

**14. Pyridinderivate als Komplexbildner. XI¹⁾.
Die Thermodynamik der Metallkomplexbildung mit
Bis-, Tris- und Tetrakis(2-pyridyl)methyl-aminen**

von Giorgio Anderegg, Egon Hubmann, Nitya G. Podder und Fritz Wenk
Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH, Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich
(14. VII. 76)

**Pyridine Derivatives as Complexing Agents XI. Thermodynamics of Metal Complex Formation
with Bis-, Tris- and Tetrakis(2-pyridyl)methyl-amines.**

Summary

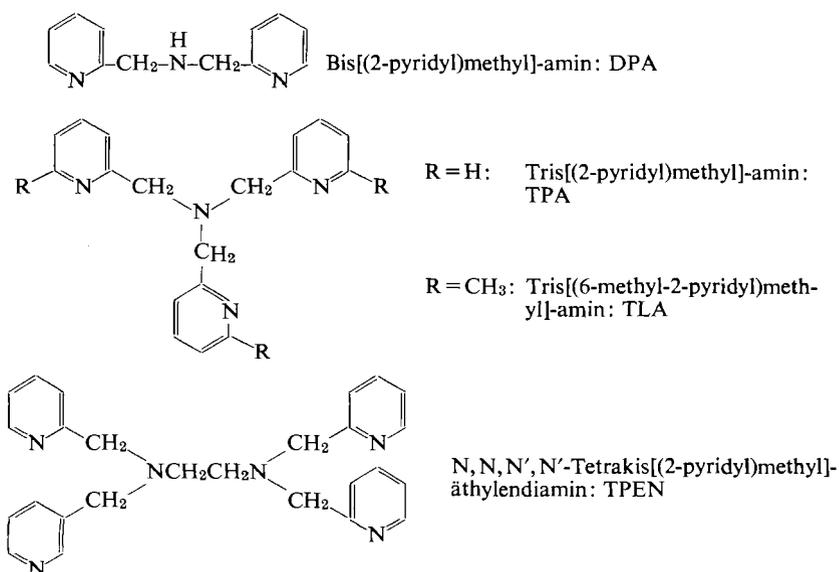
The equilibria between H^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} and Ag^+ , and the ligands bis(2-pyridylmethyl)-amine (= DPA), tris(2-pyridylmethyl)-amine (= TPA), tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)-amine (= TLA) and N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-ethylenediamine (= TPEN) have been studied. Only the stability constants of DPA and TLA with almost all these cations were obtained using the pH method. For the other ligands, the complexes are already formed in acid solutions and only the use of different ligand-ligand or metal-metal exchanges as well as of pM methods were successful.

The protonation constants indicate that for DPA the protonation occurs firstly at the aliphatic nitrogen atom whereas in all other cases only the pyridine groups can be protonated. The thermodynamic functions of protonation are in agreement with this interpretation.

The stability constants of the complexes are often similar in magnitude to those of the analogous aliphatic amines, in spite of the much lower basicities of the pyridine derivatives. The $Fe(II)N_6$ species of DPA and TPEN are appreciably more stable than those of the corresponding aliphatic ligands. This is due to the formation of low-spin complexes with an unexpected ΔH value. Comparison of the thermodynamic data of formation of the complexes with TPA and TLA shows the effect of the three bulky methyl groups of the second ligand. As a consequence of steric hindrance and of the major dehydration, ΔH and less ΔS are more positive for $M(TLA)^{2+}$ than for $M(TPA)^{2+}$. Therefore $M(TLA)^{2+}$ is normally much less stable than $M(TPA)^{2+}$. The data for $MnTPA^{2+}$ and $ZnTPA^{2+}$ appear to indicate that in these complexes the coordination number of the metal ion is seven and four respectively. In addition to the complexes ML^{2+} , with these two ligands hydroxo complexes $ML(OH)^+$ are formed at remarkably low pH. Further TPEN seems to be sexidentate in the 1:1 complexes with Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} but quinquedentate in those with Cu^{2+} and Zn^{2+} , also in agreement with the spectra in solution and of the solid complex salts. The reaction: $M(DPA)_2^{2+} + TPEN \rightarrow M(TPEN)^{2+} + 2DPA$ is for all metal ions favoured by ΔH and ΔS , whereas in the case of the corresponding aliphatic ligands only by the second term. This result is explained in terms of a different magnitude of hydration of the two sexidentate ligands as a consequence of the presence of the hydrophobic aromatic rings in TPEN.

¹⁾ X. Teil vgl. [1].

Liganden mit basischen Stickstoffatomen zeigen eine Parallelität der Tendenzen, ein Proton oder ein Metallion anzulagern. Man erhält deshalb oft eine Gerade, wenn man die Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe ML eines Metallions M mit verschiedenen substituierten Liganden L gegen die Logarithmen der Protonierungskonstanten der Liganden aufträgt [2]. Wie wir schon früher bemerkten [3] [4], macht das Pyridinstickstoffatom als Ligandgruppe eine bemerkenswerte Ausnahme von dieser Regel: seine Koordinationstendenz gegenüber Metallionen ist im Vergleich zu seiner Basizität erstaunlich hoch. Wegen der geringen Basizität des Pyridinstickstoffatoms macht sich dieser Stabilitätsunterschied besonders in neutralem und saurem Milieu bemerkbar. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, neue Polypyridylverbindungen zu synthetisieren [5], die in Bezug auf die Struktur des Liganden stabile Komplexe bilden könnten. Neben den von uns erstmals synthetisierten Verbindungen TPA, TLA und TPEN wurde noch die bereits bekannte Verbindung DPA [6] untersucht:



1. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten. – Die Protonierungsgleichgewichte der Liganden lassen sich durch Neutralisation einer sauren Lösung des Liganden mit starker Base mittels pH-Messungen verfolgen. Aus den experimentellen Daten werden die Protonierungskonstanten $K_p = [H_pL]/([H][H_{p-1}L])$ bestimmt [7] [8].

In den meisten Fällen bilden diese Liganden nur (1:1)-Komplexe ML ; einzig beim dreizähligen DPA werden auch (1:2)-Komplexe ML_2 gebildet. Einige Ausnahmen von diesem Verhalten sind bei den Ag^+ - und Hg^{2+} -Komplexen zu verzeichnen, die sicher auf die speziellen Anforderungen an die Koordination dieser Kationen zurückzuführen sind. Eine lineare Anordnung von zwei Donoren bezüglich dem Zentralion führt hier zur Bildung besonders stabiler Komplexe. Wo dies nicht möglich ist, werden oft dinukleare M_2L - wie auch Hydrogenkomplexe (MHL) gebildet.

(1:1)-Komplexe von TPA und TLA zeigen überdies eine ausgesprochene Tendenz Hydroxokomplexe $M(OH)L$ zu bilden. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit

DPA (Tab. 1) und TLA (Tab. 3) konnten fast ausschliesslich mit der pH-Methode bestimmt werden [8]. Die Assoziat mit den anderen Liganden (Tab. 2 und 4) sind so stabil, dass mit dieser Methode lediglich die Zusammensetzung und unter Umständen die Gleichgewichtsdaten der Bildung von Hydroxokomplexen ermittelt werden konnten [9]. Andere Methoden, die in den Tabellen der Stabilitätskonstanten vermerkt sind, mussten angewendet werden. Für Hg^{2+} und Ag^+ konnte man mittels potentiometrischer Messungen direkt die Konzentration des freien Metallions ermitteln: die zusätzliche Kenntnis des pH-Wertes der Lösung und der totalen Konzentrationen der Komponenten genügen zur Berechnung der Stabilitätskonstanten [8] [10]. In anderen Fällen wurden die Konstanten mit Hilfe eines zusätzlichen Liganden H_pL oder Metallions M' nach folgenden Methoden ermittelt (Austausch-Methode):

a) Bestimmung des pH-Wertes der Lösung, falls Protonen nach (1) oder (2) freigesetzt werden:



b) Messung der optischen Dichte bei gegebener Wellenlänge. Dies ermöglicht oft die direkte Bestimmung der Konzentration eines Gleichgewichtspartners von (3).



c) EMK-Messung der Konzentration von M mit Hg^{2+} , Ag^+ oder Cu^{2+} . Bei den besonders stabilen TPA- und TPEN-Komplexen wurde dieselbe Konstante oft nach verschiedenen Methoden ermittelt (siehe Tabelle 2, 3 und 4), wobei die Übereinstimmung zufriedenstellend war.

Tabelle 1. Stabilitätskonstanten^{a)} $\beta_1 = [\text{ML}]/([\text{M}][\text{L}])$ und $\beta_2 = [\text{ML}_2]/([\text{M}][\text{L}]^2)$ und thermodynamische Daten^{b)} der Bildung von ML und ML_2 mit Bis-[(2-pyridyl)methyl]-amin (DPA) als Ligand bei 25° und einer Ionenstärke $I = 0,1$ (KNO_3)

	$\log \beta_1$ $\pm 0,05$	$\log \beta_2$ $\pm 0,1$	$-\Delta G_1$ $\pm 0,07$	$-\Delta H_1$ $\pm 0,05$	ΔS_1 $\pm 0,6$	$-\Delta G_2$ $\pm 0,14$	$-\Delta H_2$ $\pm 0,1$	ΔS_2 ± 1
Mn^{2+}	3,52	6,05	4,8	2,5	7,7	8,25	5 ± 1	9 ± 3
Fe^{2+}	6,15	12,22	8,4	$6,1 \pm 0,6$	$7,2 \pm 2$	16,7	17,1	-1,5
Co^{2+}	8,05	13,85	11,0	8,65	7,8	18,9	16,3	8,5
Ni^{2+}	9,30	17,45	12,7	11,10	5,4	23,8	21,14	9,0
Cu^{2+}	13,85	18,5	18,9	15,8	10,5	25,2	22,0	10,7
Zn^{2+}	7,63	12,15	10,4	7,65	9,0	16,55	13,1	11,6
Cd^{2+}	6,40	11,76	8,7	5,9	9,5	16,0	13,8	7,6
Pb^{2+}	6,00	8,55	8,2	7,4	2,7	11,7	13 ± 2	-9 ± 6
Ag^+	5,46	8,16						
Hg^{2+}		22,25				30,35	26,6	12,55

a) Die Konstanten wurden mit der pH-Methode erhalten. Ausnahmen: Hg^{2+} durch zusätzliche pHg-Messungen; Ni^{2+} durch Anwendung von Gleichgewicht (2) und Cu^{2+} durch Anwendung von Gleichgewicht (1) mit Tris(2-aminoäthyl)-amin als Hilfsligand. Bei jedem Kation sind zur Auswertung ca. 40–50 Messpunkte verwendet worden.

b) ΔG_n , ΔH_n und ΔS_n gelten für die Reaktion: $\text{M}^{z2} + n \text{L} \rightarrow \text{ML}_n^{z+}$ ($n=1$ und 2). ΔG_n und ΔH_n in kcal mol⁻¹, ΔS_n in cal/(K · mol).

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten der (1:1)-Metallkomplexe mit TPA, deren thermodynamischen Daten und pK-Werte zur Bildung der Hydroxokomplexe bei $1=0,1$ (KNO_3) und 20° (ΔH und ΔG in kcal/mol und ΔS in cal/(K mol))

Metallion	Methode ^{c)}	N ₁ ^{d)}	log β_1	N ₂ ^{d)}	ΔH_1	ΔG_1	ΔS_1	N ₃ ^{d)}	pK _{MLOH} ^{ML}
Mn ²⁺	gl	43	5,62 ± 0,06	10	- 6,22 ± 0,30	- 7,54	+ 4,5 ± 1		> 10
Fe ²⁺	gl, sp	21	8,65 ± 0,05	5	- 7,82 ± 0,10	- 11,60	+ 12,9 ± 0,5	21	8,78 ± 0,03
Co ²⁺	gl, aus, sp	40	11,38 ± 0,08	5	- 11,19 ± 0,17	- 15,26	+ 13,9 ± 0,5	22	8,54 ± 0,03
Ni ²⁺	sp, aus	25	14,60 ± 0,09	9	- 16,24 ± 0,2	- 19,55	+ 11,3 ± 0,5		> 11
Cu ²⁺	sp, aus	27	16,15 ± 0,05	12	- 16,7 ± 0,2	- 21,65	+ 16,6 ± 0,5	24	7,40 ± 0,03
Zn ²⁺	aus, Hg	18	11,00 ± 0,08	13	- 9,77 ± 0,2	- 14,70	+ 16,8 ± 0,6	20	8,03 ± 0,03
Cd ²⁺	aus, Hg	17	9,9 ± 0,15 ^{a)}	8	- 14,0 ± 0,1	- 13,3	- 2,4 ± 0,5		> 11
Pb ²⁺	gl, Hg	40	8,58 ± 0,08	8	- 10,47 ± 0,1	- 11,5	+ 3,4 ± 1		> 11
Ag ⁺	gl, Ag	50	7,92 ± 0,08	8	- 16,40 ± 0,23	- 10,61	+ 19,8 ± 1		> 11
Hg ²⁺	Hg	80	17,15 ± 0,05 ^{b)}	8	- 21,84 ± 0,36	- 23,00	+ 4,0 ± 1	43	7,21 ± 0,03

a) log $\beta_2 = 14,30$; $\Delta H_2 = -17,8 \pm 0,2$; $\Delta G_2 = -19,2$; $\Delta S_2 = 4,8 \pm 1$.b) log $\beta_2 = 24,10$; $\Delta H_2 = -29,2 \pm 0,2$; $\Delta G_2 = -32,3$; $\Delta S_2 = 10,6 \pm 1$.c) Methoden zur Bestimmung von β_1 und β_2 : gl = pH-Methode, aus = Austausch-Methode, Ag = pAg-Methode, sp = spektrophotometrisch, Hg = pHg-Methode.d) Anzahl Messpunkte zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten: N₁, der ΔH -Werte: N₂ und der pK-Werte: N₃.Tabelle 3. Stabilitätskonstanten der (1:1)-Metallkomplexe mit TLA, deren thermodynamischen Daten und pK-Werte zur Bildung der Hydroxokomplexe bei $1=0,1$ (KNO_3) und 20° (ΔH und ΔG in kcal/mol und ΔS in cal/(K mol))

Metallion	Methoden ^{b)}	N ₁ ^{c)}	log β_1	N ₂ ^{c)}	ΔH_1	ΔG_1	ΔS_1	N ₃ ^{c)}	pK _{MLOH} ^{ML}
Mn ²⁺	gl	20	2,62 ± 0,10			- 3,52			
Fe ²⁺	gl	66	4,46 ± 0,3			- 5,98			
Co ²⁺	gl	40	5,55 ± 0,05	5	- 2,62 ± 0,10	- 7,44	+ 16,4 ± 0,5	15	9,66 ± 0,08
Ni ²⁺	gl	12	7,36 ± 0,05			- 9,87			> 11
Cu ²⁺	gl	75	10,52 ± 0,05	5	- 7,94 ± 0,10	- 14,11	+ 21,0 ± 0,5	29	8,04 ± 0,05
Zn ²⁺	gl	40	5,45 ± 0,05	6	- 1,15 ± 0,12	- 7,31	+ 21,0 ± 0,5	28	7,71 ± 0,05
Cd ²⁺	gl	45	6,77 ± 0,05	6	- 3,86 ± 0,20	- 9,08	+ 17,8 ± 1	21	9,88 ± 0,05
Pb ²⁺	gl	33	6,80 ± 0,05	8	- 5,20 ± 0,1	- 9,12	+ 13,3 ± 1		
Ag ⁺	gl	50	7,53 ± 0,08 ^{a)}			- 10,01			
Hg ²⁺	Hg	32	15,55 ± 0,05	8	- 15,7 ± 0,2	- 20,80	+ 17,4 ± 1	16	5,76 ± 0,05

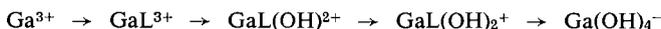
a) $Ag^+ + H^+ + L \rightleftharpoons AgHL^{2+}$; log $K = 12,14 \pm 0,08$; $Ag^+ + 2H^+ + L \rightleftharpoons AgH_2L^{3+}$; log $K = 14,25 \pm 0,10$; $2Ag^+ + L \rightleftharpoons Ag_2L^{2+}$; log $K = 9,84 \pm 0,10$.b) Methoden zur Bestimmung von β_1 : gl = pH-Methode, Hg = pHg-Methode.c) Anzahl Messpunkte zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten: N₁, der ΔH -Werte: N₂ und der pK-Werte: N₃.

Tabelle 4. Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe mit TPEN und deren thermodynamischen Daten, bei 20° und $I=0,1$ (KNO_3) (ΔH und ΔG in kcal/mol, ΔS in cal/(K · mol))

	Methoden	N	$\log \beta_1$	ΔG_1	ΔH_1	ΔS_1
Mn ²⁺	gl, Hg	35	10,27 ± 0,06	-13,77	-11,43 ± 0,70	7,8 ± 2,5
Fe ²⁺	sp	8	14,61 ± 0,06	-19,59	-18,05 ± 0,22	5,3 ± 1
Co ²⁺	sp, aus	4	16,59 ± 0,15	-22,10	-17,23 ± 0,22	16,6 ± 1
Ni ²⁺	sp, aus	6	21,55 ± 0,15	-28,91	-23,60 ± 0,17	18,1 ± 1
Cu ²⁺	Hg, aus	53	20,54 ± 0,12	-27,57	-22,83 ± 0,23	16,2 ± 1
Zn ²⁺	aus, sp	47	15,58 ± 0,12	-20,89	-14,78 ± 0,11	20,8 ± 0,5
Cd ²⁺	aus, sp	47	16,33 ± 0,06	-21,91	-18,8 ± 0,1	10,6 ± 0,5
Pb ²⁺	sp	7	13,98 ± 0,12	-18,75	-19,2 ± 0,1	1,9 ± 0,5
Ag ^{+a)}	pAg	146	11,29 ± 0,04	-15,14	-18,4 ± 2	-11,1 ± 7
Hg ²⁺	pHg	132	25,05 ± 0,08	-33,61	-29,7 ± 0,2	13,3 ± 1

a) Für $2Ag^+ + L \rightarrow Ag_2L^{2+}$: $\log K = 17,40 \pm 0,08$; $\Delta G = -23,34$; $\Delta H = -30,14 \pm 0,6$; $\Delta S = -23,2 \pm 2$. Für $Ag^+ + H^+ + L \rightarrow AgHL^{2+}$: $\log K = 15,45 \pm 0,06$; $\Delta G = -20,70$; $\Delta H = -22,5 \pm 0,7$; $\Delta S = -6,1 \pm 2,5$.

Bei Untersuchungen mit Ga³⁺ konnten wir in Anwesenheit von TPA die sukzessive Bildung folgender Spezies beobachten [11]:



Der anfänglich gebildete Komplex zerfällt durch stufenweise Anlagerung von Hydroxylionen, bis schliesslich Ga(OH)₄⁻ durch Abspaltung von TPA entsteht. Die erhaltenen Konstanten erlauben die Berechnung der Bruttobildungskonstante von Ga(OH)₄⁻ zu 10^{38,4}, in guter Übereinstimmung mit den bekannten Literaturdaten ([12]: bei 25° und $I=0:10^{39,4}$; [13] bei 25° und $I=1:10^{37,51}$ mit $[H^+][OH^-]=10^{-13,77}$ [14]).

2. Spektren von Lösungen und kristallinen Komplexen. – 2.1. Spektren von gelösten Komplexen (Tab. 5). – Die Spektren im Sichtbaren und nahen IR. wurden bei 20° und einer Ionenstärke $I=0,1$ (KNO_3) aufgenommen. Die auffallendsten Merkmale der Spektren werden im folgenden erwähnt und kurz mit der Literatur verglichen.

2.1.1. *Komplexe mit Fe(II)*. Bemerkenswert sind die grossen Extinktionskoeffizienten ϵ der Eisen(II)-Komplexe mit TPA, TPEN und DPA [15], im Vergleich zu denen der aliphatischen Amine PENTEN (N, N, N', N'-Tetrakis(β -aminoäthyl)-äthylendiamin) [16] und EN (Äthylendiamin) ($\epsilon \approx 2$) [17].

Wenn man von der Verschiebung nach kleineren Energien absieht, haben auch die Komplexe $[Fe(PHEN)_3]^{2+}$ und $[Fe(DIP)_3]^{2+}$ (PHEN=1,10-Phenanthrolin, DIP= α, α' -Dipyridyl) fast das gleiche Spektrum: In diesen beiden Fällen und allgemein bei oktaedrischen aromatischen FeN₆-Systemen sind die Banden mit hohen ϵ -Werten ($\geq 10^4$) sogenannte umgekehrte Elektronenüberführungsbanden ('inverted electron transfer'). Es handelt sich um Übergänge des Typs $t_{2g}^6 (S=0) \rightarrow t_{2g}^5 (Ligand^-)$, die bei den aliphatischen Aminliganden nicht auftreten können. Bei den erwähnten Komplexen konnte aufgrund von magnetischen Messungen und Reaktionsenthalpien [18] gezeigt werden, dass es sich um low-spin-Komplexe handelt. Die Komplexe mit DPA, TPA und TPEN sollten eine ähnliche Struktur haben.

2.1.2. *Komplexe mit Co(II)*. Die Spektren der Co(II)-Komplexe mit TPA und TLA sind denjenigen des TREN-Komplexes (TREN=Tris-(β -aminoäthyl)-amin) [19] [20] sehr ähnlich, in welchem dem Co(II) die Koordinationszahl (KZ.) fünf zugeordnet wird (Fig. 1). Die beiden Spektren differieren wesentlich von dem des CoTRIEN²⁺

Tabelle 5. Absorptionsmaxima, Schultern^{a)} der (1:1)-Komplexe in wässriger Lösung

	TPA				TLA				TPEN			
	λ_{\max}	ϵ	λ_{sh}	ϵ	λ_{\max}	ϵ	λ_{sh}	ϵ	λ_{\max}	ϵ	λ_{sh}	ϵ
Fe ²⁺	382	1400							416	10600		
Co ²⁺	479	47	570	14	488	23	543	14	459	30	550	16
			665	7			615	6			660	5
Ni ²⁺	563	13	780	11	615	9	780	4	517	14		
	908	25			1037	21	942	15	817	26	889	24
Cu ²⁺	872	214	985	162	695	130	800	110	692	175	886	75

a) sh = Schulter.

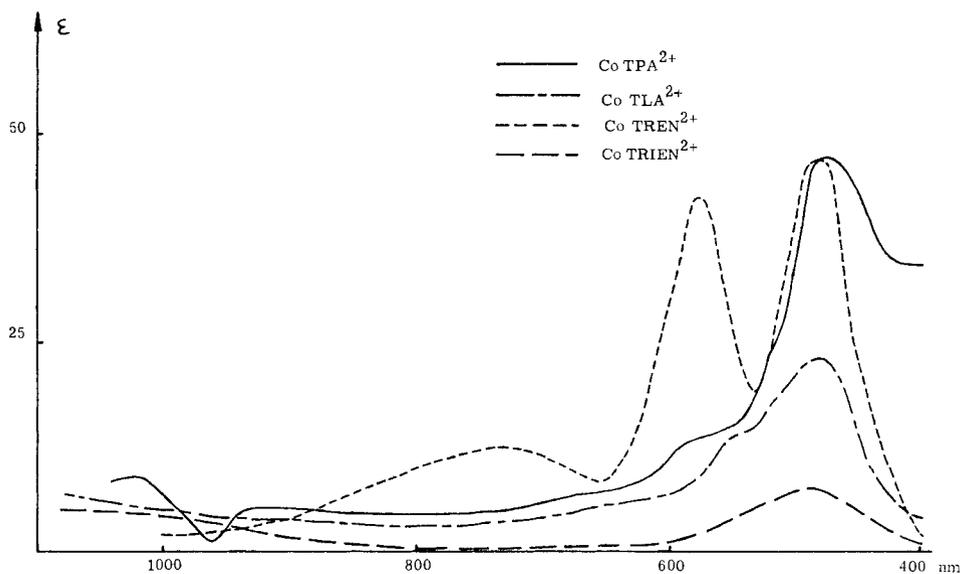


Fig. 1. Spektren von Co(II)-Komplexen in wässriger Lösung

[19] (*TRIEN* = N,N'-Bis(β -aminoäthyl)-äthylendiamin) oder von anderen definitiv oktaedrischen Komplexen wie z.B. Co(DIEN)₂²⁺ [21] (DIEN: Diäthylentriamin). Es muss angenommen werden, dass das Co(II) in den Komplexen mit TPA und TLA eher fünffach koordiniert ist. Dagegen ist das Spektrum von CoTPEN²⁺ demjenigen von CoPENTEN²⁺, in welchem der Ligand fünf- und sechszählig zu wirken scheint, ähnlich [16].

2.1.3. *Komplexe mit Ni(II)*. Die Nickel-Komplexe mit TPT (Tris(β -aminopropyl)-amin), TREN und EN haben unbestritten oktaedrische Struktur [22] [23] [24]. Ein Vergleich der Lösungsspektren in Wasser von NiTPA²⁺ und NiTLA²⁺ (Fig. 2) zeigt, dass diese Komplexe wahrscheinlich auch oktaedrisch gebaut sind. Hingegen gibt [Ni(TLA)Cl]ClO₄ in C₂H₄Cl₂ ein ganz anderes Spektrum, was auf eine trigonale bipyramidale Struktur hinweist [25].

Das magnetische Moment ($\mu = 2.99$ BM), das VIS.- und IR. Spektrum des Nickelkomplexes von TPEN deuten alle auf ein oktaedrisch koordiniertes, paramagnetisches

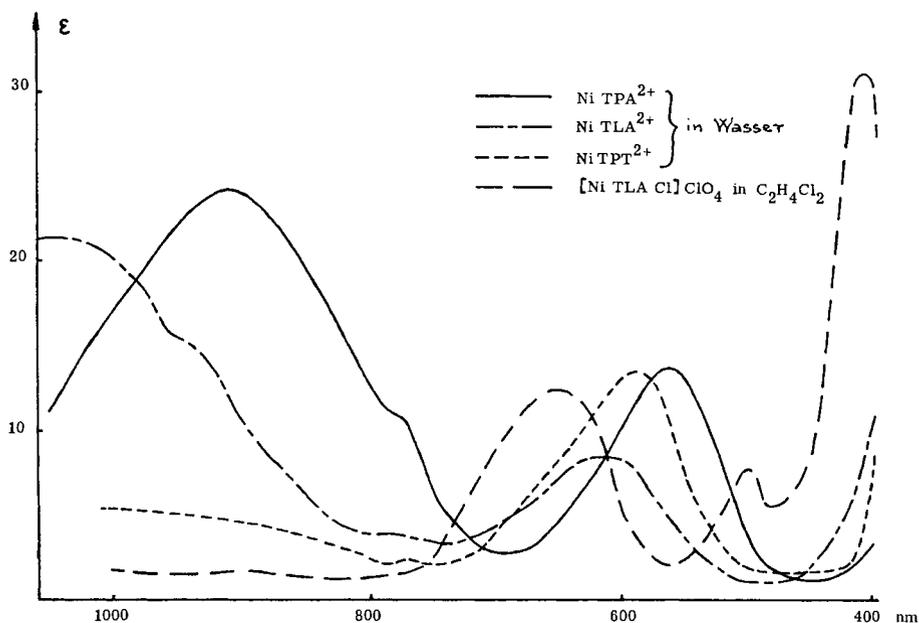


Fig. 2. Spektren von Ni(II)-Komplexen in wässriger Lösung

Ni(II)-Ion [26]. Das VIS.-Spektrum einer NiTPEN²⁺-Lösung ist von pH 1 bis pH 10 praktisch gleich, weil NiTPEN²⁺ im Gegensatz von NiPENTEN²⁺ [14] keine Hydrogenkomplexe bildet.

Für die D_q werden folgende Werte erhalten [27] [28]: NiN₄O₂:NiTLA²⁺ 964; NiTPT²⁺ 1000; NiTREN²⁺ 1050; NiTPA²⁺ 1100 cm⁻¹

NiN₆:Ni(PPA)₂²⁺ 1170; NiTPEN²⁺ 1224; Ni(DPA)₂²⁺ 1255; Ni(DIP)₃²⁺ 1265 cm⁻¹

(PPA = 2-Pyridylmethyl-2'-pyridylamidin [28]). Unter den NiN₄O₂-Chromophoren mit Tripodliganden hat NiTPA²⁺ die höchste und NiTLA²⁺ die kleinste Ligandfeldstabilisierung. Die Pyridinstickstoffatome zeigen somit eine grössere Tendenz starke Felder in Komplexen zu erzeugen. Eine ähnliche Tendenz zeigen die NiN₆-Systeme, mit $D_q = 1160$ cm⁻¹ für Ni(EN)₃²⁺ [24]. Wie schon Nelson & Rodgers [28] bemerkten, treten bei den N-Liganden, deren Nickelkomplexe die höchsten D_q -Werte aufweisen (≥ 1170 cm⁻¹), entsprechende low-spin Fe(II)-Komplexe auf.

Die Einführung von Methylsubstituenten in TPA führt dagegen zu einem Liganden (TLA), der sterisch nicht mehr in der Lage ist, die Pyridinstickstoffatome optimal zu koordinieren.

2.1.4. Komplexe mit Cu(II). In CuTREN²⁺ und CuTPT²⁺ wurde für das Zentralatom KZ. = 5 gefunden [22]. Der Vergleich der Spektren von CuTPA²⁺ und CuTLA²⁺ (Tabelle 5 und Fig. 3) zeigt, dass die gleiche KZ. angenommen werden kann. Das Absorptionsmaximum von CuTLA²⁺ liegt allerdings bei etwas kleinerer Wellenlänge. Der Komplex lässt sich mit dem Bis[2,2'-iminobis(acetamidoxim)] Kupfer(II)-Ion (Cu(IBO)₂²⁺) vergleichen, das bei 620 nm mit ähnlicher Extinktion ($\epsilon = 144$) absorbiert [29] Röntgenographisch wurde im Cu(IBO)₂Cl₂ gezeigt, dass das Zentralion qua-

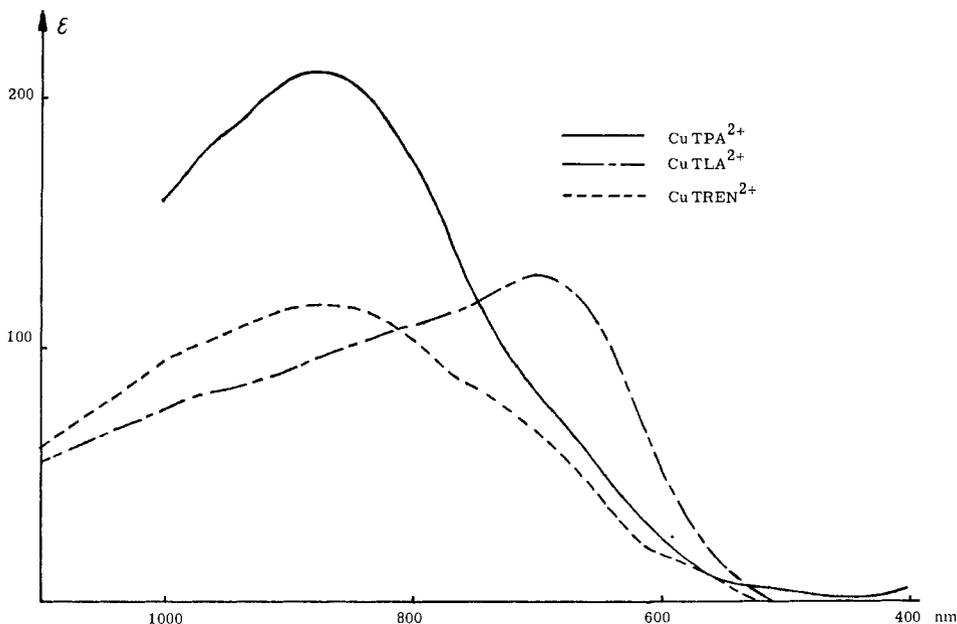


Fig. 3. Spektren von Cu(II)-Komplexen in wässriger Lösung

dratisch-pyramidal koordiniert ist, und das nicht-gebundene Stickstoffatom unter der quadratischen Koordinationsebene liegt [30]. Der Extremfall quadratischer Koordination CuN_4 hat ein Maximum ≤ 600 nm und ähnliche Orbitalenergien für e_g und a_{1g} (xz , yz und z), so dass keine Aufspaltung der Bande sichtbar ist. Die KZ. = 5, quadratisch-pyramidal, bedingt eine Spreizung der vier Niveaus und somit eine offensichtliche Überlappung von mehreren Banden im beobachteten Spektrum. Die Übergänge werden gegen höhere Wellenlängen verschoben und haben eine grössere Intensität (Verlust des Symmetriezentrums). Von Bedeutung ist dies, weil beim kristallinen $\text{CuTLA}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ offensichtlich eine der Pyridingruppen nicht koordiniert ist und eine Absorptionsbande bei 688 nm erscheint. Es kann angenommen werden, dass die Komplexe mit IBO und TLA strukturell ähnlich gebaut sind.

Das Absorptionsmaximum und die Extinktion des VIS.- und IR.-Spektrums von CuTPEN^{2+} liegt zwischen jenem des CuEN_3^{2+} - und dem des CuPENTEN^{2+} -Komplexes, und in diesen Komplexen konnte gezeigt werden, dass das Cu(II)-Ion die Koordinationszahl fünf annimmt.

2.2. IR.-Spektren von kristallinen Komplexen in KBr ($\tilde{\nu} = 625\text{--}4000$ cm^{-1}). – Bei der Interpretation sind vor allem die Pyridin-Deformationsschwingungen um 1600 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_a$ und $\tilde{\nu}_b$) von Interesse, weil bei der Koordination eines Pyridin-Liganden die energiereichste der Ringdeformationsschwingungen $\tilde{\nu}_a$ um *ca.* 15 cm^{-1} nach grösseren Frequenzen verschoben wird [31] [25]. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, gibt es nur bei den Kupferkomplexen $\text{CuTLA}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuTPEN}(\text{ClO}_4)_2$ nicht-gebundene Pyridingruppen. Bereits bekannt sind Nickel(II)-, Zink(II)-, Quecksilber(II)- und Cadmium(II)-Komplexe mit TPA und TLA, die aus nichtwässrigen Lösungsmitteln erhalten und IR.-spektroskopisch untersucht wurden [25] [32].

Tabelle 6. Lage der Pyridinring-Deformationsschwingungen verschiedener kristalliner Metallkomplexe mit TPA, TLA und TPEN^{a)}

Ligand/ Komplex	Farbe, Struktur	erhalten aus	$\tilde{\nu}_a$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_b$ [cm ⁻¹]
TPA	weiss	Benzol	1587 _s	1567
NiTPACl(ClO ₄)	blau	H ₂ O	1608	1575
CuTPA(ClO ₄) ₂	blaue Nadeln	H ₂ O	1660 _w 1610 _s	1574
ZnTPA(ClO ₄) ₂	weisse Nadeln	H ₂ O	1657 _w 1613 _s	1574
TLA	weiss	H ₂ O	1594 _s	1578 ^{b)}
NiTLA(NO ₃)(ClO ₄)	blaue Nadeln und Prismen	H ₂ O	1610 _s	1579
CuTLA(ClO ₄) ₂ · 2H ₂ O	himmelblau	H ₂ O	1610 _s 1592	1577 ^{b)}
HgTLA(NO ₃)(ClO ₄)	weiss	H ₂ O	1604 _s	1580
TPEN	weiss	Benzol	1590 _s	1571
MnTPEN(ClO ₄) ₂ · 2H ₂ O	gelbliche Nadeln	H ₂ O	1655 1607 _s , br.	1572
CoTPEN(ClO ₄) ₂	rotbraun	H ₂ O	1609 _s	1574
NiTPEN(ClO ₄) ₂	lilafarbene Nadeln	H ₂ O pH = 1	1608 _s	1573
CuTPEN(ClO ₄) ₂	blaugrüne Nadeln	H ₂ O pH = 7	1610 _s 1599	1574 ^{b)}
ZnTPEN(ClO ₄) ₂	weisse Nadeln	H ₂ O	1610 _s	1574

a) _w = schwache, _s = intensive, br. = breite Bande.

b) Diese Spektren wurden auf dem Beckmann-Spektrophotometer IR 12 aufgenommen.

3. Die Protonierungsgleichgewichte. – Tabelle 7 enthält die Konstanten und die thermodynamischen Daten der Protonierung. Die Unterschiede zwischen den Logarithmen der p-ten Protonierungskonstanten von TPA und TLA (0,77 für p = 1, 0,78 für p = 2 und 0,7 für p = 3) zeigen, dass die Methylgruppen von TLA die Basizität der Pyridinstickstoffatome in TLA erhöhen. Die Differenzen sind in den ersten beiden Fällen ungefähr gleich gross wie zwischen den Protonierungskonstanten von Pyridin und 2-Methylpyridin (0,80) oder zwischen 2-Methylpyridin und 2,6-Dimethylpyridin [33]. Pyridin ist nicht nur viel weniger basisch, als ein aliphatisches Amin, seine Protonierung ist auch wesentlich weniger exotherm. Die Grösse der Protonierungskonstanten der Polypyridylamine TLA, TPA und TPEN, wie der zugehörigen Enthalpien, weist darauf hin, dass vorwiegend die Pyridinstickstoffatome protoniert werden. Der Pyridylmethylsubstituent wirkt also stark acidifizierend auf die tertiären Aminstickstoffatome, sonst müssten diese das erste Proton aufnehmen, was sich in einem K_1 -Wert mit einem entsprechend negativen ΔH_1 auswirken müsste. Verwendet man die üblichen Modelle für die Voraussage von Protonierungskonstanten [34], so findet man für Amine, dass ein 2-Pyridylmethylsubstituent die Logarithmen der Protonierungskonstanten um 2,0 Einheiten herabsetzt. So beträgt z.B. der Logarithmus der Protonierungskonstante K_1 von 2-Aminomethylpyridin 8,7, d.h. er ist zwei Einheiten kleiner als bei einem primären Amin (10,7). Der Einbau einer zweiten (2-Pyridyl)methylgruppe führt zu DPA: durch die acidifizierende Wirkung der zwei

Tabelle 7. Protonierungskonstanten von DPA, TPA, TLA, TPEN und die zugehörigen thermodynamischen Daten, bei 20 °C und $\mu=0,1$ (KNO₃) (ΔH und ΔG in kcal/mol, ΔS in cal/(K · mol))

Ligand	Reaktion	$\log K_p$	$-AG$	$-\Delta H$	$\Delta S(\pm 1)$
DPA T=25°	H ⁺ +L → HL ⁺	7,11 ± 0,02	9,7	7,7 ± 0,1	6,7
	H ⁺ +HL ⁺ → H ₂ L ²⁺	2,48 ± 0,05	3,4	0,7 ± 0,2	8,0
TPA	H ⁺ +L → HL ⁺	6,17 ± 0,02	8,28	5,46 ± 0,15	9,6
	H ⁺ +HL ⁺ → H ₂ L ²⁺	4,35 ± 0,03	5,84	5,35 ± 0,15	1,7
	H ⁺ +H ₂ L ²⁺ → H ₃ L ³⁺	2,55 ± 0,03	3,43	4,80 ± 0,15	-4,7
TLA	H ⁺ +L → HL ⁺	6,94 ± 0,02	9,32	5,87 ± 0,10	11,8
	H ⁺ +HL ⁺ → H ₂ L ²⁺	5,13 ± 0,02	6,89	5,48 ± 0,10	4,8
	H ⁺ +H ₂ L ²⁺ → H ₃ L ³⁺	3,45 ± 0,02	4,63	5,70 ± 0,15	-3,7
TPEN	H ⁺ +L → HL ⁺	7,19 ± 0,02	9,65	5,85 ± 0,20	13,0
	H ⁺ +HL ⁺ → H ₂ L ²⁺	4,86 ± 0,02	6,52	4,17 ± 0,15	6,2
	H ⁺ +H ₂ L ²⁺ → H ₃ L ³⁺	3,35 ± 0,03	4,50	3,83 ± 0,10	2,3
	H ⁺ +H ₃ L ³⁺ → H ₄ L ⁴⁺	2,95 ± 0,03	3,96	5,62 ± 0,10	-5,7

Gruppen beträgt $\log K_1$ von HL⁺:11,15 (Wert für sekundäre Amine) - 4,0 = 7,15, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Wird in DPA am aliphatischen Stickstoffatom eine weitere (2-Pyridyl)methylgruppe eingebaut, so ist die acidifizierende Wirkung so gross, dass im Endeffekt das aliphatische Stickstoffatom weniger basisch als die Pyridingruppen wird. $\log K_1$ von TPA (6,17) entspricht also ähnlich wie $\log K_1$ von 1,3-Bis(2-pyridyl)-propan (6,15) [35], der Protonierung an einem Pyridinstickstoffatom. Auch für DPA sollte $\log K_1$ ungefähr 6,2 sein, falls es an einem Pyridinstickstoffatom protoniert wird. Der experimentelle Wert (7,11) zeigt, dass das erste Proton vor allem an der Amingruppe und nur zu einem kleinen Teil an einer Pyridingruppe sitzt. Noch stärker acidifizierend muss die protonierte (2-Pyridyl)methylgruppe wirken. Das macht die Tatsache verständlich, dass auch in stark saurer Lösung (pH ≈ 1) nur so viele Protonen angelagert werden als Pyridingruppen vorhanden sind und kein H₃DPA³⁺, H₄TPA⁴⁺ bzw. H₅TPEN⁵⁺ entsteht. Dies konnte kalorimetrisch und anhand von Löslichkeitsmessungen mit TPEN nachgewiesen werden. Zur Illustration sind in Fig. 4 die Daten aus Löslichkeitsmessungen mit TPEN graphisch dargestellt. Die experimentellen Daten liegen auf der berechneten Kurve für $K_5 = K_6 = 0$. Ausser bei DPA, wo auch das aliphatische Stickstoffatom protoniert wird, zeigen alle Verbindungen, Protonierungsenthalpien zwischen -3,8 ÷ -5,9 kcal/mol wie es für die Pyridinstickstoffatome üblich ist²⁾ [36]. Dies bestätigt die gemachten Annahmen. Die Protonierungsentropien der vier Verbindungen sind vergleichbar mit jenen von DIEN, TREN und PENTEN [37] [38]: Bei der Anlagerung des ersten Protons ist ΔS stets positiv, weil die freien H⁺ mehr hydratisiert sind als die Teilchen HL⁺. Bei der weiteren Protonierung wird durch die zunehmende positive Ladung auf dem Liganden das elektrische Feld, dem das Lösungsmittel ausgesetzt ist, verstärkt. Das hat eine vermehrte Ausrichtung bzw. Ordnung der benachbarten Lösungsmittelmolekeln zur Folge, was dem beobachteten Entropieverlust entspricht.

²⁾ Der tiefere Wert der Enthalpie der Bildung von H₂DPA²⁺ aus HDPA⁺ ist verständlich, wenn in dieser Spezies die zwei Pyridinstickstoffatome protoniert sind.

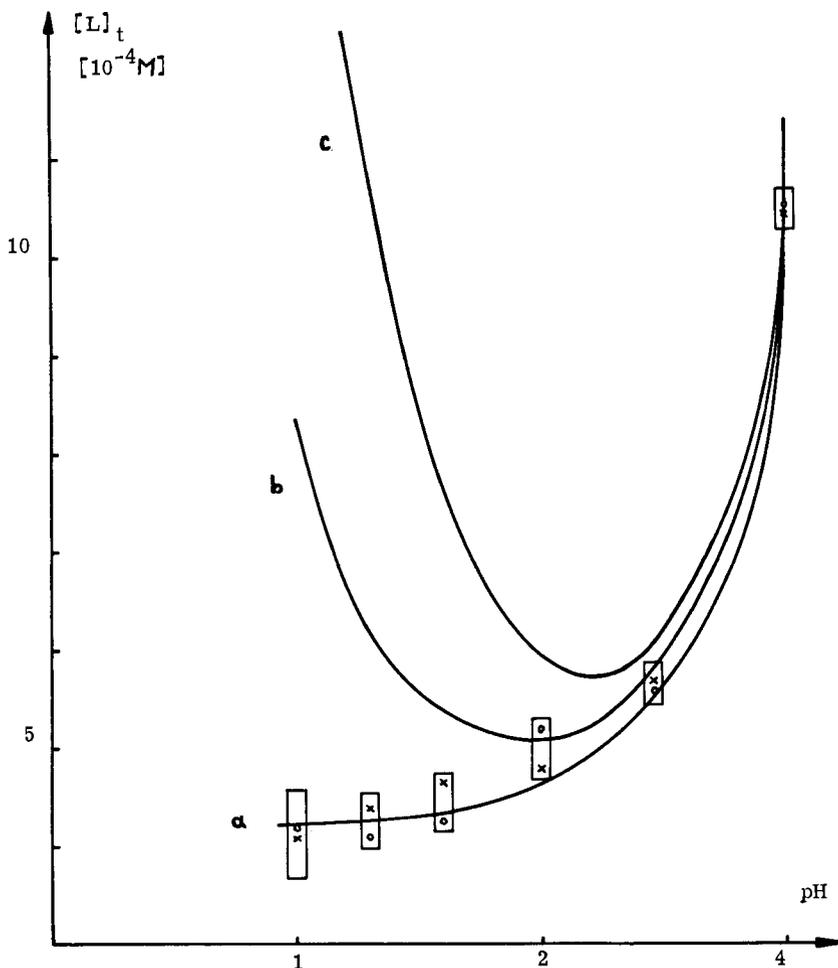


Fig. 4. Löslichkeit von TPEN in wässrigen Lösungen bei einer Ionenstärke 0,1 als Funktion des pH-Wertes der Lösung. o, x Messpunkte mit Angabe der Fehlergrenzen a) Berechnete Kurve mit der Annahme, dass H_4TPEN^{4+} nicht weiter protoniert wird. b) Wie a) aber H_5TPEN^{5+} wird gebildet mit $\log K_5 = 1,0$. c) Wie b) mit $\log K_5 = 1,5$

4. Die Komplexbildungskonstanten. – 4.1. Vergleich der Stabilitätskonstanten mit Literaturwerten. Die von Gruenwedel [39] erhaltenen Werte für die (1:1)-DPA-Komplexe von Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} sind um 2,75 bzw. 0,81 und 0,83 log-Einheiten kleiner als unsere Werte (Tabelle 1), obwohl zu deren Bestimmung Ligand-Ligand-Austausch-Reaktionen (I) verwendet wurden. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung findet man mit den Daten von Romary *et al.* [40], die mit der direkten pH-Methode erhalten wurden Zn^{2+} : $\log K_1 = 7,57$, $\log \beta_2 = 11,93$; Cd^{2+} : $\log K_1 = 6,44$, $\log \beta_2 = 11,74$ und Ag^+ : $\log K_1 = 5,5$ und $\log \beta_2 = 8,6$. Die Diskrepanzen werden dann wesentlich grösser für die stabileren (1:1)-Komplexe von Co^{2+} ($\log K_1 = 7,74$), Ni^{2+} (8,7) und Cu^{2+} (9,31). In beiden zitierten Arbeiten wurden für die Kalibrierung der Messkette Standard-

pufferlösungen verwendet, die nur für pH-Messungen in der Aktivitätsskala ($\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$) geeignet sind. Diese Lösungen haben eine andere Ionenstärke und Zusammensetzung als die eigentlichen Messlösungen, z.B. in 0,1M KNO_3 , was zu Unterschieden im Diffusionspotential der flüssig-flüssig Phasengrenze zwischen Messgut und Salzbrücke der Referenzelektrode führt. Die gemessenen pH-Werte weichen dann von den richtigen um einen konstanten Betrag ab. Diese Fehler kompensieren sich weitgehend, wenn die Eichung der Messkette für die Ermittlung der Protonierungskonstanten und der Stabilitätskonstanten in der gleichen Weise durchgeführt wird und die Konzentration vom Wasserstoffion $[\text{H}^+]$ so klein ist, dass sie in den stöchiometrischen Gleichungen vernachlässigt werden kann. Bei stabileren Komplexen, die schon unterhalb $\text{pH} = 4$ gebildet werden, ist auch diese letzte Bedingung nicht mehr erfüllt. Schliesslich ist die pH-Methode zur Ermittlung von genauen Konstanten für die stabilen Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexe nicht immer geeignet, weil das Metallion schon vor der Titration praktisch vollständig komplexiert ist, und $[\text{H}^+]$ kein genaues Mass des Komplexbildungsgrades mehr ist.

4.2. Vergleich der Stabilitätskonstanten der Komplexe von Polypyridylaminen mit denen von aliphatischen Aminen. Vergleicht man die Stabilitätskonstanten der Komplexe von Polypyridylaminen mit denen von aliphatischen Aminen mit der gleichen Anzahl N-Donatoren an Hand der Grösse $\Delta \log K_1$ ($= (\log K_1 \text{ mit aliphatischem Amin}) - (\log K_1 \text{ mit aromatischem Amin})$), so zeigen sich folgende Gesetzmässigkeiten:

a) Die Komplexe von Äthylendiamin [41] sind etwas stabiler als diejenigen von 2-Aminomethyl-pyridin [42]. Die grössten Unterschiede treten bei Cu^{2+} ($\Delta \log K_1 = 1,1$) und Cd^{2+} (0,8) auf und der kleinste bei Ni^{2+} (0,2).

b) Bei den Triaminen DIEN (Diäthylentriamin) [43] und DPA sind die Komplexe mit dem aliphatischen Amin immer stabiler: mit Cu^{2+} ($\Delta \log K_1 = 2,15$; $\Delta \log \beta_2 = 2,8$), Cd^{2+} (2,05; 2,2), Zn^{2+} (1,27; 2,36), Ni^{2+} (1,4; 1,44), Ag^+ (0,64) und Co^{2+} (0,05; 0,25). Eine Ausnahme ist Fe^{2+} (0,15; $\sim -1,6$), das mit DPA einen low-spin Komplex ML_2 bildet.

c) Bei den Tetraminen mit Tripodstruktur: TREN (Tris(2-aminoäthyl)-amin) [44] und TPA sind die grössten Unterschiede in $\Delta \log K_1$ bei Zn^{2+} (3,7), Cu^{2+} (2,95) und Cd^{2+} (2,4) und die kleinsten (0,15 \div 0,2) bei Mn^{2+} , Fe^{2+} und Ni^{2+} zu finden.

d) Bei den Hexaminen PENTEN [45] und TPEN sind für die meisten 3d-Metallionen sowie Cd^{2+} stabilere Komplexe mit dem aromatischen Amin zu finden: $\Delta \log K_1 = 0,87$ (Mn^{2+}), $-3,4$ (Fe^{2+}), $-0,85$ (Co^{2+}), $-2,25$ (Ni^{2+}) und $-0,15$ (Cd^{2+}). $\Delta \log K_1$ ist nur bei Cu^{2+} (2) und Zn^{2+} (0,8) positiv. Ein ähnlicher Trend ist erkenntlich beim Vergleich der Tetramine TRIEN [46] (Triäthylentetramin) und DPEN (N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-äthylendiamin) mit negativen $\Delta \log K_1$ -Werten für Mn^{2+} ($-1,7$), Co^{2+} ($-1,04$) und Ni^{2+} ($-0,7$) und positive Werte für Cu^{2+} (3,06), Cd^{2+} (1,1) und Zn^{2+} (0,9). Allgemein zeigen die untersuchten Liganden trotz der wesentlich geringeren Basizität eine erstaunlich grosse Komplexbildungstendenz.

Die (1:1)-Komplexe von TPA und TLA werden bei ungewöhnlich tiefen pH-Werten durch Abspaltung eines Protons einer koordinierten Wassermolekel in die entsprechenden Hydroxokomplexe übergeführt (Tabellen 2 und 3). Die zugehörigen pK -Werte sind bei $\text{M}(\text{TPA})^{2+}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} und Zn^{2+}) wesentlich tiefer als bei

M(TREN)²⁺ (10,22³), 9,3 und 10,3). Auch bei CuDPA²⁺ ist der pK-Wert (8,63) noch deutlich tiefer als bei CuDIEN²⁺ (9,39). Es scheint also, dass die Komplexe mit Polypyridylaminen eine ähnliche Acidität besitzen, wie diejenigen der Aquoionen (Co²⁺: ~9,8; Cu²⁺: ~7,8; Zn²⁺: ~9,5). Für das Cu²⁺-Ion ist dies nicht so erstaunlich, weil auch CuDIP²⁺ und CuPHEN²⁺ mit ähnlichen Gleichgewichtskonstanten wie das Cu²⁺-Ion dinukleare Dihydroxokomplexe bilden ($\log([Cu_2L_2(OH)_2][H]^2/[CuL]^2) = -10,8$ (DIP); $-10,67$ (PHEN) und $-10,64$ (H₂O) [48]).

Bei den Komplexen von Co²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ mit TPA und TLA tritt dieses Verhalten wegen der speziellen Koordinationsgeometrie der Assoziat auf, in welchen das Zentralion, wie in den entsprechenden TREN-Komplexen [20], eine KZ. = 5⁴) aufweist. Dagegen lässt sich der oktaedrische Ni(II)-Komplex nicht deprotonieren. Bemerkenswert ist auch der ungewöhnlich tiefe pK-Wert von FeTPA²⁺.

5. Thermodynamik der Komplexbildung (vgl. Tabellen 1–4). – Die thermodynamischen Daten der Komplexbildung können zusammen mit den Resultaten der spektrophotometrischen Messungen Auskunft über die Koordinationszahl des Zentralions, über die Bildung von low-spin Komplexen und über sterische Hinderungen in den Metallkomplexen liefern. Für die 3d-Metallionen werden zu diesem Zweck oft die erhaltenen ΔH_1 - und ΔS_1 -Werte als Funktion der Ordnungszahl graphisch aufgetragen. Die Reaktionsenthalpie (-entropie) lässt sich immer als Differenz der Bildungsenthalpien bzw. absoluten Entropien der Produkte und Edukte erhalten. Für die Bildung der (1:1)-Komplexe erhält man die Gleichungen (4) und (5). Die Darstellung $-\Delta H_1$ vs. OZ für die

$$\Delta H_1 = \Delta H_f(ML) - \Delta H_f(M) - \Delta H_f(L) \quad (4)$$

$$\Delta S_1 = S(ML) - S(M) - S(L) \quad (5)$$

dreizähligen Liganden DIEN [21] und DPA (Fig. 5) zeigt, dass $-\Delta H_1$ für die Kupferkomplexe mit dem Pyridinliganden deutlich kleiner ist als mit dem aliphatischen Amin. Bei den Ni²⁺- und Co²⁺-Komplexen sind diese Differenzen kleiner. Dass diese Abnahme der Exothermie, die auch beim Vergleich von ΔH -Werten der Bildung von Cu²⁺-Komplexen von anderen Polypyridylaminen und von aliphatischen Aminen zu beobachten ist, nicht von einer Abnahme der KZ. verursacht wird, zeigen die ΔS -Werte (Fig. 6). Die ΔH_2 -Werte der Bildung von M(DPA)₂²⁺ sind bei Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺ etwa doppelt so gross wie die entsprechenden ΔH_1 -Werte. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei diesen Kationen sechs gleichwertige Koordinationsstellen zu besetzen sind und der Enthalpiebeitrag jeder Bindung, wie bei den Ammoniakkomplexen, gleich gross sein kann. Beim Kupfer(II)-Ion ist dies nicht der Fall, darum ist $-\Delta H_2$ wesentlich kleiner, und es werden wahrscheinlich nicht einmal alle Donatoratome der zwei Ligandmolekeln koordiniert. Im Gegensatz zu $-\Delta H_1$ ist $-\Delta H_2$ für den Fe(II)-Komplex mit DPA grösser als erwartet, was vermutlich auf die Bildung eines low-spin-Komplexes zurückzuführen ist. Eine noch deutlichere Stabilisierung von ca. 17 kcal/mol wurde auch bei der Bildung der (1:3)-Komplexe von Eisen(II) mit α, α' -Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin beobachtet [18], die auch mit einem erstaunlich stark negativen ΔS verbunden ist. Es ist anzunehmen, dass in

³) Bei 25° C und $I=1$ (NaClO₄) [47].

⁴) Billo hat letzthin gezeigt, dass auch (1:1)-Komplexe von vierzähligen 1,5-Diazacycloctan-N, N'-diacetat mit einer KZ. = 5 leicht deprotonierbar sind [49].

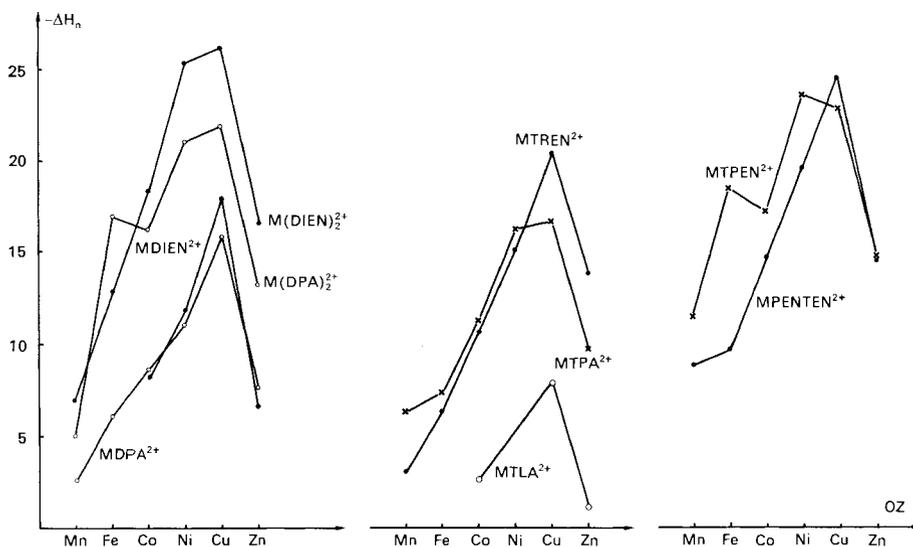


Fig. 5. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der Komplexe vs. Ordnungszahl des Metallions

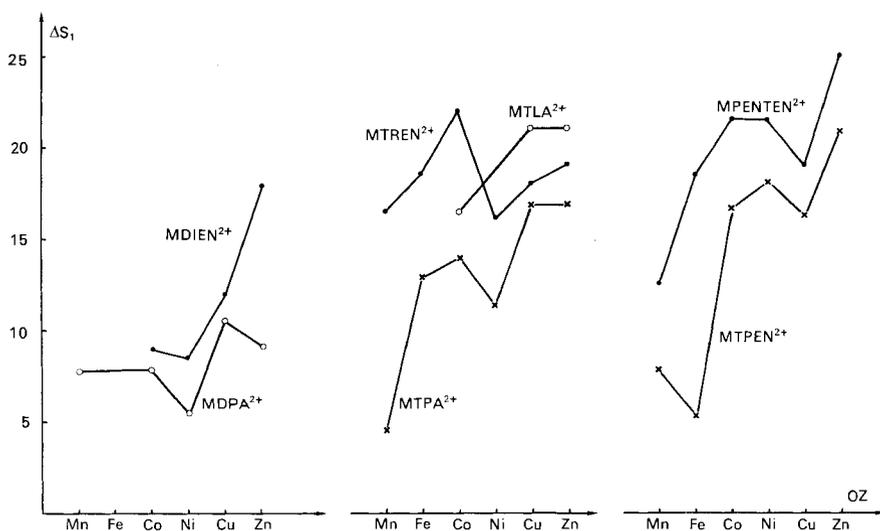


Fig. 6. Reaktionsentropien bei der Bildung der Komplexe vs. Ordnungszahl des Metallions

solchen Komplexen der Ligand in erhöhtem Masse die freie Bewegung verliert und sehr stark mit dem Metallion verknüpft ist. Verständlich ist der grosse ΔS_1 -Unterschied bei Zn^{2+} , welches im DIEN-Komplex eine KZ. = 4 aufweist (Fig. 6) [21].

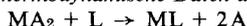
Bei den «Tripod»-Liganden TREN [19], TPA und TLA zeichnet sich der letzte (Fig. 5) durch wesentliche tiefere $-\Delta H_1$ -Werte aus (ca. 8 kcal/mol). Das ist eine Folge der sterischen Hinderung bei der Komplexbildung durch die voluminösen α -Methylgruppen. Die dadurch verursachte grössere endotherme Dehydratation zeigen auch die höheren ΔS_1 -Werte der TLA-Komplexe im Vergleich zu denen mit TPA. Be-

merkwürdig ist die grosse Exothermie der Bildung von $MnTPA^{2+}$: eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei der Bildung von $MnEDTA^{2-}$ und $MnPENTEN^{2+}$ beobachtet [16] [50]. Für den EDTA-Komplex nimmt man in Übereinstimmung mit den Resultaten von röntgenographischen Untersuchungen an, dass das Manganion im Komplex eine koordinierte Wassermolekel und $KZ. = 7$ besitzt. Die Beibehaltung einer zusätzlichen Wassermolekel bei $MnTPA^{2+}$ ($KZ. = 7$) wird auch durch ΔS_1 bekräftigt, das wesentlich negativer ist (um $5 \text{ cal}/(K \cdot \text{mol})$) als erwartet (Fig. 6). ΔH_1 und ΔS_1 für $FeTPA^{2+}$ entsprechen der Bildung eines high-spin-Komplexes, da sie zu keinen Unstetigkeiten in den graphischen Darstellungen führen (Fig. 5 und 6). Die Reaktionsenthalpie der Bildung von $ZnTPA^{2+}$ ist wesentlich positiver als diejenige von $ZnTREN^{2+}$, sie ist aber gleich gross wie jene von $ZnTRIEN^{2+}$ ($-8,9 \text{ kcal/mol}$ [51]), in welchem das Zentralion die $KZ. = 4$ besitzen sollte. Die gleiche $KZ.$ könnte für $ZnTPA^{2+}$ angenommen werden, obwohl die entsprechende Zunahme von ΔS_1 eher bescheiden ist.

Vergleicht man die ΔH_1 - und ΔS_1 -Werte der Fe(II)-Komplexe der sechszähligen Liganden TPEN und PENTEN [16] in Fig. 5 und 6, so ist die starke ΔH -Stabilisierung vom Fe(II)-TPEN-Komplex auffallend, eine Folge der Bildung eines low-spin-Komplexes wie bei $Fe(DPA)_2^{2+}$. In $ZnPENTEN^{2+}$ wirkt das Amin fünfzählig [16]. Da $ZnPENTEN^{2+}$ und $ZnTPEN^{2+}$ mit gleicher Reaktionsenthalpie gebildet werden und der Unterschied in ΔS den Erwartungen entspricht, dürfte auch hier die Anzahl koordinierter Donatoren von TPEN fünf betragen. Auch die Daten der Cu(II)-Komplexe mit den sechszähligen Liganden lassen in Übereinstimmung mit den Spektren in $CuTPEN^{2+}$ eine $KZ. = 5$ für TPEN erwarten. Etwas höher als bei den PENTEN-Komplexen sind die $-\Delta H_1$ -Werte von $CoTPEN^{2+}$ und $NiTPEN^{2+}$, weil der Ligand in diesen Komplexen sechszählig wirkt. Bei den entsprechenden Komplexen des aliphatischenamins sind die sechs Gruppen schwach gebunden oder es existiert ein Gleichgewicht zwischen Spezies bei denen der Ligand fünf- resp. sechszählig wirkt [16]. Im Gegensatz zu $MnPENTEN^{2+}$ [16] ist bei $MnTPEN^{2+}$ die Bildung eines Komplexes, in welchem neben dem sechszählig wirkenden Liganden noch eine Wassermolekel koordiniert, sehr unwahrscheinlich.

Zu den übrigen untersuchten Metallionen Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} und Cd^{2+} lässt sich wenig sagen, weil nur wenige Vergleichsdaten vorhanden sind. Aus dem Vergleich der von uns erhaltenen Zahlen mit denen für die Bildung der Ammoniak- und Pyridin-komplexe ist aber zu erkennen, dass bei den zweiwertigen Metallionen eine $KZ. = 6$ und bei Ag^+ $KZ. = 4$ erreicht werden kann. Die Bildung dieser Komplexe ist normalerweise mit kleinen positiven oder sogar negativen ΔS -Werten verbunden, weil diese Metallionen als Folge ihrer Grösse wenig hydratisiert sind. Die zwei sechszähligen Liganden PENTEN und TPEN (=L) können aus den dreizähligen DIEN und DPA

Tabelle 8. *Thermodynamische Daten der Reaktion:*



	Aliphatische Liganden	Pyridin-Liganden
$\log K = \text{Chel}$	0 bis 2,6	2 bis 5,4
ΔH [kcal/mol]	2 bis 4	-0,8 bis -6,4
ΔS [cal/(K · mol)]	10,5 bis 21,5	0 bis 13

(=A) durch Verknüpfung der mittleren *N*-Atome mit einer Äthylenkette erhalten werden. Die Stabilitäts-erhöhung in logarithmischen Einheiten, $\log K_1(\text{ML}) - \log \beta_2(\text{MA}_2) = \text{Chel}$, zeigt für die zwei Systeme zwei verschiedene Tendenzen: Mit dem aliphatischen Liganden ist Chel weitgehend entropiebedingt und bei den Pyridinliganden enthalpiebedingt. Dies ist deutlich ersichtlich aus den thermodynamischen Daten der Reaktion: $\text{MA}_2 + \text{L} \rightarrow \text{ML} + 2\text{A}$ der Tabelle 8. Man kann annehmen, TPEN sei im Vergleich zu DPA wesentlich weniger hydratisiert, wogegen dieser Unterschied für die aliphatischen Liganden kleiner ist. Dies könnte für verschiedene Komplexe der 3d-Metallionen die Diskrepanzen in Tabelle 8 völlig verständlich machen⁵⁾. Bei Mn^{2+} , Cd^{2+} und Pb^{2+} ist die ΔH -Stabilisierung durch Chelatbildung mit -5 bis -6 kcal/mol am grössten. Der Ligand scheint bei diesen grösseren Kationen nicht mehr in der Lage zu sein, eine völlige Dehydratation des Zentralions zu bewirken.

6. Experimenteller Teil. – 6.1. Präparative Arbeiten. – 6.1.1. Synthese der Liganden. 6.1.1.1. Die Synthese von TPA und TPEN wurde in einer früheren Arbeit beschrieben [5].

6.1.1.2. *Tris[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]-amin*. Tris[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]-amin (TLA) wurde durch Kondensation von [(6-Methyl-2-pyridyl)methyl]-amin mit zwei Äquivalenten [(6-Methyl-2-pyridyl)methyl]chlorid entsprechend der Synthese von TPA hergestellt. Durch Umsatz mit drei Äquivalenten Perchlorsäure wurde der Ligand als Triperchlorat kristallin gefasst und über Phosphorpentoxid getrocknet: $\text{H}_3\text{TLA}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ausbeute: 91% der Theorie.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_{13}$ (651,9) Ber. C 38,69 H 4,49 N 8,60% Gef. C 38,74 H 4,49 N 8,54%

6.1.1.3. *Tris[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]-amin*. Die Isolierung von neutralem TLA gelang durch Neutralisation einer $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, heissen Lösung von $\text{H}_3\text{TLA}(\text{ClO}_4)_3$ mit Natronlauge. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle des reinen TLA aus, das in Wasser schlecht löslich ist (*ca.* $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$).

Das Amin wurde 3 Std. i. HV. getrocknet. Smp. $106,5^\circ$. Ausbeute: 90%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (332,5) Ber. C 75,87 N 7,28 N 16,86% Gef. C 75,78 N 7,30 N 16,86%

Eine ähnliche Synthese diesesamins ist in [25] beschrieben (Smp. $105,5$ – $106,5^\circ$).

6.1.2. *Synthese der Komplexe. Allgemeine Vorschrift*. Die Hydroperchlorate der Amine wurden in der Wärme durch Zugabe der stöchiometrischen Menge einer konzentrierten Metallsalzlösung ($\sim 1\text{M}$) gelöst und die Lösung mit einer *ca.* 2M NaOH-Lösung exakt neutralisiert. Bei gutlöslichen Aminen kann zuerst neutralisiert werden. Die Komplexsalze kristallisieren beim Abkühlen aus, werden in *ca.* 10–20 ml siedendem Wasser pro Gramm umkristallisiert und dann i. HV. getrocknet. Die Daten der hergestellten Komplexe sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

6.2. Messungen. – 6.2.1. Potentiometrische Messungen. (pH, pAg, pHg und pCu) [3] [10]. Sie wurden bei $20 \pm 0,1^\circ$ (bei DPA $25 \pm 0,1^\circ$) und einer Ionenstärke $I=0,1$ (KNO_3) mit einem Orion Digital pH-Meter 801 durchgeführt. Die pH-Eichung erfolgte durch Titration von starker Säure, womit man direkt die Konzentration des Wasserstoffions erhielt.

6.2.2. *Kalorimetrische Messungen*⁶⁾. Sie wurden teilweise mit einem selbstgebauten sowie mit einem LKB-Titrationskalorimeter durchgeführt. Zur Kontrolle der Apparatur wurden Standardmessungen, besonders die Protonierung von α -Picolin ($\Delta H = -6,16$ kcal/mol) und die Reaktion von Kalilauge mit Salpetersäure ($\Delta H = -13,5$ kcal/mol) bei 20° und $I=0,1$ (KNO_3) durchgeführt.

Die potentiometrischen und kalorimetrischen Messungen wurden mit eigenen Programmen auf dem CDC-Computer der ETH ausgewertet.

6.2.3. *UV./VIS. und IR.-Spektren*. Im UV./VIS.- und im nahen IR.-Bereich wurden die Spektren an thermostatisierten (20°) Lösungen auf einem Cary 14-Spektrometer aufgenommen. Zur Untersuchung der erhaltenen Komplexe wurden Kaliumbromid-Pillen gepresst und die IR.-Absorptionsspektren um 1600 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer 257-Spektrophotometer registriert.

⁵⁾ Wenn man D_q für $\text{Ni}(\text{DPA})_2^{2+}$ und NiTPEN^{2+} vergleicht, ist eine Erhöhung der Ligandenfeldstabilisierung kaum anzunehmen.

⁶⁾ An dieser Stelle möchten wir den Herren Prof. P. Paoletti und A. Vacca (Florenz) danken, dass sie F. W. im Rahmen dieser Arbeit während eines Monats ihr LKB-Kalorimeter zur Verfügung stellten.

Tabelle 9. Ausbeute und analytische Daten der synthetisierten Komplexsalze

Verbindung	Ausbeute	Bruttoformel Mol.-Gew.	C	H	N	M	Cl %
NiTPA(Cl)(ClO ₄) ^{e)}	83%	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ NiO ₄ (484,0)	Ber. 44,68 Gef. 44,38	3,75 3,70	11,58 11,70	12,13 11,90	
CuTPA(ClO ₄) ₂ ^{a)}	53%	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₈ (552,8)	Ber. 39,10 Gef. 38,91	3,26 3,34	10,14 10,05	11,50 12,15	12,82 12,18
ZnTPA(ClO ₄) ₂	84%	C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₈ Zn (554,7)	Ber. 38,98 Gef. 38,78	3,27 3,40	10,10 10,20	11,78 11,39	12,78 11,95
NiTLA(NO ₃)(ClO ₄) ^{f)}	73%	C ₂₁ H ₂₄ ClN ₅ NiO ₇ (552,6)	Ber. 45,48 Gef. 45,38	4,38 4,36	12,69 12,80	10,63 10,24	
CuTLA(ClO ₄) ₂ 2H ₂ O ^{b)}	85%	C ₂₁ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₄ O ₁₀ (630,9)	Ber. 40,05 Gef. 40,18	4,37 4,16	8,89 8,83	10,08 9,98	
HgTLA(NO ₃)(ClO ₄) ^{f)}	80%	C ₂₁ H ₂₄ ClHgN ₅ O ₇ (694,5)	Ber. 36,33 Gef. 36,54	3,49 3,53	10,09 10,35		
ZnTPEN(ClO ₄) ₂	69%	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ O ₈ Zn (688,9)	Ber. 45,33 Gef. 45,06	4,10 4,19	12,20 12,22	9,50 9,94	10,29 9,71
NiTPEN(ClO ₄) ₂	77%	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ NiO ₈ (682,2)	Ber. 45,78 Gef. 45,59	4,14 4,17	12,32 12,32	8,61 8,32	10,39 9,41
CoTPEN(ClO ₄) ₂	91%	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ CoN ₆ O ₈ (682,4)	Ber. 45,76 Gef. 45,44	4,14 4,09	12,32 12,36	8,64 8,27	
CuTPEN(ClO ₄) ₂ ^{c)}	61%	C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₆ O ₈ (687,0)	Ber. 45,45 Gef. 44,82	4,11 4,18	12,19 12,19	9,26 9,50	10,32 8,84
MnTPEN(ClO ₄) ₂ H ₂ O	73%	C ₂₆ H ₃₀ Cl ₂ MnN ₆ O ₉ (696,4)	Ber. 44,48 Gef. 44,71	4,34 4,35	12,07 12,13	7,89 8,11	
FeTPEN(ClO ₄) ₂ H ₂ O ^{d)}	61%	C ₂₆ H ₃₀ Cl ₂ FeN ₆ O ₉ (697,4)	Ber. 44,78 Gef. 44,81	4,34 4,32	12,05 12,19		

a) λ_{\max} = 915 nm in KBr.

b) λ_{\max} = 688 nm in KBr.

c) λ_{\max} = 680 nm in KBr.

d) μ_{eff} = 0,9 BM von -197 bis -73° mit anschliessendem Anstieg bis 1,5 BM bei 25° . Die magnetischen Messungen wurden von *N. Oswald* ausgeführt.

e) Aus NiCl₂.

f) Aus M(NO₃)₂.

Die C-, H- und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der ETH (*W. Manser*) ausgeführt. Der Gehalt an Metall und Chlor wurde mit der Röntgenfluoreszenz- und Atomabsorptionsmethode in unserem Analytischen Laboratorium (Leitung *Dr. B. Magyar*, Mitarbeiter: *Frl. B. Giesert* und *S. Salomo*) bestimmt.

Die Diplomanden *H. H. Caesar*, *G. Eggart*, *H. Feichtinger* und *J. Gunsbourg* haben mit grosser Sorgfalt und Geduld einige potentiometrische Messungen ausgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt (*N. G. P.* und *F. W.*; Projekt Nr. 5100.2).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Teil X: *G. Anderegg*, *N. G. Podder*, *P. Bläuenstein*, *M. Hangartner* & *H. Stünzi*, *J. coord. Chemistry* 4, 267 (1975).
- [2] *G. Schwarzenbach*, *G. Anderegg*, *W. Schneider* & *H. Senn*, *Helv.* 18, 1147 (1955); *F. J. C. Rossotti*, in *Modern Coordination Chemistry*, Herausgeber *J. Lewis* & *R. G. Wilkins* Interscience Publ., New York 1960.

- [3] G. Anderegg, *Helv.* 43, 414 (1960).
[4] G. Anderegg & E. Bottari, *Helv.* 48, 887 (1965).
[5] G. Anderegg & F. Wenk, *Helv.* 51, 224 (1971).
[6] J. K. Romary, J. E. Bunds & J. D. Barger, *J. chem. Eng. Data* 12, 224 (1967).
[7] F. J. C. Rossotti & H. Rossotti, *The determination of stability constants*, McGraw-Hill, New York 1961.
[8] G. Anderegg, *Helv.* 44, 1673 (1961).
[9] G. Anderegg, *Helv.* 43, 1530 (1960).
[10] G. Schwarzenbach & G. Anderegg, *Helv.* 40, 1773 (1957).
[11] E. Hubmann, Dissertation ETH, Nr. 4422 (1970).
[12] W. Feitknecht & P. Schindler, *Pure appl. Chemistry* 6, 130 (1963).
[13] J. O. Ljenzin, K. Vadasdi & J. Rydberg, *Trans. Roy. Institute Technology, Stockholm*, No. 280 (1972).
[14] R. Näsanen & P. Meriläinen, *Suomen Kem.* 33, 9, 149 (1960).
[15] S. M. Nelson & J. Rodgers, *J. chem. Soc. (A)* 1968, 272.
[16] L. Sacconi, P. Paoletti & M. Ciampolini, *J. chem. Soc.* 1964, 5046.
[17] M. Ciampolini, P. Paoletti & L. Sacconi, *J. chem. Soc.* 1960, 4553.
[18] G. Anderegg, *Helv.* 46, 2813 (1963).
[19] P. Paoletti, M. Ciampolini & L. Sacconi, *J. chem. Soc.* 1963, 3589.
[20] M. Ciampolini & P. Paoletti, *Inorg. Chemistry* 6, 1261 (1967).
[21] M. Ciampolini, P. Paoletti & L. Sacconi, *J. chem. Soc.* 1961, 2994.
[22] A. Vacca & P. Paoletti, *J. chem. Soc. (A)* 1968, 2378.
[23] C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* 10, 887 (1956).
[24] C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* 9, 1362 (1955).
[25] M. M. da Mota, J. Rodgers & S. M. Nelson, *J. chem. Soc. (A)* 1969, 2036.
[26] H. L. Schläfer & G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1970.
[27] C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* 9, 1362 (1955).
[28] S. M. Nelson & J. Rodgers, *J. chem. Soc. (A)* 1968, 272.
[29] L. P. Eddy, *Inorg. Synth.* 11, 89 (1968).
[30] D. L. Cullen & E. C. Lingafelter, *Inorg. Chemistry* 9, 1865 (1970).
[31] C. H. Kline & J. Turkevich, *J. chem. Physics* 12, 300 (1944).
[32] D. P. Madden, M. M. da Mota & S. M. Nelson, *J. chem. Soc. (A)* 1970, 790.
[33] L. Sacconi, P. Paoletti & M. Ciampolini, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3831 (1960).
[34] J. Clark & D. D. Perrin, *Quart. Rev.* 18, 295 (1964).
[35] H. Bühler & G. Anderegg, *Chimia* 24, 433 (1970); H. Bühler, Dissertation ETH, Nr. 4796, Zürich 1972.
[36] S. Ashcroft & C. Mortimer, *Thermochemistry of transition metal complexes*, Academic Press, London/New York 1970.
[37] M. Ciampolini & P. Paoletti, *J. phys. Chemistry* 65, 1224 (1961).
[38] P. Paoletti & M. Ciampolini, *Ricerca Sci.* 33 (II-A), 405 (1963).
[39] D. W. Grünwedel, *Inorg. Chemistry* 7, 495 (1968).
[40] J. K. Romary, J. D. Barger & J. E. Bunds, *Inorg. Chemistry* 7, 1142 (1968).
[41] F. Holmes & D. R. Williams, *J. chem. Soc. (A)* 1967, 1702.
[42] G. Anderegg, *Helv.* 54, 509 (1971).
[43] J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* 33, 985 (1950).
[44] J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* 33, 963 (1950).
[45] G. Schwarzenbach & P. Moser, *Helv.* 36, 581 (1953).
[46] G. Schwarzenbach, *Helv.* 33, 974 (1950).
[47] J. H. Coates, G. J. Gentle & S. F. Lincoln, *Nature* 249, 773 (1974).
[48] R. L. Gustafson & A. E. Martell, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 525 (1959); R. Arnek, *Arkiv Kem.* 32, 55 (1970).
[49] E. J. Billo, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 11, 491 (1974).
[50] J. L. Hoard, B. Pedersen, S. Richards & J. V. Silverton, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3533 (1964).
[51] L. Sacconi, P. Paoletti & M. Ciampolini, *J. chem. Soc.* 1961, 5115.