

Neue Komplexane. XXX.
Potentiometrisches Studium der Chelatbildung
von *N,N*-Biskarboxymethyl-2-aminoalkansäuren
mit Seltenerdmetallkationen

E. RIEČANSKÁ, J. MAJER und A. BUMBÁLOVÁ

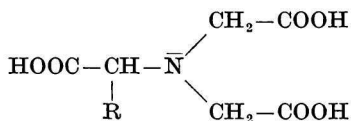
*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

Eingegangen am 2. Juli 1974

Es wurden vier Komplexane des Monoamintypes studiert. Es sind dies die *D,L*- α -Alanin-*N,N*-diessigsäure, die *D,L*- α -Aminobutter-*N,N*-diessigsäure, die *D,L*-Norvalin-*N,N*-diessigsäure und die *D,L*-Valin-*N,N*-diessigsäure. Aus den direkten potentiometrischen Bestimmungen der Neutralisationskurven und durch Messungen der Austauschgleichgewichte mit 2,2',2''-Triamino-triäthylamin wurden die Stabilitätskonstanten dieser Substanzen mit den Kationen La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) und Yb(III) bestimmt. Die genannten Kationen bilden Komplexe im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 Komplexan-Kation des Seltenerdmetalles. Meßbedingungen $I = 0,10$ (KNO₃), $t = 20^{\circ}\text{C}$.

Four complexanes of the monoamine type, namely *D,L*- α -alanine-*N,N*-diacetic, *D,L*- α -aminobutyric-*N,N*-diacetic, *D,L*-norvaline-*N,N*-diacetic, and *D,L*-valine-*N,N*-diacetic acids were studied. From the neutralization curves obtained by direct potentiometric measurements as well as from the measurements of displacement equilibria with 2,2',2''-triaminotriethylamine the stability constants of the substances under investigation with La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Ho(III), Tm(III), and Yb(III) cations were determined. The cations form complexes with the complexanes in the ratio 1 : 1 and 2 : 1. The conditions of measurements were: $I = 0.10$ (KNO₃), $t = 20^{\circ}\text{C}$.

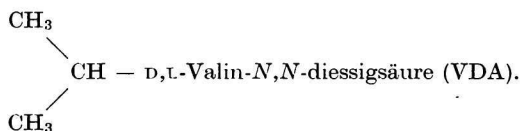
In einer früheren Arbeit [1] studierten wir die chelatbildenden Eigenschaften der Gruppe von *N,N*-Biskarboxymethyl-2-aminoalkansäuren des Types



worin $\text{R} = \text{CH}_3$ — *D,L*- α -Alanin-*N,N*-diessigsäure (α ADA),

CH_3-CH_2 — *D,L*- α -Aminobutter-*N,N*-diessigsäure (α AMDA),

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ — *D,L*-Norvalin-*N,N*-diessigsäure (NVDA),



Aus den potentiometrischen Meßergebnissen bestimmten wir ihre Dissoziationskonstanten und die Stabilitätskonstanten ihrer Chelate mit den Kationen der Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr, Ba). Außerdem bestimmten wir mittels dieser Methode die Stabilitätskonstanten der studierten Substanzen mit der Gruppe der zweiwertigen Schwermetalle (Cd, Zn, Co, Ni, Pb und Cu).

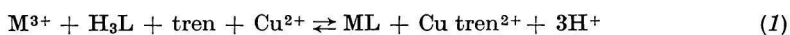
Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem potentiometrischen Studium der Chelatbildungstendenzen der genannten Substanzen mit einer Gruppe von dreiwertigen Kationen der Seltenerdmetallelemente. Die geprüften Substanzen (allgemein H_3L) sind vierzählige chelatbildende Reagenzien. Daraus ließe sich schließen, daß sie Komplexe des Types ML und auch ML_2^{3-} mit den Seltenerdmetallkationen bilden ebenso wie die Nitriotriessigsäure (NTA) [2–4].

Experimenteller Teil

Aus den Substanzen, die nach der in [1] angeführten Arbeitsanleitung hergestellt und viermal umkristallisiert worden waren, bereiteten wir die Stammlösungen in $4 \cdot 10^{-3}$ M Konzentration. Die Lösungen der Nitrate des La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) hatten die Ausgangskonzentration $1 \cdot 10^{-2}$ M. Weiterhin benutzten wir eine $1 \cdot 10^{-2}$ M Lösung des 2,2',2''-Triaminotriäthylamins (tren) und die Lösung $1 \cdot 10^{-2}$ M-Cu(NO₃)₂. Aus diesen Stammlösungen bereiteten wir durch Verdünnen die Gemische für das Studium der Chelatbildung der geprüften Substanzen am Zentralatom des Seltenerdmetalles.

Wir benutzten drei Gruppen von Lösungen:

a) für die Messung der Konzentration der bei der Austauschreaktion



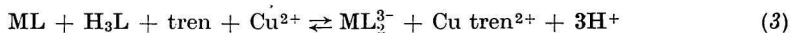
freigewordenen Wasserstoffionen Lösungen in der Zusammensetzung 1 : 1 : 1 : 1, mit den Anfangskonzentrationen der Ausgangsbestandteile $c_{\text{M}0} = c_{\text{L}0} = c_{\text{T}0} = c_{\text{Cu}0} = 1 \cdot 10^{-3}$ M, die Methode „tren“ nach Schwarzenbach und Freitag [5];

b) für das Studium der Konzentration der bei der Austauschreaktion



freigewordenen Wasserstoffionen Lösungen in der Zusammensetzung 1 : 2, mit $c_{\text{M}0} = 1 \cdot 10^{-3}$ M und $c_{\text{L}0} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, nach Anderegg [4];

c) für das Studium der Konzentration der bei der Austauschreaktion



freigewordenen Wasserstoffionen Lösungen in der Zusammensetzung 1 : 2 : 1 : 1, mit den Anfangskonzentrationen $c_{\text{M}0} = c_{\text{T}0} = c_{\text{Cu}0} = 1 \cdot 10^{-3}$ M und $c_{\text{L}0} = 2 \cdot 10^{-3}$ M, nach Anderegg [4].

Die pH-Messungen führten wir bei konstanter Ionenstärke [$I = 0,10$ (KNO₃)] und Temperatur $20 \pm 0,20^\circ\text{C}$ durch, Meßanordnung und Geräte wurden in der früheren Arbeit [1] beschrieben. Wir titrierten mit karbonatfreiem 0,1 M-NaOH. Die experimentellen Daten wurden auf dem Digitalrechner GIER nach einem Programm, das von Oravskij [7] in der Sprache Gier-Algol 4 zusammengestellt wurde, ausgewertet.

Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluß der Alkyl- und Isoalkylkette auf die Chelatbildung der studierten Säuren war Gegenstand des Interesses auch der vorangegangenen Arbeit [1]. Bei der Gruppe der Erdalkalimetalle und der Schwermetalle erwies sich der Induktionseffekt der studierten Substituenten günstig bei der Substanz α ADA — mit Ausnahme von Ba(II)

Tabelle 1

Stabilitätskonstanten der Chelate im Verhältnis 1 : 1
20°C; $I = 0,10$ (KNO₃)

$$\log \beta_1 = \log \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

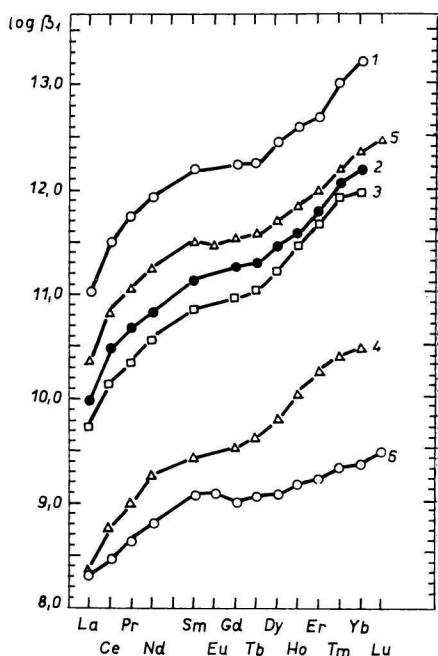
M(III)	α ADA	α AMDA	NVDA	VDA	NTA nach [3]
La	11,02	9,98	9,75	8,30	10,37
Ce	11,50	10,48	10,15	8,77	10,83
Pr	11,73	10,67	10,36	9,00	11,07
Nd	11,93	10,82	10,58	9,27	11,25
Sm	12,18	11,13	10,87	9,42	11,51
Gd	12,24	11,25	10,99	9,53	11,54
Tb	12,26	11,29	11,05	9,62	11,58
Dy	12,45	11,45	11,23	9,81	11,71
Ho	12,60	11,58	11,47	10,05	11,85
Er	12,70	11,77	11,70	10,28	12,00
Tm	13,01	12,07	11,93	10,42	12,20
Yb	13,23	12,19	11,99	10,49	12,37

Literaturangaben [3] sind unter Bedingungen: 20°C, $I = 0,10$ (KNO₃).

wiesen alle Kationen einen höheren Wert der Stabilitätskonstanten β_1 auf als die entsprechenden Komplexe der NTA. Bei der Substanz α AMDA trat dieser günstige Effekt bei den Kationen Cd(II) und Cu(II) auf. Wie aus der zusammenfassenden Tabelle 1 hervorgeht und Abb. 1 veranschaulicht, beeinflusst die CH₃-Gruppe als Substituent der Nitrilotriessigsäure günstig die Chelatbildung des Moleküls der α ADA mit der gesamten Gruppe der Seltenerdmetallkationen. Alle Werte β_1 sind bei α ADA höher als die entsprechenden Werte für Nitrilotriessigsäure. Die Werte β_1 für die Chelatbildung der Kationen der Seltenerdmetalle mit α AMDA kommen den Werten für NTA nahe. Bei den Substanzen NVDA und VDA ist die Situation für die Koordination des Moleküls an das Ion des Seltenerdmetalles nicht mehr so günstig. Bei der Substanz VDA äußert sich schon deutlich eine räumliche Behinderung, die durch eine voluminös verzweigten Substituenten bewirkt wird. Die Werte der Stabilitätskonstanten β_1 bei der Bildung von Komplexen 1 : 1 aller studierten Substanzen steigen ununterbrochen vom La(III) zum Yb(III), wobei beim Gd(III) bzw. Tb(III) ein mäßiger Bruch in der Steigung erscheint. Auf Abb. 2 sind die Werte $\log \beta_1$ für die Komplexe der von uns studierten Substanzen mit der Gruppe der Seltenerdmetalle den entsprechenden Werten für Nitrilotriessigsäure gegenübergestellt. Mit steigender Atomzahl der Seltenerdmetalle offenbart sich hier ein Trend zur Bildung von ständig stabileren Chelaten mit der Gruppe der Kationen der Seltenerdmetalle nach dem Gadolinium, d. h. vom Gd(III) zum Yb(III). Diese Beobachtung ist am deutlichsten bei α ADA, tritt aber auch noch bei VDA in Erscheinung.

Abb. 1. Logarithmen der Stabilitätskonstanten ($\log \beta_1$) der Lanthanoidkomplexe als Funktion der Atomzahl des Lanthanoides.

1. α ADA; 2. α AMDA; 3. NVDA; 4. VDA;
5. NTA nach [3]; 6. HIDA nach [6].



Die Kationen der Seltenerdmetalle koordinieren verhältnismäßig bereitwillig ein weiteres Molekül eines vierzähligen chelatbildenden Reagenses, wobei sie die Koordinationszahl 8 annehmen. Es entstehen dabei Komplexe im Verhältnis 2 : 1 H_3L —Seltenerdmetall. Diese Erscheinung beschrieben schon andere Autoren [3, 4, 6]. Die durch uns studierten Säuren bilden ähnlich wie NTA ebenfalls Chelate 2 : 1 mit den Ionen der Seltenerdmetalle. Tabelle 2 führt die entsprechenden Werte $\log \beta_2$ an. Bei der Substanz α ADA erscheint wiederum der günstige Einfluß des CH_3 -Substituenten gegenüber dem NTA-Molekül. Bei den übrigen geprüften Substanzen treten die räumlichen Behinderungen noch ausdrucksvoller auf als bei den Chelaten 1 : 1. Schließlich sind die Werte

Abb. 2. Logarithmen der Stabilitätskonstanten ($\log \beta_1$) der Lanthanoidkomplexe verglichen mit den entsprechenden Werten für Nitritotriessigsäure nach [3].

○ α ADA; ● α AMDA; □ NVDA;
△ VDA.

Richtungskoeffizient = 1.

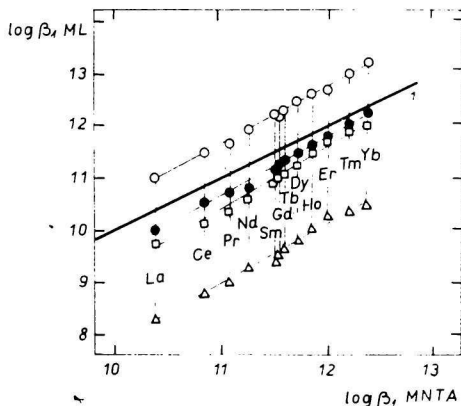


Tabelle 2

Stabilitätskonstanten der Chelate im Verhältnis 2 : 1
20°C; $I = 0,10$ (KNO₃)

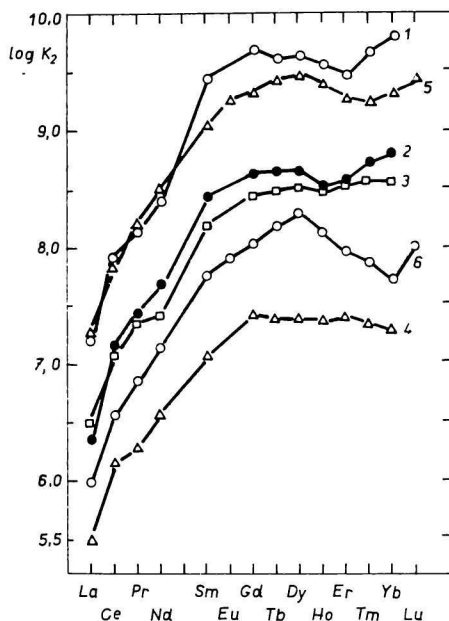
$$\log \beta_2 = \log \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2}, \quad \log K_2 = \log \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]}$$

M(III)	αADA		αAMDA		NVDA		VDA		NTA nach [3]
	$\log \beta_2$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_2$	$\log K_2$
La	18,24	7,22	16,33	6,35	16,26	6,51	13,77	5,47	7,25
Ce	19,41	7,91	17,63	7,15	17,27	7,12	14,93	6,16	7,88
Pr	19,87	8,14	18,11	7,44	17,73	7,37	15,28	6,28	8,22
Nd	20,34	8,41	18,50	7,68	18,01	7,43	15,84	6,57	8,51
Sm	21,43	9,25	19,57	8,44	19,07	8,20	16,51	7,09	9,05
Gd	21,84	9,60	18,89	8,64	19,46	8,47	16,95	7,42	9,34
Tb	21,89	9,63	19,95	8,66	19,54	8,49	17,02	7,40	9,45
Dy	22,09	9,64	20,12	8,67	19,76	8,53	17,21	7,40	9,48
Ho	22,18	9,58	20,10	8,52	19,97	8,50	17,42	7,37	9,41
Er	22,19	9,49	20,37	8,60	20,24	8,54	17,69	7,41	9,29
Tm	22,70	9,69	20,81	8,74	20,52	8,59	17,77	7,35	9,25
Yb	23,05	9,82	21,01	8,82	20,57	8,58	17,80	7,31	9,33

Literaturangaben [3] sind unter Bedingungen: 20°C, $I = 0,10$ (KNO₃).

Abb. 3. Logarithmen der Stabilitätskonstanten ($\log K_2$) der Lanthanoidkomplexe als Funktion der Atomzahl des Lanthanides.

1. α ADA; 2. α AMDA; 3. NVDA; 4. VDA;
5. NTA nach [3]; 6. HIDA nach [6].



der Stabilitätskonstanten β_2 der Chelate der Seltenerdmetalle mit VDA mit den Werten für *N*-(2'-Hydroxyäthyl)-iminodiessigsäure (HIDA) vergleichbar, bei welcher auch die Beteiligung des alkoholischen Hydroxyles an der Chelatbildung vorausgesetzt wird [6]. Die Chelate 1 : 1 der Substanz VDA sind dabei um vieles stabiler als die entsprechenden Chelate mit *N*-(2'-Hydroxyäthyl)-iminodiessigsäure. Den Anschluß eines zweiten Moleküles der studierten chelatbildenden Reagenzien an das zentrale Metallion charakterisiert der Wert der Konstanten K_2 (Tabelle 2 und Abb. 3). Ihre verhältnismäßig hohen Werte von 5,47 für $(\text{VDA})_2\text{La}$ bis 9,82 für $(\alpha\text{ADA})_2\text{Yb}$ weisen auf die Bereitschaft der studierten Substanzen zur Anknüpfung eines zweiten Moleküles an das Chelat hin. Bei den Substanzen α ADA und α AMDA tritt verglichen mit NTA ein gewisser Anstieg der K_2 -Werte bei den Kationen Tm(III) und Yb(III) auf. Auf Abb. 3 ist deutlich erkenntlich, bis zu welchem Grade die räumliche Behinderung bei der Substanz VDA geltend wird. Während die Werte β_1 für VDA deutlich höher waren als für HIDA, sind die entsprechenden K_2 -Werte für die studierte Gruppe der Seltenerdmetalle im umgekehrten Verhältnis. Die räumliche Behinderung des umfangreichen Moleküles VDA beeinflusst die K_2 -Werte und schließlich auch den Gesamtwert β_2 schon vom Gadolinium an.

Literatur

1. Riečanská, E., Majer, J., Bumbálová, A. und Kalina, M., *Chem. Zvesti* **28**, 332 (1974).
2. Schwarzenbach, G. und Gut, R., *Helv. Chim. Acta* **39**, 1589 (1956).
3. Moeller, T. und Ferrús, R., *Inorg. Chem.* **1**, 49 (1962).
4. Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta* **43**, 825 (1960).
5. Schwarzenbach, G. und Freitag, E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1492 (1951).
6. Thompson, L. C. und Loraas, J. A., *Inorg. Chem.* **2**, 594 (1963).
7. Oravský, V., unveröffentlichte Ergebnisse.

Übersetzt von A. Muchová