

Die Stabilität der Kobalt(II)- und Kupfer(II)-Komplexe mit α -, β - und γ -Aminobutyrat

Von

Ivan Šoštarić und Vladimir Simeon

Institut für Medizinforschung und Arbeitsmedizin,
Jugoslawische Akademie der Wissenschaften und Künste,
Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

(Eingegangen am 9. Oktober 1974)

Stability of Co(II)- and Cu(II)-Complexes with α -, β -, and γ -Aminobutyrate

Stability constants of cobalt(II) and copper(II) complexes with α -, β -, and γ -aminobutyrate as well as the protonation constants of these ligands have been determined by potentiometric titration. ΔG^\ominus values, computed from the stability constants, increase in the order $AABA < BABA < GABA$. The increase in ΔG^\ominus $AABA \rightarrow BABA$ amounts approx. 15 per cent. The same difference was observed for α - and β -alaninato complexes with various transition metal ions.

Die Komplexe der Übergangsmetallionen mit α - und β -Aminobutyrat wurden vom thermodynamischen sowie vom strukturechemischen Gesichtspunkt aus schon untersucht¹⁻⁴. Die ΔG^\ominus -Werte wurden aber unter verschiedenen experimentellen Bedingungen und mit verschiedenen Methoden gemessen, wodurch die Streuung der Ergebnisse verschiedener Autoren erklärt werden kann.

In der Reihe der Komplexe von Kupfer(II) und Kobalt(II) mit α -, β - und γ -Aminobutyrat ($AABA^-$ bzw. $BABA^-$ bzw. $GABA^-$) kann der Einfluß der Größe des Chelatringes auf die thermodynamischen Eigenschaften studiert werden. Wegen der Einfachheit dieser Liganden sollte der Effekt ausgeprägter sein als bei den Komplexonen und Polyaminen in den klassischen Untersuchungen von Schwarzenbach und Mitarb.⁵⁻⁷. Deswegen haben wir die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe unter standardisierten Bedingungen mittels potentiometrischer Titration gemessen; über die Stabilität der $GABA$ -Komplexe lagen noch keine quantitativen Untersuchungen vor.

Experimenteller Teil

Material

Alle Reagentien waren von pro Analysi- oder gleichwertiger Reinheit. Das Wasser wurde deionisiert und dann in einem Pyrexglasapparat destilliert. Stickstoff (99,5% Reinheit) wurde mit 20proz. KOH, die 20% Pyrogallol enthielt, dann mit 1proz. H_2SO_4 , zuletzt mit 0,1*m*- $NaNO_3$ gewaschen. Die Titranslösung (etwa 0,4 mol dm^{-3} NaOH in 0,1 mol dm^{-3} $NaNO_3$) wurde nach *Pregl*⁸ bereitet und gegen Kaliumhydrogenphthalat potentiometrisch gestellt.

Meßmethoden

Alle Lösungen enthielten 0,1 mol dm^{-3} $NaNO_3$ und 0,01 mol dm^{-3} Ligand, während die Konzentration des Metallsalzes von 0,001 bis 0,005 mol dm^{-3} variiert wurde.

Die Titrationsen wurden in einem doppelwandigen, auf $(25,0 \pm 0,05)^\circ C$ thermostatierten Glasgefäß ($v \approx 15 \text{ cm}^3$) unter N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Alle Ligandlösungen enthielten einen 50proz. Überschuß an HNO_3 , um den anfänglichen pH-Wert auf etwa 2 zu bringen.

Die Meßzelle bestand aus einer Glas- und einer gesätt. Kalomelelektrode (Radiometer G 202 B bzw. K 401). Die *EMK* dieser Zelle wurde mit einem Cary 401 Elektrometer auf dem Digitalvoltmeter (Systron-Donner 7100 A) gemessen. Die pH-Werte wurden aus den *EMK*-Ergebnissen durch die Benutzung der Formel berechnet⁹.

$$\frac{\text{pH}(X) - \text{pH}(S_1)}{\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1)} = \frac{E_x - E_1}{E_2 - E_1};$$

S_1 : 0,05 mol dm^{-3} Kaliumhydrogenphthalat

S_2 : 0,01 mol dm^{-3} Dinatriumtetraborat

Aus den so ermittelten pH-Werten wurden die Wasserstoffionenkonzentrationen nach *Iring* und Mitarb.¹⁰ berechnet. Das Korrektionsglied A , definiert als

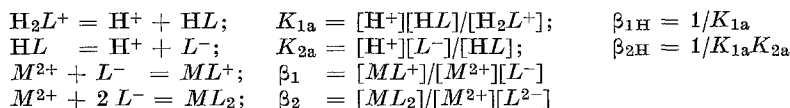
$$-\lg \frac{[H^+]}{\text{mol } dm^{-3}} = \text{pH} - A,$$

wurde aus der Titration einer 0,001 mol dm^{-3} $HClO_4$ -Lösung (auch in 0,1 mol dm^{-3} $NaNO_3$) bestimmt.

Rechnungen

Die Äquivalenzpunkte wurden mit der *Granschen* Methode¹¹ bestimmt.

Die folgenden Koordinationsgleichgewichte wurden berücksichtigt:



Alle Gleichgewichtskonstanten sind stöchiometrische (Konzentrations-)Konstanten. Die Werte dieser Konstanten wurden zuerst aus den Bildungs-(bzw. Protonierungs-)Kurven geschätzt und dann mit der *Gauss-Newton*-schen Methode verfeinert, wofür eine vereinfachte Version des *SCOGS*-Programms¹² verwendet wurde. Die Rechnungen wurden auf einem Univac 1106 Computer durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Protonierungskonstanten der untersuchten Liganden sind in Tab. 1 angeführt. Nebst diesen Konstanten wurden auch die entsprechenden Werte für das Glycinanion bestimmt, um die Genauig-

Tabelle 1. Protonierungskonstanten* und pK_a -Werte bei 298,15 K und $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Ligand	$\log \beta_{1H}^{\ominus} \pm S.E.^2$	$\log \beta_{2H}^{\ominus} \pm S.E.^{**}$	pK_{1a}	pK_{2a}
<i>Gly</i> ⁻	9,647 \pm 0,004	12,062 \pm 0,005	2,415 \pm 0,005	9,647 \pm 0,004
<i>AABA</i> ⁻	9,965 \pm 0,005	12,236 \pm 0,008	2,271 \pm 0,008	9,965 \pm 0,005
<i>BABA</i> ⁻	10,050 \pm 0,004	13,477 \pm 0,006	3,427 \pm 0,006	10,050 \pm 0,004
<i>GABA</i> ⁻	10,281 \pm 0,005	14,338 \pm 0,007	4,058 \pm 0,007	10,281 \pm 0,005

* Auf den hypothetischen Standardzustand $c^{\ominus} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $y^{\ominus} = 1$ bezogen.

** \pm — Angaben bedeuten die Standardfehler.

Tabelle 2. Dissoziationskonstanten des Glyciniumions. Literaturwerte für 298,15 K und $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

	pK_{1a}	pK_{2a}	Lit.*
	—	9,69	46 K
	2,43	9,62	54 B
	2,43	9,62	65 Ma
	2,51	9,70	67 G
	2,33	9,68	67 Sa
Mittelwert	2,425	9,662	
Vorliegende Arbeit	2,415	9,647	
Differenz	0,010	0,015	

* Die Bezeichnungen der Literaturstellen sind aus ¹³ übernommen.

keit der benützten Methoden abzuschätzen. Die kleinen Standardfehler der angeführten Werte sprechen für eine sehr befriedigende Präzision der benützten Meßmethoden. Die absolute Genauigkeit der Konstanten kann aus dem Vergleich mit den Literaturangaben¹³ (siehe Tab. 2) geschätzt werden: das wahrscheinlichste Unsicherheitsintervall für $\log \beta_{jH}^{\ominus}$ soll nicht breiter als $\pm 0,01$ sein, was einer Unbestimmtheit von $\pm 0,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ (bzw. $\pm 0,014 \text{ kcal}_{th} \text{ mol}^{-1}$) in ΔG^{\ominus} entspricht.

Die Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexe sind in Tab. 3 und die entsprechenden ΔG^\ominus -Werte in Tab. 4 zu finden. Hier ist die Streuung der Konstanten merklich größer im Falle der Kobalt(II)-Komplexe sowie für die *GABA*-Komplexe. Doch sollte die Unbestimmtheit in $\log \beta_n^\ominus$ nicht größer als $\pm 0,05$ sein. In allen Fällen, wo die

Tabelle 3. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe*

Metall	Ligand	$\log \beta_1^\ominus \pm S. E. **$	$\log \beta_2^\ominus \pm S. E. **$
Cu ²⁺	<i>Gly</i> ⁻	8,130 \pm 0,004	14,970 \pm 0,007
	<i>AABA</i> ⁻	8,319 \pm 0,008	15,450 \pm 0,009
	<i>BABA</i> ⁻	7,077 \pm 0,005	12,899 \pm 0,006
	<i>GABA</i> ⁻	5,465 \pm 0,031	—
Co ²⁺	<i>AABA</i> ⁻	4,164 \pm 0,042	7,848 \pm 0,024
	<i>BABA</i> ⁻	3,527 \pm 0,023	—

* Auf den hypothetischen Standardzustand $c^\ominus = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $y^\ominus = 1$ bezogen.

** \pm — Angaben bedeuten die Standardfehler.

Tabelle 4. Die ΔG^\ominus -Werte

Metall	Ligand	$-\Delta_0^1 G^\ominus$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta_0^2 G^\ominus$ kJ mol ⁻¹
Cu ²⁺	<i>Gly</i> ⁻	46,41 \pm 0,02	85,45 \pm 0,04
	<i>AABA</i> ⁻	47,49 \pm 0,05	88,19 \pm 0,05
	<i>BABA</i> ⁻	40,40 \pm 0,03	73,63 \pm 0,03
	<i>GABA</i> ⁻	31,2 \pm 0,2	—
Co ²⁺	<i>AABA</i> ⁻	23,8 \pm 0,2	44,8 \pm 0,1
	<i>BABA</i> ⁻	20,1 \pm 0,1	—

Möglichkeit des Vergleichs mit den Literaturangaben besteht, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Trotzdem gibt es doch einige Diskrepanzen: so z. B. fanden *Sharma* und Mitarb.^{1, 2} für Kupferkomplexe ohne Ausnahme die Stabilitätsordnung *Gly* > *Ala* > *AABA*. Die Ordnung der in Tab. 3 angeführten Konstanten ist aber *Gly* > *AABA*, was dem Verhältnis der Basizitäten der Liganden entspricht.

Soviel wir wissen, wurde die Stabilitätskonstante des Komplexes *Cu(GABA)*⁺ noch nicht bestimmt. Die Stabilitätskonstante des zweiten Komplexes *Cu(GABA)*₂ konnte wegen der Hydrolyse des Kupfers nicht bestimmt werden; auch nicht in Systemen, die einen 10fachen Überschuß des Liganden enthielten. Der relativ hohe Betrag der β_1^\ominus -

Konstante ($10^{5,465}$) spricht dafür, daß dieser Komplex ein Chelat sein sollte. In den Kobalt—*GABA*-Systemen war keine Komplexbildung bemerkbar.

Wie zu erwarten, nimmt die Stabilität der Komplexe in der Reihe *AABA* > *BABA* > *GABA* ab. Die Abnahme in den $\log \beta_1^\ominus$ -Werten für Cu^{II} oder Co^{II} beträgt etwa 15%. Dasselbe kann man beobachten, wenn man die β_1^\ominus -Konstanten, die *Sharma* und Mitarb.^{1, 2} in ähnlichen Systemen bestimmt haben, betrachtet [d. h. die Komplexe $M^{\text{II}}(\beta\text{-Ala})/M^{\text{II}}(\text{Ala})$, $M^{\text{II}} = \text{Cu, Ni, Zn, Co}$; auch $\text{Ni}(\text{BABA})/\text{Ni}(\text{GABA})$]. Obwohl diese Regelmäßigkeit zufällig sein könnte, ist sie in mehreren Aminoacidatokomplexen zu beobachten, so daß sie einer weiteren Untersuchung wert zu sein scheint.

Literatur

- ¹ *V. S. Sharma, H. B. Mathur und P. S. Kulkarni*, Indian J. Chem. **3**, 146 (1965).
- ² *V. S. Sharma und H. B. Mathur*, Indian J. Chem. **3**, 475 (1965).
- ³ *A. Gergely, J. Mojzes und Zs. Kassai-Bazsa*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 1277 (1972).
- ⁴ *A. Gergely, I. Sóvágó, I. Nagypál und R. Király*, Inorg. Chim. Acta **6**, 435 (1972).
- ⁵ *G. Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta **35**, 2344 (1952).
- ⁶ *G. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **43**, 825 (1960); **44**, 1673 (1961); **47**, 1801 (1964).
- ⁷ *P. Paoletti, R. Walser, A. Vacca und G. Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta **54**, 243 (1971).
- ⁸ *F. Pregl*, Z. Anal. Chem. **67**, 23 (1925).
- ⁹ Pure Appl. Chem. **21**, 34 (1970).
- ¹⁰ *H. M. Irving, M. G. Miles und L. D. Pettit*, Anal. Chim. Acta **38**, 475 (1967).
- ¹¹ *G. Gran*, Analyst **77**, 661 (1952).
- ¹² *I. G. Sayce*, Talanta **15**, 1397 (1968).
- ¹³ a) *L. G. Sillén und A. E. Martell*, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 17, London 1964. b) id., Supplement No. 1, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 25, London 1971.

Korrespondenz und Sonderdrucke :

Doz. Dr. V. Simeon
Postfach 291
YU-41001 Zagreb
Jugoslawien