

## NEUE KOMPLEXANE XXIII.\*

## ÄTHYLENDIAMIN-N,N,N',N'-TETRAACETHYDROXAMSÄURE

R. KARLÍČEK und J. MAJER

*Institut für analytische Chemie,  
Komenský-Universität, Bratislava**Den Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 5. April 1971

Es werden die Herstellung, die azidobasischen und chelatbildenden Eigenschaften eines neuen, Hydroxamfunktionsgruppen enthaltenden Polyfunktionsliganden beschrieben. Auf Grund potentiometrischer und spektrophotometrischer Messungen von Lösungen ( $I = 0,1$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) wurden die Dissoziationskonstanten des Reagens und die Stabilitätskonstanten der Chelate mit  $\text{Cu(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$  berechnet und ihre wahrscheinlichen Strukturen einer Diskussion unterzogen.

In den vorhergehenden Publikationen werden die Synthesen und das Chelationsvermögen einer neuen Gruppe von Reagentien, u.zw. von Analogenen der Aminopolycarboxylsäuren, in denen eine oder mehrere Carboxymethylgruppen durch Acetylhydroxam-Donorgruppen ersetzt sind, angeführt<sup>1-3</sup>. Zweck dieser Arbeit war die Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften des neuen, von ÄDTE abgeleiteten Reagens vom Diamintyp, und zwar der Äthylendiamin-N,N,N',N'-tetraacetylhydroxamsäure.

## EXPERIMENTELLER TEIL

## Herstellung der Äthylendiamintetraacetylhydroxamsäure

6 g (0,017 mol) frischdestillierter Äthylendiamintetraessigsäuretetramethylester ( $210^\circ\text{C}$ , 6 Torr) werden bei Raumtemperatur mehrere Stunden mit 25 ml 4M Hydroxylamin (0,1 mol) gemischt. Nach dem während zweier Tage erfolgten Abkühlen scheiden sich Kristalle aus, die mit wasserfreiem Methanol gewaschen und getrocknet werden. Die so gewonnene Äthylendiamintetraacetylhydroxamsäure ist sehr rein (minimal 99%), sehr gut in Wasser, wenig in Alkohol löslich und in Äther unlöslich (Smp.  $68-70^\circ\text{C}$ ). Für  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_8$  (352,3) berechnet: 34,09% C, 23,85% N, 5,72% H; gefunden: 34,02% C, 23,28% N, 5,68% H.

## Lösungen und Apparate

Die Stammlösungen von  $10^{-2}\text{M-Cu(ClO}_4)_2$  und  $\text{Fe(ClO}_4)_3$  wurden aus den entsprechenden Perchloraten (Flucka, Schweiz) hergestellt, die tatsächliche Konzentration wurde mittels kom-

\* XXII. Mitteilung: diese Zeitschrift 37, 151 (1972).

plexometrischer Titration bestimmt. Zur pH-Einstellung der Lösungen diente 0,1M-NaOH, bzw. 0,1M-HClO<sub>4</sub>; zur Einstellung der Ionenstärke auf den Wert  $I = 0,1$  wurde 1M-NaClO<sub>4</sub> herangezogen.

Zur spektrophotometrischen Messung gelangte das Registrierspektrophotometer „Unicam SP 700“ mit 1 cm- und 4 cm-Küvetten zur Anwendung. Die pH-Messung wurde mit Hilfe des pH-Meters PHM 25 (Radiometer, Dänemark), die Bestimmung der Dissoziationskonstanten mittels PHM 4 mit Glaselektrode G 202B und gesättigter Kalomelektrode K 401 (Radiometer, Dänemark) durchgeführt.

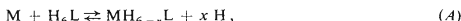
### Verwendete Methodik

Die Dissoziationskonstanten des Reagens wurden mittels potentiometrischer Titration der Reagenslösung in redestilliertem Wasser ( $I = 0,1$ , NaClO<sub>4</sub>) mit carbonatfreiem 0,1M-NaOH in einem temperierten Doppelmantelgefäß ( $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) unter Rühren im Stickstoffstrom bestimmt. Außerdem wurden die Dissoziationskonstanten auch durch Auswertung der Ultraviolettabsorptionsspektren des Reagens gewonnen.

Die Bildung der einzelnen Komplexe wurde durch Messen der Absorptionsspektren der Lösungen mit zehnfachem Reagensüberschuß untersucht. Durch Auswertung der auf diese Weise durch graphische Analyse gewonnenen  $A$ -pH-Kurven<sup>4</sup> wurde die Existenz einiger Gleichgewichte in den Lösungen und die Molabsorptionskoeffizienten der einzelnen Komplexe festgestellt; mittels logarithmischer Analyse wurden die Zahl der bei der Komplexbildung abgespaltenen Protonen und die Werte der Gleichgewichtskonstanten bestimmt<sup>5</sup>. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der einzelnen Komplexe und ihrer Molarabsorptionskoeffizienten wurden die Absorptionskurven der Lösungen in Abhängigkeit von der Reagenskonzentration (pH,  $c_M = \text{konst.}$ )<sup>6</sup> sowie die Jobschen Kurven der Isomolarlösungen graphisch analysiert.

Die zugrunde liegenden Gleichungen und die entsprechenden Transformationen, die bei der Bildung der Komplexe des untersuchten Reagens in Lösungen mit Reagensüberschuß in Betracht kommen, sind folgende:

#### 1. vorausgesetztes Gleichgewicht der Chelatbildung (Ladung nicht verzeichnet)



$$c_M = [M] + [MH_{6-x}L]; \quad c_L = \text{konst.}, \quad (I)$$

$$A = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_1 \cdot [MH_{6-x}L]. \quad (2)$$

$$k = [MH_{6-x}L][H]^x/[M][H_6L], \quad (3)$$

$$c_M/(A - \varepsilon_M \cdot c_M) = 1/(\varepsilon_1 - \varepsilon_M) + [H]^x/(\varepsilon_1 - \varepsilon_M) \cdot c_L \cdot k, \quad (4)$$

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_M - [H]^x (A - \varepsilon_M \cdot c_M)/c_L \cdot k, \quad (5)$$

$$\log [(A - \varepsilon_M \cdot c_M)/(\varepsilon_1 \cdot c_M - A)] = \log k + \log c_L + x \text{ pH}. \quad (6)$$

#### 2. Dissoziation des protonisierten Chelats



$$A = \varepsilon_1[MH_nL] + \varepsilon_2[MH_{n-x}L], \quad (7)$$

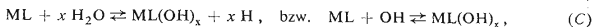
$$k' = [MH_nL]/[MH_{n-x}L][H]^x, \quad (8)$$

$$c_M/A = 1/\varepsilon_2 + [H]^x [A - \varepsilon_1 \cdot c_M] \cdot k'/\varepsilon_2 \cdot A, \quad (9)$$

$$A = \varepsilon_2 \cdot c_M - (A - \varepsilon_1 \cdot c_M) [H]^x \cdot k', \quad (10)$$

$$\log [(A - \varepsilon_1 \cdot c_M) / (\varepsilon_2 \cdot c_M - A)] = x \text{ pH} - \log k'. \quad (11)$$

### 3. Hydrolyse des Chelats



$$A = \varepsilon_1 [\text{ML}] + \varepsilon_2 [\text{ML}(\text{OH})_x], \quad (12)$$

$$k_{\text{OH}} = [\text{ML}(\text{OH})_x] / [\text{ML}] [\text{OH}]^x, \quad (13)$$

$$c_M / A = 1 / \varepsilon_2 + [\text{H}]^x (A - \varepsilon_1 \cdot c_M) / \varepsilon_2 \cdot A \cdot K_w^x \cdot k_{\text{OH}}, \quad (14)$$

$$A = \varepsilon_2 \cdot c_M - (A - \varepsilon_1 \cdot c_M) [\text{H}]^x / K_w^x \cdot k_{\text{OH}}, \quad (15)$$

$$\log [(A - \varepsilon_1 \cdot c_M) / (\varepsilon_2 \cdot c_M - A)] = \log k_{\text{OH}} - x \text{ p}K_w + x \text{ pH}. \quad (16)$$

In allen Fällen bezeichnet  $\varepsilon_1$  den Molarabsorptionskoeffizienten des Ausgangskomplexes,  $\varepsilon_2$  den des entstehenden Komplexes;  $K_w = 10^{-13,96}$ . Bei den übrigen Symbolen kommen die üblichen Bezeichnungen zur Anwendung.

## ERGEBNISSE

### *Äthylendiamintetraacetylhydroxamsäure*

Die potentiometrische Titrationskurve des Liganden mit dem Umkehrpunkt für zwei Basenäquivalente auf ein Mol des Liganden weist auf die Gegenwart zweier sich überdeckender Dissoziationsstufen im pH-Bereich  $\approx 7$  und auf zwei im alkalischen Bereich hin, die wiederum durch keinen Umkehrpunkt abgeteilt sind. Bei der Titration des Reagens mit 0,1M-HClO<sub>4</sub> zeigt die Titrationskurve wieder einen Umkehrpunkt beim Verbrauch zweier Säureäquivalente auf ein Mol des Liganden. Es bedeutet also ein gemeinsamer Pufferbereich (pH 4,5 – 9) die Dissoziation von vier Protonen. Zur Berechnung dieser vier Dissoziationskonstanten wurde die modifizierte graphische Methode nach Schwarzenbach<sup>7</sup> herangezogen. In unserem Fall wurden die Werte der Konstanten  $K_{a00}$  und  $K_{a2}^*$  direkt aus der graphischen, einerseits  $K_{a00}$  und  $K_{a0}$ , andererseits  $K_{a1}$  und  $K_{a2}$  einschließenden Abhängigkeit erhalten. Die  $K_{a0}$ - und  $K_{a1}$ -Werte wurden durch wiederholte Berechnung aus der gleichen graphischen, diese zwei Konstanten einschließenden Abhängigkeit gewonnen. Die gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten sind in Tabelle I angeführt.

Wie in den vorhergehenden Arbeiten gezeigt wurde<sup>1-3</sup>, erfolgt die Änderung der Ultraviolettspektren der Hydroxamsäuren bei der Änderung der Keto-Struktur der Hydroxamgruppe in die Enol-Form unter gleichzeitiger Abspaltung eines Protons. Es können demnach die Ultraviolettspektren auch zur Berechnung der Dissoziationskonstanten dienen.

\* Die Definitionsbeziehungen für die einzelnen Konstanten sind in Tabelle I angeführt.

Das Absorptionsspektrum der Äthylendiamintetraacethydroxamsäure wurde im weiten pH-Bereich von 2,73–12,1 gemessen und einige gewonnenen Absorptionskurven sind in Abb. 1 veranschaulicht. Die größte Absorbanzänderung erfolgt offensichtlich im pH-Bereich von 6–8 und beim pH > 10. Da die Dissoziationsstufen von einander nicht abgeteilt sind, diente zur Berechnung der Dissoziationskonstanten die von Miyata<sup>8</sup> beschriebene Methode. Die gewonnenen Werte sind in Tabelle I angeführt. Die Berechnung der Dissoziationskonstanten im starkalkalischen Bereich konnte zufolge der Unkenntnis von  $\epsilon_{HL}$  und  $\epsilon_L$  nicht durchgeführt werden (beim pH > 12 erfolgt bereits starke Reagenszersetzung). Hier muß erwähnt werden, daß ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum auch die Iminodiacethydroxamsäure<sup>3</sup> liefert, die bis zum pH-Wert 6 das Absorptionsmaximum bei 213 nm und im pH-Bereich von 8–10 bei 278–280 nm aufweist.

TABELLE I

Übersicht der einzelnen Konstanten  
I 0,1, NaClO<sub>4</sub>; 20°C.

| Gleichgewicht                   | Konstante         | log der Konstanten                 |         |
|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|---------|
|                                 |                   | Säure                              |         |
| $[H_5L] [H]/[H_6L]$             | $K_{a00}$         | – 5,55 ± 0,05                      |         |
| $[H_4L] [H]/[H_5L]$             | $K_{a0}$          | – 6,05 ± 0,05; – 6,07 <sup>a</sup> |         |
| $[H_3L] [H]/[H_4L]$             | $K_{a1}$          | – 6,67 ± 0,03                      |         |
| $[H_2L] [H]/[H_3L]$             | $K_{a2}$          | – 7,23 ± 0,02; – 7,23 <sup>a</sup> |         |
| $[HL] [H]/[H_2L]$               | $K_{a3}$          | – 10,6 ± 0,10                      |         |
| $[L] [H]/[HL]$                  | $K_{a4}$          | – 11,1 ± 0,10                      |         |
|                                 | Komplexe          | Cu(II)                             | Fe(III) |
| $[MH_4L] [H]^2/[M] [H_6L]$      | $k_{12H}$         | – 1,10                             | –       |
| $[MH_4L] [H]^2/[M] [H_6L] [OH]$ | $k_{11H}$         | –                                  | – 1,68  |
| $[MH_4L]/[M] [H_4L]$            | $\beta_{12H}$     | 10,40                              | 9,92    |
| $[MH_4L]/[MH_3L] [H]$           | $k'_1$            | 3,24                               | 3,92    |
| $[MH_3L]/[M] [H_3L]$            | $\beta_{13H}$     | 13,83                              | 12,67   |
| $[MH_3L]/[MHL] [H]^2$           | $k'_2 \cdot k'_3$ | 10,68                              | 10,00   |
| $[MHL]/[M] [HL]$                | $\beta_{15H}$     | 21,0                               | 20,5    |
| $[MHL]/[ML] [H]$                | $k'_4$            | 6,53                               | 6,03    |
| $[ML]/[M] [L]$                  | $\beta_1$         | 25,6                               | 25,6    |
| $[MLOH]/[ML] [OH]$              | $k_{1OH}$         | –                                  | 4,90    |
| $[ML(OH)_2]/[MLOH] [OH]$        | $k_{2OH}$         | –                                  | 3,30    |

<sup>a</sup> Die durch Auswertung der Ultraviolettspektren gewonnenen Werte.

## System Cu(II)-Äthylendiamintetraacethydroxamsäure

Die Bildung von Kupfer(II)-chelaten wurde von uns bei Lösungen mit zehnfachem Reagensüberschuß im pH-Bereich von 3,01–11,25 untersucht. Bei Erhöhung des pH-Wertes der Lösungen im pH-Bereich von 3–7 erfolgt eine mehr oder weniger

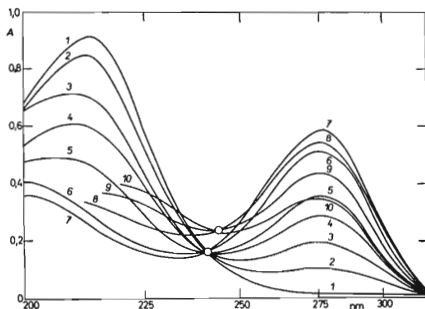


ABB. 1

Absorptionskurven der Äthylendiamintetraacethydroxamsäure

$c_L = 6,19 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ ;  $I 0,1 (\text{NaClO}_4)$ . Kurve 1 pH 2,73–4,50, 2 5,97, 3 6,42, 4 6,69, 5 6,97, 6 7,68, 7 8,95–9,85, 8 11,30, 9 11,9, 10 12,1.

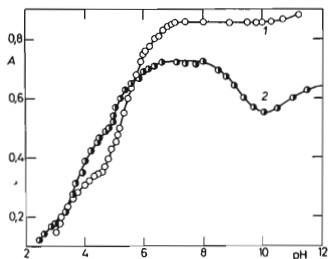


ABB. 2

Kurven der Absorbanzabhängigkeit vom pH-Wert der Lösungen

1 Cu(II)-Komplexe,  $c_M = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $c_L = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $l 3,48 \text{ cm}$ ; 622 nm. 2 Fe(III)-Komplexe,  $c_M = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $c_L = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; 425 nm;  $l 4 \text{ cm}$ .

kontinuierliche Verschiebung des Absorptionsmaximums zu den niedrigeren Wellenlängen hin und Bildung eines stabilen Reaktionsproduktes mit dem Absorptionsmaximum bei 620–625 nm. Wie aus der  $A$ -pH-Kurve hervorgeht (Abb. 2, Kurve 1), existiert dieses blaue Chelat in der Lösung im weiten pH-Bereich von 7–11. Lösungen mit einem pH-Bereich von 3–5 sind – offensichtlich zufolge der Bildung eines anderen Reaktionsproduktes – grün gefärbt, wobei die aufsteigenden Äste der  $A$ -pH-Kurve durch keinen deutlichen, horizontal verlaufenden Teil abgetrennt sind.

Die Jobschen Kurven weisen für die pH-Werte 7,0 und 7,9 ein dem Verhältnis  $M : L = 1 : 1$  entsprechendes Maximum auf, dessen Lage von der Wellenlänge im Bereich von 600–650 nm und von der Konzentration im Bereich  $c_0 = c_M + c_L = 4,0 \cdot 10^{-4} M$  bis  $1,5 \cdot 10^{-3} M$  unabhängig ist.

Die graphische Abhängigkeit des ersten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve unter Verwendung der Beziehungen (4) und (5) weist für Lösungen mit Reagensüberschuß im pH-Bereich von 3–4 nur für  $x = 2$  einen linearen Verlauf auf; für pH-Werte von 4–5 ist sie nur für  $x = 1$  linear. Die Zahl der abgespaltenen Protonen wurde von uns mittels logarithmischer Analyse dieser  $A$ -pH-Kurve bestätigt, wobei der Richtungskoeffizient der Geraden für die Lösungen mit pH-Werten von 3–4  $x = 2,04$  und für Lösungen mit pH-Werten von 4–5  $x = 1,05$  lautet. Die graphische Analyse des zweiten ansteigenden Astes nach Beziehungen (9) und (10) gibt Geraden unter der Voraussetzung  $x = 1$  nur für Lösungen mit pH-Werten von 6–7; für Lösungen mit pH-Werten von 5–6 ist diese Abhängigkeit nicht linear, sie ist jedoch unter der Bedingung  $x = 2$  linear. Auch durch die logarithmische Analyse des zweiten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve wird die Abspaltung zuerst zweier Protonen (Richtungskoeffizient der Abhängigkeit (11)  $x = 2,0$ ) und dann die eines Protons ( $x = 0,98$ ) ohne weitere Bindung eines Liganden bestätigt.

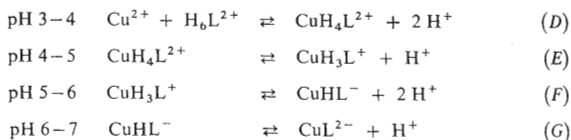
Aus den angeführten Tatsachen ergeben sich bei der Bildung von Kupfer(II)-chelaten folgende Gleichgewichte:

TABELLE II

Spektrophotometrische Charakteristiken des Reagens und der Komplexe mit Cu(II) und Fe(III)

| Verbindung   | $\lambda_{\max}$ , nm | $\epsilon$ , $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ | Verbindung                     | $\lambda_{\max}$ , nm | $\epsilon$ , $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$ |
|--|-----------------------|---|--------------------------------|-----------------------|---|
| $\text{H}_6\text{L}^{2+}$ , $\text{H}_5\text{L}^+$ | 212                   | 14 800                                      | $\text{CuL}^{2-}$              | 622                   | 181   |
| $\text{H}_4\text{L}$ , $\text{H}_3\text{L}^-$      | $\approx 200$         | —   | $\text{FeH}_4\text{L}^{3+}$    | 450                   | 760   |
|  | 276                   | 4 180                                       | $\text{FeH}_3\text{L}^{2+}$    | 425                   | 1 560; 1 550 <sup>a</sup>                   |
| $\text{H}_2\text{L}^{2-}$                          | $\approx 200$         | —   | $\text{FeHL}$                  | 425                   | 1 975                                       |
|  | 276                   | 9 330                                       | $\text{FeL}^-$                 | 425                   | 2 190; 2 155 <sup>a</sup>                   |
| $\text{CuH}_4\text{L}^{2+}$                        | 690                   | 66  | $\text{FeLOH}^{2-}$            | 425                   | 1 575                                       |
| $\text{CuH}_3\text{L}^+$                           | 670                   | 84  | $\text{FeL}(\text{OH})_2^{3-}$ | $\approx 425$         | 1 920                                       |
| $\text{CuHL}^-$                                    | 622                   | 139   |                                |                       |   |

<sup>a</sup> Durch Auswertung der Abhängigkeit (17).



Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aller Reaktionen wurde aus den logarithmischen Abhängigkeiten (6) und (11) unter der Bedingung  $\log Y = 0$  ( $Y =$  Ausdruck auf der linken Seite der Gleichungen (6) und (11)) durchgeführt. Die gewonnenen Werte der einzelnen Konstanten sind in Tabelle I, die Spektralcharakteristiken der Chelate in Tabelle II angeführt.

### System Fe(III)-Äthylendiamintetraacethoxamsäure

Sämtliche Absorptionskurven der Lösungen mit zehnfachem Reagensüberschuß weisen im ganzen pH-Bereich von 2,45–12,0 nur ein einziges Absorptionsmaximum in der Umgebung von 425 nm auf. Wie sich jedoch aus der ausgewerteten  $A$ -pH-Kurve ergibt (Abb. 2, Kurve 2), erfolgt hierbei Bildung mehrerer Reaktionsprodukte, die sich optisch verhältnismäßig wenig von einander unterscheiden. Dabei sind die Existenzbereiche der einzelnen, bis zum pH-Wert 6,5 entstehenden Komplexe von einander nicht deutlich abgeteilt, sondern überdecken sich gegenseitig.

Die Zusammensetzung der entstehenden Chelate wurde von uns mittels der Methode der Molverhältnisse<sup>9</sup> untersucht. Die Kurven der Absorbanzabhängigkeit von der Ligandenkonzentration bei konstantem pH-Wert und konstanter Kationen-

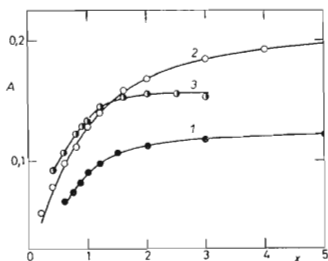


ABB. 3

Molverhältnis des Systems Fe(III)-Äthylendiamintetraacethoxamsäure

$x = c_L/c_M$ ;  $l = 1$  cm; 425 nm. 1 pH 4,9,  $c_M = 8,8 \cdot 10^{-5}$  M; 2 pH 6,4,  $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4}$  M; 3 pH 8,0,  $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4}$  M.

konzentration weisen einen Exponentialverlauf auf (Abb. 3), der für die Bildung der Komplexe mit der Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$  charakteristisch ist<sup>10</sup>. Die graphische Transformation (17) ist für sämtliche Serien von Lösungen mit den pH-Werten 4,9, 6,4 und 8,0 nur für  $n = 1$  linear.

$$c_M/A = 1/\varepsilon_n + 1/(c_L - nA/\varepsilon_n)^n \cdot \gamma_n \cdot \varepsilon_n \quad (17)$$

Der annähernde  $\varepsilon_n$ -Wert wurde aus der Abhängigkeit  $c_M/A = f(1/c_L)$ , der korrekte Wert durch Doppelapproximation nach Beziehung (17) gewonnen, wo  $\gamma_n$  die scheinbare Assoziationskonstante für den gegebenen pH-Wert

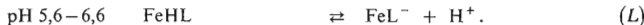
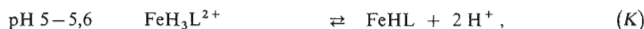
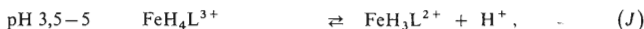
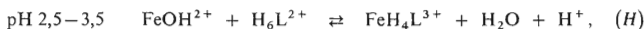
$$\gamma_n = k_n/[H]^x \quad (18)$$

bezeichnet. Die angeführten Ergebnisse deuten darauf hin, daß im gesamten pH-Bereich lediglich Komplexe mit der Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$  entstehen.

Unter der Voraussetzung, daß der erste ansteigende Ast der  $A$ -pH-Kurve der Bildung des Komplexes vom Typ  $MH_{6-x}L$  nach Gleichgewicht (A) entspricht, sind die Transformationen (4) und (5) nur für ein einziges abgespaltenes Proton linear. Die effektive, aus dem Richtungskoeffizienten der Abhängigkeit (6) errechnete Zahl der abgespaltenen Protonen ist tatsächlich nahe eins ( $x = 0,90$ ). Ebenso weisen die Transformationen (9) und (10) für den zweiten ansteigenden Ast der  $A$ -pH-Kurve nur unter der Voraussetzung der Abspaltung eines einzigen Protons einen linearen Verlauf auf, er ist jedoch für zwei Protonen nicht linear.

Wie bereits der Verlauf des dritten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve (pH 5—6,5) aufzeigt, ist dieser aus zwei Teilen zusammengesetzt. Für den ersten Teil sind die Abhängigkeiten (9) und (10) für zwei Protonen (logarithmische Analyse  $x = 2,10$ ), für den zweiten Teil unter Voraussetzung der Abspaltung nur eines Protons ( $x = 0,96$ ) linear. Hiebei stimmt der durch graphische Analyse gewonnene Wert des Molarabsorptionskoeffizienten des in der Lösung bei pH-Werten von 6,6—8,0 stabilen Komplexes mit den durch Auswertung der Kurven  $A = f(c_L)$  auf Grund der Beziehung (17) gewonnenen Werten gut überein (Tab. II). Da das erste Eisen(III)-chelat erst im pH-Bereich von 2,5-3,5 entsteht, muß vorausgesetzt werden, daß sich die reaktive, in diesem Bereich dominierende Form, u.zw.  $FeOH^{2+}$  an der Reaktion beteiligt<sup>11</sup>.

Auf Grund der angeführten Ergebnisse können folgende Gleichgewichte zusammengestellt werden:

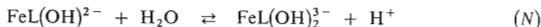
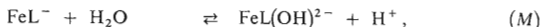


Die Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der angeführten Chelate sind in Tabelle I zusammengefaßt.



Wie weiter die  $A$ -pH-Kurve (Abb. 2, Kurve 2) zeigt, erfolgt bei Erhöhung der Lösungsalkalität über den pH-Wert 8 Zersetzung des Chelats  $\text{FeL}^-$  unter Bildung von Hydroxokomplexen. Dabei entspricht sowohl der sinkende als auch der steigende Ast der  $A$ -pH-Kurve, sowie auch der Richtungskoeffizient der logarithmischen Abhängigkeit (16)  $x = 1,00$ , bzw.  $x = 0,96$  auf Grund der Beziehungen (14) und (15) der Abspaltung stets nur eines Protons.

Es kann demnach das Gleichgewicht im pH-Bereich 8,5 bis 10 durch die Gleichung (M) und im pH-Bereich 10,5–11,5 durch die Gleichung (N)



ausgedrückt werden.

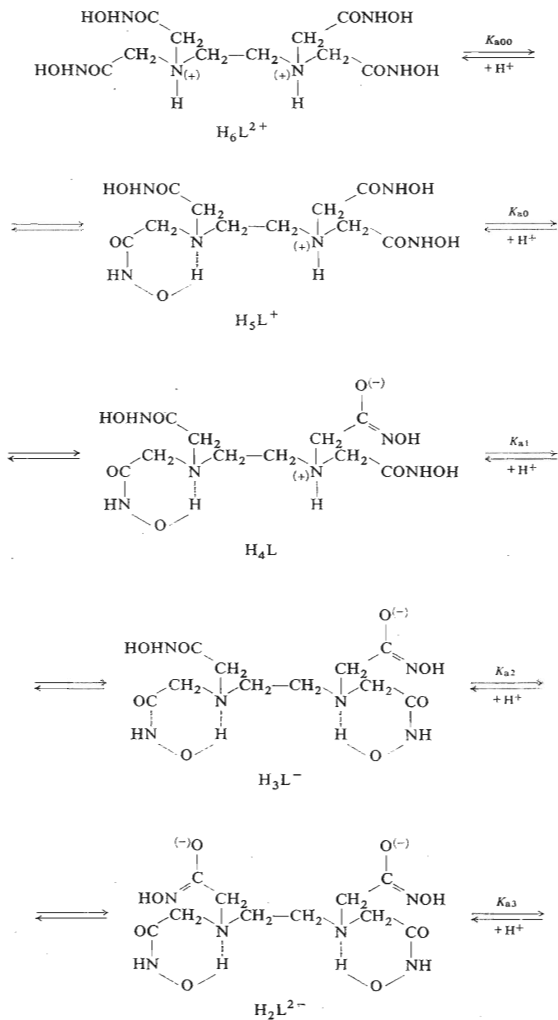
## DISKUSSION

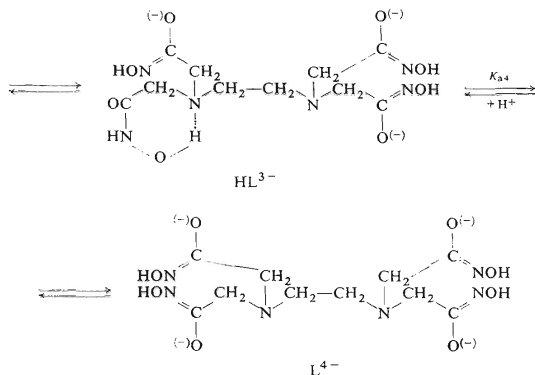
### *Äthylendiamintetraacethydroxamsäure*

Auf Grund der ermittelten Werte der Dissoziationskonstanten (Tab. I) kann die Deprotonisierung und Protonisierung des Reagens durch Schema 1 ausgedrückt werden.

Der angeführte Reaktionsverlauf ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Durch Einführen der Hydroxamfunktionsgruppe in das Aminopolycarboxylsäureskelett sinkt die Basizität des Aminostickstoffs: Iminodiessigsäure  $\text{p}K_a$  9,19 (siehe<sup>12</sup>); N-Carboxymethylaminoacethydroxamsäure  $\text{p}K_a$  6,99 (siehe<sup>3</sup>); Iminodiacethydroxamsäure  $\text{p}K_a$  5,66 (siehe<sup>3</sup>). Die Azidität der Hydroxamgruppe ist um 4–5 Größenordnungen kleiner als die der Carboxylgruppe (Essigsäure  $\text{p}K_a$  4,53; Acethydroxamsäure  $\text{p}K_a$  9,37; Oxalsäure  $\text{p}K_{a1}$  1,37,  $\text{p}K_{a2}$  3,81; Oxaldihydroxamsäure  $\text{p}K_{a1}$  6,97,  $\text{p}K_{a2}$  8,99, siehe<sup>13</sup>).

Bei den aliphatischen Dihydroxamsäuren weisen beide Funktionsgruppen, ähnlich wie bei den Dicarboxylsäuren ungefähr gleiche Azidität auf (bei der Oxalsäure  $\Delta\text{p}K_a = \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1} = 2,4$ ; bei der Oxaldihydroxamsäure  $\Delta\text{p}K_a$  2,0; bei der Glutarsäure  $\Delta\text{p}K_a$  0,9; bei der Glutardihydroxamsäure  $\Delta\text{p}K_a$  1,0). Demgegenüber ist bei den Aminocarboxylsäuren, z.B. bei der Iminodiessigsäure  $\Delta\text{p}K_a$  6,7, wodurch deren Struktur in Form eines Zwitterions erklärt ist. Auch bei der Iminodiacethydroxamsäure sind beide Hydroxamgruppen nicht gleichwertig und  $\Delta\text{p}K_a$  3,6, wobei dies mit der Existenz einer Wasserstoffbrücke erklärt werden kann. Ähnlich kann also auch der Unterschied zwischen den ersten zwei und den zweiten zwei Hydroxamgruppen des untersuchten Reagens erläutert werden. Das geringe Bestreben der Formen  $\text{H}_3\text{L}^-$  und  $\text{H}_5\text{L}^+$ , ein weiteres Proton zu binden, wird durch die Bildung von stabilen Wasserstoffbrücken zwischen den Aminostickstoffen und den  $-\text{NHOH}$ -Gruppen (Schema 1) verursacht.





SCHEMA I

Wie das Distributionsdiagramm aufzeigt (Abb. 4), ist das untersuchte Reagens beim Lösen in Wasser ( $\text{pH} \approx 6,3$ ) sowohl in Form von  $\text{H}_4\text{L}$  (48%) als auch in den Formen  $\text{H}_5\text{L}^+$  (24%) und  $\text{H}_3\text{L}^-$  (24%) zugegen. Das gleiche Ergebnis ergibt sich auch aus den Absorptionskurven des Reagens unter Voraussetzung des gleichen Molarabsorptionskoeffizienten der Formen  $\text{H}_4\text{L}$  und  $\text{H}_3\text{L}^-$ , das heißt, daß beide Formen eine Hydroxamgruppe in der Enolform enthalten; so ergibt sich beispielsweise für den pH-Wert 6,30, daß bei der Existenz der Enolform nur bei  $\text{H}_3\text{L}^-$  (24%)  $A = 0,065$  sein müßte, während in Wirklichkeit  $A = 0,190$  (Abb. 1); dies entspricht der Gegenwart von 24%  $\text{H}_3\text{L}^-$  ( $A = 0,065$ ) und 48%  $\text{H}_4\text{L}$  ( $A = 0,124$ ).

Die Änderung des Ultraviolettabsorptionsspektrums des untersuchten Reagens kann nur durch Änderung der Keto-Enolstruktur der Hydroxamgruppe unter

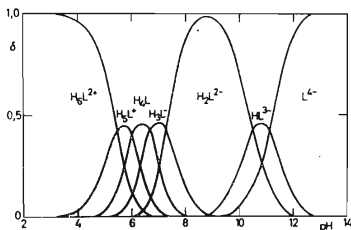


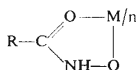
ABB. 4

Distributionsdiagramm der Äthylendiamintetraacethydroxamsäure

gleichzeitigem Abspalten eines Protons<sup>14</sup> verursacht werden. Daher kann die erste, durch Auswerten der Absorptionskurven gewonnene Konstante als  $K_{a0}$  und die zweite als  $K_{a2}$  bezeichnet werden. Wie aus unseren Arbeiten<sup>1-3</sup> wie auch aus denen anderer Autoren hervorgeht, äußert sich die Dissoziation aus dem quarternären Stickstoff in diesem Spektralbereich nicht. Daher kann der letzthin von Bade<sup>24</sup> aufgestellten Schlußfolgerung nicht beigeplichtet werden, derzufolge sich die protonierte Form der Aminohydroxamsäuren in der Enolform mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke befindet.

### Bildung der Chelate

Ähnlich wie ÄDTE bildet auch das untersuchte Reagens mit Cu(II) und Fe(III) nur Chelate mit der Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$ ; Chelate anderer Zusammensetzung wurden nicht nachgewiesen. Demnach verlor die Hydroxamgruppe durch Eintragen in das System des Polydonor-Reagens seine charakteristische Eigenschaft, nämlich sich selbständig auf beim Chelat beobachtete Weise zu binden<sup>15</sup>.



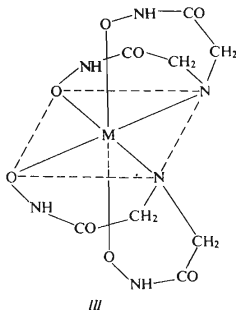
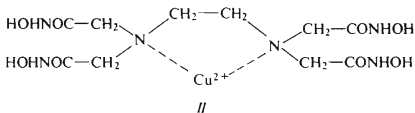
Wie bei der Untersuchung der Aminopolyacethydroxamsäuren<sup>1-3</sup> festgestellt wurde, beteiligt sich der Aminostickstoff an der Koordination und die Hydroxamgruppe verhält sich wie eine Carboxylgruppe, indem sie wie eine Eindonor-Azigruppe unter Bildung eines sechsgliedrigen Chelattrings auftritt. Wie desweiteren durch Untersuchung der Ultraviolett- und Infrarotspektren der Eisen(III)-chelate festgestellt wurde, befindet sich die Hydroxamgruppe in diesen Chelaten in der Ketoform<sup>16</sup>.

*Kupfer(II)-chelate.* Erwartungsgemäß erfolgt bei der Koordination des Cu(II) mit dem untersuchten Reagens, ähnlich wie bei anderen Polyfunktionsreagentien<sup>17-19</sup>, zuerst Bildung des protonierten Chelats,  $\text{CuH}_4\text{L}^{2+}$ . Mit Rücksicht auf die bekannte größere Affinität des Cu(II) zum Stickstoff als Donoratom erfolgt, ähnlich wie beim Chelat der Äthylendiamintetramethylphosphonsäure von gleicher Zusammensetzung<sup>18</sup>, Koordination beider Stickstoffe.

Mit Erhöhung des pH-Wertes der Lösungsmittel beginnt das Metallion mit den Protonen der Hydroxamgruppen unter Bildung der Chelate  $\text{CuH}_3\text{L}^+$ ,  $\text{CuHL}^-$  und  $\text{CuL}^{2-}$  erfolgreich zu konkurrieren. Es erfolgt demnach, ähnlich wie bei ÄDTE, in der Endphase Bildung des "normalen" Chelats  $\text{CuL}^{2-}$ . Das angeführte Chelat weist die typische Blaufärbung auf wie die normal assoziierten Cu(II)-Chelate der Aminosäuren und ist durch ein breites Absorptionsband mit dem Maximum bei 622 nm charakterisiert. Auch die Kupfer(II)-chelate,  $\text{CuL}$ , anderer Aminohydro-

xamsäuren zeigen ein Absorptionsband in der Umgebung von 650 nm (siehe<sup>1-3</sup>); das Chelat der Iminodiacethydroxamsäure zeigt ein Band bei 585 nm, wobei sein Molarabsorptionskoeffizient ( $\epsilon = 91,5$ ) im Vergleich mit dem Wert  $\epsilon$  des Kupfer(II)-chelats des untersuchten Reagens gerade den halben Wert aufweist. Es kann also nicht vorausgesetzt werden, daß sich auch die Stickstoffe der Hydroxamgruppen nach Abspalten des Protons aus der Iminogruppe der Hydroxamgruppe<sup>20,21</sup>, sondern nur beide Aminostickstoffe an der Koordination beteiligen, da sich die Absorptionsmaxima aller Komplexe, in denen Cu(II) durch vier Stickstoffe koordiniert ist, in der Umgebung von 550 nm befinden.

Interessant ist auch der Vergleich der Stabilität der normalen Chelate mit CuL-Zusammensetzung: Die Erhöhung der Stabilität des ÄDTE-Chelats gegenüber dem Chelat der Iminodiessigsäure ( $\Delta \log \beta_{CuL} = 8,4$ ) ist die gleiche wie beim Chelat des untersuchten Reagens gegenüber dem Chelat der Iminodiacethydroxamsäure ( $\Delta \log \beta_{CuL} = 9,5$ ). Da sich beide Aminostickstoffe an der Koordination beteiligen und sich die Hydroxamgruppe in diesem Fall, ähnlich wie die Carboxylgruppe, nämlich über ein Sauerstoffatom bindet<sup>22</sup>, kann auch bei den von ÄDTE und dem untersuchten Reagens abgeleiteten Kupfer(II)-chelaten mit  $CuL^{2-}$ -Zusammensetzung eine ähnliche Struktur vorausgesetzt werden. Hierbei sind diese Chelate vollauf koordinationsmäßig gesättigt und bis zum pH  $\approx 11$  stabil, wo erst Bildung der Chelate  $CuL(OH)^{3-}$  erfolgt. Cu(II) ist demnach wahrscheinlich durch die Aminostickstoffe und durch die zwei Sauerstoffe der zwei Hydroxamgruppen in annähernd



planarer Anordnung stark und mit zwei Sauerstoffen der Hydroxamgruppen in den Oktaederecken schwächer koordiniert.

*Eisen(III)-chelate.* Das, was hinsichtlich der Kupfer(II)-chelate gesagt wurde, gilt in vielem auch für die Chelate des untersuchten Reagens mit Fe(III). Auch hier tritt die Hydroxamgruppe als Eindonor-Gruppe auf und bindet sich nicht selbständig auf die bei den Chelaten beobachtete Weise, wobei das Absorptionsmaximum der Chelate den Eisen(III)-chelaten der Hydroxamsäuren,  $\lambda_{\max} = 500-530$  nm, nahe sein müßte. Das Absorptionsmaximum des Chelats  $\text{FeL}^-$  ( $\lambda_{\max} = 425$  nm) liegt im gleichen Bereich, wie auch bei anderen Aminohydroxamsäuren, wo sich der Aminostickstoff an der Koordination beteiligt<sup>1-3</sup>. Das  $\text{FeL}^-$ -Chelat des untersuchten Reagens ist verhältnismäßig stabil und Fe(III) ist koordinationsmäßig gesättigt, weshalb die Bildung der Hydroxokomplexe erst beim pH > 8, die der Hydroxokomplexe des ÄDTE beim pH > 7 erfolgt. Würde das Reagens nur in Vierdonorform auftreten, dann verlief, wie beispielsweise bei der Äthylendiamintetrapropionsäure<sup>23,24</sup>, die Bildung der Hydroxokomplexe bereits beim pH  $\approx$  4. Es sind also auch in diesem Fall alle vier Hydroxamgruppen gebunden und das Chelat weist, ähnlich wie das gleichstabile Chelat mit Kupfer(II), oktaedrische Struktur(III) auf.

#### LITERATUR

1. Majer J., Karlíček R., Kopecká B.: diese Zeitschrift 35, 1066 (1970).
2. Karlíček R., Majer J.: diese Zeitschrift 36, 101 (1971).
3. Karlíček R., Majer J.: diese Zeitschrift 37, 151 (1972).
4. Sommer L., Jin Tsin-Jao: Chem. listy 55, 576 (1961).
5. Sommer L.: Folia Fac. Rerum Nat. Purkyně Univ., Brno 5, No 1, 1 (1964).
6. Heller J., Schwarzenbach G.: Helv. Chim. Acta 34, 1876 (1951).
7. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O.: Helv. Chim. Acta 30, 1303 (1947).
8. Miyata H.: Bull. Soc. Chem. Japan 37, 426 (1964).
9. Yoe J. H., Jones A. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111 (1944).
10. Asmus E.: Z. Anal. Chem. 178, 104 (1960/61).
11. Wilkins R. G.: Quart. Rev. 16, 316 (1962).
12. Karlíček R., Špringer V., Majer J.: Acta Fac. Pharm. Bohemoslov. 14, 117 (1967).
13. Sillén L. G., Martell A. E.: *Stability Constants of Metall Complexes*. Chemical Society Monograph, London 1965.
14. Exner O., Kakáč B.: diese Zeitschrift 28, 1656 (1963).
15. Yale H. L.: Chem. Rev. 33, 209 (1943).
16. Majer J., Karlíček R., Špringer V.: Proc. 13th Intern. Conf. Coord. Chem., Krakow 1970.
17. Rajan K. S., Murase I., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. 91, 4408 (1969).
18. Westerback S., Rajan K. S., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. 87, 2567 (1965).
19. Bohigian T. A., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. 89, 832 (1967).
20. Exner O., Holoubek J.: diese Zeitschrift 30, 940 (1965).
21. Lacoste R. G., Christoffers G. V., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. 87, 2385 (1965).
22. Cielezsky V., Denes A., Sándi E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 9, 381 (1956).
23. Courtney R. C., Chaberek S., Martell A. E.: J. Am. Chem. Soc. 75, 4814 (1953).
24. Bade M. L.: J. Am. Chem. Soc. 93, 949 (1971).

Übersetzt von K. Grundfest.