

Notizen

Komplexierung von Blei(II) durch Azakronenether und Kryptanden in Methanol

Hans-Jürgen Buschmann

Physikalische Chemie, Universität-GH Siegen,
Postfach 101240, D-5900 Siegen

Eingegangen am 22. November 1984

Complexation of Lead(II) by Aza Crown Ethers and Cryptands in Methanol

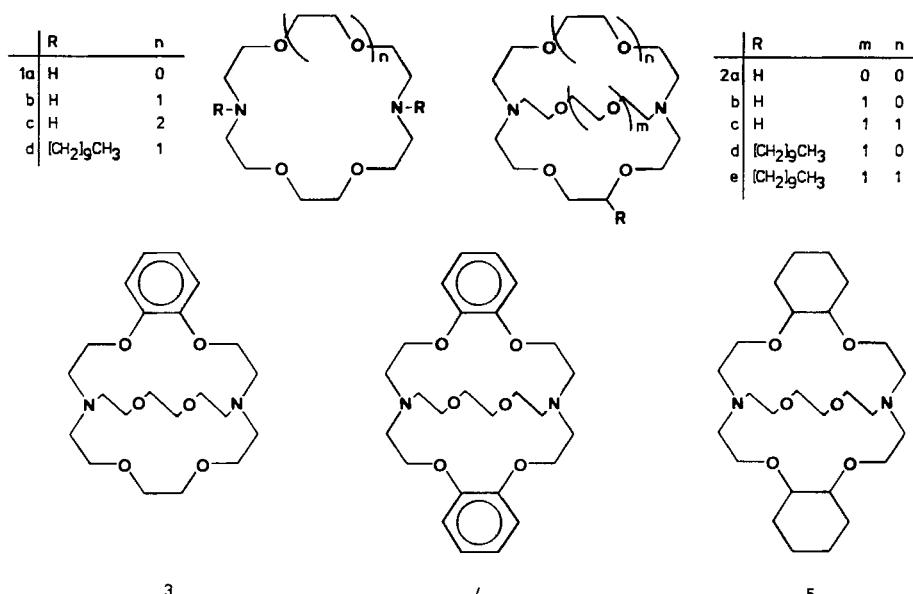
The stability of Pb^{II} complexes with the mono- and bicyclic ligands **1–5** in methanol was determined by potentiometric titrations using an ion-selective lead(II) electrode. Reaction enthalpies ΔH were measured by calorimetric titrations. Substitution of the protons at the nitrogen atoms of aza crown **1b** by the long decyl chains in **1d** leads to a great increase in ΔH , whereas the complex stability is scarcely influenced. Benzo anellands (**3**, **4**) reduce the ligand flexibility and cause a decrease in reaction enthalpies. The reaction entropies are nearly unchanged.

Bis zur Entdeckung der Komplexierungseigenschaften von Kronenethern¹⁾ galten Ethylen diamintetraessigsäure (EDTA) und Liganden mit verwandter Struktur als die stärksten Komplexbildner. Sie sind jedoch nicht in der Lage, selektiv ähnliche Ionen zu binden²⁾. Die Entwicklung von bicyclischen Liganden, den Kryptanden, führte zu einem enormen Ansteigen der Komplexselektivität gegenüber Alkali- und Erdalkali-Ionen³⁾. Dieses Verhalten versuchte man auszunutzen durch Herstellung von polymer gebundenen Komplexbildnern⁴⁾. Es wird so möglich, eine bestimmte Sorte von Ionen aus einer Lösung zu entfernen bzw. anzureichern. Gerade im Hinblick auf die heute stattfindende Diskussion über den Umweltschutz stellen die Kryptanden interessante Verbindungen dar. In diesem Zusammenhang ist die Komplexierung von Schwermetallen von besonderer Bedeutung⁵⁾. Ein schrittweiser Ersatz von Sauerstoff- durch Stickstoffatome im Liganden führte zu einer Steigerung der Komplexstabilitäten von Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} usw. gegenüber Alkali- und Erdalkali-Ionen⁶⁾. Unter Ausnutzung dieser Selektivität ist es eventuell sogar möglich, Kryptanden zur Dekorporierung giftiger Schwermetalle im Organismus einzusetzen, ohne den Elektrolythaushalt übermäßig zu stören⁷⁾.

Daher ist die genaue Kenntnis der Komplexstabilitäten und der Einfluß von Substituenten am Liganden auf sie notwendig. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die Bildung von Pb^{2+} -Komplexen mit verschiedenen mono- und bicyclischen Liganden **1–5** untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Werte für die Komplexierung von Pb^{2+} durch Azakronenether und Kryptanden sind in Tab. 1 aufgeführt. Ein



Tab. 1. $\lg K$ (K in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und ΔS ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) für die Bildung von Pb^{2+} -Komplexen in Methanol bei 25°C

Ligand	$\lg K$	$-\Delta H$	ΔS
1a	6.71	18.1 ^{a)}	67
1b	9.11	29.1 ^{a)}	76
1c	7.94	33.2	40
1d	8.37	73.5	-87
2a	9.03	24.6 ^{a)}	89
2b	12.84	67.9 ^{a)}	17
2c	12.95	72.7 ^{a)}	3
2d	13.11	65.3	31
2e	13.03	69.7	15
3	12.22	61.2	28
4	10.90	52.7	31
5	11.55	48.4	58

^{a)} Lit.^{1,5)}.

Vergleich mit bereits publizierten Werten von $\lg K$ für die Reaktion von 1a und 2a–c zeigt zum Teil erhebliche Abweichungen⁸⁾. Allerdings wurden diese Komplexstabilitäten indirekt durch pH-metrische Titrationen in Methanol bestimmt. Bei der Auswertung wurden offensichtlich keine Komplexe der Zusammensetzung PbLH^{3+} berücksichtigt. Allerdings ist das Auftreten von protonierten Komplexen bei stickstoffhaltigen Liganden bekannt⁹⁾. In Abb. 1 sind die Stabilitätskonstanten der Pb^{2+} -Komplexe in Abhängigkeit vom Verhältnis des Hohlraumradius^{3,10)} zum Radius von Pb^{2+} dargestellt. Sowohl bei den mono- als auch bei den bicyclischen Liganden findet man die stabilsten Komplexe, wenn der Innenradius des Liganden und der Ionenradius von Blei(II) ($r = 1.2 \text{ \AA}$)¹¹⁾ annähernd übereinstimmen.

Ersetzt man die Protonen an den Stickstoffatomen im Liganden **1b** durch einen längeren Alkylrest, so findet man für den Wert der Reaktionsenthalpie von **1d** gegenüber **1b** mehr als eine Verdopplung. Dies führt jedoch nicht zu einer Zunahme der Stabilitätskonstanten, da gleichzeitig eine große Abnahme der Reaktionsentropie erfolgt. Die Substitution mit einem voluminösen Rest bewirkt offensichtlich eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Konformeren des Liganden zugunsten der *endo,endo*-Form, siehe Abb. 2.

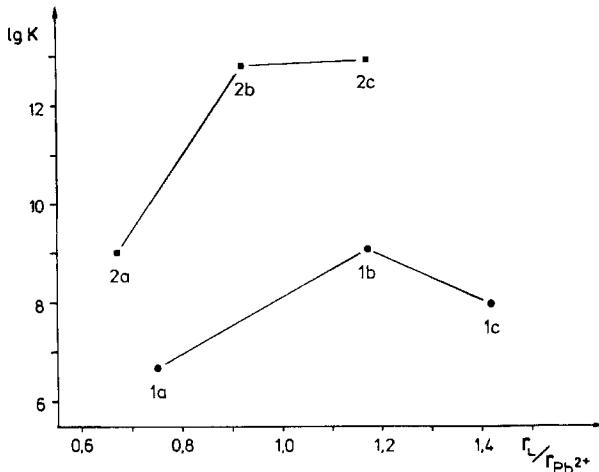


Abb. 1. Abhängigkeit der Komplexstabilitäten als Funktion des Verhältnisses von Ligand- zu Blei(II)-Radius

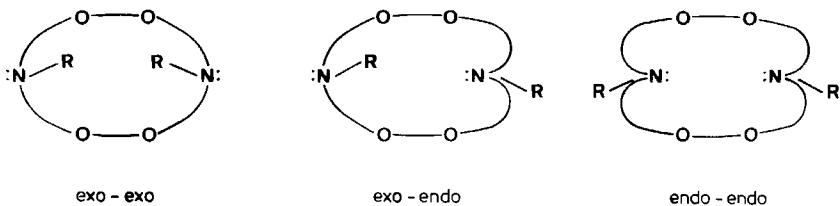


Abb. 2. Verschiedene Konformere für unkomplexierte Azakronenether

Somit entfällt die Umwandlung der *exo,exo*-Form während der Reaktion in die *endo,endo*-Konformation, die den Komplex bildet. Die großen Reste an den Stickstoffatomen des Liganden erhöhen jedoch gleichzeitig die sterischen Anforderungen an den Komplex, was zu einem stark negativen Wert für die Reaktionsentropie führt. Ein ähnliches Verhalten findet man auch für die entsprechenden Silberkomplexe¹².

Die potentiometrischen Titrationen geben keinerlei Hinweis für das Auftreten von Komplexen mit monocyclischen Liganden, in denen das Verhältnis von Ligand zu Kation 2:1 ist. Komplexe dieser Zusammensetzung werden bei der Komplexierung von Alkali- und Erdalkali-Ionen beobachtet, wenn der Liganddurchmesser zu klein ist, um das Kation vollständig aufzunehmen¹³⁾.

Der Übergang von den mono- zu den bicyclischen Liganden zeigt daher auch bei der Komplexierungsreaktion von Pb^{2+} eine Reaktionsenthalpie, die der von **1d** entspricht. Gleichzeitig führt die Fixierung der dritten Brücke im Liganden dazu, daß ebenfalls die Reaktionsentropie die Komplexbildung begünstigt.

Der niedrige Wert der Enthalpie für die Komplexierung mit dem kleinsten bicyclischen Liganden **2a** ($r = 0.8 \text{ \AA}$)³⁾ läßt sich darauf zurückführen, daß während der Reaktion eine starke Deformation des Kryptanden erfolgt.

Der Ersatz eines Protons an einem Kohlenstoffatom von **2b** und **c** durch einen aliphatischen Rest verändert das Komplexierungsverhalten dieser Liganden nicht. Der Benzolring in **3** bewirkt eine Verkleinerung des Hohlraumes und setzt die Flexibilität des Kryptanden herab. Dies führt zu einer Verringerung der Stabilität, die fast ausschließlich durch eine Verkleinerung der Reaktionsenthalpien hervorgerufen wird. Dieser Effekt wird bei **4** noch verstärkt. Werden diese jedoch hydriert, so gewinnt der Ligand einiges an Flexibilität zurück. Dies führt zu einem Anstieg der Komplexstabilität von **5** gegenüber **4**, die aus einer entsprechenden Änderung der Reaktionsentropie resultiert.

Die Stabilität der Blei(II)-Komplexe wird nur geringfügig durch strukturelle Veränderungen an den untersuchten Liganden beeinflußt. Ein Vergleich mit bekannten Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Alkali- und Erdalkali-Ionen durch Kryptanden¹⁴⁾ zeigt, daß Pb^{2+} bis auf wenige Ausnahmen wesentlich stabilere Komplexe bildet. Von daher erscheint es möglich, diese Liganden selektiv zur Komplexierung von Blei(II) einzusetzen.

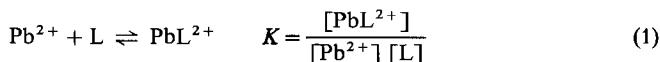
Experimenteller Teil

Die Kryptanden **1a–d**, **2a–e** und **3–5** (alle Merck) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Herstellung der Lösungen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) erfolgte durch Auflösen des getrockneten Salzes in wasserfreiem Methanol (H_2O weniger als 0.01%, Merck).

Meßverfahren

Die Stabilität der Bleikomplexe wurde durch potentiometrische Titration einer Pb^{2+} -Lösung ($1 \cdot 10^{-3} \text{ N}$) mit einer Lösung des Liganden (0.02 N) gemessen. Die Bestimmung der Konzentration der unkomplexierten Blei-Ionen erfolgte mit Hilfe einer Blei-Elektrode (Metrohm EA 306-Pb). Durch Zusatz von Tetraethylammonium-perchlorat wurde die Ionenstärke während der Titration konstant bei $I = 0.05 \text{ N}$ gehalten. Die ablaufende Reaktion läßt sich durch Gleichung (1) beschreiben.



Da die Ausgangskonzentrationen bekannt sind, kann unter Verwendung der gemessenen Blcikonzentration die Stabilitätskonstante berechnet werden.

Die Reaktionsenthalpien wurden direkt durch kalorimetrische Titration (Tronac Modell 450) bei 25°C gemessen. Eine Bleinitratlösung ($5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$) wird mit der Lösung des entsprechenden Liganden (0.08 N) titriert. Die im Verlauf der Titration freiwerdende Wärmemenge Q gestattet nach Korrektur aller nichtchemischen Wärmeeffekte die Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH nach der Beziehung (2).

$$Q = \Delta H \cdot \Delta n \quad (2)$$

Δn ist die Menge des gebildeten Komplexes. Ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion größer als 10^5 , so entspricht Δn der Menge des zugefügten Liganden. Da die Temperaturänderung während der Titration sehr klein ist, bleibt die Stabilitätskonstante praktisch unbeeinflußt.

- ¹⁾ C. J. Pederson, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967).
- ²⁾ L. G. Sillen und A. E. Martell, Chem. Soc., Spec. Publ. **1964**, No. 17; **1971**, No. 25.
- ³⁾ J. M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) **16**, 1 (1973).
- ⁴⁾ ^{4a)} E. Blasius und K.-P. Janzen, Top. Curr. Chem. **98**, 165 (1981). — ^{4b)} J. Smid und R. Sinta, Top. Curr. Chem. **121**, 105 (1984).
- ⁵⁾ R. M. Harrison und D. P. H. Laxen, Lead Pollution, Chapman and Hall, London 1981.
- ⁶⁾ J. M. Lehn und F. Montavon, Helv. Chim. Acta **61**, 67 (1978).
- ⁷⁾ W. H. Müller, Naturwissenschaften **57**, 248 (1970).
- ⁸⁾ B. Spiess, F. Arnaud-Neu und M.-J. Schwing-Weill, Helv. Chim. Acta **63**, 2287 (1980).
- ⁹⁾ M. Kodama und E. Kimura, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1081.
- ¹⁰⁾ J. D. Lamb, R. M. Izatt und J. J. Christensen in Progress in Macrocyclic Chemistry, Vol. 2, R. M. Izatt und J. J. Christensen (Eds.), J. Wiley & Sons, New York 1981.
- ¹¹⁾ C. J. Pedersen, in Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, R. M. Izatt und J. J. Christensen (Eds.), Academic Press, New York 1978.
- ¹²⁾ H.-J. Buschmann, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
- ¹³⁾ H.-J. Buschmann, Chem. Ber. **118**, 2746 (1985).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} B. G. Cox, H. Schneider und J. Stroka, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4746 (1978). — ^{14b)} B. G. Cox, P. Firman, J. Schneider und H. Schneider, Inorg. Chim. Acta **49**, 153 (1981). — ^{14c)} B. G. Cox, Ng. van Truong, J. Garcia-Rosas und H. Schneider, J. Phys. Chem. **88**, 996 (1984).
- ¹⁵⁾ H.-J. Buschmann, Inorg. Chim. Acta **98**, 43 (1985).

[344/84]