

# FDTA [1,1'-Ferrocenyldi(methylenamino)tetraacetat] – ein metallorganischer Verwandter von EDTA

Herbert Plenio\*, Dirk Burth und Peter Gockel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg

Eingegangen am 25. Juni 1993

**Key Words:** EDTA / Potentiometric titration / FDTA / Stability constants / Alkaline earth metals

## FDTA [1,1'-Ferrocenyldi(methylenamino)tetraacetate] – An Organometallic Relative of EDTA

The tetrasodium salt of 1,1'-ferrocenyldi(methylenamino)tetraacetate (FDTA-Na<sub>4</sub>) – a relative of EDTA (ethylenediaminetetraacetate) – was prepared from the reaction of *N,N'*-1,1'-ferrocenyldibismethylenbis(pyridinium) chloride tosylate with tetramethyl iminodiacetate and subsequent saponification with NaOH/CH<sub>3</sub>OH. Potentiometric titrations were performed to determine the stability constants of the complexes of FDTA (= L) with the alkaline earth metal ions Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Ba<sup>2+</sup> (β: brutto stability constants): MgL (log

β = 4.63), MgL<sub>2</sub> (log β = 8.10), CaL (log β = 4.97), CaLH (log β = 14.20); SrL (log β = 3.91), SrLH (log β = 13.43), and BaL (log β = 3.06). The stability constants are discussed with a view to cooperative effects of the two iminodiacetate groups in FDTA. The nonexistence of M<sub>2</sub>L and ML<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) species is considered indicative of a cooperative effect of the donor groups. The X-ray crystal structure of FDTA-Na<sub>4</sub> was determined.

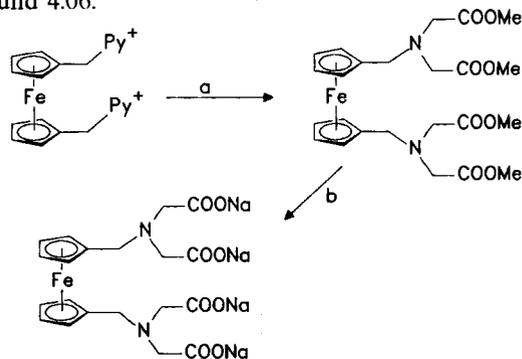
EDTA als hervorragendes Komplexon findet in der analytischen Chemie als Reagenz breite Anwendung<sup>[1]</sup>. Es wurde bereits vielfach mit dem Ziel modifiziert, neue selektive Komplexbildner zu erhalten; als bekanntes Beispiel sei CDTA<sup>[1]</sup> genannt, in dem an Stelle der Ethylen-Einheit die funktionellen Gruppen in stereochemisch nahezu gleicher Weise in den 1,2-Positionen am Cyclohexan befestigt sind.

Ein gezielter Entwurf neuartiger EDTA-Analoga mit hohen Komplexstabilitäten ist nach Vögtle<sup>[2]</sup> mit dem Stereologieprinzip möglich. Stereolog wird ein zu einer „Mutterverbindung“ stereo-analoges Molekül bezeichnet. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß die für sein chemisches Verhalten charakteristischen Gruppen stereochemisch äquivalent angeordnet sind<sup>[2]</sup>. Ferrocen, das wohl bekannteste Molekül der metallorganischen Chemie, weist neben einem interessanten Redoxverhalten eine ungewöhnliche Stereochemie auf<sup>[3]</sup>. Die parallele Anordnung der beiden planaren Cyclopentadienyl-Ringe und ihre eingeschränkte Beweglichkeit lassen eine Rotation der beiden Ringe nur um die sie verbindende Achse zu; in diesem Zusammenhang wurde Ferrocen kürzlich auch als „molekulares Kugellager“ bezeichnet<sup>[4]</sup>. Aus diesen Gründen eignet sich Ferrocen möglicherweise als Träger der funktionellen Gruppen von EDTA. Auf dieser Grundlage wurde die Synthese eines Ferrocen-analogen EDTA versucht. Im folgenden wird die Darstellung von FDTA<sup>[1b]</sup>, die Bestimmung der Stabilitätskon-

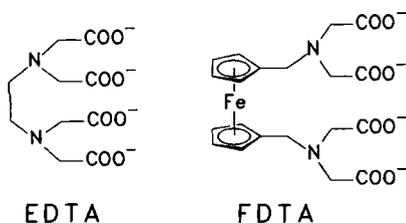
stanten der FDTA-Erdalkalimetall-Komplexe durch potentiometrische Titrations und die Struktur von FDTA-Na<sub>4</sub> berichtet.

### Synthese von FDTA

Die Darstellung von FDTA gelang in einer zweistufigen Reaktion. *N,N'*-(1,1'-Ferrocenyldibismethylen)bis(pyridinium)chlorid-tosylat<sup>[5]</sup> wurde mit Iminodiessigsäure-dimethylester in Gegenwart von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgesetzt. Nach 12 h unter Rückfluß und Aufarbeitung der Reaktionslösung fiel FDTA-Me<sub>4</sub> zunächst als gelbes Öl an, bildete aber nach Verrühren mit Pentan ein gelbes Pulver. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der OCH<sub>3</sub>- und FcCH<sub>2</sub>N-Gruppe als Singulett isochron bei δ = 3.63. Die beiden NCH<sub>2</sub>CO-Gruppen zeigen ein Signal bei δ = 3.41, die Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe zwei Multipletts bei δ = 4.01 und 4.06.



a: HN(CH<sub>2</sub>COOMe)<sub>2</sub>. – b: NaOH/MeOH.



Während der Esterspaltung von FDTA-Me<sub>4</sub> mit methanolischem NaOH fällt das Tetranatrium-Salz FDTA-Na<sub>4</sub> als gelber Feststoff aus.

Das zu FDTA- $H_4$  stereologe EDTA- $H_4$  wird in der Regel zur Bildung kristalliner Metall-EDTA-Komplexe eingesetzt<sup>[6]</sup>. Durch Ansäuern einer Lösung von EDTA- $Na_4$  auf  $pH = 1.2$  fällt die Tetrasäure als unlöslicher Niederschlag aus<sup>[7]</sup>. Die Verwandtschaft von EDTA und FDTA legt nahe, daß FDTA- $H_4$  ebenfalls eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aufweist und deshalb die Darstellung von FDTA- $H_4$  analog erfolgen kann. Eine wäßrige FDTA- $Na_4$ -Lösung wurde mit HCl auf  $pH = 1$  eingestellt, um FDTA- $Na_4$  vollständig zu protonieren. Bei dem sich nach 3 h bildenden Niederschlag handelte es sich allerdings nur um Zersetzungsprodukte.

### Potentiometrische Titrations zur Bestimmung der $pK$ -Werte von FDTA und der Stabilitätskonstanten von FDTA-Metall-Komplexen

Schwarzenbach und Ackermann<sup>[8]</sup> untersuchten die höheren Homologen von EDTA, um festzustellen, wie durch eine Verlängerung der Kette zwischen den beiden Iminodiacetat-Gruppen die Komplexbildung verändert wird. Diese Vergrößerung des Abstandes zwischen den beiden Donorfunktionen wirkt sich ungünstig auf die Ausbildung eines Chelatringes aus und erniedrigt die Komplexstabilitäten.

Im Fall von FDTA können einerseits durch kooperative Wirkung beider Iminodiacetat-Gruppen monometallische Komplexe gebildet werden. Andererseits ermöglicht die Rotation der Cyclopentadienyl-Ringe um die Achse [Centroid(Cp)–Fe–Centroid(Cp')] eine für bimetallische Komplexe günstige Einstellung. Potentiometrische Titrations sollten daher klären, welche Komplexe sich bilden, und es sollten deren Komplexstabilitäten bestimmt werden, damit Aussagen über kooperative Effekte der Iminodiacetat-Gruppen möglich sind. Messungen wurden mit den Erdalkalimetall-Kationen  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  durchgeführt. Untersuchungen mit Übergangsmetall-Kationen zeigten, daß FDTA auch hier stabile Komplexe bildet<sup>[9]</sup>.

In Tab. 1 sind die  $pK$ -Werte von EDTA und einigen Homologen<sup>[10]</sup>, neben den von uns für FDTA bestimmten, aufgeführt (Abb. 1). Die  $pK_4$ -Werte aller aufgelisteten Komplexe liegen im Bereich 10.2–10.6. Im Gegensatz dazu werden bei den  $pK_3$ -Werten größere Unterschiede beobachtet. Der  $pK_3$ -Wert von FDTA liegt zwischen den  $pK_3$ -Werten von Putrescin- ( $n = 4$ ) und Cadaverintetraessigsäure ( $n = 5$ ).

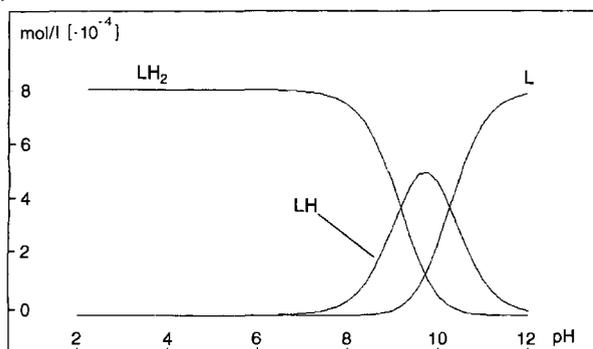


Abb. 1. Verteilung der Protonenkomplexe von FDTA

Tab. 1.  $pK_3$ - und  $pK_4$ -Werte von  $(HOOCCH_2)_2N[CH_2]_nN(CH_2COOH)_2$  ( $n = 2, 3, 4, 5$ ) und FDTA

$n$	2	3	4	5	FDTA
$pK_3$	6.16	7.90	9.07	9.50	9.18
$pK_4$	10.26	10.27	10.45	10.58	10.27

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der FDTA-Metall-Komplexe wurden für jedes Metall-Kation Messungen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen FDTA/Metall-Kation durchgeführt ( $Mg^{2+}$  2:1 und 5:1,  $Ca^{2+}$  1:1 und 2:1,  $Sr^{2+}$  1:1, 2:1 und 5:1,  $Ba^{2+}$  1:1). In den Abbildungen und der Diskussion der Ergebnisse wird zur übersichtlicheren Darstellung L für  $FDTA^{4-}$  verwendet. Die ermittelten Stabilitätskonstanten für die Komplexe der Erdalkalimetalle mit FDTA sind in Tab. 2. aufgeführt.

Tab. 2. Bruttostabilitätskonstanten  $\beta$  für Komplexe von FDTA mit  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$

Spezies	Bruttostabilitätskonst. $\log \beta_{MLH}$	Spezies	Bruttostabilitätskonst. $\log \beta_{MLH}$
MgL	4.63 ± 0.05	CaL	4.97 ± 0.06
MgLH	8.10 ± 0.05	CaLH	14.20 ± 0.09
MgL <sub>2</sub>	14.11 ± 0.05		
SrL	3.91 ± 0.03	BaL	3.06 ± 0.08
SrLH	13.43 ± 0.05	BaLH	12.78 ± 0.14

### Magnesium

Die Gleichgewichtsverteilungen der  $Mg^{2+}$ -FDTA-Komplexe (2:1) sind in Abb. 2 dargestellt und wurden aus den Titrationskurven mit dem Programm TITFIT<sup>[16]</sup> berechnet. Es treten die Spezies MgL, MgLH und MgL<sub>2</sub> auf. Im Bereich von  $pH = 8-10$  liegt MgLH vor. Dabei komplexiert nur eine der beiden Iminodiacetat-Gruppen das  $Mg^{2+}$ -Ion, da die protonierte Form nicht koordinieren kann<sup>[10]</sup>. Der Komplextyp MLH tritt auch bei den anderen untersuchten Metall-Kationen auf (vgl. Abb. 1). Ab  $pH = 8$  bildet sich MgL, ab  $pH = 9$  MgL<sub>2</sub>. In MgL<sub>2</sub> koordinieren zwei FDTA-Mo-

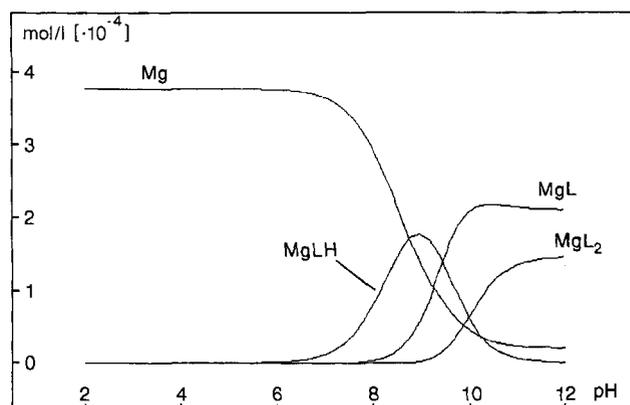


Abb. 2. Verteilung der  $Mg^{2+}$ -FDTA-Komplexe in einer Lösung mit einem FDTA/ $Mg^{2+}$ -Verhältnis von 2:1

FDTA – ein metallorganischer Verwandter von EDTA

leküle mit je einer Iminodiacetat-Gruppe ein  $Mg^{2+}$ -Ion<sup>[11]</sup>. Das Konzentrationsverhältnis von  $MgL_2$  gegenüber  $MgL$  wird bei zunehmendem Ligandenüberschuß größer.

### Calcium, Strontium und Barium

In Abb. 3 und 4 sind die Verteilung der  $Ca^{2+}$ - bzw.  $Sr^{2+}$ -FDTA-Komplexe bei den Konzentrationsverhältnissen von 2:1 dargestellt.

Mit zunehmendem Radius der Metall-Kationen sollte die Fähigkeit von FDTA, stabile Komplexe zu bilden, abnehmen. Dies spiegelt sich in der im Vergleich zu  $Ca^{2+}$ - und  $Sr^{2+}$ -Komplexen niedrigeren Bruttostabilitätskonstanten der  $Ba^{2+}$ -Komplexe wider. Die Gleichgewichtsverteilungen der auftretenden  $Ba^{2+}$ -FDTA-Spezies sind in Abb. 5 dargestellt.

### Interpretation der Stabilitätskonstanten

Die potentiometrisch gewonnenen Ergebnisse bestätigen, daß FDTA in Lösung mit Metall-Kationen stabile Komplexe bildet. In Tab. 3 sind die Bruttostabilitätskonstanten verschiedener FDTA-Metall-Komplexe im Vergleich mit Komplexen anderer Liganden mit Iminodiessigsäure-Funk-

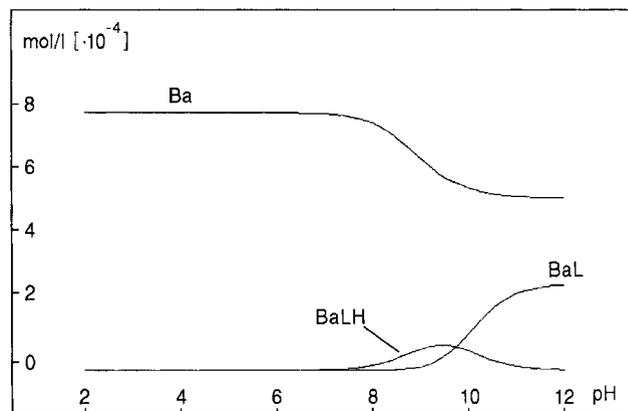


Abb. 5. Verteilung der  $Ba^{2+}$ -FDTA-Komplexe in einer Lösung mit einem FDTA/ $Ba^{2+}$ -Verhältnis von 1:2

tionen aufgeführt. Die stabilsten Komplexe werden dabei von EDTA selbst gebildet. Die Werte für FDTA liegen erwartungsgemäß (siehe  $pK$ -Werte) im Bereich von Putrescindiiminotetraacetat.

Tab. 3. Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe von EDTA, verwandten Komplexonen<sup>[17]</sup> und FDTA mit Metall-Kationen

Ligand	Lit.	Stabilitätskonstanten			
		$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
Iminodiessigsäure	[11]	2.94	2.59	2.23	1.67
N-Benzyliminodiessigsäure	[12]	2.63	3.13	-	-
EDTA	[11,13,14]	8.69	10.44	8.28	8
$[CH_2]_2(N(CH_2COOH)_2)_2$	[7]	6.02	7.12	5.18	4.24
$[CH_2]_2(N(CH_2COOH)_2)_2$	[7]	-	5.05	-	-
4,4'-V [a]	[2]	4.2	5.5	3.3	3.4
3,3'-V [a]	[2]	3.7	4.2	3.0	2.7
<b>FDTA</b>		<b>4.63</b>	<b>4.97</b>	<b>3.91</b>	<b>3.06</b>

[a] V = (1,8-Naphthylen)bis(benzylamin)-*N,N,N',N'*-tetraacetat<sup>[2]</sup>.

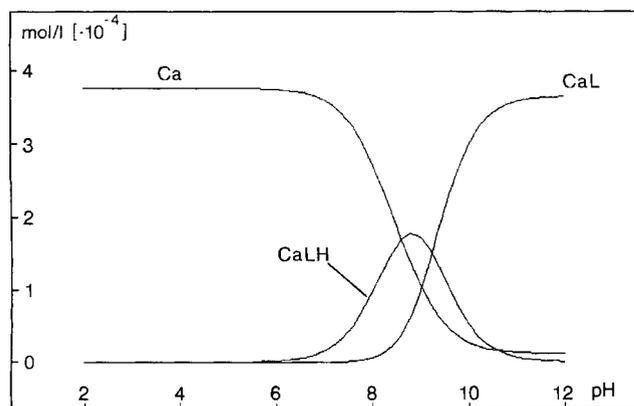


Abb. 3. Verteilung der  $Ca^{2+}$ -FDTA-Komplexe in einer Lösung mit einem FDTA/ $Ca^{2+}$ -Verhältnis von 2:1

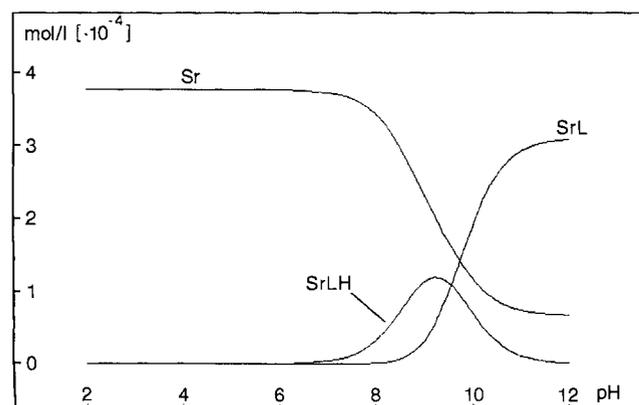


Abb. 4. Verteilung der  $Sr^{2+}$ -FDTA-Komplexe in einer Lösung mit einem FDTA/ $Sr^{2+}$ -Verhältnis von 2:1

Es stellt sich nun die Frage, ob die beiden Iminodiacetat-Gruppen in FDTA kooperativ bei der Bildung monometallischer Komplexe wirken, d. h. beide Iminodiacetat-Einheiten an das gleiche Metall-Kation gebunden sind.

Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß FDTA gegenüber Liganden mit nur einer Iminodiessigsäure-Gruppe um bis zu 2.5 Zehnerpotenzen erhöhte Stabilitätskonstanten aufweist, wobei diese Differenz deutlich oberhalb dessen liegt, was beim Übergang von einem mono- zu einem bifunktionellen Liganden zu erwarten ist. Als erstes Indiz für eine kooperative Wirkung der beiden Donorfunktionen sehen wir die im Vergleich zu *N*-Benzyliminodiessigsäure um 2.00 ( $Mg^{2+}$ ) bzw. 1.84 ( $Ca^{2+}$ ) Zehnerpotenzen erhöhten Stabilitätskonstanten an.

Zur Beurteilung der Stabilitätskonstanten der FDTA-Komplexe, ist ein Vergleich mit Liganden sinnvoll, die ebenfalls zwei Iminodiacetat-Gruppen enthalten. Dazu eignen sich das von Vögtle et al. synthetisierte 4,4'- und 3,3'-(1,8-Naphthylen)bis(benzylamin)-*N,N,N',N'*-tetraacetat<sup>[2]</sup>. Im Vergleich mit FDTA zeigt sich, daß die Größenordnung

der Bruttostabilitätskonstanten der Erdalkalimetall-Komplexe das Auftreten eines Chelateffektes wahrscheinlich machen. Auf eine kooperative Wirkung der beiden Iminodiacetat-Gruppen dieser Naphthalin-Derivate schließt Vögtle durch einen Vergleich der Stabilitätskonstanten von  $Mg^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Komplexen. Bei nur einseitiger Bindung durch eine Iminodiessigsäure-Gruppe sollte  $Mg^{2+}$  stärker als  $Ca^{2+}$  gebunden werden und die Stabilitätskonstanten der  $Mg^{2+}$ -Komplexe höher sein<sup>[2]</sup>. Aufgrund seines geringen Radius erlaubt  $Mg^{2+}$  keine starke Anhäufung mehrerer Carboxyl-Gruppen und wird daher von diesen schwächer gebunden als  $Ca^{2+}$ . In FDTA unterscheiden sich die Stabilitätskonstanten von  $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$  um 0,4 Zehnerpotenzen. Die schwach erhöhte Komplexstabilität der  $Ca^{2+}$ -gegenüber den  $Mg^{2+}$ -Komplexen ist jedoch kein ausreichendes Kriterium für das Vorliegen von Chelatkomplexen.

Ein gutes Kriterium, ob chelatisierte Komplexe vorliegen, ist das Fehlen von 2:1-Metall/Ligand-Verbindungen: Wenn beide Iminodiacetat-Gruppen unabhängig voneinander Metall-Kationen binden, müssen auch bimetallische Spezies auftreten; fehlen diese, zeigt dies einen Chelateffekt an. Schwarzenbach et al.<sup>[8]</sup> untersuchten die Metall-Komplexe der EDTA-Homologen Putrescin- ( $n=4$ ) und Cadaverintetraessigsäure ( $n=5$ ). Bei  $Ca^{2+}$ -Überschuß liegen hier hauptsächlich bimetallische Komplexe  $Ca_2L$  vor. FDTA bildet mit keinem der verwendeten Metall-Kationen  $M_2L$ -Komplexe. Dies ist ein Indiz für die kooperative Wirkung der beiden Donorfunktionen. FDTA bildet mit  $Mg^{2+}$  Komplexe der Zusammensetzung  $ML$  und  $ML_2$ . In  $ML_2$  sind zwei Iminodiacetat-Gruppen verschiedener FDTA-Moleküle an ein Metall-Kation koordiniert. Nach Schwarzenbach et al.<sup>[10]</sup> ist es möglich, aus der Differenz der Stabilitätskonstanten der Komplexe  $ML$  und  $ML_2$  zu schließen, ob ein Chelateffekt auftritt oder nicht. Ist der Komplexbildner  $L$  trifunktionell, so sind im 1:1-Komplex bei einer Koordinationszahl von sechs noch drei unbesetzte Stellen am Metall-Kation vorhanden. Die Anlagerung eines zweiten Liganden ist deshalb leicht, daher wird  $\log K(ML_2)$  verhältnismäßig groß, bzw.  $\log K(ML) - \log K(ML_2)$  klein sein. Bindet ein Komplexbildner vierzählig, so muß bei der Anlagerung eines zweiten Liganden  $L$  ein Chelatring geöffnet werden. Dies geht zu Lasten des zweiten Schrittes der Komplexbildung, und der Term  $\log K(ML) - \log K(ML_2)$  wird größer. Nach Schwarzenbach sind Differenzen von weniger als 1,5 Einheiten, wie sie im  $Mg^{2+}$ -FDTA-Komplex auftreten, ein Anzeichen dafür, daß keine Chelatisierung auftritt. Das Fehlen eines Chelateffektes bei  $Mg^{2+}$  steht allerdings nicht im Einklang mit den relativ hohen Stabilitätskonstanten.

### IR-Spektren

Deacon und Philipps berichten, daß bei Acetat-Gruppen mittels IR-Spektroskopie Rückschlüsse auf den vorliegenden Koordinationstyp möglich sind<sup>[18]</sup>. Dies gelingt durch Vergleich des  $\Delta\nu_M$ -Wertes des Metallacetats mit dem  $\Delta\nu_{Ac}$ -Wert des freien Acetat-Ions. Dabei stellen die  $\Delta\nu$ -Werte die Differenz der Wellenzahlen der asymmetrischen und der symmetrischen Carboxylat-Schwingung in der jeweiligen

Verbindung dar. Als  $\Delta\nu_{Ac}$ -Wert (=  $\Delta\nu_{Na}$ ) wurde der des Natrium-Komplexes gewählt, da  $Na^+$  von Deacon und Philipps als nichtkoordinierendes Kation angesehen wird. Folgende Aussagen sind möglich: 1. Wenn  $\Delta\nu_M \gg \Delta\nu_{Na}$  ist und  $\Delta\nu_{Na} \gg 200 \text{ cm}^{-1}$  dann liegt einzählig komplexierendes Acetat vor. 2. Wenn  $\Delta\nu_M \ll \Delta\nu_{Na}$  treten chelatisierende oder verbrückende Carboxylat-Gruppen auf. In Tab. 4 sind die entsprechenden Werte für die FDTA-Komplexe mit  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  aufgeführt.

Tab. 4. IR-Daten der FDTA-Komplexe.

	$\nu(\text{CO, asym.})$	$\nu(\text{CO, sym.})$	$\Delta\nu_M$
$Na^+$	1581,1608	1411,1433	172
$Mg^{2+}$	1583,1615	1394,1413	194
$Ca^{2+}$	1592	1413	179
$Sr^{2+}$	1580,1559	1434,1409	148
$Ba^{2+}$	1566	1404	162

Die gemessenen IR-Daten scheinen für  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$  auf verbrückende oder chelatisierende Koordination durch Carboxylat-Gruppen hinzudeuten, in den anderen Fällen sind keine Aussagen möglich.

### Kristallstruktur von FDTA- $Na_4$

Durch Kristallisation von FDTA- $Na_4$  aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch konnte ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten werden. Trotz vieler Versuche gelang es aber bisher nicht, geeignete Kristalle von FDTA- $Ca_2$ , FDTA- $Sr_2$  und FDTA- $Ba_2$  herzustellen, da alle Kristalle als Schichtzwillinge anfallen. Die FDTA- $Na_4$ -Kristalle zeigten ebenfalls ungünstige Eigenschaften: Zum einen bilden sich nur dünne Plättchen und zum anderen verlieren diese außerordentlich leicht eingeschlossenes Lösungsmittel ( $H_2O$ , EtOH). Diese beiden Probleme führen dazu, daß der Datensatz von nur mäßiger Qualität ist. Deshalb wird sich die nachfolgende Erörterung auf eine allgemeine Darstellung der Struktur beschränken; auf die Diskussion einzelner Bindungslängen wird weitgehend verzichtet.

Die Struktur des Tetranatrium-Salzes von FDTA stellt ein über Wasserstoff-Brückenbindungen dreidimensional vernetztes Polymer dar. Es alternieren FDTA- $Na_2$ -Schichten mit  $Na(H_2O)_4$ -Säulen, die als kantenverknüpfte Oktaeder vorliegen. Etwa jedes achte  $H_2O$ -Molekül in diesen Oktaedern ist durch Ethanol ersetzt. Es lassen sich zwei verschiedene Typen von Carboxylat-Gruppen unterscheiden (Typ A und B). Die FDTA- $Na_2$ -Schicht ist aus einzelnen FDTA- $Na_2$ -Strängen aufgebaut (Abb. 6). Einzelne Stränge sind dabei über die Carboxylat-Gruppen Typ B vernetzt und bilden eine Schichtstruktur aus. Die Carboxylat-Gruppe Typ A verbrückt durch ein Sauerstoff-Atom zwei Natrium-Atome. Das andere Sauerstoff-Atom bindet über Wasserstoff-Brückenbindungen an ein Wassermolekül der  $Na(H_2O)_4$ -Säule. Innerhalb der FDTA- $Na_2$ -Schicht sind die Natrium-Atome verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben. Ein Stickstoff-Atom deformiert diesen Tetraeder, indem zwei Sauerstoff-Atome aus den Eckpositio-

nen hinausgeschoben werden. Dadurch erreichen die Natrium-Atome die Koordinationszahl Fünf. Die Na–O-Abstände liegen dabei zwischen 224 und 229 pm; der Na–N-Abstand ist ca. 25 pm länger.

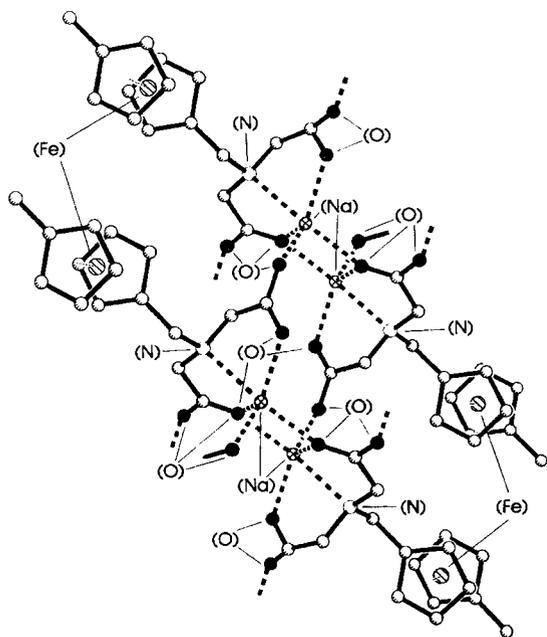


Abb. 6. Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer im Kristall von  $\text{FDTA-Na}_4$   $[(\text{FDTA-Na}_2) \cdot (\text{Na}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ ; Bindungen zu Natrium-Atomen sind gestrichelt gezeichnet

### Zusammenfassung

Insgesamt zeigt sich, daß es für die Komplexe von FDTA mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  mehrere gute Argumente gibt, die klar für eine kooperative Wirkung der beiden Iminodiacetat-Gruppen sprechen. An erster Stelle ist dabei die Abwesenheit von  $\text{ML}_2$ - und  $\text{M}_2\text{L}$ -Komplexen zu nennen. Die hohen Stabilitätskonstanten unterstützen diese Aussage. Für  $\text{Ba}^{2+}$  ist Kooperativität unwahrscheinlich, während für  $\text{Mg}^{2+}$  eine eindeutige Aussage kaum möglich ist. Die Interpretation der IR-Spektren läßt keine klaren Aussagen in bezug auf kooperatives Verhalten zu. Im Kristall liegt  $\text{FDTA-Na}_4$  polymer vor und weist zwei unterschiedlich koordinierte Typen von Carboxylat-Gruppen auf; dies wird auch im IR-Spektrum beobachtet. Die Stabilitätskonstanten von FDTA-Metall-Komplexen liegen zwar deutlich unter denen von EDTA, sind aber dennoch beachtlich. In weiteren Untersuchungen muß nun geklärt werden, ob die Koordination unterschiedlicher Metall-Kationen einen Einfluß auf das Redoxpotential der Ferrocen-Einheit von FDTA ausübt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg unterstützt. Prof. Dr. H. Vahrenkamp danken wir für seine Unterstützung und Prof. Dr. A. D. Zuberbühler für das Programm TITFIT.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  durchgeführt und die Lösungsmittel entsprechend Literaturvorschriften sorgfältig gereinigt. Alle

eingesetzten Salze waren von p.A.-Qualität. – NMR: Bruker 200 ACF;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz),  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$  [Referenz Restgehalt  $\text{CHCl}_3$ :  $\delta = 7.26$  ( $^1\text{H-NMR}$ ),  $\delta = 77.0$  ( $^{13}\text{C-NMR}$ )];  $\text{D}_2\text{O}$  [Referenz Dioxan:  $\delta = 3.53$  ( $^1\text{H-NMR}$ ),  $\delta = 66.5$  ( $^{13}\text{C-NMR}$ )]. – IR: Bruker IFS 25; KBr-Preßlinge. – C-, H-, N-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Chemischen Instituts; Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. – Schmp.: In verschlossenen Kapillaren bestimmt. – Alle Maßlösungen wurden unter  $\text{N}_2$  mit  $\text{CO}_2$ -freiem und dreifach destilliertem Wasser hergestellt. Die Maßlösungen von  $\text{NaOH}$  (0.200 M),  $\text{HNO}_3$  (0.100 M) wurden nicht länger als drei Wochen aufbewahrt, die des Tris-Puffers [(Tris-hydroxymethyl)methylamin] nur drei Tage. Lösungen des Liganden ( $8 \cdot 10^{-4}$  M) wurden unmittelbar vor jeder Messung hergestellt.

**Beschreibung der Apparatur:** Alle Titrationen wurden in einem Titriergefäß mit Thermostatemantel bei konstanter Temperatur ( $25 \pm 0.1$  °C) durchgeführt. Um Meßwertverfälschungen durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Luft zu verhindern, wurde die Zelle während der Messung ständig mit  $\text{N}_2$  gespült. Die vollautomatische pH-Titrationseinheit bestand aus einer Glaselektrode (Metrohm UX), einem Digital-pH-Meter (Metrohm 652), einer digitalen Burette (Metrohm Dosimat 665), einer Interface-Einheit (Twix 32 bit I/O) und einem 80286 PC. Die genaue Kalibrierung wurde täglich mit kommerziell erhältlichen Pufferlösungen (pH = 4 und pH = 7, Merck), Tris ( $8 \cdot 10^{-4}$  M) und  $\text{HNO}_3$  (0.001 M) mit  $\text{NaOH}$  (0.200 M) durchgeführt. Die Werte der scheinbaren Aktivitätskoeffizienten  $\alpha$  (0.957),  $\text{p}K_a$  von Tris (8.167) und  $\text{p}K_w$  (13.86) wurden übernommen<sup>[19]</sup>. Während der Titrationen wurde die Warteperiode zwischen den  $\text{NaOH}$ -Zugaben automatisch entsprechend der pH-Schwankungen gesteuert. Die Konzentrationen an Metall-Salz bei den Messungen betragen ca.  $8 \cdot 10^{-4}$  M,  $4 \cdot 10^{-4}$  M bzw.  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M.

**Berechnungen:** Alle Berechnungen wurden mit dem Programm TITFIT<sup>[16]</sup> durchgeführt, das auch die Datenaufnahme steuert. Für FDTA wurden zuerst die Werte des unkomplexierten Liganden bestimmt. Auf dieser Grundlage wurden daraus die Komplexstabilitätskonstanten der Metall-Kationen durch Messungen bei verschiedenen Metall-Kation/Ligand-Verhältnissen berechnet. Als Ausgangsmodell für die Iterationen wurden dabei stets MLH und ML gewählt; weitere Spezies wurden in das Modell aufgenommen, wenn sie zu einer Verbesserung der Güteparameter führten. Die Fehlergrenzen der Stabilitätskonstanten sind mit der doppelten Standardabweichung angegeben.

**FDTA-Me<sub>4</sub>:** 7.90 g (13.8 mmol) *N,N'*-(1,1'-Ferrocendyl)bismethylen)bis(pyridinium)-chlorid-tosylat, 2.90 g (27.4 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 4.43 g (27.5 mmol) Iminodiessigsäure-dimethylester in 250 ml Acetonitril wurden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ether gelöst, feste Bestandteile wurden abfiltriert, die Ether-Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, das bei Verrühren mit Pentan ein gelbes Pulver bildete; Ausb. 5.20 g (71%), Schmp. 39–41 °C. – IR:  $\tilde{\nu} = 2980$   $\text{cm}^{-1}$  m, 1744 sst (CO), 1436 m, 1323 m, 1197 st, 1010 m, 869 s, 714 s. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.41$  (s,  $\text{CH}_2$ , 8H), 3.63 (s, 2  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , 8H), 4.00–4.02 (m, FcH, 4H), 4.05–4.07 (m, FcH, 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.34$ , 53.04, 53.82 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), 69.90 (FcH), 70.50 (FcH), 82.53 (Fc), 171.30 (COO). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{FeN}_2\text{O}_8$  (531.8): ber. C 54.15, H 4.08, N 5.26; gef. C 53.90, H 4.31, N 5.26.

**FDTA-Na<sub>4</sub>:** 520 g (9.82 mmol) FDTA-Me<sub>4</sub> wurden in einer Polyethylen-Flasche mit 250 ml 2N methanolischem  $\text{NaOH}$  4 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 4.60 g (85%), Zersetzung ab 230 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.06$  (s,  $\text{CH}_2$ ,

8H), 3.65 (s, CH<sub>2</sub>, 4H), 4.22 (m, CpH, 8H). — <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 52.11 (FcCH<sub>2</sub>), 57.17 (CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), 68.90 (FcH), 71.31 (FcH), 81.28 (Fc), 179.16 (COO<sup>-</sup>). — C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>2</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (564.2): ber. C 42.58, H 3.57, N 4.97; gef. C 42.17, H 3.56, N 4.41.

**Darstellung der Erdalkali-Salze von FDTA:** Alle Metall-Salze wurden nach der folgenden allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellt: Zu 1 mmol FDTA-Na<sub>4</sub> in 10 ml Wasser wurden 2 mmol Metallnitrat gegeben. Der nach mehreren Stunden gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und 20 h i. Vak. getrocknet. Alle FDTA-Salze zersetzen sich ab ca. 250 °C.

FDTA-Mg<sub>2</sub> · 7 H<sub>2</sub>O: gelbes Pulver. — C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>FeMg<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>15</sub> (646.9): ber. C 37.13, H 3.11, N 4.13; gef. C 36.98, H 3.73, N 4.19.

FDTA-Ca<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: gelbe Kristalle. — C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Ca<sub>2</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (606.5): ber. C 40.20, H 3.37, N 4.69; gef. C 39.93, H 3.73, N 4.84.

FDTA-Sr<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: gelbe Kristalle. — C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Sr<sub>2</sub> (683.7): ber. C 35.21, H 2.94, N 4.10; gef. C 35.49, H 2.94, N 4.10.

FDTA-BaNa<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O: gelbe Kristalle. — C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>BaFeN<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (691.6): ber. C 34.73, H 2.91, N 4.05; gef. C 34.20, H 2.91, N 4.12.

**Röntgenstrukturanalyse von FDTA-Na<sub>4</sub>:** Geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von FDTA-Na<sub>4</sub> in Ethanol/Wasser erhalten. Formel: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>2</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>8</sub> · 7 H<sub>2</sub>O · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Kristallgröße: 0.5 · 0.4 · 0.08 mm; gelbe Plättchen. Triklin, P $\bar{1}$ . Zellkonstanten: *a* = 606.80(10), *b* = 1188.8(2), *c* = 1485.4(3) pm; α = 76.23(3), β = 86.68(3), γ = 77.38(3)°. Zellvolumen: 1.0156(3) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>. *Z* = 1. Dichte: 1.04 g/cm<sup>3</sup>. Absorptionskoeffizient: 0.456 cm<sup>-1</sup>. Absorptionskorrektur: empirisch. *F*(000): 328. Enraf-Nonius Turbo CAD4. Strahlung: Mo-K<sub>α</sub> mit Graphit-Monochromator. 2θ-Bereich: 7–50°. Scan-Typ: ω-2θ. Indexbereich: *h* 0–7, *k* –14–13, *l* –17–17. Reflexe (gesammelt, unabhängig, beobachtet): 3951, 3586 (*R*<sub>int</sub> = 9.55%), 1784 [4σ(*F*)]. Programmsystem: SHELXS86<sup>[20]</sup>, SHELXL93<sup>[21]</sup>. Lösung: Direkte Methoden. Verfeinerung: Full-Matrix-Least-Squares gegen *F*<sup>2</sup>. Verfeinerte Parameter: 214. *R*-Werte *R* = σ |*F*<sub>o</sub> – *F*<sub>c</sub>| · σ(*F*<sub>o</sub>)<sup>-1</sup>; *R*[2σ(*I*)] = 10.61%. GooF = {σ[w(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> – *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)] / (n – p)}<sup>1/2</sup> = 1.26. Restelektronendichte: +1.23 eÅ<sup>-3</sup>, –1.12 eÅ<sup>-3</sup>. Innerhalb der Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-Oktaeder ist ein H<sub>2</sub>O-Molekül partiell (etwa in jedem zweiten Oktaeder, an der gleichen Position) durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ersetzt. Die C-Atom-Positionen in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sind zusätzlich fehlgeordnet und wurden mit noch einmal halbierten s.o.f. auf zwei verschiedenen Positionen isotrop verfeinert<sup>[22]</sup>.

<sup>[1]</sup> <sup>[1a]</sup> G. Schwarzenbach, H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1969. — <sup>[1b]</sup> Bedeutung der benutzten Akronyme {und zugehörige Namen nach *Chem. Abstr.*: CDTA = 1,2-Cyclohexylendiaminotetraacetat {*N,N'*-(*trans*-1,2-Cyclohexandiyl)bis[*N*-(carboxymethyl)glycin]}}, EDTA = Ethylen-diaminotetraacetat {*N,N'*-(1,2-Ethandiyl)bis[*N*-(carboxymethyl)glycin]}}, FDTA = 1,1'-Ferrocendiyl-di(methylenamino)tetraacetat {*N,N'*-(1,1'-Ferrocendiyl)bis(methylenamino)bis[*N*-(carboxymethyl)glycin]}.

<sup>[2]</sup> R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 1981, 93, 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 396; R. Leppkes, F. Vögtle, F. Luppertz, *Chem. Ber.* 1982, 115, 926.

<sup>[3]</sup> F. G. A. Stone, G. Wilkinson, E. W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.

<sup>[4]</sup> E. C. Constable, *Angew. Chem.* 1991, 103, 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 407.

<sup>[5]</sup> A. Carlström, F. Frejd, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 4175; V. P. Tverdokhlebov, J. V. Tselinski, B. V. Gidsaspov, G. Y. Chikishera, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 1976, 12, 2268.

<sup>[6]</sup> H. Brintzinger, S. Munkelt, *Z. Anorg. Chem.* 1948, 256, 65.

<sup>[7]</sup> R. Smith, J. L. Bullock, F. C. Beworth, A. E. Martell, *J. Org. Chem.* 1949, 14, 355.

<sup>[8]</sup> G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta* 1947, 30, 1798.

<sup>[9]</sup> H. Plenio, D. Burth, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>[10]</sup> G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider, H. Senn, *Helv. Chim. Acta* 1955, 38, 1147.

<sup>[11]</sup> G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta* 1964, 47, 1801.

<sup>[12]</sup> T. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1962, 35, 1395.

<sup>[13]</sup> N. N. Matorina, N. D. Safonova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 1960, 25, 1148.

<sup>[14]</sup> V. Joke, J. Majer, *Chem. Zvesti* 1965, 19, 249.

<sup>[15]</sup> G. Schwarzenbach, E. Kampitsch, R. Steiner, *Helv. Chim. Acta* 1945, 28, 1133.

<sup>[16]</sup> A. D. Zuberbühler, T. A. Kaden, *Talanta* 1982, 29, 201.

<sup>[17]</sup> L. G. Sillen (Ed.), *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part I*, The Chemical Society, London, 1971.

<sup>[18]</sup> G. B. Deacon, R. J. Philipps, *Coord. Chem. Rev.* 1980, 33, 227.

<sup>[19]</sup> H. Sigel, A. D. Zuberbühler, D. Yamauchi, *Anal. Chim. Acta* 1991, 255, 63.

<sup>[20]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Univ. Göttingen, 1986.

<sup>[21]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Univ. Göttingen, 1993.

<sup>[22]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400255, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[201/93]