

Neue Komplexane. XVI.
Acidobasische und chelatbildende Eigenschaften
der Komplexane vom Typ der 1,2-Diaminoalkan- und
1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren

V. NOVÁK, E. DVOŘÁKOVÁ und J. MAJER

*Institut für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 14. Oktober 1968

Auf Grund der Auswertung von potentiometrischen Kurven werden die pK -Werte der neuen Komplexane, die zwei homologe Reihen vom Typ der 1,2-Diaminoalkan- und 1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren bilden, und die Stabilitätskonstanten ihrer Chelate mit den Kationen der Erdalkalimetalle angeführt: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Mg^{2+} . Die Stabilitätskonstanten der Cd^{2+} -Komplexe wurden mit der Methode mit „tren“ bestimmt. Die Messungen führte man bei der Ionenstärke $I = 0,10$ (KNO_3) und bei einer Temperatur von $20^\circ C$ durch. Der Einfluß der einzelnen Alkylgruppen auf die Änderungen der acidobasischen und chelatbildenden Eigenschaften wurde untersucht.

On the basis of evaluation of potentiometric curves the pK values of new complexanes which form two homologous series of 1,2-diaminoalkane- and 1,2-diaminoisoalkane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acids, as well as the stability constants of their chelates with Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Mg^{2+} cations were determined. The stability constants of Cd^{2+} complexes were determined by the „tren“ method. Measurements were performed at ionic strength $I = 0.10$ (KNO_3) and at temperature of $20^\circ C$. The influence of individual alkyl groups on changes of acid-base and chelating properties was investigated.

Von der Reihe der Alkyl-äthylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren wurden folgende untersucht: 1,2-Diaminobutan-¹, 1,2-Diaminopentan-² und teilweise 1,2-Diaminohexan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure³, von der Isoalkylreihe: die 3-Methyl-1,2-diaminobutan-⁴ und 4-Methyl-1,2-diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure⁵.

Man vergleicht die Resultate zwecks Untersuchung des Einflusses der einzelnen Alkyle mit dem ersten Glied mit der 1,2-Diaminopropan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure⁶. Die Arbeit knüpft an die vorhergehenden Veröffentlichungen [1, 2] an, in welchen die Herstellung der angeführten Säuren dargestellt und die Chelate mit einer Reihe von Schwermetall- und Lanthanidionen mit der polarographischen Methode untersucht wurden.

Benutzte Abkürzungen:

¹DBUTA, ²PEDTA, ³HEDTA, ⁴IPDTA, ⁵IHDTA, ⁶PDTA.

Experimenteller Teil

Die angewandten Chemikalien, Apparate und Methoden der potentiometrischen pH-Messungen wurden schon in den vorhergehenden Arbeiten [3, 4] beschrieben. Die Säuren DBUTA, PEDTA, HEDTA, IPDTA, IHDTA wurden aus heißem Wasser umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet.

Die Dissoziationskonstanten dieser vierbasischen Säuren wurden aus den Neutralisationskurven der $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in einer 0,1 M Kaliumnitratlösung ausgewertet. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Mg^{2+} wurden aus den Neutralisationskurven der $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen mit einem $1 \cdot 10^{-2}$ M Konzentrationsgehalt des Ions des Erdalkali, und die durch Kaliumnitrat zu einer Ionenstärke 0,10 hergerichtet worden sind, ausgewertet. In Abb. 1 sind die Neutralisationskurven von PEDTA dargestellt. Einige pH-Werte der Titrationskurve PEDTA sind in Tabelle 1 angeführt.

Berechnungen der Dissoziations- und Stabilitätskonstanten einfacher Komplexe vom Typ MA wurden aus einigen Punkten mehrerer Titrationskurven im zugehörigen Pufferbereich nach bekannten Methoden durchgeführt [5], welche wir auch in unseren vorhergehenden Arbeiten [3, 4] bei Untersuchungen von Komplexen ähnlichen Typs anwandten. Die Bildung der Hydrogenkomplexe des Typs MHA beeinflusste nicht die Werte der Stabilitätskonstanten der Normalkomplexe mit den Erdalkalien und deshalb wurden diese bei den Berechnungen nicht beachtet. Die Werte sind in Tabelle 3 mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,02 \log K_{MA}$ angeführt.

Mit der Schwarzenbachschen Austauschmethode mit „tren“ unter Anwendung der Stabilitätskonstanten der Calciumkomplexe wertete man die Komplexe mit Cd^{2+} -Ionen aus. In Tabelle 3 sind die Endwerte $\log K_{CdA}$ zusammengefaßt, wobei die zur Berechnung notwendigen Bezugswerte, wie auch das Arbeitsverfahren und Bedingungen dieselben wie in der Arbeit [4] waren. Zur Überprüfung der mit der polarographischen Methode erreichten Ergebnisse [1, 2] wurden mit der Methode mit „tren“ auch die Stabilitäts-

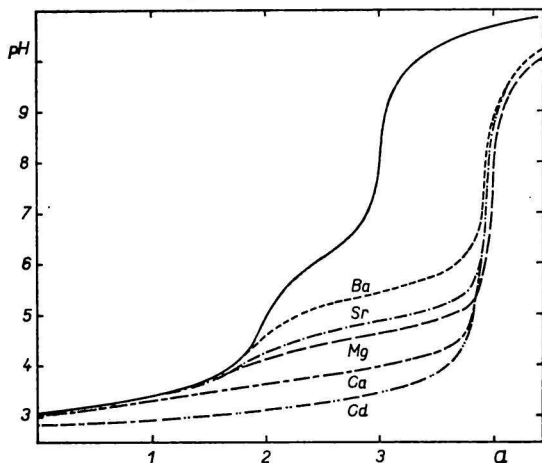


Abb. 1. Neutralisationskurven der PEDTA-Lösungen von einer $1 \cdot 10^{-3}$ M Konzentration ($I = 0,10$) und unter Anwesenheit der Ionen Cd^{2+} ($1 \cdot 10^{-3}$ M), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} ($1 \cdot 10^{-2}$ M); $a = \text{Mol KOH/Mol PEDTA}$.

konstanten der Komplexe mit Cu^{2+} gemessen. Potentiometrisch erhielten wir gleiche Ergebnisse, die sich von den polarographisch gewonnenen nicht nennenswert (nur in Hundertsteln des $\log K_{MA}$) unterscheiden und deshalb führen wir deren Werte nicht an.

Tabelle 1

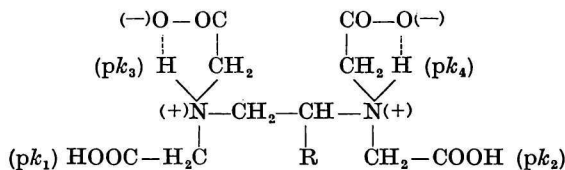
Einige pH-Werte der Neutralisationskurve PEDTA
 $I = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$

a	Analyt. Konz. PEDTA $C_A \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$\text{p}[\text{H}]^*$
0,589	1,007	3,052
0,982	1,003	3,218
1,375	0,999	3,457
2,455	0,988	5,960
3,535	0,978	10,440

* $\text{p}[\text{H}]$ drückt die Konzentration der H^+ -Ionen aus. Zur Berechnung wurde der Aktivitätskoeffizient, welcher durch die experimentelle Titration von HCl in $0,1 \text{ M-KNO}_3$ bestimmt wurde, angewandt.

Ergebnisse und Diskussion

Die stufenweise Dissoziation der untersuchten Tetracarboxylsäuren kann durch folgendes Schema dargestellt werden:



Die Ergebnisse der Tabelle 2, in welcher die Dissoziationskonstanten angeführt sind, weisen darauf hin, daß der Einfluß der Alkylanwesenheit im Grund in der n -Reihe d. h. bei DBUTA, PEDTA und HEDTA, wie auch in der iso-Reihe bei IHDTA gleich ist, jedoch aber im Gegensatz zu PDTA Änderungen aufweist. Diese Änderung betrifft nicht die Werte pk_1 und pk_2 , die der Dissoziation des Wasserstoffs aus den Carboxylgruppen angehören und welche bei diesen Stoffen im grundsätzlich gleich sind, aber hauptsächlich den pk_3 -Wert, der die Dissoziation einer von den Ammoniumgruppen darstellt. Wir wiederholten die Messungen der Dissoziationskonstanten von PDTA unter unseren Bedingungen und verglichen diese mit den Angaben der Autoren [6, 7] um den Unterschied zu beglaubigen und auch mit Bezug

Tabelle 2

Negative Logarithmen der Dissoziationskonstanten
 $I = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$

Säure	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4
DBUTA	2,1	3,04	6,05	10,98
PEDTA	2,1	3,05	6,05	10,97
HEDTA	2,1	3,06	6,06	11,00
IPDTA	2,4	3,33	5,64	11,25
IHDTA	2,1	3,05	5,91	11,00
PDTA	2,3	3,01	6,23	10,88
PDTA*	1,83	2,79	6,25	10,86
PDTA**	2,60	3,03	6,20	10,84
EDTA***	2,00	2,67	6,16	10,26

* [6], ** [7], *** [5].

daraufl, daß wir unsere Werte mit den PDTA-Werten vergleichen. Übereinstimmende Ergebnisse erreichten wir bei pk_3 und pk_4 . Im Falle der ersten zwei Dissoziationskonstanten wurden die Wertunterschiede der einzelnen Autoren durch einen großen Fehler verursacht, mit welchem hauptsächlich der pk_1 -Wert behaftet sein kann, zusammenhängend mit dem großen Einfluß der experimentellen Fehler, meistens was die gemessenen pH-Werte betrifft z. B. durch verschiedentliche angewandte Aktivitätskoeffizienten. Diese Unterschiede im pk_1 und pk_2 jedoch haben nur einen sehr geringen Einfluß beim Auswerten der Stabilitätskonstanten der Komplexe, welche hauptsächlich von den angewandten pk_3 - und pk_4 -Werten abhängig sind.

Der Unterschied der pk_3 -Werte im Falle der Methylgruppe bei PDTA und mit weiteren *n*-Alkylgruppen (DBUTA, PEDTA) kann der Tatsache zugeschrieben werden, daß die umfangreichere Methylgruppe das gegenseitige Wirken der positiven

Tabelle 3

Stabilitätskonstanten der Chelate MA
 $I = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$

Säure	$\log K_{\text{MA}}$				
	Ca	Mg	Sr	Ba	Cd
DBUTA	11,75	10,15	9,66	8,50	18,06
PEDTA	11,74	10,15	9,68	8,50	18,05
IPDTA	11,77	10,30	9,74	8,60	18,06
IHDTA	11,84	10,16	9,84	8,75	17,98
PDTA*	11,40	10,02	9,67	8,57	17,83
EDTA**	10,70	8,69	8,63	7,76	16,62

* [6], ** [8].

Ladungen der Ammoniumgruppen sterisch abschwächt, jedoch können hier auch die unterschiedliche Induktionswirkung der untersuchten Alkyle, wie auch kleinere Differenzen in der Basizität der =NH -Gruppen zur Geltung kommen, worauf die etwas höheren pk_4 -Werte im Gegensatz zu PDTA hinweisen würden.

Von dieser Reihe von Stoffen unterscheidet sich markanter IPDTA durch die Änderungen der pk -Werte, bei welchen sich der Einfluß des Alkyls verstärkt. Ein größerer Unterschied zwischen pk_4 — pk_3 ist im Gegensatz zu den übrigen Stoffen wahrscheinlich durch den sterischen Einfluß der umfangreichen Isopropylgruppe verursacht, jedoch weist auch die pk_4 -Verschiebung zu höheren Werten auch auf eine höhere Basizität der Aminogruppen dieses Stoffes hin.

Die Stabilität der Chelate mit den Erdalkalien ist bei allen untersuchten Stoffen gleich hoch. Im Vergleich zu den EDTA-Werten sind diese durchschnittlich um die Einheit $\log K_{\text{MA}}$ höher und relativ ist die Stabilität der Magnesiumchelate insbesondere bei IPDTA erhöht. Mit der Verschiebung der pk_4 -Werte übereinstimmend sind im Gegensatz zu PDTA die Stabilitätskonstanten durchschnittlich um $0,2 \log K_{\text{MA}}$ höher.

Von den übrigen Ionen sind in dieser Arbeit nur die Stabilitätskonstanten der Cadmiumkomplexe angeführt, die als Grundwert für die polarographische Auswertung weiterer Zentralionengruppen dienen. Die Diskussion über diese Ergebnisse wird im Zusammenhang mit anderen Ionen und weiteren Analoga anderer Reihen in einer weiteren Mitteilung eingeleitet werden.

Im Falle HEDTA wurden experimentell nur die Dissoziationskonstanten ausgewertet, da man eine gleiche Stabilität der Chelate wie bei DBUTA und PEDTA voraussetzt.

Literatur

1. Novák V., Lučanský J., Majer J., *Chem. Zvesti* **22**, 721 (1968).
2. Novák V., Lučanský J., Majer J., *Chem. Zvesti* **22**, 733 (1968).
3. Majer J., Dvořáková E., *Chem. Zvesti* **17**, 402 (1963).
4. Dvořáková E., Majer J., *Chem. Zvesti* **20**, 233 (1966).
5. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947).
6. Silva J. J. F., *D. Phil. Thesis*. Oxford 1962; Irving H. M. N. H., Conesa J. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1945 (1964).
7. Grimes J. H., Huggard A. J., Wilford S. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 425 (1963).
8. Schwarzenbach G., Senn H., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 1886 (1957).

Übersetzt von H. Mužlaiová