

151. Zur Stabilität der Metallkomplexe von Methantrissäure und *cis, cis*-1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure

von Yi-he Wu¹⁾ und Thomas A. Kaden²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Spitalstr. 51, CH-4056 Basel

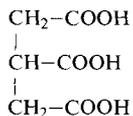
(29.3.83)

Summary

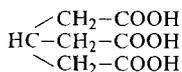
The stabilities of the Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - and Zn^{2+} -complexes with 2-(carboxymethyl)glutaric acid (**2**) and *cis, cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxylic acid (**3**) were measured potentiometrically at 25° and $I=0.5$ (KNO_3). Beside the complexes ML^- protonated species MLH and MLH_2^+ are also formed. Their stability constants are given in *Table 1*. A comparison between the stabilities of **2** or **3** and those of acetate, as a model for a monocarboxylate, or succinate and glutarate, as examples for dicarboxylates, indicates that in all species only one carboxylate is strongly bound whereas the second and third ones are probably not.

The observation that $\Delta \log K_1 = \log K_{MLH}^{LH} - \log K_{MLH_2}^{LH_2}$ as well as $\Delta \log K_2 = \log K_{ML}^L - \log K_{MLH}^{LH}$ are practically constants with values of 0.34 ± 0.05 and 0.49 ± 0.07 , respectively, for both ligands and the five metal ions studied is also in line with the proposed monodentate structures of the complexes ML^- , MLH and MLH_2^+ .

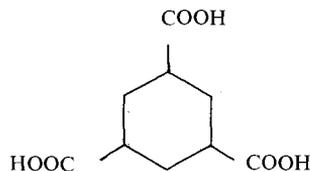
Einleitung. – Während Mono- und Dicarbonsäuren als Komplexbildner intensiv untersucht worden sind [1], liegen relativ wenige Daten über das Komplexbildungsverhalten von Tricarbonsäuren vor. Von diesen wurden speziell die Zitronensäure, die aber noch eine zusätzliche Hydroxygruppe enthält, und die Tricarballoylsäure (1,2,3-Propantricarbonsäure, **1**) genauer studiert. So bildet **1** mit einer Reihe von



1



2



3

¹⁾ Permanente Adresse: Anhui Institute of Technology, Hefei, Province of Anhui, Volksrepublik China.

²⁾ Korrespondenzautor.

zweiwertigen Metallionen neben ML^- auch noch protonierte Komplexe MLH und MLH_2^+ [2], von denen speziell die Cu^{2+} -Komplexe eine besonders hohe Stabilität aufweisen. In einer anderen Arbeit [3] wurde das Komplexbildungsvermögen von verschiedenen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren mit Mn^{2+} untersucht, unter anderem auch von **1** wobei wegen den gewählten Messbedingungen (pH 7,2–7,3) keine protonierte Komplexe erfasst wurden.

Im Zusammenhang mit kinetischen Messungen interessierten wir uns für die Stabilität und die Zusammensetzung der Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe mit «Methantriessigsäure» (2-(Carboxymethyl)glutarsäure, **2**) und mit *cis, cis*-1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure (**3**).

Experimentelles. – «Methantriessigsäure» (**2**) [4] und *cis, cis*-1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure (**3**) [5] wurden nach Literatur hergestellt und durch H-NMR und Smp. – 112–113° (113–114° [4]) für **2** und 217–218° (218–219° [5], 219–220° [6]) für **3** – charakterisiert. Alle Messungen wurden bei $25,0 \pm 0,1^\circ$ und $I=0,5$ (KNO_3) durchgeführt. Der pH-Meter wurden mit einer Zweipunkt-Eichung auf pH 7 und pH 4 eingestellt. Die pH-Titrations wurden unter N_2 mit der früher beschriebenen automatischen Apparatur [7] aufgenommen und nach Datenübertragung auf einem Hewlett-Packard HP9835 Tischcomputer ausgewertet.

Für die pK_H -Bestimmungen wurden 20 ml $5 \cdot 10^{-3} M$ Ligand **2** oder **3** mit 0,4M NaOH titriert. Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} und Zn^{2+} wurden 50 ml $2 \cdot 10^{-3} M$ Ligand und $1,8\text{--}6,0 \cdot 10^{-3} M$ Metallion mit 0,4M NaOH titriert. In einzelnen Fällen mussten die Titrations wegen Hydroxidbildung bei höherem pH abgebrochen werden.

Die für die Auswertung benötigten Werte von a_H , dem scheinbaren Aktivitätskoeffizienten des Protons, und von pK_w , der scheinbaren Eigendissoziationskonstanten des Wassers, wurden aus separaten Titrations von HNO_3 mit 0,4M NaOH bestimmt: $a_H=0,877$ und $pK_w=13,85$ für 25° und $I=0,5$ (KNO_3).

Resultate. – Die Titrationskurven der beiden Tricarbonsäuren wurden mit Hilfe des Computerprogrammes TITFIT [8] auf einem Hewlett-Packard HP 9835 Tischcomputer ausgewertet, wobei a_H und pK_w aus separaten Bestimmungen übernommen wurden.

Die pK_H -Werte sowie deren Standardabweichungen, bestimmt durch Wiederholung der Messung, sind in *Tabelle 1* angegeben.

Tabelle 1. Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten der Liganden **2** und **3** bei 25° und $I=0,5^a$)

		H^+	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
2	$pK_{H,1}$	3,30 (1)					
	$pK_{H,2}$	4,10 (2)					
	$pK_{H,3}$	4,81 (2)					
	$\log K_1^\ddagger$		1,72 (1)	1,89 (1)	1,90 (1)	2,06 (1)	2,01 (1)
	$\log K_2^\ddagger$		6,22 (1)	6,32 (1)	6,30 (1)	6,57 (1)	6,50 (1)
	$\log K_3^\ddagger$		9,81 (1)	9,98 (3)	9,89 (2)	10,06 (3)	10,14 (2)
3	$pK_{H,1}$	3,75 (2)					
	$pK_{H,2}$	4,33 (2)					
	$pK_{H,3}$	4,96 (2)					
	$\log K_1^\ddagger$		1,65 (1)	1,68 (1)	1,78 (1)	2,04 (2)	1,76 (2)
	$\log K_2^\ddagger$		6,32 (1)	6,29 (1)	6,45 (1)	6,60 (2)	6,40 (1)
	$\log K_3^\ddagger$		10,22 (2)	10,16 (2)	10,31 (4)	10,28 (4)	10,28 (1)

^{a)} Werte in Klammern bedeuten Standardabweichungen in Hundertstel log-Einheiten.

Mit dem gleichen Programm wurden auch die Metall-Ligand-Kurven berechnet. Dabei wurden 2–4 Titrationskurven mit verschiedenem Metall-Ligand-Verhältnis gleichzeitig ausgewertet. Da wir immer mit einem relativ hohen Metallüberschuss gearbeitet haben, wurden im Modell für die Berechnung nur (1:1)-Komplexe berücksichtigt. Die Anpassung der Messungen ergab, dass neben ML^- auch noch protonierte Komplexe der Zusammensetzung MLH und MLH_2^+ vorliegen müssen, während die auch mögliche Partikel M_2L^+ nicht beobachtet wurde. Die Konstanten K^* für die Gleichgewichte 1–3 sowie deren durch gleichzeitiges Auswerten mehrerer Kurven berechnete Standardabweichungen sind auch in *Tabelle 1* zusammengestellt.



Diskussion. – Das Auftreten der Komplexe ML^- , MLH und MLH_2^+ ist bei mehrbasischen Carbonsäuren, die als Komplexbildner wirken, nicht selten, speziell wenn der gebildete Chelatring relativ gross ist und dadurch der Chelateffekt relativ klein wird. Im Falle von **1** können siebengliedrige im Falle von **2** und **3** achtegliedrige Ringe aufgebaut werden.

Um unsere Resultate mit denjenigen früherer Arbeiten zu vergleichen, wurden die Bruttokonstanten K^* auf die Werte K_{ML}^L , K_{MLH}^{LH} und $K_{MLH_2}^{LH_2}$, die die Gleichgewichte 4–6 beschreiben, umgerechnet. Vergleicht man nun diese Konstanten



einerseits mit denjenigen von **1**, das sehr ähnliche Partikel bildet, andererseits mit denjenigen von Acetat (AcO^-) oder monoprotoniertem Succinat ($HBer^-$), als Beispiele für Monocarboxylate, oder mit denjenigen von Succinat (Ber^{2-}) und Glutarat (Glu^{2-}), als Beispiele für Dicarboxylatliganden, so kann man Schlüsse in bezug auf die Natur und Stabilität der Komplexe ML^- , MLH und MLH_2^+ ziehen (*Tabelle 2*).

Da der Stabilitätsvergleich zwischen Carbonsäuren mit sehr ähnlichen pK_H -Werten vorgenommen wird, dürfte der Effekt der Basizität der Liganden auf die Stabilität der Komplexe sehr klein sein. Im Falle vom MLH_2^+ ist es von der chemischen Zusammensetzung und durch den Vergleich der Stabilitäten von LH_2^- mit Acetat und monoprotoniertem Succinat ganz klar, dass das Metallion nur durch eine Carboxylatgruppe koordiniert ist, während die anderen zwei protoniert sind. Bei **3** dürfte der Cyclohexanring in der Sesselkonformation mit den drei Carboxylatgruppen in äquatorialer Stellung vorliegen.

In MLH ist nur eine Carboxylatgruppe protoniert, und es stellt sich die Frage, ob die anderen beiden am Metallion gebunden sind oder nicht. Während die Einführung einer zweiten Carboxylatgruppe im günstigen Fall eines Fünferchelats

Tabelle 2. Vergleich der Komplexbildungskonstanten $\log K_{MLH_n}^{L,H_n}$ von Mono-, Di- und Tricarbonensäuren mit Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+}

	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
AcO ^{-a)}	0,69–0,8	0,71–1,1	0,74–0,83	1,71–1,83	0,63–1,1
HBer ^{-a)}	0,7	0,99		1,70	0,96
LH ₂ ^{1b)}		0,95	1,07	1,40	0,94
2	0,93	1,07	0,98	1,16	1,23
3	0,93	0,87	1,02	1,00	1,00
Ber ^{2-a)}	1,48	1,70	1,60	2,6	1,48–1,76
Glu ^{2-a)}	1,13		1,6	2,4	1,2–1,7
LH ^{2-1b)}		1,60	1,66	2,57	1,61
2	1,41	1,50	1,49	1,76	1,69
3	1,36	1,33	1,49	1,64	1,44
L ^{3- 1b)}		2,44	2,65	3,70	2,43
2	1,72	1,89	1,90	2,06	2,01
3	1,65	1,68	1,78	2,04	1,76

a) [9]: I = 0,1 and T = 25°, except Mn²⁺/Ber I = 0,2 and T = 25°.

b) [2]: I = 0,1 and T = 20°.

ringes, wie bei der Oxalsäure, oder eines Sechserchelatringes, wie bei der Malonsäure, zu einer deutlichen Zunahme der Stabilität führen, ist der Effekt bei der Bernsteinsäure schwächer und bei der Glutarsäure gerade noch bemerkbar [3]. Für das Cu²⁺-Ion sind die Resultate am deutlichsten, so dass wir zunächst diesen Fall diskutieren wollen.

Der CuLH-Komplex von **1** ist praktisch gleich stabil wie derjenige der Bernsteinsäure, so dass man annehmen darf, dass die zweite Carboxylatgruppe in einer Chelatstruktur vorliegen wird. Die entsprechenden Komplexe mit **2** und **3** sind hingegen deutlich schwächer als diejenigen von **1** und von Glutarsäure, so dass man, wenn überhaupt, eine nur äusserst schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Metallion und der negativen Ladung der zweiten Carboxylatgruppe erwarten darf. Während ein achtgliedriger Chelatring bei **2** noch denkbar wäre, ist der Aufbau eines solchen bei **3** nur mit einer Konformationsänderung möglich. Die Carboxylatgruppen müssten von der günstigen äquatorialen in die ungünstigere axiale Stellung wechseln, was mit starken 1,3-Wechselwirkungen verknüpft ist.

Für die anderen Metallionen sind die Effekte so klein, dass eine Diskussion sehr schwierig wird. Auffallend ist die viel ähnlichere Stabilität der Komplexe der drei Liganden **1**, **2** und **3** als bei Cu²⁺, obwohl man immer noch die Reihenfolge **1**, **2**, **3** erkennen kann.

Für die Komplexe ML⁻ stellt sich wiederum die Frage, ob alle drei Carboxylatgruppen koordinieren oder nicht. Auch bei dieser Spezies findet man für die Stabilität die Reihenfolge **1**, **2**, **3** wieder. Der Ligand **1** bildet speziell mit Cu²⁺ aber auch mit den anderen Metallionen deutlich stabilere Komplexe als Succinat, so dass in diesem Fall wahrscheinlich alle drei Carboxylatgruppen koordinieren. Für die Liganden **2** und **3** ist eine solche Aussage wegen des viel kleineren Effektes schwieriger. Bei **3** müssten wiederum die Carboxylatgruppen in die axiale Stellung wechseln, damit überhaupt eine gleichzeitige Koordination aller drei möglich wird.

Eine ganz andere Betrachtung gibt noch einige weitere Anhaltspunkte in bezug auf die Fragestellung wieviel Carboxylatgruppen gebunden sind. Vergleicht man die unterschiedlichen Komplexbildungseigenschaften der verschiedenen protonierten Formen eines Liganden L^{3-} , LH^{2-} und LH_2^- dadurch, dass man die Grösse $\Delta \log K_1$ und $\Delta \log K_2$ (Gl. 7 und 8) berechnet, so findet man für **2** und **3**, dass diese Zahlen für beide Liganden praktisch gleich sind. Als Durchschnitt über alle Metallionen und die beiden Liganden erhält man $0,34 \pm 0,05$ bzw. $0,49 \pm 0,07$.

$$\Delta \log K_1 = \log K_{MLH}^{LH} - \log K_{MLH_2}^{LH_2} \quad (7)$$

$$\Delta \log K_2 = \log K_{ML}^L - \log K_{MLH}^{LH} \quad (8)$$

Diese nur kleine Zunahme der Stabilität, wenn man von LH_2^- nach LH^{2-} bzw. von LH^{2-} nach L^{3-} übergeht, dürfte rein durch die günstigere elektrostatische Wechselwirkung zustande kommen und scheint nicht auf eine Chelatbildung hinzuweisen.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass in allen Komplexen ML^- , MLH und MLH_2^+ der Liganden **2** und **3** nur eine Carboxylatgruppe stark gebunden ist, während die anderen nur schwach oder gar nicht koordiniert sind.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt N. 2.213-0.81) danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

REFERENCES

- [1] L.G. Sillen & A.E. Martell, 'Stability Constants of Metal-Ion Complexes', Vol.1 & 2, The Chemical Society, London 1964 und 1971.
- [2] E. Campi, G. Ostacoli, M. Meirone & G. Saini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 553 (1964).
- [3] N.C. Li, W.M. Westfall, A. Lindenbaum, J.M. White & J. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5864 (1957).
- [4] C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 119, 341 (1921).
- [5] D.S. Kemp & K.S. Petrakis, *J. Org. Chem.* 46, 5140 (1981).
- [6] A. Steitz, *J. Org. Chem.* 33, 2978 (1968).
- [7] H. Gampp, M. Maeder, A.D. Zuberbühler & Th.A. Kaden, *Talanta* 27, 513 (1980).
- [8] A.D. Zuberbühler & Th.A. Kaden, *Talanta* 29, 201 (1982).
- [9] A.E. Martell & R. Smith, 'Critical Stability Constants', Vol.3, Plenum Press, New York 1977.