

Neue Komplexe

XLIII. Azidobasische und chelatbildende Eigenschaften der *rac*-2,4-Diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure

V. NOVÁK, M. SVÍČEKOVÁ, E. DVOŘÁKOVÁ, I. VALÁŠKOVÁ und J. MAJER

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

Eingegangen am 11. Februar 1981

Es werden die azidobasischen und besonders chelatbildenden Eigenschaften der *rac*-2,4-Diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure, des ditopischen Dimethylderivates der 1,3-Diaminopropanettraessigsäure, unter Verwendung von potentiometrischen und polarographischen Methoden als auch der Papierelektrophorese studiert. Die Gleichgewichtskonstanten der *rac*-2,4-Diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure werden mit den entsprechenden Werten der 1,3-Diaminopropanettraessigsäure als Modellkomplexon und der EDTA in Beziehung gebracht. Es wurde eine Selektivität des studierten sechszähligen Liganden gegenüber einigen Ionen — Mg, Zn, Co, Cu — festgestellt. Dies schafft die Voraussetzung für Möglichkeiten seiner Ausnutzung in der analytischen Chemie.

Acid-base and, particularly, chelate-forming properties of *rac*-2,4-diaminopentane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid constituting a ditopic dimethyl derivative of 1,3-diaminopropanettraacetic acid, have been studied by potentiometric and polarographic methods, and by paper electrophoresis. The equilibrium constants of *rac*-2,4-diaminopentane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid have been correlated with those of 1,3-diaminopropanettraacetic acid, as a model complexon, and EDTA. A selectivity of the sexadentate ligand towards certain ions (Mg, Zn, Co, Cu) has been observed, which offers a possibility of utilizing this property in analytical chemistry.

Работа направлена на изучение кислотно-основных и особенно хелатообразующих свойств *рац*-2,4-диаминопентан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты, которая представляет собой дитопический диметилдери́ват 1,3-диаминопропанеттрауксусной кислоты, при помощи потенциометрических и полярографических методов и также электрофореза на бумаге.

Равновесные константы *рац*-2,4-диаминопентан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты находятся в корреляции с соответствующими значениями 1,3-диаминопропантетрауксусной кислоты в качестве модельного комплексона и EDTA. Была обнаружена селективность изучаемого шестифункционального лиганда по отношению к некоторым ионам – Mg, Zn, Co, Cu – что создает предпосылки для его использования в аналитической химии.

Die Arbeit knüpft an unsere frühere Veröffentlichung [1] an, in welcher die Synthese des studierten Liganden sowie auch ein Verfahren zur Trennung des Gemisches der *meso*- und *rac*-Form des 2,4-Pentandiammoniumdichlorids, das das Vorprodukt der *rac*-2,4-Diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure (PEDTA) darstellt, beschrieben wurde. Die stereochemische Reinheit der *rac*-Form des 2,4-Pentandiammoniumdichlorids sowie auch des resultierenden Komplexons wurde durch NMR-Spektroskopie anhand des Unterschieds der chemischen Verschiebungen der Dublette der CH₃-Gruppen bei beiden stereoisomeren Formen bestätigt.

Zum Studium der azidobasischen bzw. chelatbildenden Eigenschaften wurden einige sich gegenseitig ergänzende Untersuchungsmethoden der Komplexverbindungen in Lösung benutzt. Durch elektrophoretisches Studium der Abhängigkeit $U=f(\text{pH})$ wurden Informationen über Bildungsbereiche und Zusammensetzung gewonnen, sowie auch semiquantitative Angaben über die Stabilität der Chelate des studierten chelatbildenden Liganden mit einer Reihe von zwei- und dreiwertigen Ionen. Durch direkte potentiometrische Neutralisationstiteration wurden die Ionisationskonstanten der Säure selbst sowie auch die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Typs ML^{2-} bzw. MHL^- des gegebenen Liganden mit den Erdalkalimetallionen — Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) — als auch $\log K_{\text{ML}^{2-}}$ bei Mn(II) und Pb(II) bestimmt. Für die Ermittlung der Stabilitätskonstanten mit weiteren zweiwertigen Ionen: Cu, Zn, Cd, Co und dreiwertigen Ionen der Gruppe der leichteren Lanthanoide La → Tb wurde die Austauschmethode mit Tris(aminoäthyl)amin, dem sog. tren, benutzt. Die $\log K_{\text{ML}}$ -Werte der schwereren Lanthanoide Gd → Lu wurden polarographisch mittels Austauschgleichgewichtssysteme bestimmt. Der Existenz- und Stabilitätsbereich des normalen Quecksilber(II)-Chelates wurden durch Studium der mit pH-Änderung eintretenden Verschiebung des Halbwellenpotentials der reversiblen polarographischen Welle bestimmt.

Alle theoretischen Beziehungen sowie auch die Grundlage der experimentellen Durchführung der einzelnen Messungen bzw. die Auswertungstechnik der Ergebnisse wurden bereits in angemessener Form in früheren Arbeiten [2–4] angeführt; deshalb verzichteten wir an dieser Stelle auf ihre Wiedergabe. Der Inhalt des weiteren Textes befaßt sich nur mit der Angabe der erzielten Ergebnisse bzw. ihrer Interpretation.

Experimenteller Teil

Elektrophoretisches Studium

Experimentelle Verfahren und Auswertungstechnik der Elektropherogramme wurden eingehend in unseren vorangegangenen Arbeiten beschrieben [5, 6]. Das elektrophoretische Studium der Komplexe des untersuchten Liganden wurde mit 28 zwei- und dreiwertigen Zentralionen, die gesamte Gruppe der Lanthanoide (mit Ausnahme von Pm) einbezogen, in einer Spanne von pH 2,0—11,0 durchgeführt. Aus dem Verlauf der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeiten wurden die Zusammensetzung und der Existenzbereich der entstehenden Komplexe festgelegt, in einigen Fällen wurden die Stabilitätskonstanten bestimmt.

Die Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Komplexe mit den untersuchten zwei- und dreiwertigen Zentralionen sind auf Abb. 1 veranschaulicht, wobei bei den Lanthanoiden nur ausgewählte Vertreter angeführt werden. Die elektrophoretisch bestimmten Werte $\log K_{ML}$ stimmen gebührend mit den potentiometrisch bzw. polarographisch gewonnenen Werten überein. Unterschiede fallen nicht aus dem durch die geringere Genauigkeit der elektrophoretischen Methode bedingten Rahmen von Abweichungen.

Potentiometrisches Studium

Aus den potentiometrischen Neutralisationskurven der $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³-Lösungen der *rac*-2,4-PEDTA wurden durch Titration mit $1 \cdot 10^{-1}$ mol dm⁻³ NaOH die Ionisationskonstanten ermittelt. Zwecks Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen die pK_a -Werte der 1,3-Diaminopropanetraessigsäure (PDTA), die in der Funktion eines Modellkomplexons benutzt wurde, überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Erdalkalimetallionen (Tabelle 2) berechneten wir aus den experimentellen Werten der Titrationskurven, Konzentrationsverhältnisse Metall : Ligand = 10 : 1. Aus diesen Kurven wurden auch die Bildungskonstanten der Hydrogenkomplexe errechnet.

Von weiteren Komplexen wurden potentiometrisch mit der Methode der Austauschgleichgewichte mit tren unter Verwendung von Ca(II) bzw. Cu(II) als Hilfsion M' die Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)-, Zink(II)-, Cadmium(II)-, Kobalt(II)-Chelate sowie auch $\log K_{ML}$ - der leichteren Lanthanoide ausgewertet (Tabelle 3).

Die Errechnung der Ionisations- und Stabilitätskonstanten wurde anhand der entsprechenden, aus den Gleichungen der Stoffbilanzen abgeleiteten Beziehungen mit Hilfe des programmierbaren Rechners HP 97 der Fa. Hewlett—Packard nach von uns zusammengestellten Programmen durchgeführt.

Polarographisches Studium

Mit der polarographischen Methode der Gleichgewichtssysteme wurden die Werte für $\log K_{ML}$ - der schweren Lanthanoide Gd→Lu (Tabelle 3) bestimmt, wobei als Grundlage der

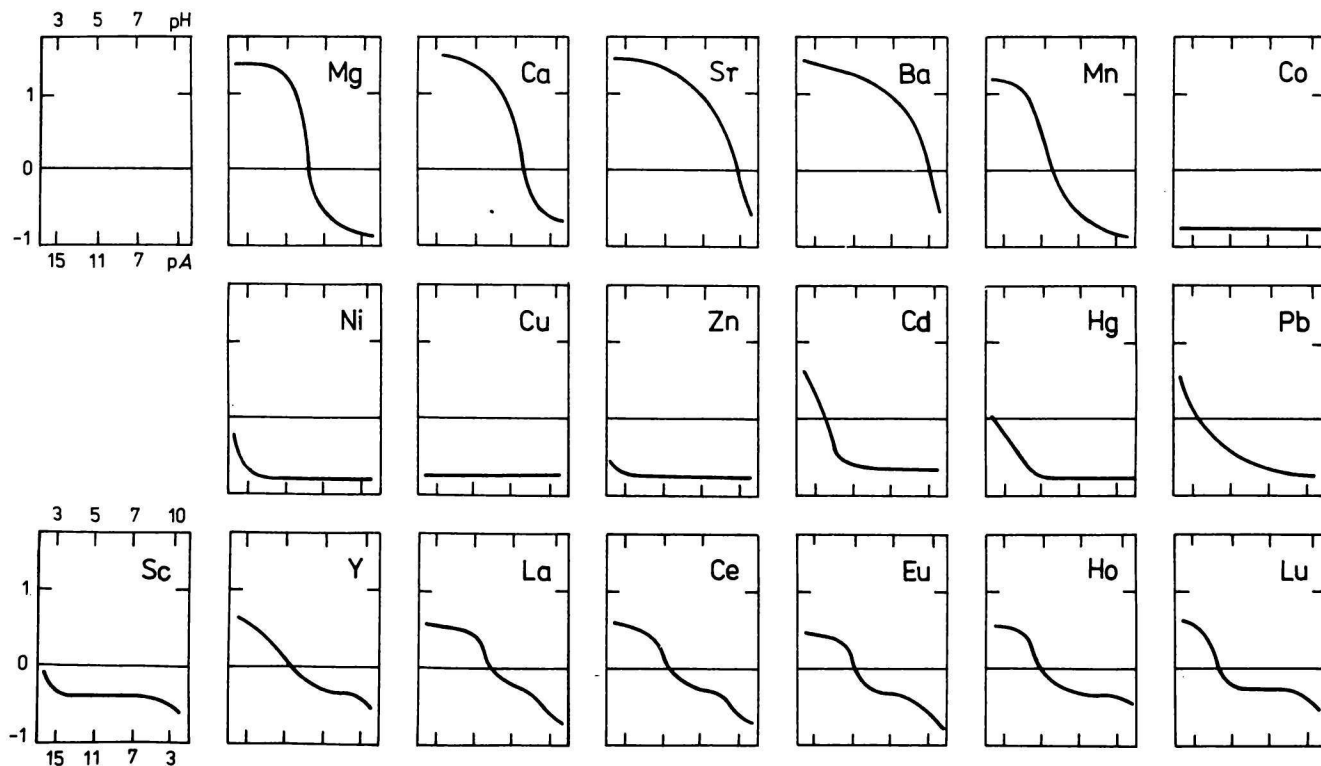


Abb. 1. Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Komplexe der *rac*-2,4-PEDTA mit ausgewählten Vertretern zweiwertiger Ionen und der Lanthanoide.
Konzentration des Komplexans im Grundelektrolyten $c_L = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Tabelle 1

Ionisationskonstanten

$I_c = 0,10$ (KNO_3), $T = 293$ K	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$	$\text{p}K_{a4}$
<i>rac</i> -2,4-PEDTA	2,09	2,42	8,54	10,84
1,3-PDTA	2,00	2,60	7,96	10,38

Tabelle 2

$\log K_{\text{ML}}$ und $\log K_{\text{MHL}}^{\text{M}}$ der *rac*-2,4-PEDTA mit Erdalkalimetallionen
 $I_c = 0,10$ (KNO_3), $T = 293$ K

M	$\log K_{\text{ML}}$	$\log K_{\text{MHL}}^{\text{M}}$
Mg(II)	8,27	2,92
Ca(II)	6,33	2,86
Sr(II)	4,40	2,21
Ba(II)	3,81	2,06

Wert des Cd(II)-Komplexes der *rac*-2,4-PEDTA benutzt wurde. Es wurden 24 Gleichgewichtssysteme gemessen unter Verwendung von Cd(II), Pb(II), Eu(III) als Bezugsionen M in einem Bereich von pH 4,4 ÷ 4,6.

Polarographisch wurde die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ studiert und für das Quecksilber(II)-Chelat bestimmt:

— die Reversibilität des untersuchten Systems (die Reversibilität wurde anhand der Übereinstimmung von $E_{1/2}$ der anodischen und kathodischen Welle bei gleichem pH beurteilt, z. B. bei pH 7,1 wurde für $E_{1/2}$ der anodischen Welle = 152,0 mV und der kathodischen Welle = 153,5 mV gemessen, durch logarithmische Analyse der anodischen sowie auch der kathodischen polarographischen Welle);

— die Existenz eines Komplexes vom Typ HgL^{2-} im Bereich pH 4,0 ÷ 8,2. Bei niedrigerem bzw. höherem pH kommt es bereits zur Bildung des Hydrogen- bzw. Hydroxokomplexes, was auf der Abbildung der Abhängigkeit $E_{1/2} = f_2(\log A)$ durch einen entsprechenden Bruch in Erscheinung tritt;

— die Stabilitätskonstante des entsprechenden Quecksilber(II)-Chelates (Tabelle 3).

Ergebnisse und Diskussion

Auf Grund des Studiums der azidobasischen Eigenschaften ist ersichtlich, daß während bei den ditopischen Dimethylderivaten der EDTA, d. h. bei der *rac*- und *meso*-2,3-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure [7] sterische Faktoren des Einflusses der Methylgruppen überwiegen, tritt im Falle der *rac*-2,4-PEDTA im Vergleich mit der 1,3-PDTA der induktive Effekt der Methylgruppen in Erschei-

Tabelle 3

Ergebniswerte der Stabilitätskonstanten
 $I_c = 0,10$ (KNO_3), $T = 293$ K

	<i>rac</i> -2,4-PEDTA	1,3-PDTA	EDTA [8, 9]
Zn	16,96	15,41*	16,66
Cd	13,98	13,95	16,62
Hg	20,68*	20,20*	21,80
Mn(II)	10,97	10,06	14,20
Co(II)	17,40	15,70*	16,47
Cu(II)	20,51	18,87	18,96
Pb	12,65	13,86*	18,20
La	10,21	11,20	15,66
Ce	10,65	11,64	16,14
Pr	11,15	12,03	16,56
Nd	11,30	12,58*	16,77
Sm	11,82	13,38*	17,30
Eu	12,03	—	17,51
Gd	12,15 12,28*	13,81*	17,53
Tb	12,47 12,53*	14,22*	18,09
Dy	12,88*	14,77*	18,46
Ho	13,20*	15,08*	—
Er	13,48*	15,30*	19,01
Tm	13,63*	15,69*	19,48
Yb	13,83*	15,87*	19,67
Lu	14,01*	15,98*	19,99

Anmerkung: Mit * gekennzeichnete Werte wurden polarographisch gemessen, die übrigen potentiometrisch.

nung, der eine erhöhte Basizität beider aminartig gebundenen N-Atome bewirkt. Dies tritt durch eine Verschiebung der pK_{a3} - und pK_{a4} -Werte durchschnittlich um 0,5 pK_a -Einheiten in den alkalischen Bereich in Erscheinung.

Die prozentuelle Vertretung der einzelnen Ionisationsformen der *rac*-2,4-PEDTA als Funktion des pH-Wertes veranschaulicht das Distributionsdiagramm auf Abb. 2, das anhand der ermittelten Ionisationskonstanten des Komplexons angefertigt wurde.

Der Verlauf der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Komplexe zweiwertiger Zentralionen (Abb. 1) bestätigt, daß alle studierten Ionen mit dem untersuchten Liganden stabile Komplexe des Typs ML^{2-} bilden. Dagegen sind Komplexe der Erdalkalimetallionen wesentlich schwächer und entstehen erst im stark alkalischen Bereich, wobei bei Ba(II) und Sr(II) die anodische Beweglichkeit keine stabilisierten Werte erreicht. Der Verlauf der Beweglichkeitskurven der

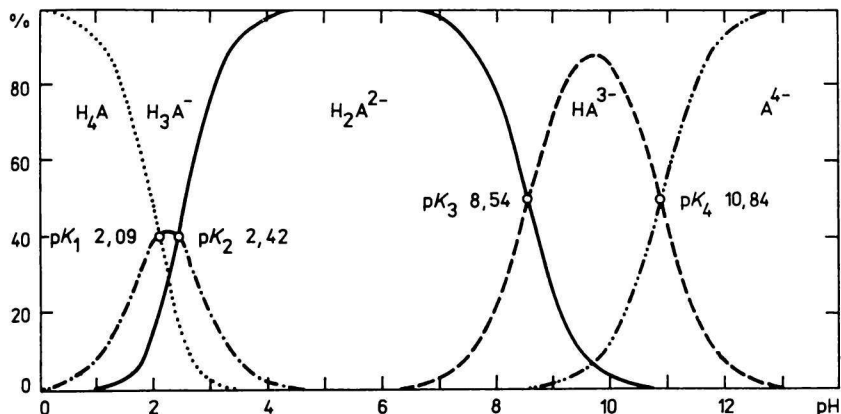


Abb. 2. Distributionsdiagramm der *rac*-2,4-PEDTA und ihre einzelnen Ionisationsformen.

Chelate der Lanthanoide wird durch zwei abgetrennte Wellen charakterisiert und ist in allen Fällen im wesentlichen übereinstimmend. Die experimentell bestimmte Beweglichkeit im horizontalen Teil der Kurve im sauren Bereich stimmt mit den für den Komplex der Zusammensetzung $[\text{MH}_2\text{L}]^+$ errechneten Wert überein. Mit wachsendem pH-Wert nimmt die anodische Beweglichkeit zu und im Bereich von $\text{pH } 5,5 \div 9$ wird ein weiteres Plateau mit einer Beweglichkeit von $-0,4$ angedeutet. Nach theoretischen Berechnungen entspricht die Beweglichkeit im Bereich des Plateaus der Existenz eines Komplexes der Zusammensetzung ML^- . Im stark alkalischen Bereich wächst die anodische Beweglichkeit weiter an. Mit Hinblick auf die erschwerten experimentellen Bedingungen in diesem Bereich kann keine eindeutige Schlußfolgerung darüber gezogen werden, ob es sich um die Bildung eines Hydroxokomplexes handelt oder ob es zum Zerfall des Normalkomplexes kommt.

Die resultierenden Werte der Stabilitätskonstanten der Komplexe der *rac*-2,4-PEDTA mit ausgewählten Vertretern zweiwertiger Ionen und der gesamten Gruppe der Lanthanoide (außer Pm), die mit potentiometrischen und polarographischen Methoden gemessen wurden, sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und wurden mit den entsprechenden Werten des Modellkomplexons 1,3-PDTA und EDTA verglichen [8, 9].

Bei den Erdalkalimetallen ist die Tatsache beachtenswert, daß das Mg-Chelat der *rac*-2,4-PEDTA einen um 2 log *K*-Einheiten stabileren Komplex bildet als der analoge Komplex der 1,3-PDTA, dessen Stabilität sich wiederum auf dem Niveau der EDTA befindet. Alle übrigen Chelate der Erdalkalimetalle sind dagegen durchschnittlich um eine Ordnung weniger stabil als jene der 1,3-PDTA.

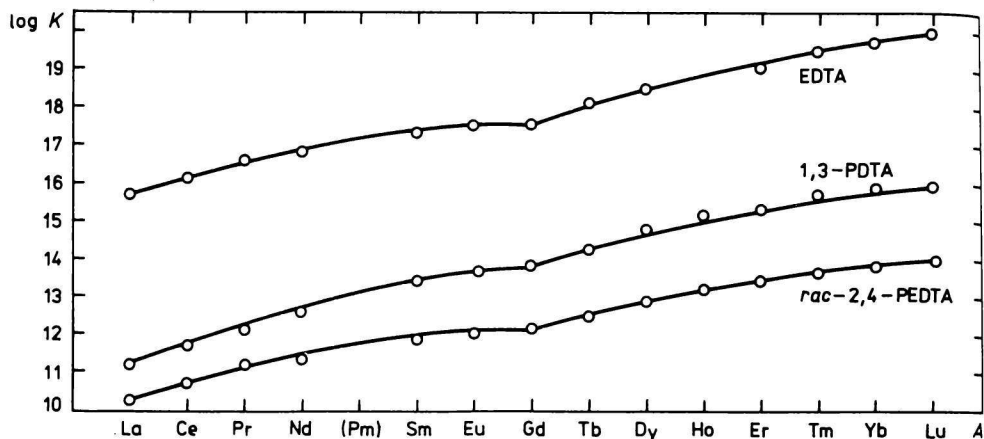


Abb. 3. Abhängigkeit der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Chelate der studierten Liganden von der steigenden Atomzahl der Lanthanoide.

Analoge Erkenntnisse wurden beim Studium der Komplexe mit ausgewählten Vertretern der Schwermetalle gewonnen, wo die Chelate des Zn(II), Co(II) und Cu(II) nicht nur um 1,5 Ordnungen stabiler sind als jene mit 1,3-PDTA, sondern sogar in ihrer Stabilität die EDTA übertreffen — konkret bei Co um 0,9 Einheiten log K und am markantesten bei Cu: 1,5 Einheiten log K .

Die gesamte Situation in der Gruppe der Lanthanoide ist nicht nur vollständig aus Tabelle 3 ersichtlich, sondern besonders aus Abb. 3. Die Substitution zweier in das Grundskelett der 1,3-PDTA aufgenommener Methylgruppen führt hier zu einem Absinken der Stabilitätskonstanten aller Komplexe der Lanthanoide und dies durchschnittlich um 1,5 Einheiten log K , wobei die Differenz La→Lu 4 Einheiten log K unter gleichzeitiger Erhaltung des charakteristischen Bruches bei Gd darstellt.

Literatur

1. Novák, V., Svičková, M., Dvořáková, E. und Majer, J., *Proc. 7th Conf. Coord. Chem.*, Smolenice—Bratislava 1978, S. 183—187.
2. Novák, V., Dvořáková, E. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 23, 161 (1969).
3. Novák V., Lučanský, J., Svičková, M. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 28, 324 (1974).
4. Novák, V., Svičková, M., Dvořáková, E. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 34, 73 (1980).
5. Jokl, V., Majer, J. und Mazáčová, M., *Chem. Zvesti* 18, 584 (1964).
6. Dvořáková, E., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 29, 44 (1975).

7. Majer, J. und Dvořáková, E., *Chem. Zvesti* 17, 402 (1963).
8. Schwarzenbach, G., Gut, R. und Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta* 37, 937 (1954).
9. Martell, A. E. und Smith, R. M., *Critical Stability Constants*, Vol. 1, S. 204—211. Plenum Press, New York 1974.

Übersetzt von A. Muchová