

Neue Komplexe. XVII. Studium der Chelate der Phenyläthylendiamintetraessigsäure

V. NOVÁK, E. DVOŘÁKOVÁ, M. SVIČEKOVÁ und J. MAJER

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

Eingegangen am 6. Januar 1969

Auf dem Weg der potentiometrisch ermittelten pK -Werte, der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Metallionen der Erdalkalien, des Cd und Cu, sowie auch der polarographisch abgeleiteten Stabilitätskonstanten mit Lanthaniden und Cu, Pb, Zn, Co, Mn werden die chelatbildenden Eigenschaften der PHEDTA* untersucht.

The chelate forming properties of PHEDTA (phenylethyldiamine-tetraacetic acid) were investigated with the aid of potentiometrically determined pK values, logarithms of stability constants of complexes with alkali earth metal ions, Cd and Cu, as well as with the aid of polarographically determined stability constants of complexes with lanthanides and Cu, Pb, Zn, Co and Mn.

Worauf wir bereits in Arbeit [1] aufmerksam gemacht haben, beschäftigen wir uns bei der systematischen Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die komplexbildenden Eigenschaften der Äthylendiamintetraessigsäure als Modellreagens auch mit deren Arylderivaten. In der vorliegenden Arbeit führen wir einen Teil der auf PHEDTA eingestellten Ergebnisse in der genannten Richtung an. Die Eigenschaften der ditopischen disubstituierten Derivate werden wir in einer der nächsten Mitteilungen dieser Reihe veröffentlichen.

Die Eigenschaften der PHEDTA haben wir potentiometrisch und polarographisch einem Studium unterzogen. Die Werte der Dissoziationskonstanten der alleinigen Tetraessigsäure und die Stabilitätskonstanten deren Komplexe mit Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Cd^{2+} , Cu^{2+} , wurden potentiometrisch ermittelt. Polarographisch wurden die Logarithmen der Komplexitätskonstanten der Chelate mit Lanthaniden und Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} bestimmt.

PHEDTA wurde mittels einer vierstufigen Synthese hergestellt, ausgehend vom Acetophenon, mit dem Natriumsalz des Isonitrosoacetophenons [2], dem Phenylglyoxim [3], dem Phenyläthylendiamin in Form des Chlorids [4–6] und der PHEDTA [7] als den einzelnen deren Stufen. Außerdem wurde auch die Möglichkeit der Benutzung einer zweiten Variante der Herstellung der PHEDTA (Benzaldehyd — das entsprechende Aminonitril — Phenyläthylendiamin) ins Auge gefaßt, die auf den Arbeiten von Thurston und Shriner [8] und Reihlen u. Mitarb. [9] fußt.

Jašunskij u. Mitarb. [7] erwähnen zum erstenmal PHEDTA neben der *trans*-

Benutzte Abkürzungen:

*PHEDTA Phenyläthylendiamintetraessigsäure.

-1,2-Diaminocyclohexen(4)-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure. Diese Autoren führen jedoch überhaupt weder die acidobasischen Charakteristika noch die Stabilitätskonstanten an. Im gegenwärtigen Zeitpunkt ergänzten *Ôkaku et al.* [10] diese Erkenntnisse durch potentiometrische Messungen.

Experimenteller Teil

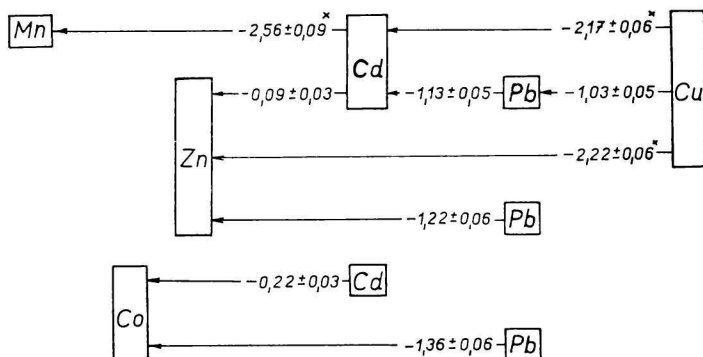
Potentiometrische Messungen

Für die Messungen wurde das Monohydrat der PHEDTA ($C_{16}H_{20}O_8N_2 \cdot H_2O$) verwendet, das nach dem oben zitierten Verfahren synthetisiert und mehrmals aus heißem Wasser rekristallisiert wurde.

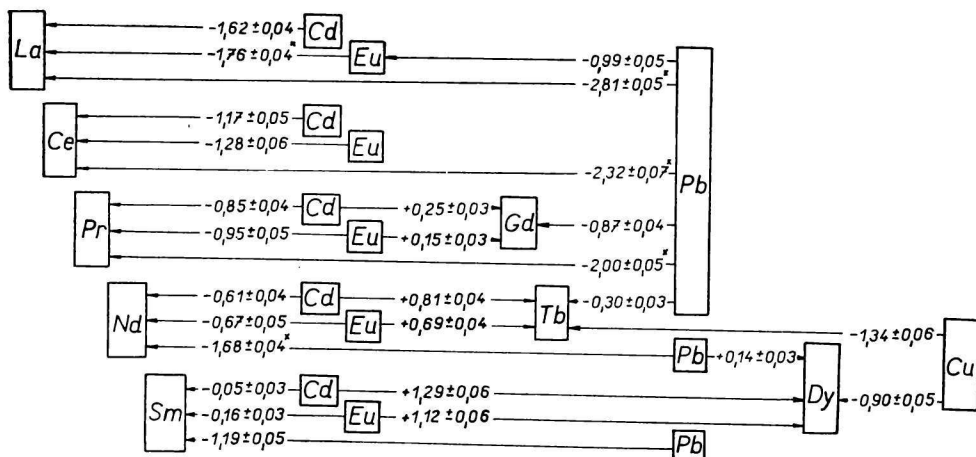
Aus den Neutralisationskurven der $1 \cdot 10^{-3} M$ Lösungen der PHEDTA ohne und in Gegenwart des Metallions wurden die Dissoziationskonstanten und die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Erdalkalimetall-Ionen ausgewertet. Durch die Methode des Austauschgleichgewichts mit „Tren“, unter Benutzung des Wertes des Calciumkomplexes, wurden die Stabilitätskonstanten der Cadmium- und Kupfer(II)-Komplexe bestimmt. Das Gesamtverfahren der Messung und des Auswertens erfolgte in gleicher Weise wie in den vorhergegangenen Arbeiten [11, 12]. Die resultierenden Werte werden in Tabelle 3 angeführt.

Polarographische Messung

Die Werte der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe PHEDTA mit Lanthaniden und Cu, Pb, Zn, Co, Mn wurden durch die polarographische Untersuchung der Austauschgleichgewichtssysteme nach einem analogen Verfahren bestimmt wie in Arbeit [13], resp. wie in weiteren vorhergehenden polarographischen Publikationen dieser Serie „Neue Komplexane“, auf die wir hiermit hindeuten. Die Schemata 1–3 veranschaulichen die Verbundenheit der Grundwerte $\log K_R$. Jene Gleichgewichtssysteme, zu deren Realisierung man das Verhältnis $[Me]_c : [Me']_c : [Y]_c = 1 : 5 : 1$ benutzt hat, werden in den Schemata mit einem Sternchen bezeichnet. In den übrigen Fällen wurde das Verhältnis der Komponenten von $1 : 1 : 1$ benutzt. Das pH dieser Systeme bewegt sich im Intervall von 4,38 bis 4,51.



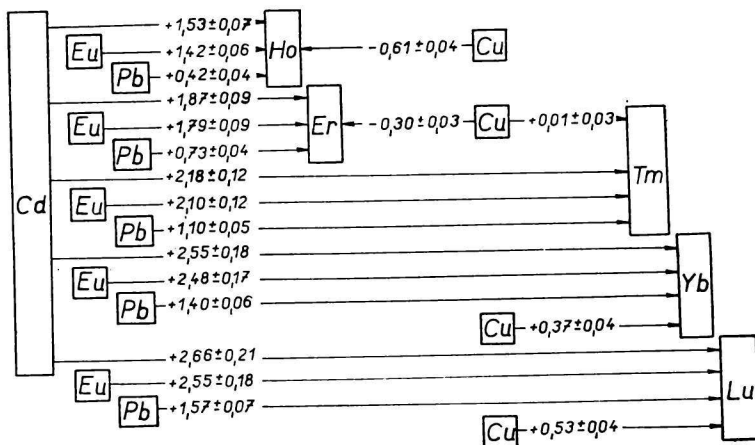
Schema 1. Verfahren der Messungen von $\log K_R$ bei Systemen mit zweiwertigen Ionen.



Schema 2. Verfahren der Messungen von $\log K_R$ bei Systemen mit Lanthaniden (Teil I).

Tabelle 1 summiert die Mittelwerte der Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der Austauschgleichgewichtssysteme, bezogen auf Cadmium. Den Grundwert für die Berechnung sämtlicher festgestellter Stabilitätskonstanten stellte der potentiometrisch gemessene Wert des Cadmiumkomplexes der PHEDTA (Tabelle 3) dar.

Die polarographisch ermittelten Werte der Stabilitätskonstanten führt Tabelle 2 an.



Schema 3. Verfahren der Messungen von $\log K_R$ bei Systemen mit Lanthaniden (Teil II).

Diskussion

Im Hinblick auf die systematische Führung der Forschung und angesichts der Möglichkeit eines Vergleichs der Eigenschaften der einzelnen Komplexane haben wir uns auch beim Studium der PHEDTA an einheitliche Bedingungen gehalten, u. zw. bezüglich der Auswahl der benutzten Zentralionen, der Methodik, der Ionenstärke und der Temperatur.

Tabelle 1

Mittelwerte der Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten

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

System $\text{Cd} \rightarrow \text{Me}'$	$\log K_R$ des Systems in bezug auf Cd	System $\text{Cd} \rightarrow \text{Me}'$	$\log K_R$ des Systems in bezug auf Cd
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cu}$	$+2,16 \pm 0,11$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Eu}$	$+0,11 \pm 0,09$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Pb}$	$+1,14 \pm 0,09$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Gd}$	$+0,26 \pm 0,08$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Zn}$	$-0,09 \pm 0,07$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Tb}$	$+0,82 \pm 0,11$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Co}$	$-0,23 \pm 0,07$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Dy}$	$+1,28 \pm 0,11$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Mn}$	$-2,56 \pm 0,09$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Ho}$	$+1,55 \pm 0,10$
$\text{Cd} \rightarrow \text{La}$	$-1,65 \pm 0,12$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Er}$	$+1,87 \pm 0,12$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Ce}$	$-1,18 \pm 0,11$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Tm}$	$+2,20 \pm 0,13$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Pr}$	$-0,85 \pm 0,08$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Yb}$	$+2,54 \pm 0,16$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Nd}$	$-0,58 \pm 0,09$	$\text{Cd} \rightarrow \text{Lu}$	$+2,69 \pm 0,17$
$\text{Cd} \rightarrow \text{Sm}$	$-0,05 \pm 0,09$		

Im Vergleich mit der EDTA werden unter den Dissoziationskonstanten der PHEDTA die Werte $\text{p}K_3$ und $\text{p}K_2$ durch das Vorhandensein des Phenylsubstituenten am meisten beeinflusst, denn $\text{p}K_3$ entspricht der Dissoziation der Ammoniumgruppe, die zum Phenyl nahegelegen ist, und $\text{p}K_2$ hängt von der gegenseitigen Einwirkung der beiden Iminodiacetat-Gruppen ab. In Tabelle 3 werden zwecks Gegenüberstellung auch die Werte der Arbeit [10] angeführt. Auch wenn diese Autoren unter verschiedenartigen Bedingungen gearbeitet haben [$I = 0,1$ (KCl); $t = 25^\circ\text{C}$], besteht im ganzen eine gute Übereinstimmung bei den Dissoziationskonstanten, außer dem Wert $\text{p}K_4$. Diese Differenz überträgt sich auch auf die Stabilitätskonstanten mit Erdalkalien. Die Verbundenheit der potentiometrischen und polarographischen Messungen kann gut konfrontiert werden durch den Unterschied $\log K$ der Kupfer(II)- und Cadmium-Komplexe, die durch beide Methoden erhalten wurden und die sich lediglich um 0,04 Einheiten $\log K$ unterscheiden.

Tabelle 2

Polarographisch bestimmte Werte der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Komplexe der PHEDTA

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

Me'	$\log K_{\text{Me}'}$	Me'	$\log K_{\text{Me}'}$
Cu	$19,30 \pm 0,14$	Eu	$17,25 \pm 0,12$
Pb	$18,28 \pm 0,12$	Gd	$17,40 \pm 0,11$
Zn	$17,05 \pm 0,10$	Tb	$17,96 \pm 0,14$
Co	$16,91 \pm 0,10$	Dy	$18,42 \pm 0,14$
Mn	$14,58 \pm 0,12$	Ho	$18,69 \pm 0,13$
La	$15,49 \pm 0,15$	Er	$19,01 \pm 0,15$
Ce	$15,96 \pm 0,14$	Tm	$19,34 \pm 0,16$
Pr	$16,29 \pm 0,11$	Yb	$19,68 \pm 0,19$
Nd	$16,56 \pm 0,12$	Lu	$19,83 \pm 0,20$
Sm	$17,09 \pm 0,12$		

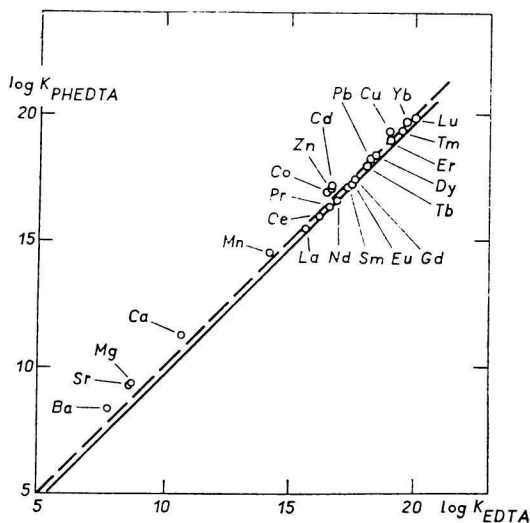
Tabelle 3

Dissoziationskonstanten und Stabilitätskonstanten

	PHEDTA	PHEDTA [10]	EDTA [14—16]
pK_1	$2,10 \pm 0,10$	$1,87 \pm 0,05$	2,00
pK_2	$3,23 \pm 0,03$	$3,21 \pm 0,01$	2,67
pK_3	$5,42 \pm 0,02$	$5,42 \pm 0,02$	6,16
pK_4	$9,95 \pm 0,02$	$9,60 \pm 0,02$	10,26
Ca	$11,25 \pm 0,03$	$10,90 \pm 0,03$	10,59
Mg	$9,40 \pm 0,02$	$9,14 \pm 0,02$	8,69
Sr	$9,32 \pm 0,02$	$8,98 \pm 0,02$	8,63
Ba	$8,39 \pm 0,02$	$8,06 \pm 0,01$	7,76
Cu	$19,34 \pm 0,03$	$18,7 \pm 0,1$	$18,96 \pm 0,14$
Cd	$17,14 \pm 0,03$	—	$16,62 \pm 0,02$

In Abb. 1 werden sämtliche in dieser Arbeit untersuchten Komplexe der PHEDTA ($\log K_{MA'}$) mit den entsprechenden Komplexen der EDTA ($\log K_{MA}$) auf Grund der Beziehung [17] zwischen den Logarithmen der Stabilitätskonstanten der beiden hinreichend verwandten komplexbildenden Reagenzien mit den gleichen Zentralatomen verglichen:

$$\log K_{MA'} = \log K_{MA} + (\log K_{HA'} - \log K_{HA}).$$

Abb. 1. $\log K_{M-PHEDTA} = F(\log K_{M-EDTA})$.

Logarithmen der Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexe der PHEDTA als Funktion der entsprechenden Werte für die Komplexe der EDTA [15, 16].

Die volle Linie repräsentiert die theoretische Gerade mit dem Einheitsrichtungs-Koeffizienten und mit dem Abschnitt $q = pK_4(\text{PHEDTA}) - pK_4(\text{EDTA}) = -0,31$ (Tabelle 3). Die Erhöhung der Stabilitätskonstanten, d. i. die Abweichung von den experimentellen Punkten, insbesondere bei den Erdalkalimetallen und bei der Mehrheit der zweiwertigen Ionen, von dieser Geraden kann durch den Beitrag des sterischen Einflusses der Phenylgruppe auf die chelatbildenden Eigenschaften der PHEDTA begründet werden.

Literatur

1. Novák V., Lučanský J., Majer J., *Chem. Zvesti* **22**, 721 (1968).
2. Claisen L., Manasse O., *Ber.* **20**, 2194 (1887).
3. Wieland H., Semper L., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **358**, 36 (1908).
4. Feist F., Arnstein H., *Ber.* **28**, 3167 (1895).
5. Feist F., Arnstein H., *Ber.* **28**, 425 (1895).
6. Feist F., *Ber.* **27**, 213 (1894).
7. Jašunskij V., Vasiljeva V., Tichonova L., Ščukina M., *Ž. Obšč. Chim.* **29**, 2709 (1959).
8. Thurston J., Shriner R., *J. Org. Chem.* **2**, 183 (1938).
9. Reihlen H., Hessling G., Hühn W., Weinbrenner E., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **493**, 20 (1932).
10. Ōkaku N., Toyoda K., Moriguchi, Yeno K., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **40**, 2326 (1967).
11. Majer J., Kotouček M., Dvořáková E., *Chem. Zvesti* **20**, 242 (1966).
12. Dvořáková E., Majer J., *Chem. Zvesti* **20**, 233 (1966).
13. Novák V., Lučanský J., Majer J., *Chem. Zvesti* **22**, 733 (1968).
14. Schwarzenbach G., Senn H., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 1886 (1957).
15. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
16. Schwarzenbach G., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 1773 (1957).
17. Irving H., Rossotti H., *Acta Chem. Scand.* **10**, 72 (1956).

Übersetzt von K. Ullrich