

Ternäre Komplexe in Lösung*

Von HELMUT SIGEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

Dem Andenken an Prof. H. Erlenmeyer † gewidmet

Summary

In this paper is discussed the stability of ternary complexes in which one component is a metal ion. The stability constants of the following equilibria are compared:



This comparison—see the equilibrium scheme (4)—leads to equation (6):

$$\Delta \log K = \log K_{\text{MeY} \cdot \text{L}}^{\text{MeY}} - \log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = \log K_{\text{MeL} \cdot \text{Y}}^{\text{MeL}} - \log K_{\text{MeY}}^{\text{Me}} \quad (6)$$

БНАТ *et al.*¹⁹ investigated equilibrium (2) where Y = ethylen-diamine-N,N,N',N'-tetra-acetic acid and L = ethylen-diamine. A comparison of their results with those by BJERRUM *et al.*²¹ for equilibrium (1), shows, as expected, that in this example $\Delta \log K$ is strongly negative (table 1).

On the other hand it is surprising that if the binary complex MeY has some "free" (i.e. hydrated) coordination positions, the resulting ternary complex [equilibrium (2)] seems to be more stable than expected (tables 3 and 4).

Of great interest are the observations of DE WITT and WAT-TERS⁸, KIDA¹⁰ and PARIS *et al.*^{38,39}, that equilibrium (11), from their investigated examples, lie on the right side; i.e. the ternary complexes are more stable, than expected on statisti-cal reasons



For obtaining more examples for comparison, we determined the stability constants [equilibrium (1)] of the Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ complexes of the ligands where L = γ -picoline, methyl- α -picolyl-sulfide and 2-acetyl-3-hydroxythiophene. The stability constants of equilibrium (2) with Y = 2,2'-bipyridin also were determined (tables 6, 7 and 8).

It is of interest, that the stability constants for equilibria (1) and (2) with the Co²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ complexes are nearly the same for L = 2-acetyl-3-hydroxythiophene and Y = 2,2'-bipyridine (i.e. $\Delta \log K = 0$; table 8); the results with L = γ -picoline and methyl- α -picolyl-sulfide are similar, i.e. $\Delta \log K = 0$ to -0.3 (table 6 and 7). In these cases, therefore evidence is given that equilibrium (11) lies on the right side.

An important result from these investigations is the obser-vation that the Cu²⁺-complex, with L = 2-acetyl-3-hydroxy-thiophene and Y = 2,2'-bipyridine of equilibrium (2) is more stable than that of (1) ($\Delta \log K = +0.5$). This results has been confirmed by L'HEUREUX and MARTELL⁵².

The results obtained with Cu²⁺-complexes by these authors⁵² and others,^{39,40,53} as with our own (table 9) were discussed and

compared. One of the interesting points may be that two NH₃ molecules are not able to replace 2,2'-bipyridine without a great decrease in the complex stability, i.e. the $\Delta \log K$ value.

Attempts were made to explain this observation and also the finding that the mixed complexes of 2,2'-bipyridine and O-ligands with Cu²⁺ are more stable than those with Co²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺.

Since mixed complexes are very important in biochemis-try^{3,4,65} some biological aspects of these results are discussed. Especially it is pointed out that a metal ion coordinated to a first ligand may cause discrimination for a second ligand.

Daß im biochemischen Geschehen Metallionen eine be-deutende Rolle spielen, ist in den letzten Jahren mehr-fach gezeigt worden^{1,2}. Bei Metallionen-gesteuerten bio-chemischen Reaktionen sind nun Komplexe höherer Ord-nung – vor allem Enzym-Metallion-Substrat-Komplexe^{3,4} – sicher von großer Bedeutung.

Ternäre Komplexe, in welchen zwei verschiedene Li-ganden an ein Metallion koordiniert sind, wurden bisher hauptsächlich als Festkörper (z. B.^{5,6}), weniger dagegen in Lösung (z. B.^{7,8,9,10}) untersucht. Im Hinblick auf die

¹ M. DIXON und E. C. WEBB, *Enzymes*, Longmans, Green & Co., London 1964; B. L. VALLEE und J. E. COLEMAN, «Metal Coordination and Enzyme Action», in M. FLORKIN und E. H. STOTZ, *Comprehensive Biochemistry* 12 (1964) 165.

² H. BRINTZINGER, *Z. Naturw.-Med. Grundlagenforsch.* 2 (1965) 188; A. EHRENBERG, *ibid.* 203; S. FALLAB, *ibid.* 220; P. HEMMERICH, *ibid.* 230; CHR. K. JØRGENSEN, *ibid.* 248; BO G. MALMSTRÖM, *ibid.* 259; J. T. SPENCE, *ibid.* 267; H. SUND, *ibid.* 284.

³ A. S. MILDVAN und M. COHN, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 1178.

⁴ B. L. VALLEE, «Zinc and Metalloenzymes», in *Advances in Protein Chemistry* 10 (1955) 317–84.

⁵ N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.* 1963, 4109, 4115, 1965, 924; J. PODLAHA und J. PODLAHOVÁ, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 31 (1966) 4467; F. KÚTEK und F. JURÍSK, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 31 (1966) 2273; S. H. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTONE und T. N. LOCKYER, *Austr. J. Chem.* 19 (1966) 1401; A. A. SCHILT und K. FRITSCH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2677; G. N. RAO und N. C. LI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 2931.

⁶ G. N. RAO und N. C. LI, *Canad. J. Chem.* 44 (1966) 1637.

⁷ J. I. WATTERS und E. D. LOUGHRAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4819; J. I. WATTERS, J. MASON und A. AARON, *ibid.* 5212; T. A. BOHIGIAN und A. E. MARTELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 453; S. C. SRIVASTAVA und L. NEWMAN, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 762; P. HUHN und M. T. BECK, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 51 (1967) 7.

⁸ R. DE WITT und J. I. WATTERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3810.

⁹ I. M. KLOTZ und W.-C. LOH MING, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 805.

¹⁰ S. KIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 805.

* Eingegangen am 9. Juni 1967.

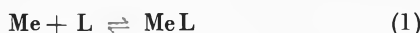
biologische Bedeutung solcher Systeme – ebenso wie für reaktionsmechanistische Betrachtungen^{11, 12, 13} – läßt das Studium der Stabilität solcher Komplexe in Lösung interessante Aufschlüsse erwarten^{14, 15}.

1. Allgemeines zur Stabilität ternärer Komplexe

Im folgenden wollen wir ein Metallion als «frei» bezeichnen, wenn sich in seiner Koordinationssphäre nur H₂O-Molekeln befinden. Ein Metallion (Me) mit Koordinationszahl (KZ) 6, das z. B. mit dem 6zähligen Liganden Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) einen Komplex bildet, ist also vollständig «besetzt», d. h. es besitzt keine «freien» Koordinationsstellen mehr¹⁶.

1.1. Komplexbildung mit vollständig «besetzten» Metallionen

Bei einem Vergleich der Komplexstabilitätskonstanten K_{MeL}^{Me} des Gleichgewichts (1) und $K_{MeEDTA \cdot L}^{MeEDTA}$ des Gleichgewichts (2) erwartet man für die erstere einen größeren Wert, d. h. das Addukt zwischen Me (= Metallion) und L (= Ligand) sollte stabiler sein als das ternäre zwischen MeEDTA und L. Diese Annahme beruht auf der Überlegung, daß eine Koordination von L an MeEDTA nur durch Verdrängung bereits koordinierter Ligandgruppen möglich wird.



Die Ergebnisse der Untersuchungen von BHAT, RADHAMMA und SHANKAR¹⁹ für das Gleichgewicht (2) mit L = Äthylendiamin (en), die in Tabelle 1 zusammen

¹¹ T. WAGNER-JAUREGG, B. E. HACKLEY, T. A. LIES, O. O. OWENS und R. PROPER, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 922; S. FALLAB, *Chimia* 15 (1961) 576, 16 (1962) 189; R. L. GUSTAFSON und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2309; R. L. GUSTAFSON, S. CHABEREK jr. und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 598; R. A. FIRTH, R. G. THORP und J. M. PRATT, *Proceedings of the 9th International Conference of Coordination Chemistry 1966, St. Moritz*; H. SIGEL und H. ERLÉNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1266; Y. MORIGUCHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 (1966) 2656.

¹² H. SIGEL und U. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 671; R. ZELL und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 870.

¹³ W. L. KOLTUN, M. FRIED und F. R. N. GURD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 233.

¹⁴ Zur analytischen Anwendung ternärer Komplexe vgl. z. B. B. W. BAILEY, R. M. DAGNALL und T. S. WEST, *Talanta* 13 (1966) 753, 1661; R. M. DAGNALL, M. T. EL-GHAMRY und T. S. WEST, *Talanta* 13 (1966) 1667.

¹⁵ Über ternäre Cu²⁺-Hydroxy-Aminosäure-Komplexe vgl. z. B. M. K. KIM und A. E. MARTELL, *Biochemistry* 3 (1964) 1169; H. ERLÉNMEYER, U. MÜLLER und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 681.

¹⁶ Daß EDTA in wäßriger Lösung im Gleichgewicht auch nur als fünfbindiger Ligand auftreten, d. h. eine Koordinationsstelle eines Metallions mit KZ = 6 noch mit H₂O besetzt sein kann (vgl. z. B.^{17, 18}), wollen wir im folgenden vernachlässigen.

¹⁷ T. R. BHAT und M. KRISHNAMURTHY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 1147.

¹⁸ CHR. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 1362.

¹⁹ T. R. BHAT, D. RADHAMMA und J. SHANKAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 2641.

²⁰ Dieselben Autoren¹⁹ bestimmten die Stabilitätskonstanten von (2) noch für die Komplexe mit L = Propylendiamin, Pyridin, Hydrazin und Hydroxylamin (vgl. auch¹⁷).

mit den von BJERRUM *et al.*²¹ bestimmten Werten für K_{Meen}^{Me} aufgeführt sind, bestätigen – wie erwartet – die Richtigkeit dieser Annahme.

Tabelle 1. Vergleich der Komplexstabilitätskonstanten für die 1:1-Koordination von Äthylendiamin an «freie»²¹ [Gleichgewicht (1)] und durch EDTA besetzte¹⁹ [Gleichgewicht (2)] Metallionen

	$\log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA}$ ¹⁹	$\log K_{Meen}^{Me}$ ²¹	$\Delta \log K$
Co	1,70	5,89	– 4,2
Ni	2,25	7,66	– 5,4
Cu	3,29	10,72	– 7,4

Die Werte von $\Delta \log K$ entsprechend Gl. (3) (Tabelle 1)

$$\Delta \log K = \log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA} - \log K_{Meen}^{Me} \quad (3)$$

sind ein Maß für die Verminderung der Koordinationsfähigkeit von Äthylendiamin (en) an ein Metallion durch Besetzung desselben mit EDTA.

Fragt man nun umgekehrt nach der Koordinationsfähigkeit von EDTA an ein mit en besetztes Metallion, so kann man zur Abklärung dieser Frage Gleichgewichtsschema (4) formulieren:



Von den vier Konstanten in (4) sind natürlich nur drei unabhängig, die vierte ist jeweils durch die anderen bestimmt²³. So gilt für die Anlagerung von EDTA an Meen Gl. (5)²⁴:

$$\begin{aligned}
 \log K_{Meen \cdot EDTA}^{Meen} &= \log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA} \\
 &+ \log K_{MeEDTA}^{Me} - \log K_{Meen}^{Me} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Entsprechend (3) und (5) gilt aber auch

$$\begin{aligned}
 \Delta \log K &= \log K_{MeEDTA \cdot en}^{MeEDTA} - \log K_{Meen}^{Me} \\
 &= \log K_{Meen \cdot EDTA}^{Meen} - \log K_{MeEDTA}^{Me} \quad (6)
 \end{aligned}$$


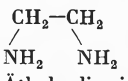
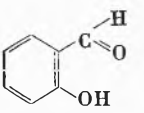
²¹ a) J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation*, P. Haase & Son, Copenhagen 1941; b) J. BJERRUM und E. J. NELSEN, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 297 (307); vgl. ²².

²² *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication Nr. 17, The Chemical Society, Burlington House, W. 1, London 1964.

²³ Vgl. auch H. SIGEL, H. BRINTZINGER und H. ERLÉNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 712.

²⁴ Die Werte von $\log K_{Meen \cdot EDTA}^{Meen}$ lassen sich – mit Hilfe der von BHAT *et al.*¹⁹ angegebenen Konstanten $\log K_{MeEDTA}^{Me}$ (Cu²⁺: 18,01, Ni²⁺: 17,72, Co²⁺: 15,03) und den Werten der Tabelle 1 – für die Komplexe mit Cu²⁺ zu 10,6, mit Ni²⁺ zu 12,3 und mit Co²⁺ zu 10,8 berechnen; deutlich zeigt sich in diesen Werten der Einfluß der KZ, d. h. bei Cu²⁺ mit KZ = 4 findet man eine kleinere Stabilitätskonstante als bei Ni²⁺ und Co²⁺ mit KZ = 6 (vgl. auch die $\Delta \log K$ -Werte in Tabelle 1).

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten der Co²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺- und Zn²⁺-Komplexe von Pyridin, Ammoniak, Äthylendiamin und Salicylaldehyd

Ligand	Me ²⁺	Lit.	K ₁ ^a	K ₂ ^a	K ₃ ^a	K ₄ ^a	Δ log K ^b
 Pyridin	Co	25	1,14	0,4			-0,7
	Ni	25	1,78	1,05	0,31		-0,7
	Cu	25	2,41	1,88	1,14	0,60	-0,6
	Zn	25	0,95	0,5			-0,5
NH ₃ Ammoniak	Co	21 a	2,11	1,63	1,05	0,76 ^d	-0,5
	Ni	21 a	2,80	2,24	1,73	1,19 ^d	-0,5
	Cu	21 a	4,15	3,50	2,89	2,13	-0,7
	Zn	21 a	2,37	2,44	2,50	2,15	-0,1
 Äthylendiamin	Co	21 a	5,89	4,83	(3,10)		-1,1
	Ni	21 a	7,66	6,40	(4,55)		-1,3
	Cu	21 b	10,72	9,31	(-0,90)		-1,4
	Zn	26	5,92	5,15	(1,86)		-0,8
 Salicylaldehyd ^c	Co	27 a	4,67	3,63			-1,0
	Ni	27 b	5,22	3,97			-1,3
	Cu	27 b	7,40	5,91			-1,5
	Zn	27 b	4,50	3,60			-0,9

a) K₁ bis K₄ sind Abkürzungen der Ausdrücke log K_{MeL}^{Me} bis log K_{MeL₄}^{Me}.

b) Δ log K wurde in diesen Fällen durch Addition der Differenzen von K₂ - K₁, K₃ - K₂, und K₄ - K₃ und Division dieser Summe durch die Anzahl der Werte berechnet.

c) Die Konstanten von Salicylaldehyd wurden in 50prozentigem Dioxan als Lösungsmittel gemessen, alle übrigen gelten für Wasser.

d) Co: log K₅ = 0,18, log K₆ = -0,62; Ni: log K₅ = 0,75, log K₆ = 0,03.

Aus (6) folgt, daß die Verminderung der Koordinationsfähigkeit von EDTA an ein mit en besetztes Metallion gegenüber dem «freien» gerade wieder Δ log K beträgt, d. h. es gelten auch für diesen Fall die Werte von Tabelle 1.

Diese wichtige, allgemeingültige Aussage läßt sich so zusammenfassen: Die Differenz zwischen der Stabilität eines aus einem Metall-Ligand-1:1-Komplex durch Addition eines zweiten Liganden gebildeten ternären Komplexes und der Stabilität des 1:1-Komplexes des zweiten Liganden mit diesem Metallion ist unabhängig davon, welcher Ligand als erster gewählt wird: Die gegenseitige Beeinflussung zweier an dasselbe Metallion koordinierter Liganden hält sich die Waage, d. h. die Koordinationsfähigkeit jedes der Liganden an den Me-1:1-Komplex des anderen ändert sich, verglichen mit der Koordination an das «freie» Metallion im selben Maße.

1.2. Komplexbildung bei Metallionen mit «freien» Koordinationsstellen

1.2.1. MeL_n-Komplexe

Im folgenden soll zuerst der Spezialfall eines («ternären») Komplexes betrachtet werden, bei dem derselbe Ligand zweimal (oder auch öfters) an ein Metallion koordiniert, also Gleichgewichte der Art (7), (8) usw.:



²⁵ J. BJERRUM, *Chem. Rev.* 46 (1950) 381; vgl. ²².

²⁶ J. BJERRUM und P. ANDERSON, *Kgl. Danske Videnskab Selskab Math.-fys. Medd.* 7 (1945) 22; vgl. ²².

²⁷ a) L. E. MALEY und D. P. MELLOR, *Austral. J. Sci. Res. 2A* (1949) 92; b) *Nature* 159 (1947) 370; vgl. ²².

Dabei gilt die Regel, daß $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} > K_{\text{MeL}_2}^{\text{Me}}$ usw. ist (vgl. Tabelle 2 und ^{22, 28}).

Nach Tabelle 2³³ beträgt Δ log K für neutrale, einzählige N-Liganden - in erster Näherung offenbar unabhängig von der Art des Metallions - etwa -0,6. Für zweizählige Chelatbildner verdoppelt sich dieser Wert etwa, und zwar sowohl bei N- als auch bei O-Liganden, obwohl die Koordination der letzteren mit einer Ladungsänderung verbunden ist.

Wie zu erwarten, sind die Stabilitätsdifferenzen Δ log K der en-Komplexe von Tabelle 2 viel kleiner als diejenigen von Tabelle 1: Im einen Fall sind noch «freie» Koordinationsstellen am Metallion vorhanden, während im anderen eine Verdrängung bereits koordinierter Ligandhaftstellen die Voraussetzung für die Koordination von en ist.

1.2.2. Ternäre Komplexe

Als Beispiel für die Ausbildung ternärer Komplexe durch Koordination eines Liganden an einen Metallkomplex mit «freien» Koordinationsstellen soll uns die

²⁸ Ausnahmen sind die Fe²⁺-2,2'-Bipyridin-Komplexe²⁹, die Fe²⁺,³⁰ und Fe³⁺-1,10-Phenanthrolin-Komplexe³¹, sowie die Ni²⁺- und Cu²⁺-Komplexe von 3-Mercapto-1,3-diphenyl-prop-2-en-1-on³².

²⁹ J. H. BAXENDALE und P. GEORGE, *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950) 55; vgl. ²².

³⁰ A. A. SCHILT, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 1546; vgl. ²².

³¹ H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.* 1953, 3192; G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1643.

³² S. H. H. CHASTON und S. E. LIVINGSTONE, *Austr. J. Chem.* 19 (1966) 2035.

³³ Die Liganden von Tabelle 2 wurden unter dem Gesichtspunkt der Ähnlichkeit mit den im folgenden untersuchten Liganden ausgewählt.

Koordination von Imidazol (Im) an Me^{2+} -Glycylglycin-Komplexe (MeGG) – entsprechend (9) – dienen.



Die Gleichgewichtskonstante für den ternären Cu^{2+} -Komplex wurde von KOLTUN, FRIED und GURD¹³, diejenige für den entsprechenden Ni^{2+} - und Cd^{2+} -Komplex von TANG und LI³⁴ bestimmt. Diese Werte für $\log K_{\text{MeGG} \cdot \text{Im}}^{\text{MeGG}}$ sind mit denjenigen der Me^{2+} -Imidazol-1:1-Komplexe ($\log K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$) in Tabelle 3 zusammengestellt. Tabelle 4 enthält die Werte für $K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$, $K_{\text{Me(Im)}_6}^{\text{Me(Im)}_6}$ usw. entsprechend (7) und (8).

Tabelle 3. Vergleich der Stabilitätskonstanten der ternären Me^{2+} -Glycylglycin-Imidazol-Komplexe und der entsprechenden Me^{2+} -Imidazol-Komplexe

Me^{2+}	$\log K_{\text{MeGG} \cdot \text{Im}}^{\text{MeGG}}$	$\log K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$	$\Delta \log K$
Ni	3,16 ³⁴	3,27 ³⁵	- 0,1
Cu	3,85 ¹³	4,20 ³⁶	- 0,35
Cd	2,78 ³⁴	2,80 ³⁷	0

Tabelle 4. Stabilitätskonstanten der Me^{2+} -Imidazol-Komplexe verschiedener Zusammensetzung

Me^{2+}	Lit.	K_1^a	K_2^a	K_3^a	K_4^a	K_6^a	K_6^a	$\Delta \log K^b$
Ni	35	3,27	2,68	2,15	1,65	1,12	0,52	- 0,55
Cu	36	4,20	3,42	2,88	2,05	-	-	- 0,72
Cd	37	2,80	2,10	1,55	1,13	-	-	- 0,56

a) K_1 bis K_6 sind Abkürzungen der Ausdrücke $\log K_{\text{MeIm}}^{\text{Me}}$ bis $\log K_{\text{Me(Im)}_6}^{\text{Me(Im)}_6}$.

b) Vgl. Fußnote b) von Tabelle 2.

Bei den Beispielen von Tabelle 3 und 4 beträgt zwar KZ je nach Zentralatom 4 oder 6⁶, jedoch sind in allen drei Fällen von Tabelle 3 die Stabilitätsdifferenzen $\Delta \log K = -0,35$ bis 0 entsprechend (3) bzw. (6) verglichen mit den Werten aus Tabelle 4 – $\Delta \log K = -0,72$ bis $-0,56$ – erstaunlich klein. Dies deutet auf eine besondere Stabilität dieser ternären Komplexe hin.

Tatsächlich haben DEWITT und WATTERS⁸ und KIDA¹⁰ sowie MARTIN und R. A. PÄRIS³⁸ festgestellt, daß ternäre Komplexe stabiler sind, als man erwarten würde. So bestimmten R. A. PÄRIS *et al.*³⁹ unter anderen z. B. die Stabilitätskonstante für (10) zu $\log \beta = \log \left(\frac{[\text{CuSS} \cdot \text{G}]}{[\text{Cu}][\text{SS}][\text{G}]} \right) = 16,04$ (vgl. auch⁴⁰).

³⁴ P. TANG und N. C. LI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 1606.

³⁵ N. C. LI, T. L. CHU, C. T. FUJII und J. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 859.

³⁶ W. L. KOLTUN, R. N. DEXTER, R. E. CLARK und F. R. N. GURD, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4188.

³⁷ C. TANFORD und M. L. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 434.

³⁸ R.-P. MARTIN und R. A. PÄRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 3170.

³⁹ M. BONNET und R. A. PÄRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1966, 747.

⁴⁰ R.-P. MARTIN und R. A. PÄRIS, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 80.



Weitere von diesen Autoren⁴⁰ bestimmte Konstanten sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5. Stabilitätskonstanten⁴⁰ der Cu^{2+} -Komplexe von 5-Sulfosalicylsäure (SS) und Glycin (G)

Ligand	$\log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}}$	$\log K_{\text{CuL}_2}^{\text{Cu}}$	$\log \beta_2$
SS	8,91	6,95	15,86
G	8,33	6,87	15,20

PÄRIS *et al.*³⁹ kommen zu ihrer Aussage durch Betrachtung des Gleichgewichtes (11):

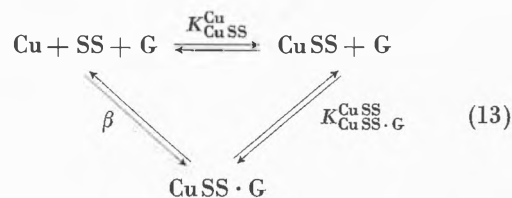


Es gilt die Konstante $X = \frac{[\text{CuSS} \cdot \text{G}]^2}{[\text{Cu}(\text{SS})_2] \cdot [\text{CuG}_2]} = \frac{\beta^2}{\beta_2^{\text{SS}} \cdot \beta_2^{\text{G}}}$, d. h.

$$\log X = 2 \log \beta - (\log \beta_2^{\text{G}} + \log \beta_2^{\text{SS}}) \quad (12)$$

Dabei ist die Größe $\log X$ ein Maß für die Stabilität des ternären Komplexes; sie beträgt in diesem Fall 1,02 log-Einheiten, d. h. das Gleichgewicht (11) verschiebt sich nach rechts, es wird der ternäre Komplex gebildet. Wesentlich ist nun aber, daß dessen Ausbildung in stärkerem Maß erfolgt, als es nach der Statistik zu erwarten wäre. Wie KIDA¹⁰ (vgl. auch⁸) zeigt, beträgt der statistische Wert von $X = 4$, somit ist $\log X = 0,6$.

Eine andere Möglichkeit, die Stabilitätszunahme deutlich zu machen – sie bildet den Übergang zu unserer Betrachtungsweise –, ergibt sich, wenn man auf Grund des Gleichgewichtsschemas (13) die Stabilitätskonstante $K_{\text{CuSS} \cdot \text{G}}^{\text{CuSS}}$ berechnet.



Es gilt:

$$\log K_{\text{CuSS} \cdot \text{G}}^{\text{CuSS}} = \log \beta - \log K_{\text{CuSS}}^{\text{Cu}} = 16,04 - 8,91 = 7,13.$$

Entsprechend findet man für $\log K_{\text{CuG} \cdot \text{SS}}^{\text{CuG}} = 7,71$. Vergleicht man nun die Stabilitätskonstante des Gleichgewichtes (14) mit der von (16) und die von (15) mit der von (17), so erhält man als Differenz 0,26 bzw. 0,76



log-Einheiten, d.h. in beiden Fällen ist die Ausbildung des ternären Komplexes begünstigt. Die Summe dieser Differenzen ergibt wiederum den von PARIS *et al.*³⁹ angegebenen Wert von $\log X = 1,02$ ⁴¹.

Berechnet man nun allerdings $\Delta \log K$ entsprechend (3) bzw. (6) – d.h. es wird die Komplexbildung des Liganden mit «freiem» Cu^{2+} und einem Cu^{2+} -Komplex mit «freien» Koordinationsstellen verglichen –, so findet man den Wert $-1,2$, d.h. die Stabilitätskonstanten entsprechend (7) sind um 1,2 log-Einheiten größer als diejenigen von (16) und (17); die Komplexbildung mit «freiem» Cu^{2+} ist eindeutig bevorzugt.

Auffallend ist nun einmal die große Stabilitätsdifferenz von $\Delta \log K = -1,2$, verglichen mit den Beispielen von Tabelle 3 ($\Delta \log K = -0,35 - 0$), und zum anderen, daß der Wert von $-1,2$ gerade ungefähr der Stabilitätsabnahme entspricht, die man auf Grund von Tabelle 2 für zweizählige – einfach negativ geladene – Chelatbildner erwartet.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Me^{2+} -Glycylglycin-Imidazol-Komplexen der Tabelle 3 und dem Cu^{2+} -5-Sulfosalicylsäure-Glycin-Komplex scheint uns darin zu bestehen, daß es sich im ersten Fall um die Koordination des neutralen Imidazols und im anderen um die des negativ geladenen Glycins an den jeweiligen Me^{2+} -1:1-Komplex handelt.

Um diese Annahme zu überprüfen, untersuchten wir die Komplexbildung zwischen Me^{2+} bzw. den entsprechenden Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexen – die zwei oder mehr «freie» Koordinationsstellen besitzen – mit neutralen und negativ geladenen Komplexbildnern (N- bzw. O-Liganden).

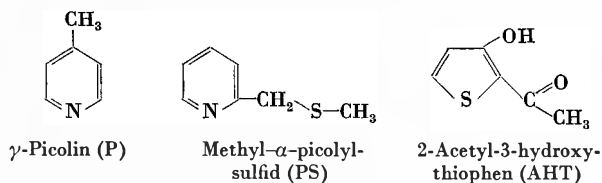
2. Untersuchungen an ternären Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-L-Komplexen

Wir führten vergleichende Untersuchungen über die Koordination eines Liganden an «freie» Metallionen einerseits und an die entsprechenden Me^{2+} -2,2'-Bipyridin (= Bipy)-1:1-Komplexe andererseits durch, indem wir die Stabilitätskonstanten der Gleichgewichte (18) $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = [\text{MeL}]/[\text{Me}][\text{L}]$ und (19) $K_{\text{MeBipyL}}^{\text{Me Bipy}} = [\text{MeBipyL}]/[\text{MeBipy}][\text{L}]$ bestimmten.



Um Vergleichsmöglichkeiten zwischen verschiedenen Metallionen bzw. Liganden zu erhalten, wurde die Komplexbildung von Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} und deren Bipy-Komplexen mit den Liganden $\text{L} = \gamma$ -Picolin (P), Methyl- α -picolyl-sulfid (PS) und 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (AHT) – aus Gründen der Löslichkeit in 50-prozentigem Dioxan – untersucht.

⁴¹ Dies muß so sein, da außer (12) auch gilt $\log X = (\log K_{\text{MBA}}^{\text{MB}} - \log K_{\text{MA}_2}^{\text{MA}}) + (\log K_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MB}_2}^{\text{MB}})$.



2.1. Zum Ausbildungsgrad der Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexe

Die Stabilitätskonstanten der Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexe in wäßriger Lösung wurden von ANDEREGG⁴² bestimmt. Um eine Stabilitätsänderung infolge Veränderung des Lösungsmittels abschätzen zu können, bestimmten wir die Aciditätskonstante von Bipy in 50-prozentigem wäßrigem Dioxan zu $pK_{\text{HL}}^{\text{H}} = 3,56 \pm 0,01$ ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$). In Wasser erhielten wir $pK_{\text{HL}}^{\text{H}} = 4,48 \pm 0,01$ (ANDEREGG⁴²: 4,49).

Auf Grund der Basizitäts- und Komplexstabilitätsabnahme bei γ -Picolin und Methyl- α -picolyl-sulfid (Tabelle 6 und 7) beim Übergang von H_2O zu 50-prozentigem Dioxan schätzen wir die Stabilitätsabnahme der Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexe auf etwa $1/2 \cdot \Delta pK_{\text{HL}}^{\text{H}} \cong 0,5$. Mit den um diesen Betrag erniedrigten Stabilitätskonstanten⁴² berechneten wir die Anteile an freiem Metallion, die sich auf den tiefsten bei der Auswertung verwendeten pH-Wert und die kleinste verwendete Me^{2+} - bzw. Bipy-Konzentration beziehen, d.h. auf die ungünstigsten Bedingungen für die Ausbildung des jeweiligen Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes. Die freie Metallionkonzentration ist dann bei $\text{Zn}^{2+} \leq 5\%$, bei $\text{Co}^{2+} \leq 2\%$ und bei Ni^{2+} bzw. $\text{Cu}^{2+} \leq 0,7\%$, d.h. bei der Zusammengabe von $\text{Me}^{2+} : \text{Bipy} = 1:1$ bilden sich die Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexe praktisch vollständig aus. Letzteres wurde bei den Titrations durch die Art der Protonenfreisetzung bestätigt, indem unter den Versuchsbedingungen die Titration von HClO_4 in Gegenwart von Me^{2+} und Bipy im ausgewerteten pH-Gebiet innerhalb der Versuchsgenauigkeit dieselbe Kurve ergab wie diejenige von HClO_4 allein.

2.2. Bestimmung der Aciditäts- und Komplexstabilitätskonstanten⁴³

γ -Picolin, Methyl- α -picolyl-sulfid und 2-Acetyl-3-hydroxythiophen sind schwache Basen bzw. Säuren, deren $pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$ -Werte – aus Löslichkeitsgründen – in 50-prozentigem wäßrigem Dioxan potentiometrisch ermittelt wurden. Jeweils 50 ml einer an HClO_4 $1,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$, an γ -Picolin bzw. Methyl- α -picolyl-sulfid (bzw. Bipy, vgl. Abschnitt 2.1) $1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ und an NaClO_4 $0,1 \text{M}$ Lösung sowie 50 ml derselben Lösung, jedoch ohne Ligand, wurden unter N_2 mit $0,1 \text{N}$ NaOH titriert (vgl. z.B. Abb. 1). Dieselben Lösungen, jedoch mit $[\text{HClO}_4] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{M}$, wurden bei AHT verwendet (vgl. Abb. 2). Aus dem Neutralisationsgrad α für verschiedene pH-Werte ermittelten wir die $pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$ -Werte bei 25° und Ionenstärke $I = 0,1$ (Tabellen 6 bis 8).

⁴² G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2397.

⁴³ Reagenzien und Apparate: 2-Acetyl-3-hydroxythiophen wurde uns von Dr. H. J. JAKOBSEN⁴⁴ (Department of Organic Chemistry, University of Aarhus, Dänemark) zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken. – Methyl- α -picolyl-sulfid wurde nach⁴⁵ hergestellt, γ -Picolin, 2,2'-Bipyridin sowie die Metallperchlorate von Fluka AG, Buchs, bezogen. Die Metallionkonzentration dieser Salze wurde mit Komplexon III (EDTA) acidimetrisch bestimmt (vgl. ⁴⁶). – Die Titrations wurden mit einem Metrohm-Potentiograph E 336 und Metrohm-UX-Glaselektroden durchgeführt.

⁴⁴ H. J. JAKOBSEN und S.-O. LAWESSON, *Tetrahedron* 21 (1965) 3331.

⁴⁵ K. KAHMANN, H. SIGEL und H. ERLNMEYER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1754.

⁴⁶ G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 459.

Wird in den oben beschriebenen Lösungen ein Teil des NaClO_4 unter Beibehaltung der Ionenstärke durch $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ - bzw. durch $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Bipy} = 1:1$ - ($[\text{Co}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bis $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ - je nach Me^{2+} bzw. Ligand) ersetzt, so wird durch die Komplexbildung das Puffergebiet gegenüber dem freien Liganden gesenkt (Abb. 1 und 2). Bei der Auswertung der Titrationskurven unter Berücksichtigung der Hydrolysekurven der entsprechenden Metallionen erhält man die diesem Puffergebiet entsprechenden pK'_A -Werte, aus denen sich mit Hilfe der folgenden Gleichung⁴⁷ die Stabilitätskonstanten der Me^{2+} -Ligand-1:1- bzw. (Me^{2+} -Bipy)-Ligand-1:1-Komplexe berechnen lassen (vgl. Tabelle 6, 7 und 8):

$$K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{L}]} = \frac{K'_A - K_{\text{HL}}^{\text{H}}}{K_{\text{HL}}^{\text{H}} \cdot [\text{Me}_{\text{tot}}^{2+}]}$$

Bei den stabileren Cu^{2+} -AHT-1:1- bzw. (Cu^{2+} -Bipy)-AHT-1:1-Komplexen wurden die Stabilitätskonstanten mit Hilfe von 1:1-Titrations ($[\text{Cu}^{2+}] = [\text{AHT}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; vgl. die schon erwähnten Lösungen) bestimmt; die Berechnung (vgl. ⁴⁷) erfolgte nach der Gleichung

$$K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{L}]} = \frac{(\Delta H'/n) \cdot ([\text{H}^+]/K_{\text{HL}}^{\text{H}} + 1)}{c \cdot (1 - \Delta H'/n)^2}$$

Hierbei ist $c = [\text{L}_{\text{tot}}] = [\text{Cu}_{\text{tot}}^{2+}]$, n der Protonierungsgrad des freien Liganden beim jeweiligen pH , $\Delta H' = \Delta H/c$ ($\Delta H =$ Mehrverbrauch an NaOH in Gegenwart von Cu^{2+} , ausgedrückt als Konzentration im Titrationsvolumen, vgl. Tabelle 8).

Die Tabellen 6 bis 8 enthalten die Durchschnittswerte von jeweils mindestens drei unabhängigen Titrations. Die Reproduzierbarkeit betrug bei $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} > 1,5$ mindestens 0,05, bei $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} < 1,5$ etwa 0,1 \log -Einheiten.

2.3. Ergebnisse

Die Stabilitätskonstanten $K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ der Me^{2+} -1:1-Komplexe nach (18) ließen sich - wie erwähnt - durch Titration des Liganden in Gegenwart eines Überschusses an Metallion aus der Senkung des Puffergebietes berechnen (vgl. 2.2). Auf Grund der großen Stabilität der Me^{2+} -1:1-Bipyridin-Komplexe (vgl. 2.1) konnte bei den ternären Komplexen die Bestimmung der Stabilitätskonstanten $K_{\text{MeBipyL}}^{\text{Me}}$ (19) in derselben Weise durchgeführt werden, d.h. es wurde zum jeweiligen Liganden an Stelle des «freien» Metallions ein Überschuss des Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexes zugefügt und wiederum die Senkung des Puffergebietes ausgewertet.

In Abb. 1 ist die Titration von γ -Picolin - als Beispiel für einen N-Liganden - in Gegenwart eines Metallionenüberschusses dargestellt. Zum Vergleich ist die Titration mit Cu^{2+} -Bipy mit aufgezeichnet; die geringere Senkung des Puffergebietes verglichen mit derjenigen ohne Bipy-Zusatz ist deutlich, d.h. der (Cu^{2+} -Bipy)- γ -Picolin-1:1-Komplex ist weniger stabil als der Cu^{2+} - γ -Picolin-1:1-Komplex. Der besseren Übersicht wegen wurden die übrigen (Me^{2+} -Bipy)-Titrationskurven in Abb. 1 nicht mit dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind für γ -Picolin in Tabelle 6 und für den Chelatbildner Methyl- α -picolyl-sulfid mit N und S als Haftstellen in

⁴⁷ Vgl. H. SIGEL und H. BRINTZINGER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1701.

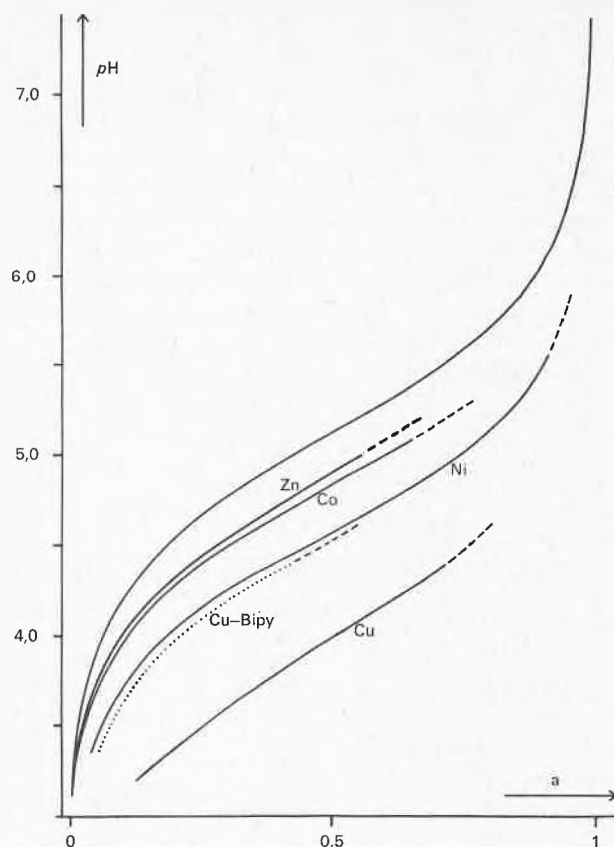


Abb. 1. Neutralisationsgrad a in Abhängigkeit vom pH für eine $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ - γ -Picolin-Lösung in 50prozentigem wäßrigem Dioxan, allein bzw. in Gegenwart von Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} (je $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; durchgezogene Linien) sowie in Gegenwart des Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes ($2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, punktierte Linie), $I = 0,1$, $t = 25^\circ$. - Geringere Senkung des Puffergebietes von γ -Picolin durch Cu^{2+} -Bipy verglichen mit «freiem» Cu^{2+}

Tabelle 6. Stabilitätskonstanten $K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$ [Gleichgewicht (18)] bzw. $K_{\text{MeBipyP}}^{\text{Me}}$ [Gleichgewicht (19)] der Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe von γ -Picolin (P) sowie die Aciditätskonstante K_{HP}^{H} des Liganden in 50prozentigem wäßrigem Dioxan ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$); zum Vergleich die Werte von K_{HP}^{H} und $K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$ in Wasser als Lösungsmittel⁴⁵

$pK_{\text{HP}}^{\text{H}}$	Lösungsmittel:			
	Wasser	50prozentiges wäßriges Dioxan		
Me^{2+}	$\log K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$	$\log K_{\text{MeBipyP}}^{\text{Me}}$	$\log K_{\text{MeP}}^{\text{Me}}$	$\Delta \log K$
Co	-	1,3	1,53	-0,2
Ni	2,11	1,83	2,03	-0,2
Cu	2,88	2,09	2,70	-0,6
Zn	1,40	1,2	1,42	-0,2

Tabelle 7 zusammengestellt; zum Vergleich (vgl. 2.1) sind die Konstanten $pK_{\text{HL}}^{\text{H}}$ und $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}}$ für Wasser als Lösungsmittel mit angegeben⁴⁵.

Die Stabilitätskonstanten des O-Chelatbildners 2-Acetyl-3-hydroxythiophen wurden für Co^{2+} , Ni^{2+} und

Tabelle 7. Stabilitätskonstanten K_{MePS}^{Me} [Gleichgewicht (18)] bzw. $K_{MeBipyPS}^{MeBipy}$ [Gleichgewicht (19)] der Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe von Methyl- α -picolyl-sulfid (PS) sowie die Aciditätskonstante K_{HPS}^H des Liganden in 50 prozentigem wäßrigem Dioxan ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$); zum Vergleich die Werte von K_{HPS}^H und K_{MePS}^{Me} in Wasser als Lösungsmittel⁴⁵

pK_{HPS}^H Me^{2+}	Lösungsmittel:		$\log K_{MePS}^{Me}$	$\Delta \log K$
	Wasser	50 prozentiges wäßriges Dioxan		
	4,64	$3,77 \pm 0,03$		
	$\log K_{MePS}^{Me}$	$\log K_{MeBipyPS}^{MeBipy}$		
Co	—	1,1	1,1	~ 0
Ni	2,06	1,69	1,97	$-0,3$
Cu	3,27	1,92	2,90	$-1,0$
Zn	< 1	1,1	1,1	~ 0

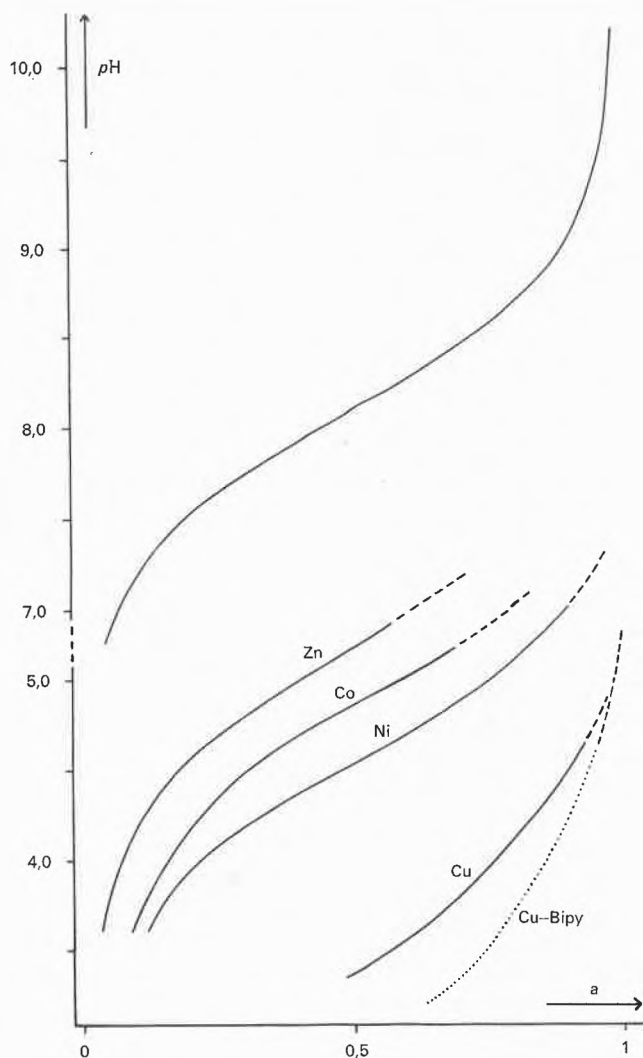


Abb. 2. Neutralisationsgrad a in Abhängigkeit vom pH für eine $1,2 \cdot 10^{-3} M$ 2-Acetyl-3-hydroxythiophen-Lösung in 50 prozentigem wäßrigem Dioxan, allein bzw. in Gegenwart von Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (je $1,2 \cdot 10^{-2} M$) und Cu^{2+} ($1,2 \cdot 10^{-3} M$, durchgezogene Linien) sowie in Gegenwart des Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes ($1,2 \cdot 10^{-3} M$, punktierte Linie), $I = 0,1$, $t = 25^\circ$. — Stärkere Senkung des Puffergebietes von 2-Acetyl-3-hydroxythiophen durch Cu^{2+} -Bipy verglichen mit «freiem» Cu^{2+} . Die Titrationskurven mit Zn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} sind praktisch identisch mit denjenigen für die entsprechenden Bipyridin-1:1-Komplexe

Zn^{2+} ebenfalls durch Titration in Gegenwart eines Me^{2+} - bzw. (Me^{2+} -Bipy)-Überschusses bestimmt, diejenigen der stabileren Cu^{2+} -Chelate durch 1:1-Titrations (vgl. 2.2). Die Titrationskurven sind in Abb. 2 dargestellt, dabei fallen für Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} die Kurven für die Titration mit dem «freien» Metallion und mit Me^{2+} -Bipy praktisch zusammen, d.h. in diesen Fällen ist die Anlagerungstendenz von AHT an die «freien» Koordinationsstellen im Me^{2+} -Bipy-Komplex praktisch genauso groß wie diejenige an das «freie» Metallion; dies ist sehr erstaunlich. Noch auffallender ist, daß durch die Titration mit Cu^{2+} -Bipy eine größere Senkung des Puffergebietes erhalten wird als durch diejenige mit «freiem» Cu^{2+} ; in diesem Fall ist die Koordinationsstendenz von AHT mit den «freien» Koordinationsstellen des Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplexes sogar noch größer als diejenige mit «freiem» Cu^{2+} . Die berechneten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 8 aufgeführt⁴⁸.

Tabelle 8. Stabilitätskonstanten K_{MeAHT}^{Me} [Gleichgewicht (18)] bzw. $K_{MeBipyAHT}^{MeBipy}$ [Gleichgewicht (19)] der Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe mit 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (AHT) in 50 prozentigem wäßrigem Dioxan ($I = 0,1$, $t = 25^\circ$)⁴⁸. Aciditätskonstante des Liganden $pK_{HAHT}^H = 8,11 \pm 0,02$

Me^{2+}	$\log K_{MeBipyAHT}^{MeBipy}$	$\log K_{MeAHT}^{Me}$	$\Delta \log K$
Co	5,20	5,13	~ 0
Ni	5,39	5,44	~ 0
Cu	8,32	7,86	+ 0,5
Zn	4,86	4,86	0

2.4. Diskussion

Auf Grund der $\Delta \log K$ -Werte von Tabelle 2 würde man für die Anlagerung des einzähnigen γ -Picolins an einen Me^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex [Gleichgewicht (19)] eine um etwa 0,6 log-Einheiten kleinere Konstante voraussagen als für die Komplexbildung zwischen «freiem» Me^{2+} und γ -Picolin (18). Die Differenz zwischen den gefundenen Stabilitätskonstanten der ternären und der binären Komplexe beträgt wenigstens im Falle von Cu^{2+} gerade $-0,6$ log-Einheiten, bei Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} dagegen beträgt sie nur etwa $-0,2$ (Tabelle 6). Betrachtet man die Stabilität der ternären Komplexe entsprechend Gleichgewicht (11) — d.h. nach R. A. PARIS *et al.*³⁹ —, so hält sich dieses im Falle von Cu^{2+} wohl die Waage, im Fall von Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} dagegen wird es etwas nach rechts verschoben sein, d.h. die gemischten Komplexe wären in diesen Fällen etwas stabiler als die einfachen.

Führt man denselben Vergleich bei den Komplexen des zweizähnigen, ebenfalls ungeladenen Methyl- α -picolyl-sulfids durch, so findet man für Cu^{2+} $\Delta \log K = -1,0$

⁴⁸ Zur Größe der Konstanten in 10 prozentigem wäßrigem Dioxan vgl. S. PETRI, H. SIGEL und H. ERLIENMEYER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 1612.

(Tabelle 7); dieser Wert entspricht wiederum etwa dem, was man auf Grund von Tabelle 2 erwarten würde. Die Stabilitätsdifferenzen der Komplexe mit Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} sind auch hier kleiner (Tabelle 7); dies bedeutet wohl, daß auch in diesen Fällen das Gleichgewicht (11) etwas nach rechts verschoben ist, bzw. daß die ternären Komplexe stabiler sind als die MeL_2 -Komplexe.

Besonders überraschend sind nun die Ergebnisse mit dem O-Chelatbildner 2-Acetyl-3-hydroxythiophen (Tabelle 8). Bei den Metallionen Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} sind die Stabilitätsdifferenzen zwischen den ternären und den binären Komplexen etwa null, d.h. AHT wird an die «freien» Koordinationsstellen in den Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexen gleich fest koordiniert wie an die «freien» Metallionen. Die Stabilitätszunahme ($\Delta \log K = +0,5$) bei den Cu^{2+} -Komplexen ist noch überraschender, bedeutet dies doch, daß AHT in einer Lösung, die «freie» Cu^{2+} -Ionen und den Cu^{2+} -Bipy-1:1-Komplex in gleichen Konzentrationen enthält, sich vorzugsweise an den letzteren koordiniert. Das Gleichgewicht (11) ist in diesem Fall sicherlich bei allen vier untersuchten Metallionen auf die rechte Seite verschoben, da für die Komplexe von 2,2'-Bipyridin $K_{\text{Me}^{2+}\text{Bipy}}^{\text{Me}} > K_{\text{Me}^{2+}(\text{Bipy})_2}^{\text{Me}}$ ⁴² ist und dasselbe auch für den 1:1- bzw. 1:2-Komplex mit AHT – entsprechend den Werten von Tabelle 2 für Salicylaldehyd – angenommen werden darf⁴⁹, so daß $\log X$ (12) sowohl für die Cu^{2+} - als wohl auch für die Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe größer wird, als es dem statistischen Wert von 0,6 log-Einheiten (vgl.^{8,10}) entspricht.

Die Befunde mit AHT ließen sich an weiteren O-Liganden – Hydrogenphosphat, Adenosin-5'-monophosphat und Adenosin-5'-triphosphat – bestätigen. Insbesondere konnten wir an diesen Liganden ebenfalls eine Stabilitätszunahme für die Cu^{2+} -Komplexe um $\Delta \log K = +0,5$ nachweisen⁵⁰.

Versucht man, die Befunde zusammenzufassen, so scheint folgendes von besonderer Bedeutung:

1. Solange der zweite zu koordinierende Ligand nicht mehr «Zähne» aufweist als der Me^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex «freie» Koordinationsstellen, sind die beobachteten – positiven oder negativen – Stabilitätsunterschiede $\Delta \log K$ (6) offenbar relativ gering, unabhängig davon, ob es sich z.B. um einzähnige Liganden, wie γ -Picolin bzw. Hydrogenphosphat, oder um zweizähnige Liganden, wie Methyl- α -picolyl-sulfid bzw. 2-Acetyl-3-hydroxythiophen, handelt.
2. Von Bedeutung für die Koordinationsfähigkeit des zweiten Liganden an den Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplex ist dagegen offenbar, ob es sich um einen N- oder O-

Liganden handelt⁵¹, vielleicht auch, ob er neutral oder negativ geladen ist.

3. Entsprechend Gl. (6) ist der Einfluß zweier koordinierter Liganden in einem ternären Komplex wechselseitig. Für den konkreten Fall z. B. des Cu^{2+} -Bipyridin-2-Acetyl-3-hydroxythiophen-Komplexes heißt das, daß die beobachtete Stabilitätszunahme $\Delta \log K$ beim Vergleich der Koordination von 2-Acetyl-3-hydroxythiophen an Cu^{2+} -Bipyridin bzw. «freies» Cu^{2+} genauso groß ist wie beim Vergleich der Anlagerung von 2,2'-Bipyridin an den Cu^{2+} -2-Acetyl-3-hydroxythiophen-1:1-Komplex bzw. an «freies» Cu^{2+} .
4. Ein weiterer neuer und wesentlicher Befund scheint uns damit gegeben, daß mit Cu^{2+} als Zentralion die Unterschiede immer besonders deutlich hervortreten, d.h. daß der Cu^{2+} -Bipy-1:1-Komplex besonders gut «zu unterscheiden» vermag, ob ein N- oder ein O-Ligand koordiniert werden soll; entsprechend ist im ersteren Fall die Stabilitätsabnahme ($\Delta \log K$ negativ) und im zweiten Fall die Stabilitätszunahme ($\Delta \log K$ positiv) besonders groß, verglichen mit den Befunden an den übrigen untersuchten Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplexen.
5. Interessant dürften die vorliegenden Befunde auch im Hinblick auf reaktionsmechanistische Betrachtungen sein, da sie zeigen, daß die Stabilität ternärer Komplexe offenbar in vielen Fällen größer ist, als es nach rein statistischen Überlegungen zu erwarten wäre.

3. Zur Stabilität ternärer Cu^{2+} -Komplexe

Nach Abschluß dieser Untersuchungen an ternären Komplexen verschiedener Metallionen erschien eine Arbeit über ternäre Cu^{2+} -Komplexe von L'HEUREUX und MARTELL⁵². Diese Autoren untersuchten ebenfalls die Anlagerung von verschiedenen O-Liganden an den Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-1:1-Komplex; sie fanden – in guter Übereinstimmung mit unseren Befunden – eine Stabilitätszunahme von $\Delta \log K \cong 0,5$ entsprechend Gl. (6). Ihre Ergebnisse sind – zusammen mit einem Teil der unsrigen, Nr. 6, 8 und 9 – in Tabelle 9 (Nrn. 1 bis 5) wiedergegeben.

In einer weiteren, kürzlich erschienenen Arbeit untersuchten SCHARFF und M. R. PÄRIS⁵³ den ternären Cu^{2+} -1,10-Phenanthrolin-8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-Komplex; sie fanden, daß auch hier das Gleichgewicht entsprechend (11) nach rechts verschoben, d.h. der ternäre Komplex stabiler ist ($\log X = 3,71$). Berechnet man aus den Angaben⁵⁴ dieser Autoren entsprechend

⁴⁹ $\log K_{\text{Cu}^{2+}\text{AHT}}^{\text{Cu}}$ und $\log K_{\text{Cu}^{2+}(\text{AHT})_2}^{\text{Cu}}$ wurden von uns in anderem Zusammenhang in 30 prozentigem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel bestimmt; die Differenz beträgt $-1,4$.

⁵⁰ Über die detaillierten Befunde an diesen Systemen werden wir gesondert berichten.

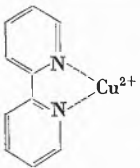
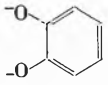
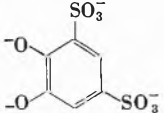
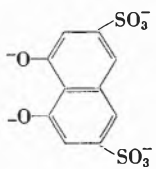
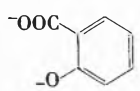
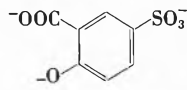
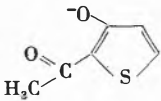
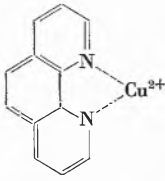
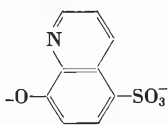
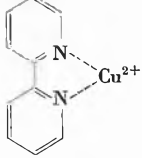
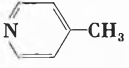
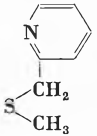
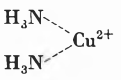
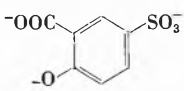
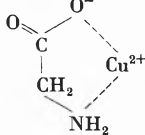
⁵¹ Möglicherweise erklärt dies, weshalb Cu^{2+} -(N-Ligand)-1:1-Komplexe den H_2O_2 -Zerfall besser katalysieren als Cu^{2+} -(O-Ligand)-1:1-Komplexe¹², da erstere mit HOO^- wohl einen stabileren ternären Komplex bilden.

⁵² G. A. L'HEUREUX und A. E. MARTELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 481.

⁵³ J.-P. SCHARFF und M. R. PÄRIS, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 263 (1966) 935.

⁵⁴ $\log \beta = 20,73$ [entsprechend (10)]; $\log K_{\text{Cu}^{2+}\text{Phen}}^{\text{Cu}} = 9,16$ (vgl. ⁵³).

Tabelle 9. Stabilitätskonstanten $\log K_{CuY}^{Cu}$ verschiedener ternärer Cu^{2+} -Komplexe sowie zum Vergleich $\log K_{CuL}^{Cu}$ und die entsprechenden Stabilitätsdifferenzen $\Delta \log K$

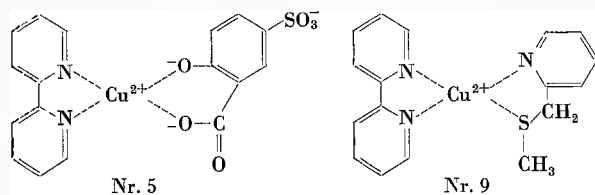
Nr.	Binärer Komplex Cu Y	Ligand L	Lit.	$\log K_{CuY}^{Cu}$	$\log K_{CuL}^{Cu}$	$\Delta \log K$
1			52	13,10	12,74	+0,4
2	dito		52	15,14	14,27	+0,9
3	dito		52	13,78	13,44	+0,3
4	dito		52	10,91	10,64	+0,3
5	dito		52	9,86	9,41	+0,5
6	dito		Tabelle 8	8,32	7,86	+0,5
7			53	11,57	11,57	0
8			Tabelle 6	2,09	2,70	-0,6
9	dito		Tabelle 7	1,92	2,90	-1,0
10			39	7,85	9,04	-1,2
11		dito	39,40	7,71	8,91	-1,2

(13) $\log K_{\text{Cu Phen}}^{\text{Cu Phen-HCS}}$, so erhält man nach (6) den in Tabelle 9 (Nr. 7) angegebenen Wert $\Delta \log K = 0$.

Da sie für das Folgende von Interesse sind, wurden auch die Werte des von R. A. PÂRIS *et al.*^{39, 40} untersuchten Cu^{2+} -5-Sulfosalicylsäure-Glycin-Komplexes (vgl. Abschnitt 1.2.2 und Tabelle 5) in Tabelle 9 (Nr. 11) aufgenommen. Die ebenfalls dort (Nr. 10) angegebenen Werte für den von BONNET und R. A. PÂRIS³⁹ untersuchten Cu^{2+} - $(\text{NH}_3)_2$ -5-Sulfosalicylsäure-Komplex wurden wiederum entsprechend (13) aus den Daten⁵⁵ dieser Autoren berechnet.

L'HEUREUX und MARTELL⁵² erklären die größere Stabilität der ternären Cu^{2+} -Komplexe im wesentlichen neben Entropie-Effekten infolge unterschiedlicher Hydratation – mit der günstigeren Coulomb-Wechselwirkung in den ternären Cu^{2+} -Bipyridin-O-Ligand-Komplexen verglichen mit derjenigen in Cu^{2+} -(O-Ligand)₂-Komplexen. Uns scheint nun, daß diese Erklärung nur teilweise befriedigt. Es ist nämlich auf Grund elektrostatischer Effekte zwar verständlich, daß ein O-Ligand einen Cu^{2+} -Bipyridin-Komplex einem Cu^{2+} -O-Ligand-Komplex vorzieht, kaum aber, daß dieser O-Ligand einen Cu^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex gegenüber «freiem» Cu^{2+} bevorzugt.

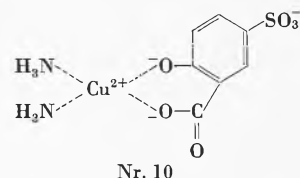
Mit Hilfe der Daten in Tabelle 9 soll nun versucht werden, weitere Hinweise auf theoretische Zusammenhänge zu gewinnen. In erster Linie ist offenbar für einen positiven $\Delta \log K$ -Wert entscheidend, daß die koordinierende Partikel ein O-Ligand ist. Die Zahl der negativen Ladungen, die dieser O-Ligand trägt, spielt hierbei anscheinend eine untergeordnetere Rolle. Die Bedeutung des O-Liganden für die Stabilität der ternären Komplexe zeigen die folgenden Beispiele aus Tabelle 9:



Die Koordination von 5-Sulfosalicylsäure an den Cu^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex liefert einen positiven $\Delta \log K$ -Wert, diejenige von Methyl- α -picolyl-sulfid einen negativen. Für die Koordination eines zweizähligen «gemischten» O-N-Liganden ist demnach ein «mittlerer» $\Delta \log K$ -Wert zu erwarten. Tatsächlich findet man bei der Koordination von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (Tabelle 9, Nr. 7) an «freies» Cu^{2+} und an Cu^{2+} -1,10-Phenanthrolin dieselben Stabilitätskonstanten, also wird $\Delta \log K = 0$.

Ebenso wie einerseits offenbar die Beteiligung eines O-Liganden für das Zustandekommen eines positiven $\Delta \log K$ -Wertes von Bedeutung ist, läßt sich anderer-

seits 2,2'-Bipyridin in diesem System nicht ohne weiteres durch einen anderen Liganden – auch nicht einen N-Liganden – ersetzen, wie der Vergleich der Beispiele Nr. 5 und Nr. 10 (Tabelle 9) zeigt. Beim Vergleich der Koordination von 5-Sulfosalicylsäure an den Cu^{2+} - $(\text{NH}_3)_2$ -Komplex bzw. an «freies» Cu^{2+} ergibt sich $\Delta \log K = -1,2$. Ammoniak vermag also Bipy als N-Ligand nicht zu ersetzen. Derselbe Wert von $\Delta \log K = -1,2$ ergibt sich sogar aus Beispiel Nr. 11, indem man wiederum die Koordinationstendenz von 5-Sulfosalicylsäure, jetzt aber an den Cu^{2+} -Glycin-1:1-Komplex und an «freies» Cu^{2+} vergleicht, d. h. auch der Ersatz der beiden NH_3 -Molekeln durch das negativ geladene, O-haltige Glycin hat keine größere Stabilitätsdifferenz zur Folge.



Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden N-Liganden 2,2'-Bipyridin und NH_3 dürfte in zwei Punkten bestehen:

1. Bipy induziert am Cu^{2+} ein stärkeres Ligandfeld als Ammoniak.
2. Bipy bindet Cu^{2+} durch eine σ -Donorbindung, zugleich wird aber eine π -Bindung («back-donation») ausgebildet, d. h. Bipy liefert negative Ladung an Cu^{2+} , empfängt aber auch solche – auf dem so koordinierten Cu^{2+} bleibt die positive Ladung damit im wesentlichen erhalten. NH_3 dagegen verbindet sich mit dem Cu^{2+} nur in einer σ -Donorbindung und sättigt so dessen positive Ladung stärker ab.

Nach 1 hat die Koordination von Bipy wohl zur Folge, daß das in wäßriger Lösung verzerrt-oktaedrisch vorliegende Hexaquo-Kupferion in einen Cu^{2+} -Bipy-Komplex mit noch stärker verzerrter Oktaeder-Struktur übergeht, d. h. sich einer «tetragonal-planaren Struktur nähert» (vgl. auch⁵⁶). Der zweite Ligand findet damit bereits eine für seine Koordination günstigere Symmetrie vor als beim hydratisierten Cu^{2+} . Entscheidend dürfte aber sein, daß beim Cu^{2+} -Bipyridin-Komplex die positive Ladung nach wie vor auf dem Cu^{2+} konzentriert ist (Punkt 2), was für die Koordination von O-Liganden (Coulomb-Wechselwirkung) in Übereinstimmung mit der Interpretation von L'HEUREUX und MARTELL⁵² von Bedeutung ist. Diese beiden Effekte zusammen machen wohl die größere Koordinationstendenz von O-Liganden an den Cu^{2+} -Bipy-1:1-Komplex, verglichen mit «freiem» Cu^{2+} , verständlich und erklären außerdem, weshalb zwei NH_3 -Molekeln nicht in der Lage sind, die Funktion einer Molekel Bipy zu übernehmen.

⁵⁵ $\log \beta = \log \left(\frac{[\text{Cu SS}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SS}][\text{NH}_3]^2} \right) = 15,60;$

$\log \beta_2^{\text{NH}_3} = \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} \right) = 7,75$ (vgl. ³⁹).

⁵⁶ H. C. FREEMAN, «Crystal Structure Studies of Cupric-peptide Complexes» in *The Biochemistry of Copper*, Academic Press, New York 1966.

Eine weitere Stütze finden diese Überlegungen durch unsere Befunde an O-Liganden mit Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} . Mindestens bei Co^{2+} und Ni^{2+} bleibt das oktaedrische Ligandfeld des hydratisierten Me^{2+} bei der Koordination von 2,2'-Bipyridin erhalten, d.h. es ist im wesentlichen nur die Coulomb-Wechselwirkung für die Koordination des O-Liganden an den Me^{2+} -2,2'-Bipyridin-Komplex entscheidend, was die gefundenen $\Delta \log K$ -Werte von etwa Null verständlich macht, während der größere $\Delta \log K$ -Wert bei den Cu^{2+} -Komplexen zusätzlich wohl noch auf den unter 1 erwähnten Effekt zurückzuführen ist⁵⁷.

Erklärungsbedürftig ist jedoch noch die Beobachtung, daß die $\Delta \log K$ -Werte für Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} , die man für die Anlagerung der neutralen – jedoch einen Dipol aufweisenden – Liganden γ -Picolin (Tabelle 6) und Methyl- α -picolyl-sulfid (Tabelle 7) an den jeweiligen Me^{2+} -Bipy-1:1-Komplex findet, zwischen $-0,3$ und 0 log-Einheiten liegen; erwarten würde man dagegen (vgl. Tabelle 2) ungefähr $\Delta \log K = -1,2$ bis $-0,5$. Man ist versucht, diese relativ hohe Stabilität der ternären Komplexe mit Hilfe des Punktes 2 zu erklären, d.h. obwohl Bipy an die Metallionen koordiniert ist, ist die Ladungsdichte auf diesen Metallionen immer noch groß, jedoch wohl kaum größer als auf den freien Me^{2+} -Ionen. Da nun das Zentralatom durch die Koordination von Bipy räumlich teilweise abgeschirmt wird, ist diese Erklärungsmöglichkeit für neutrale Liganden etwas unbefriedigend, zumal bei Cu^{2+} die $\Delta \log K$ -Werte tatsächlich im Bereich von $-1,2$ bis $-0,5$ liegen.

Die Schwierigkeit einer Interpretation wird durch das folgende, von MARTIN und R. A. PÄRIS⁵⁸ untersuchte Beispiel noch unterstrichen: Für das Ni^{2+} -Glycin-Alanin-System liegt das Gleichgewicht entsprechend (11) rechts ($\log X = 1,30$), d.h. der ternäre Komplex ist stabiler. Aus den Angaben dieser Autoren⁶¹ lassen sich nach (13) die für einen Vergleich notwendigen Konstanten berechnen; man findet $\Delta \log K = \log K_{\text{NiAl}^{\text{Ni}}^{\text{Al}}^{\text{Gly}}} - \log K_{\text{Ni}^{\text{Ni}}^{\text{Gly}}} = 5,44 - 5,70 = -0,26$, während die Differenz von $\log K_{\text{Ni}^{\text{Ni}}^{\text{Gly}}} - \log K_{\text{Ni}^{\text{Ni}}^{\text{Gly}}} = 4,80 - 5,70 = -0,90$ ergibt, d.h. in einer Lösung, die zu gleichen Teilen den Ni^{2+} -Alanin- und den Ni^{2+} -Glycin-Komplex enthält, lagert sich freies Glycin vorzugsweise unter Ausbildung des ternären Komplexes an Ni^{2+} -Alanin an.

⁵⁷ Interessant ist in diesem Zusammenhang der Einfluß der Ionenstärke auf die Stabilität ternärer Komplexe: Sofern die Partikeln CuX_2 , CuY_2 und CuXY dieselbe Ladung tragen, bleibt die Stabilität mit zunehmender Ionenstärke gleich oder vergrößert sich etwas^{58,59}; tragen sie verschiedene Ladungen, wie es z. B. im von NÄSÄNEN, MERILÄINEN und LUKKARI⁶⁰ untersuchten Cu^{2+} -1,2-Diaminopropan-5-Sulfosalicylsäure-System der Fall ist, so hat die Ionenstärke offenbar einen viel größeren Einfluß; die Stabilität der ternären Komplexe nimmt mit steigender Ionenstärke verhältnismäßig stark ab, was wohl auf die größere Beeinflussung der Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

⁵⁸ R.-P. MARTIN und R. A. PÄRIS, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 258 (1964) 3038.

⁵⁹ R. NÄSÄNEN und M. KOSKINEN, *Suomen Kemistilehti B 40* (1967) 23.

⁶⁰ R. NÄSÄNEN, P. MERILÄINEN und S. LUKKARI, *Acta Chem. Scand.* 16 (1962) 2384.

⁶¹ $\log \beta = 10,85$; $\log K_{\text{NiAl}^{\text{Ni}}^{\text{Al}}} = 5,41$ (vgl. ⁵⁸).

Zur Klärung der Frage nach den Faktoren, die die Bildung ternärer Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Komplexe beeinflussen, sind weitere Untersuchungen notwendig, wie etwa diejenige der Koordination von O- und N-Liganden an $\text{Me}^{2+}(\text{NH}_3)_2$ oder Me^{2+} -en. Ein Vergleich der Ergebnisse solcher Versuche – die im Gange sind – mit den vorliegenden an Me^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplexen wird sicherlich weitere Aufschlüsse bringen.

4. Biochemische Aspekte

Es ist bekannt, daß Metall-haltige Enzyme durch Zusatz von Komplexbildnern, wie z. B. 1,10-Phenanthrolin, gehemmt werden können^{4,62,63}. Solche Befunde wiesen auf die Bedeutung der «freien» Koordinationsstellen in Enzym-Metallionen-Komplexen hin⁴ und machten es wahrscheinlich, daß Enzym-katalysierte Reaktionen innerhalb von Enzym-Metallion-Substrat-Komplexen (EMS) ablaufen. Für mehrere Beispiele wurde dies tatsächlich bewiesen (vgl. z. B. ^{3,1}).

Nimmt man nun die Bedeutung solcher EMS-Komplexe als gegeben an, so stellen sich sofort drei wichtige koordinationschemische Probleme: 1. Wie kommt es, daß im Organismus das «richtige» Metallion am «richtigen Ort» koordiniert? – 2. Wie stark ist die Koordinationstendenz der verbleibenden «freien» Koordinationsstellen des Metallions? – 3. Wie wird das «richtige» Substrat an den «richtigen» Enzymkomplex gebunden?

Zur Beantwortung der ersten Frage gibt wohl die Hart-Weich-Regel von PEARSON⁶⁴ gewisse Hinweise. So wird z. B. das «weiche» Cu^+ das ebenfalls «weiche» S-Atom dem «harten» O-Atom als Ligandatome vorziehen, während das «harte» Mg^{2+} stabilere Komplexe mit «harten» O-Liganden bildet.

Für die zweite Frage ergeben sich Hinweise aus unseren Untersuchungen, die zeigen, daß die Koordinationstendenz eines nur teilweise besetzten Metallions gleich groß oder sogar größer sein kann als diejenige des «freien» Metallions – d.h. daß ternäre Komplexe sehr viel stabiler sein können, als es nach statistischen Überlegungen zu erwarten ist. Außerdem scheint es als nicht ausgeschlossen, daß eine Ligandengruppe eines Komplexbildners wie ATP durch einen N-Liganden wie z. B. 2,2'-Bipyridin aus der Koordinationssphäre eines Metallions verdrängt wird, ohne daß die Stabilität des noch über weitere Haftstellen verbundenen ATP-Metallion-Adduktes sich wesentlich verändert.

Diese Befunde deuten gleichzeitig aber auch eine Beantwortung der dritten Frage an, da sie – mindestens im Falle von Cu^{2+} – deutlich zeigen, daß die Koordinierung eines zweiten Liganden an einen Metallionen-Komplex durch den bereits koordinierten beeinflusst bzw. voraus-

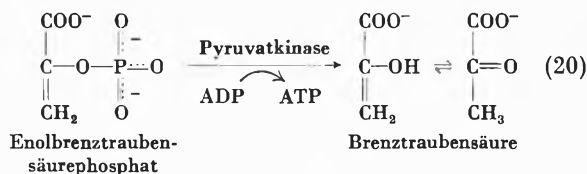
⁶² B. L. VALLEE, T. L. COOMBS und R. J. P. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 397.

⁶³ H. ERLLENMEYER, J. BÄUMLER und W. ROTH, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 941.

⁶⁴ R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533; *Science* 151 (1966) 172.

bestimmt wird. Wie allerdings ein binärer Me-Komplex z. B. von Co^{2+} , Ni^{2+} und Zn^{2+} bzw. dessen Ligand beschaffen sein muß, damit er dieselben auffallenden diskriminierenden Eigenschaften erhält wie z. B. der Cu^{2+} -Bipyridin-1:1-Komplex, ist noch eine offene Frage.

Die biologische Bedeutung ternärer Komplexe läßt sich an dem kürzlich von MILDVAN und COHN³ postulierten Mechanismus für die Pyruvatkinase-Reaktion (20) (vgl. ⁶⁵) sehr augenfällig demonstrieren.



MILDVAN und COHN³ postulieren auf Grund ihrer Untersuchungen, daß im ersten Schritt das aktivierende Me^{2+} über eine Imidazolgruppe sowie eine weitere Haftstelle Y an das Enzym gebunden wird (Abb. 3). Das Substrat Adenosin-5'-diphosphat (ADP) vereinigt sich nun mit dem Mn^{2+} -Enzym-Komplex zu einem ternären EMS-Komplex (Abb. 4a). Auch das Substrat Enolbrenztraubensäurephosphat koordiniert über die Phosphatgruppe mit dem Mn^{2+} -Enzym-Komplex zu einem EMS-Kom-

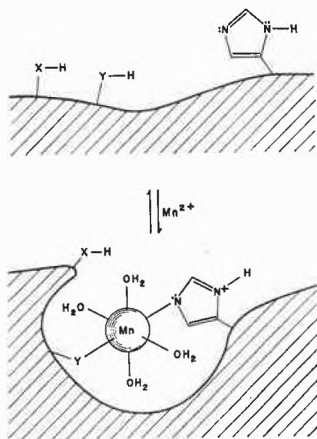


Abb. 3. "The formation of the binary complex in the pyruvate kinase reaction. Y represents an α -amino group or an atypical $-\text{SH}$ group⁶⁶. X-H represents an unidentified proton donor⁶⁷." Aus MILDVAN und COHN³

plex (Abb. 4b)⁶⁸. Durch Superposition der Strukturen der beiden ternären Komplexe (Abb. 4) ergibt sich schließlich die Struktur des quaternären Enzym- Mn^{2+} -ADP-Enolbrenztraubensäurephosphat-Komplexes, in

⁶⁵ P. KARLSON, *Biochemie*, Verlag Thieme, Stuttgart 1962; H. R. MAHLER und E. H. CORDES, *Biological Chemistry*, Harper & Row, New York, und John Weatherhill, Inc., Tokyo 1966.

⁶⁶ A. S. MILDVAN und M. COHN, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 238.

⁶⁷ I. A. ROSE, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 1170.

⁶⁸ Interessant ist die Kombination von Imidazol- (vgl. Tabelle 3) und Phosphatgruppen – neben der noch unbekannt Gruppe Y – als Liganden für das aktivierende Metallion – eine Anordnung, wie wir sie ähnlich in den relativ stabilen ternären Cu^{2+} -2,2'-Bipyridin-O-Ligand-Komplexen gefunden haben.

dessen Koordinationssphäre die Phosphatübertragung stattfindet (Abb. 5).

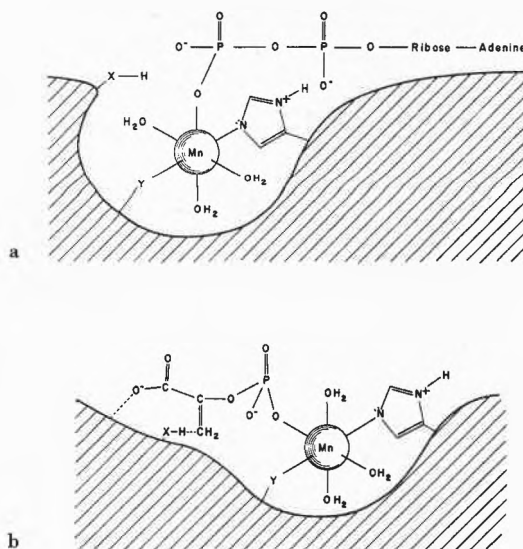


Abb. 4. "Postulated ternary complexes in the pyruvate kinase reaction. a) ADP and b) phosphoenolpyruvate." Aus MILDVAN und COHN³

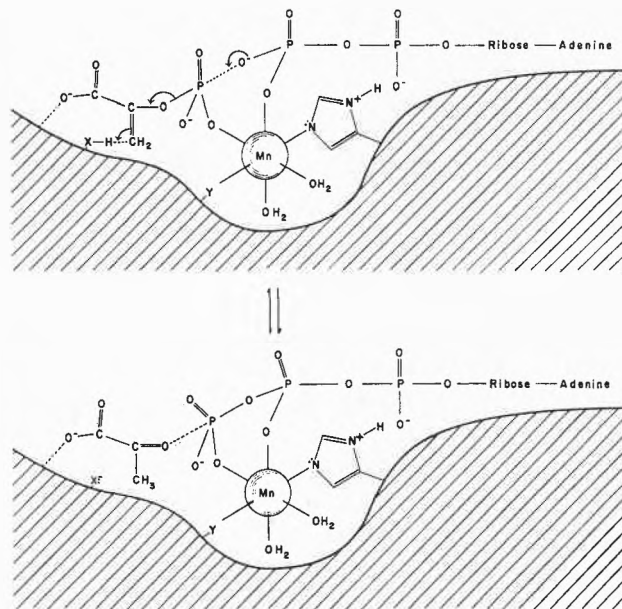


Abb. 5. "Mechanism of conversion of the substrate complex to the product complex in the pyruvate kinase reaction." Aus MILDVAN und COHN³

Wertvolle Hinweise und Anregungen verdanke ich vor allem Herrn Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER †, ferner den Herren Prof. Dr. D. B. McCORMICK, Dr. B. PRIJS, Dr. TH. KADEN und Dr. A. ZUBERBÜHLER. Herrn A. TÁLOS und Frau E. WIEBER-DALLE CARBONARE bin ich für ihre sorgfältige Hilfe bei der Durchführung der Experimente und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für seine Unterstützung dankbar, Frau Prof. Dr. M. COHN, Herrn Dr. A. S. MILDVAN sowie der American Society of Biological Chemists (Dr. R. A. HARTE) für die Erlaubnis zur Reproduktion der Abbildungen 3 bis 5.