlaufen weniger leicht [5]; sie erfordern höhere Temperaturen und führen teilweise zu einem Produktgemisch von Tri- und Tetracarbonyl-Komplexen.

Wir haben uns – im Zusammenhang mit kürzlich durchgeführten Arbeiten zur Synthese von Metall- $\text{SnX}_3$ -Komplexen (X = F, Cl, Br, I) [6] [7] – die Frage vorgelegt, ob die Reaktionsfähigkeit der Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonyle auch zur Darstellung von Komplex-Anionen wie z. B.  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnX}_3)_3]^{3-}$  genutzt werden kann. Mit Verbindungen dieses Typs haben sich unabhängig von uns in letzter Zeit auch andere Arbeitskreise wie z. B. *Kruck et al.* [8] [9] beschäftigt. Wir berichten im folgenden über die Darstellung von  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$  und  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$ , über die Festlegung der Konfiguration dieser Carbonylatanionen sowie über Umsetzungen von  $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit  $[\text{AsPh}_4][\text{SnF}_3^-]$ .

<sup>1)</sup> 7. Mitt. über «Borazin-Metallkomplexe»; 6. Mitt., siehe [1].

<sup>2)</sup> Verwendete Abkürzungen: Me =  $\text{CH}_3$ , Et =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Bu =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Cy =  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ .