

Diss. ETH Nr. 10935

**METALLKOMPLEXE MIT
1,3,5-TRIAMINO-1,3,5-TRIDESOXY-*CIS*-INOSIT
UND
1,3,5-TRIDESOXY-1,3,5-TRIS(DIMETHYLAMINO)-*CIS*-INOSIT**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von
THOMAS KRADOLFER
Dipl. Chem. ETH
geboren am 17. Dezember 1966
von Frittschen TG

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Dr. K. Hegetschweiler, Korreferent

Zürich 1995

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die koordinationschemischen Eigenschaften von 1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-*cis*-inosit (taci) und 1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)-*cis*-inosit (tdci) untersucht.

tdci erwies sich als selektiver Ligand für harte, hochgeladene Kationen, die ausschliesslich über die triaxiale O₃- Bindungsstelle an tdci koordinierten. Die Untersuchung der 1:2 - Komplexe mit den dreiwertigen Metallionen Fe³⁺ (logβ₂= 32.6), Al³⁺ (logβ₂= 26.3), Ga³⁺ (logβ₂= 30.3) und In³⁺ (logβ₂= 28.4) in wässriger Lösung mittels der pH - Methode ergab hohe Bruttostabilitätskonstanten, die grösser waren als diejenigen der entsprechenden edta - Komplexe. Die drastisch erhöhte Stabilität in wässriger Lösung von [Al(tdci)₂]³⁺ im Vergleich mit [Al(taci)₂]³⁺ (logβ₂= 18.8) wurde auf Solvatationseffekte zurückgeführt. Die unterschiedlichen Interaktionen von Lösungsmittelmolekülen mit der lipophilen Oberfläche des [Al(tdci)₂]³⁺ - Komplexes einerseits und der hydrophilen Moleküloberfläche von [Al(taci)₂]³⁺ andererseits führen dazu, dass in neutraler wässriger Lösung die Metallkomplexbildung von tdci entropisch begünstigt ist. Der Ersatz von NH₂ durch N(CH₃)₂ am Beispiel von taci und tdci zeigt, wie kleine Änderungen an der Peripherie eines Liganden zu signifikanten Änderungen in der Komplexstabilität führen können. Die 1:2 - Komplexe der dreiwertigen Metalle kristallisierten isomorph und isostrukturell in der Raumgruppe R-3, wobei das Metallzentrum über sechs Alkoxogruppen von zwei Liganden gebunden ist und bei der Koordination ein intramolekularer Protonentransfer von den Hydroxylgruppen zu den Dimethylaminogruppen stattfindet.

Die hohe Affinität von tdci für hochgeladene Kationen konnte durch die grosse Stabilität der 1:2 - Komplexe mit den vierwertigen Metallionen Ge⁴⁺, Ti⁴⁺ und Sn⁴⁺ in wässriger Lösung bestätigt werden. Die hohe Stabilität dieser Komplexe erlaubte es, im basischen pH - Bereich durch sukzessive Deprotonierung der peripheren Dimethylammoniumgruppen die Gesamtladung der 1:2 - Komplexe über einen Bereich von +4 bis 0 zu variieren. Zusammen mit taci ist tdci der einzige Ligand, der eine so grosse Variation der Gesamtladung in Metallkomplexen zulässt.

Aus methanolischen Lösungen konnte ein 1:2 - Komplex von tdci mit Ta(V) isoliert werden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Komplexen mit den drei- und vierwertigen Metallionen ist dieser Komplex in wässriger, neutraler Lösung jedoch nicht hydrolysestabil. Ein heptanukleares Hydrolyseprodukt der Zusammensetzung [H₁₁Ta₇(tdci)₆O₁₂] · 19 H₂O konnte isoliert und die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Verbindung besitzt ein zentrales Ta(V) - Atom, welches ausschliesslich über sechs Oxidionen mit den restlichen sechs Ta(V) - Atomen verknüpft ist. Diese sechs Ta- Atome

sind jeweils über drei Alkoxogruppen an ein tdcī - Molekül gebunden und die oktaedrische O₆ - Koordinationssphäre wird durch drei Oxidionen ergänzt.

Die asymmetrische Koordination eines Metallions an die axial - equatorial - axiale Bindungsstelle von tdcī konnte bei der Umsetzung des Liganden mit Bi(III) und Pb(II) verifiziert werden. Alle drei asymmetrischen Bindungsstellen wurden von drei Metallionen simultan besetzt, so dass jeweils trinukleare Komplexe resultierten. tdcī koordiniert dabei als Trianion. Für Pb(II) und Bi(III) gelang es, die sandwichartigen Komplexe [M₃(H₃tdcī)₂] zu isolieren, kristallisieren und die Strukturen mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. [Pb₃(H₃tdcī)₂] besteht aus neutralen Molekülen. Die hohe Lipophilie der Verbindung, wiederum bedingt durch die 12 peripheren Dimethylaminogruppen, führt im Vergleich zum entsprechenden taci- Komplex zu einer signifikanten Abnahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen. So ist der Komplex [Pb₃(H₃tdcī)₂] flüchtig und kann bei 220° am Hochvakuum sublimiert werden. Für Pb(II) konnte zusätzlich der trinukleare Komplex [Pb₃(H₃tdcī)(OCH₃)]²⁺ isoliert und die Struktur ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Der Komplex enthält eine μ₃ - Methoxobrücke.

Im Gegensatz zu tdcī ist taci ein ausgesprochen universeller Ligand. Dies kommt z. B. in der hohen Stabilität des 1:2 - Komplexes mit dem harten, hochgeladenen Ge⁴⁺ in wässriger Lösung zum Ausdruck. Andererseits zeigten die Stabilitäten der 1:1 Komplexe mit Zn²⁺ (logβ₁ = 8.45) und Cd²⁺ (logβ₁ = 6.47) in wässriger Lösung auch eine hohe Affinität für weichere Kationen. Die 1:2 - Komplexe mit den einwertigen Metallionen Li⁺, Na⁺ und K⁺ konnten ebenfalls kristallisiert werden. Die Alkalimetalle koordinierten erwartungsgemäss über drei Hydroxylgruppen von jeweils zwei Liganden. Im Li- und im K- Komplex deutete die Anwesenheit von zwei I⁻ - Gegenionen darauf hin, dass taci als positiv geladener, an einer peripheren Aminogruppe protonierter Ligand mit den einfach positiv geladenen Kationen einen Komplex ausbildet.

Anhand von NMR - spektroskopischen Daten konnte gezeigt werden, dass im 1:1 - Komplex [Ga(taci)]³⁺ Gallium sowohl an die triaxiale N₃-, wie auch an die triaxiale O₃ - Koordinationssstelle von taci koordiniert. Konsequenterweise muss die Stabilitätskonstante logβ₁ = 16.5 für [Ga(taci)]³⁺ in wässriger Lösung zwei unterschiedlichen mikroskopischen Teilchen zugeschrieben werden.

Mit Hilfe der Mössbauer - Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die FeN₃O₃ - Koordinationssphäre in [Fe(taci)₂]³⁺ sowohl im kristallinen Festkörper, wie auch in Lösung auftritt und daher nicht das Resultat einer idealen Kristallpackung ist. Analog dazu konnte die FeO₆ - Koordinationsgeometrie von [Fe(tdcī)₂]³⁺ sowohl im Festkörper wie auch in Lösung nachgewiesen werden.

Summary

In this work, the coordination properties of the two ligands 1,3,5- Triamino-1,3,5-trideoxy-*cis*-inositol (taci) and 1,3,5,-Trideoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)-*cis*-inositol (tdci) have been studied and characteristic differences have been encountered.

tdci proved to be a selective ligand for highly charged, hard cations. Such metal ions coordinated exclusively to the three completely deprotonated oxygen donors of tdc. The elucidation of the 1:2 - complexes in aqueous solution with the trivalent metal ions Fe^{3+} ($\log\beta_2= 32.6$), Al^{3+} ($\log\beta_2= 26.3$), Ga^{3+} ($\log\beta_2= 30.3$) and In^{3+} ($\log\beta_2= 28.4$) by the pH - method revealed a high stability of these complexes, which was even higher than that of corresponding edta - complexes. The drastically increased stability of $[\text{Al}(\text{tdci})_2]^{3+}$ compared to $[\text{Al}(\text{taci})_2]^{3+}$ ($\log\beta_2= 18.8$) in aqueous solution was attributed to solvation effects. The different interactions of solvent molecules with the lipophilic surface of the $[\text{Al}(\text{tdci})_2]^{3+}$ - complex on the one hand, compared to the interactions with the hydrophilic molecular surface of $[\text{Al}(\text{taci})_2]^{3+}$ on the other hand, resulted in the formation of stabilized tdc- complexes in neutral aqueous solution. The replacement of NH_2 by $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ showed, how small changes in the peripheral structure of a ligand can cause significant changes in the stability of metal complexes. All 1:2 - complexes of these trivalent metal ions crystallized in the space group R-3 and proved to be isostructural and isomorph. The metal centre is bound to six alkoxy groups of two ligands and an intramolecular proton transfer from the hydroxy- to the peripheral dimethylaminogroups takes place upon coordination.

The high affinity of tdc for highly charged cations was also confirmed by the high stability of the 1:2 - complexes with the tetravalent metal ions Ge^{4+} , Ti^{4+} and Sn^{4+} in aqueous solution. The dimethylammoniumgroups of the complexes could successively be deprotonated in alkaline aqueous solution. In that way, the overall charge of the 1:2 - complexes could be varied from +4 to 0. tdc and taci are unique in this property, that enables the variation of the total charge of metal complexes in such a wide range.

From methanolic solutions, a 1:2 - complex with Ta(V) could be isolated. In contrast to the corresponding complexes with the tri- and tetravalent metal ions, this complex is not stable against hydrolysis in neutral aqueous solutions. A heptanuclear hydrolysis product of the composition $[\text{H}_{-11}\text{Ta}_7(\text{tdci})_6\text{O}_{12}] \cdot 19 \text{H}_2\text{O}$ could be isolated and its structure was determined by X-ray analysis. The complex consists of a central Ta(V) - atom, which is coordinated exclusively to six oxo- ligands, which are bound to the other six Ta(V) - atoms. Each of these six metal ions is bound to three alkoxy groups of one tdc - molecule and the octahedral O_6 - coordination sphere is completed by three oxo - ligands.

The coordination of a metal ion by the asymmetric axial - equatorial - axial binding site of tdcI could be verified by the complex formation with Bi(III) and Pb(II). The three asymmetric binding sites were occupied simultaneously by three metal ions and therefore only trinuclear complexes could be isolated. tdcI coordinated as a trianion and for Pb(II) and Bi(III) the sandwich - type complexes $[M_3(H_3tdcI)_2]$ could be isolated, crystallized and the structure was solved by X-ray analysis. The compound $[Pb_3(H_3tdcI)_2]$ proved to be neutral. Due to the presence of 12 peripheral dimethylaminogroups, this complex has a highly lipophilic character compared to the corresponding taci- complex. This property causes a significant decrease of the intermolecular interactions. The compound $[Pb_3(H_3tdcI)_2]$ is volatile and can be sublimed at 220° and 0.1 Torr. An additional trinuclear complex $[Pb_3(H_3tdcI)_2(OCH_3)]^{2+}$ could be isolated and the structure was determined again by X-ray analysis. The oxygen atom of the methoxid - ion is μ_3 - bonded.

The high stability of tdcI contrasts the versatility of taci. This was shown on the one hand by the high stability of the 1:2 complex with the hard Ge^{4+} in aqueous solution. On the other hand, the stabilities of the 1:1 complexes with Zn^{2+} ($\log\beta_1= 8.45$) and Cd^{2+} ($\log\beta_1= 6.47$) in aqueous solution showed the high affinity of taci for softer cations as well. The 1:2 - complexes of taci with the monovalent metal ions Li^+ , Na^+ and K^+ could be crystallized. As expected, the alkaline metals coordinated in each case to three hydroxygroups of two ligands. The presence of two I^- - counter ions in the Li- and the K- complex indicated, that taci coordinated as a monopositive protonated ligand to a monopositive cation.

NMR- spectroscopic measurements showed, that Ga is coordinated by the triaxial N_3^- - as well as by the triaxial O_3 - binding site of taci in the 1:1 - complex $[Ga(taci)]^{3+}$. Consequently the complex formation constant $\log\beta_1= 16.5$ in aqueous solution has to be attributed to two different microscopic species.

It could be shown by Mössbauer spectroscopy, that for $[Fe(taci)_2]^{3+}$ a FeN_3O_3 - coordination is present in the solid state and in the frozen solution as well . Thus this coordination is certainly not the result of ideal packing in the crystal. However, $[Fe(tdcI)_2]^{3+}$ has a FeO_6 - geometry in the crystalline state as well as in solution.