

KOMPLEXBILDUNG VON STEREOISOMEREN DES SALICYLIDEN-2-AMINOPHENOLS

Z. HOLZBECHER und A. CHOCOVÁ-FÜRSTOVÁ

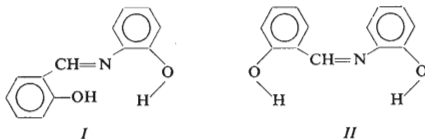
*Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

*Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der
Wissenschaften zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 29. August 1972

Es wurden der Vergleich der komplexbildenden Reaktionen des Salicyliden-2-aminophenols, SAF, mit den Reaktionen des neu hergestellten Salicyliden-2-hydroxyphenylammoniumchlorids (SAF.HCl), die Messung der Dipolmomente beider Reagentien, die Ermittlung der Zusammensetzung ihrer fluoreszierenden Aluminium- und Galliumkomplexe, die Messung der Absorptionsspektren und die Untersuchung der Kupfer(II)-komplexe des SAF.HCl durchgeführt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß es sich beim Reagens SAF um ein *trans*- und beim Reagens SAF.HCl um ein *cis*-Isomer des Salicyliden-2-aminophenols handelt. Desweiteren wurden die Grenzen der fluorometrischen Galliumbestimmung mit beiden Reagentien ermittelt.

Salicyliden-2-aminophenol (SAF) ist ein bekanntes analytisches, hauptsächlich zur Fluoreszenzbestimmung des Aluminiums¹⁻⁴ verwendetes Reagens, in seinen Komplexen mit Kupfer, Nickel und anderen Elementen⁵⁻⁷ wird die *trans*-Konfiguration (I) vorausgesetzt. Die Existenz des *cis*-Isomers (II) wurde bisher nicht nachgewiesen.



Es wurde von uns das Salicyliden-2-hydroxyphenylammoniumchlorid, SAF.HCl, hergestellt und seine Eigenschaften sowie das Komplexbildungsvermögen wurden mit den Eigenschaften und dem Komplexbildungsvermögen der Base (SAF) allein unter gleichen Versuchsbedingungen verglichen⁸. Beide Reagentien weisen unterschiedliche Dipolmomente auf. Der auffallendste Unterschied in der Reaktivität beider Reagentien äußert sich bei der Reaktion mit Kupfer(II)-ionen in Gegenwart von Chloriden im Überschuß. SAF bildet einen gelbbraunen Bodensatz des Kupfer(II)-

komplexes, während SAF.HCl einen rotvioletten, löslichen Chlorokupfer(II)-komplex gibt. Die Zusammensetzungen der Aluminium- und Gallium(III)-komplexe beider Reagentien unterscheiden sich gleichfalls voneinander. Die Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß es sich beim SAF um ein *trans*- und beim SAF.HCl um ein *cis*-Isomer handelt. Die Bestimmungsgrenze des Galliums ist bei Verwendung des SAF.HCl etwas höher (6 ng/ml) als bei Verwendung des SAF (4 ng/ml).

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Reagentien und Chemikalien. Salicyliden-2-aminophenol kristallisiert in orangeroten Nadeln⁹ mit Smp. 185°C. Das Reagens ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln polaren und nicht-polaren Charakters löslich. In kristalliner Form fluoresziert es im ultravioletten Licht nicht. Salicyliden-2-hydroxyphenylammoniumchlorid wird durch Lösen von 2,2 g *o*-Aminophenol in 20 ml Äthanol in der Kälte hergestellt, worauf nach Zugabe von 9 ml verdünntem HCl (1 : 2) die Lösung filtriert und mit der Lösung von 2,45 g Salicylaldehyd in 5 ml Äthanol vermischt wurde. Der entstandene gelbe kristallinische Bodensatz, der abgesaugt wurde, wurde mit einem Äthanol-HCl-gemisch gewaschen und getrocknet; der in einer Kapillare festgestellte Schmelzpunkt betrug 240°C (Zers.). Analyse: Für $C_{13}H_{11}NO_2 \cdot HCl$ (Mol. Gew. 249,7) berechnet: 62,53% C, 4,84% H, 5,60% N, 14,20% Cl; gefunden: 62,70% C, 4,95% H, 5,65% N, 14,62% Cl. Die Substanz ist in polaren Lösungsmitteln leicht löslich, in nichtpolaren Lösungsmitteln fast unlöslich. Im ultravioletten Licht fluoresziert sie gelbgrün. Nach Umkristallisieren aus Äthanol werden gelborangefarbene Kristalle mit dem Smp. ca 220° (Zers.) gewonnen; nach Umkristallisieren aus Wasser bilden sich orangerote Nadeln mit dem Smp. 185°C. Die Metallsalze waren analysenreine Präparate. Zu den quantitativen Messungen dienten ca. 0,1M wäßrige Vorratslösungen, die mit laufend verwendeten chelatometrischen Verfahren standardisiert wurden. Als Lösungsmittel kamen redestilliertes Wasser, 95%iges, rektifiziertes Äthanol und analysenreines Methanol, Dioxan und Dimethylformamid zur Anwendung. Die wäßrigen Lösungen der organischen Lösungsmittel sind in Volumprozenten angeführt.

Apparate. Es wurden die analytische Quecksilberlampe (Theta-Sonne, Typ 99 mit Woodschem Filter), das Zeiss-Spektralkolorimeter „Spekol“, der fluorometrische Aufsatz FK, die Quecksilberlampe HQE 40 L (Erregerlinie 366 nm), der Vergleichsfluoreszenzglasstandard GG 17, 1 cm-Glasküvetten F 8, der Aufsatz EK für die Absorbanzmessung (Niedrigvoltglühbirne TM 6 V, 30 W, 1 cm-Küvette C) herangezogen. Desweiteren gelangten das Zeiss-Spektrophotometer VSU 2 und SF 4, eine Wasserstoff-, ggf. eine Wolframlampe, 1 cm-Quarzküvetten und das Kompensations-pH-meter PHK-1 (Laboratorní přístroje, Prag) mit kombinierter Glas- und Kalomelektrode zur Anwendung, das mit Standardpufferlösungen geeicht wurde¹⁰. Die in Lösungen mit verminderter Aktivität des Wassers gemessenen pH-Werte dienen lediglich zu Vergleichszwecken und sind mit dem Symbol pH* bezeichnet.

Qualitative Reaktionen. Ungefähr 0,5 ml 5%ige wäßrige Metallnitrat- oder chloridlösung wurden mit 1 ml $10^{-2}M$ Reagenslösung in Äthanol gemischt. Der pH-Wert der Gemische wurde mit Hilfe eines Acetat-, ggf. mittels eines ammoniakalischen Puffers eingestellt. Beide Reagentien geben im schwachsauren Medium blau bis gelbgrün fluoreszierende Be-, Al-, Ga-, Sc-, Zr-Komplexe und im schwachbasischen Medium grün fluoreszierende Zn-Komplexe. Verhältnismäßig am intensivsten fluoreszieren im ultravioletten Licht Al- und Ga-Komplexe. Fe(III)- und Ti(III)-salze reagieren im sauren Medium unter Entstehen braunroter Lösungen; Ag(I) gibt einen braunen Niederschlag. Mit den übrigen laufend verwendeten Metallsalzen geben die Reagentien

außer mit Cu (II)-salz keine ausgeprägten Reaktionen. Das Reagens SAF gibt mit Cu(II)-salz im schwachsauren und schwachbasischen Medium einen gelbgrünen Niederschlag, während mit dem Reagens SAF.HCl unter Cl^- -Ionenüberschuß im schwachsauren Medium eine violette Lösung entsteht, die in eine rotbraune Tönung übergeht.

Fluoreszenzintensität der Aluminium- und Galliumkomplexe. Die Fluoreszenzintensität der Komplexe beider Reagentien ist vom Lösungsmittel, vom pH-Wert und von der Zeit abhängig. Die Abhängigkeit von diesen Veränderlichen wurde bei Gemischen untersucht, die in 25 ml $5 \text{ ml } 10^{-4} \text{ M}$ wäßrige Metallperchloratlösung, 5 ml 0,2M Acetatpuffer mit verschiedenem pH-Wert und 2,5 ml 10^{-3} M Reagenslösung in einem organischen Lösungsmittel enthalten. Die ermittelten Werte der Fluoreszenzintensität für den Optimalgehalt an organischem Lösungsmittel und der pH*-Wert 10 Minuten nach der Herstellung der Gemische sind in Tabelle I angeführt. Die SAF-Komplexe fluoreszieren im Vergleich mit den SAF.HCl-Komplexen in allen Fällen intensiver. Die maximale Fluoreszenzintensität erscheint bei den SAF-Komplexen nach 10–20 Minuten, während sie bei den SAF.HCl-Komplexen sehr langsam noch nach 60 Minuten steigt.

Absorptionsspektren der Reagentien der Aluminium- und Galliumkomplexe und deren Zusammensetzung

Die Absorptionsspektren wurden in Lösungen, die 40% Äthanol enthielten, beim in Tabelle I angeführten pH*-Wert gemessen und sind in Abb. 1 und 2 veranschaulicht.

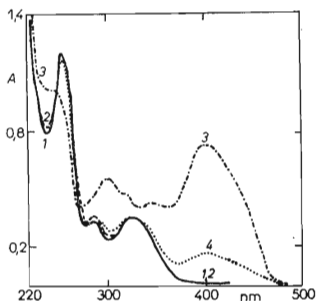


ABB. 1

Absorptionsspektren von SAF, SAF.HCl und deren Al-Komplexe

$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -SAF oder SAF.HCl, ggf. $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -Al(ClO_4)₃; 0,2M Acetatpuffer (pH 5,2, I 0,25); 40% Äthanol; 1 cm-Küvette. Kurven: 1 SAF, 2 SAF.HCl, 3 SAF-Al, 4 SAF.HCl-Al.

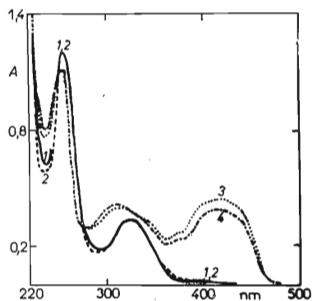


ABB. 2

Absorptionsspektren von SAF, SAF.HCl und ihrer Ga-Komplexe

$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -SAF oder SAF.HCl, ggf. $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -Ga(ClO_4)₃; 0,2M Acetatpuffer (pH 3,85, I 0,25); 40% Äthanol; 1 cm-Küvette. Kurven: 1 SAF, 2 SAF.HCl, 3 SAF-Ga, 4 SAF.HCl-Ga.

licht. Der Komplex Al-SAF weist ein ausgeprägtes Maximum bei 290 und 410 nm, Al-SAF.HCl bei 410 nm, die Galliumkomplexe beider Reagentien bei 310 und 413 nm auf. Die Zusammensetzung der Komplexe wurde mittels der spektrophotometrischen Methode der kontinuierlichen Variationen in äquimolaren, 40% Äthanol enthaltenden Lösungen¹¹ beim optimalen pH*-Wert (Tab. I) und bei der Metall- und Ligandengesamtkonzentration von $2 \cdot 10^{-4}M$ untersucht. Jeder Komplex wurde bei zwei Wellenlängen des Absorptionsmaximums gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Das Reagens SAF.HCl bildet im Vergleich mit dem Reagens SAF in beiden Fällen Komplexe mit größerem Verhältnis des Liganden zum Metall.

Fluorometrische Galliumbestimmung. In einem 25 ml-Meßkolben wurden 1 ml wäßrige Galliumperchloratlösung verschiedener Konzentration, 5 ml 0,2M Acetatpuffer (pH 3,85, 10,25), 4 ml $10^{-3}M$ Reagenslösung in Äthanol gemischt, worauf das Gemisch zur Erreichung des Gehaltes von 40% Äthanol bis zur Marke mit Äthanol und Wasser aufgefüllt wurde. Für jede Galliumkonzentration im Bereich von $4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-7}M$ und für den Blindversuch wurden stets fünf Parallelmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden nach Ausscheiden abseitsliegender Ergebnisse durch das Kriterium *Q* statistisch verarbeitet¹² und die Galliumbestimmungsgrenze als das Zweifache der Standardabweichung des Blindversuches berechnet (4 ng/ml für SAF, ggf. 6 ng/ml für SAF.HCl). Die Selektivität der Galliumbestimmung mit Hilfe beider Reagentien ist ungefähr die gleiche. Die Fluoreszenz der Gallium(III)-Komplexe wird zum Großteil von Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen gelöscht. Durch Al^{3+} -Ionen wird die Fluoreszenzintensität stark erhöht. Durch Zn^{2+} , Be^{2+} und Mg^{2+} wird bis zum Molverhältnis 10 : 1 die Fluoreszenzintensität nur wenig beeinflußt, dann erfolgt jedoch ihre Erhöhung. Maskierreagentien wirken sich störend aus.

Cu-SAF.HCl – Komplex

Entstehen des Komplexes. Kupfer(II)-ionen bilden in Gegenwart von Chlorid-, ggf. Bromidionen im Überschuß mit der Lösung des Reagens SAF.HCl in Äthanol eine Rotviolettfröbung,

TABELLE I

Fluoreszenzintensität der Komplexe mit Al^{3+} und Ga^{3+} bei der Optimalkonzentration der Lösungsmittel und bei optimalem pH*-Wert

Medium	pH*	Fluoreszenz, %		Medium	pH*	Fluoreszenz, %	
		Al-SAF	Al-SAF . HCl			Ga-SAF	Ga-SAF . HCl
40% Äthanol	6,4	135	32	40% Äthanol	4,6	63	28
40% Methanol	6,2	117	28	40% Methanol	4,5	71	46
40% Aceton	6,5	99	9	40% Aceton	5,0	70	11
10% Dioxan	6,9	120	67	10% Dioxan	5,2	76	39
20% Dimethylformamid	6,8	130	130	20% Dimethylformamid	5,5	79	79

TABELLE II
Zusammensetzung der Komplexe mit Al^{3+} und Ga^{3+}

L = SAF			L = SAF.HCl		
M	λ	M:L	M	λ	M:L
Al	290	1:2	Al	290	1:>4
	410	1:2		410	1:>4
	413	1:2		413	1:4
Ga	310	1:2	Ga	310	1:4
	413	1:2		413	1:4

die während einiger Sekunden in Orangebraun übergeht. Auf die Farbintensität hat der Äthanolgehalt im Gemisch, das gegenseitige Komponentenverhältnis, die Lösungsazidität und die Reihenfolge der zugegebenen Komponenten Einfluß. Das Gemisch darf erst nach dem Mischen aller übrigen Komponenten angesäuert werden, da sonst die Färbung nicht entsteht.

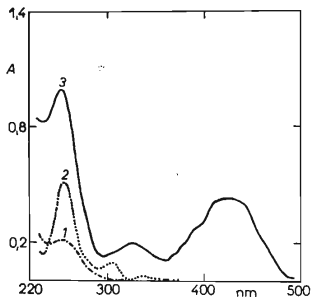


ABB. 3

Absorptionsspektren von SAF.HCl und seines Cu-Komplexes

$4 \cdot 10^{-5} \text{M-SAF.HCl}$, ggf. $4 \cdot 10^{-4} \text{M-Cu(ClO}_4)_2$; $2 \cdot 10^{-3} \text{M-NaCl}$; $4 \cdot 10^{-4} \text{M-HClO}_4$; 80% Äthanol; 1 cm-Küvette. Kurven: 1 Cu, 2 SAF.HCl, 3 SAF.HCl-Cu.

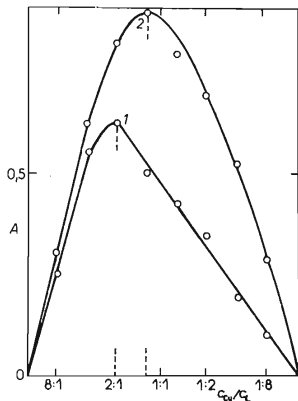


ABB. 4

Kontinuierliche Variationen im System Cu-SAF.HCl und Cu-SAF

Gemisch $\text{Cu(ClO}_4)_2$ und SAF.HCl, ggf. SAF; $c_{\text{gesamt}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 80% Äthanol, $c_{\text{NaCl}} = 5 \cdot 10^{-2}$; $c_{\text{HClO}_4} = 4 \cdot 10^{-4}$; $\lambda = 430 \text{ nm}$; 0,5-Küvette. Kurven: 1 SAF.HCl, 2 SAF.

Zur Feststellung der Optimalbedingungen für die Komplexbildung wurden im 25 ml-Meßkolben Lösungen von 10^{-3} M Kupfer(II)-perchlorat, 1M-NaCl, $2 \cdot 10^{-3}$ M Reagenslösung in Äthanol, 0,1M-HClO₄ gemischt, worauf das Gemisch bis zur Marke mit Äthanol und Wasser aufgefüllt wurde. Nach dem Mischen wurde sofort die Lösungsabsorbanz bei 430 nm gegen den Blindversuch gemessen. Wie festgestellt wurde, steigt die Absorbanz mit dem Äthanolgehalt, weshalb die nachfolgenden Versuche stets in 80% Äthanol enthaltenden Gemischen durchgeführt wurden. Mit der Zeit verringert sich die Absorbanz sehr langsam. Der HClO₄-Gehalt hat im Bereich von 10^{-4} – 10^{-3} M keinen großen Einfluß auf die Absorbanz. Bei den weiteren Versuchen wurde der HClO₄-Gehalt in den Gemischen stets auf dem Wert $4 \cdot 10^{-4}$ M gehalten.

Das Absorptionsspektrum des Komplexes Cu-SAF.HCl ist in Abb. 3 veranschaulicht; es hat ausgeprägte Maxima bei 254, 324 und 430 nm. Durch die Methode der kontinuierlichen Variationen¹¹ bei Cl⁻-Überschuß wurde das Verhältnis Cu : SAF.HCl = 2 : 1 festgestellt (Abb. 4). Das Reagens SAF bildet unter gleichen Bedingungen den Komplex mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1, der sich bei über ca. 10^{-3} M liegenden Konzentrationen als gelbgrüner Bodensatz ausscheidet.

Dipolmomente der Reagentien

Die Dipolmomente wurden mittels zweier Methoden^{13,14} unter Verwendung von Reagenslösungen in Dioxan bei 25°C gemessen, wobei folgende Werte ermittelt wurden:

Reagens	I (siehe ¹³)	II (siehe ¹⁴)
SAF	$3,84 \pm 0,05$ D	$3,7 \pm 0,1$ D
SAF.HCl	–	$9,8 \pm 0,5$ D

Da das Reagens SAF.HCl in Dioxan sehr schlecht löslich ist, mußten die Lösungen bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden und die Messungen konnten außerhalb des üblichen Konzentrationbereichs nur mittels der Methode II durchgeführt werden, so daß das Ergebnis mit einem beachtlichen Fehler behaftet ist. Trotzdem wurde beim Reagens SAF.HCl ein weit größerer Dipolmoment als beim Reagens SAF deutlich festgestellt.

DISKUSSION

Wie die ermittelten Dipolmomente aufzeigen, handelt es sich beim Reagens SAF um das *trans*-Isomer (Formel I) und beim Reagens SAF.HCl um das *cis*-Isomer (Formel II). Beim Umkristallisieren aus Wasser geht SAF.HCl in SAF über, beim Umkristallisieren aus Äthanol geht diese Veränderung langsamer vor sich. Das Reagens SAF bildet Aluminium- und Galliumkomplexe mit dem Verhältnis Metall zum Ligand 1 : 2, beim SAF.HCl mit einem über 1 : 3 liegenden Verhältnis. Die Absorptionsspektren beider Reagentien, ggf. ihrer Gallium(III)-komplexe, unter-

scheiden sich nur geringfügig, während sich ein auffallender Unterschied bei den Spektren der Aluminiumkomplexe zeigt. Die geringere Fluoreszenzintensität und ihr weit langsames Anwachsen mit der Zeit bei den Aluminium- und Gallium(III)-komplexen des SAF.HCl im Vergleich mit den SAF-Komplexen deutet darauf hin, daß das *cis*-Isomer allmählich in das *trans*-Isomer übergeht. Die fluorometrische Galliumbestimmung mittels beider Reagentien ist ungefähr gleich selektiv und empfindlich. Das Reagens SAF bildet den Kupfer(II)-komplex mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1, während SAF.HCl einen Komplex mit dem Verhältnis des Metalls zum Liganden 2 : 1 gibt.

Abschließend sprechen wir Dipl. Ing. V. Jehlička, Institut für physikalische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Prag, für die Messungen der Dipolmomente unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Holzbecher Z.: Chem. listy 47, 680 (1953).
2. Boževolnov E. A., Serebrjakova G. V., Janišovskaja V. M., Kreingold S. V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 32, 199 (1962).
3. Saylor J. H., Ledbetter J. W.: Anal. Chim. Acta 30, 427 (1964).
4. Dagnall R. M., Smith R., West T. S.: Chem. Ind. 34, 1499 (1965); Talanta 13, 609 (1966).
5. Pfeiffer P., Hesse T.: J. Prakt. Chem. 149, 221 (1937).
6. Drew H. D. K., Landquist J. K.: J. Chem. Soc. 1938, 292.
7. Holzbecher Z.: Chem. listy 47, 1023 (1953).
8. Chocová-Fürstová A.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1972.
9. Haegele E.: Ber. 25, 2755 (1892).
10. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, 3. Ausg., S. 65. Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
11. Sommer L., Jin Tsin Jao: Chem. listy 55, 584 (1961).
12. Eckschlagler K.: *Chyby chemických rozborů*. S. 97, 128. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
13. Halverstadt I. F., Kumler W. D.: J. Am. Chem. Soc. 64, 2988 (1942).
14. Higasi K.: Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 22, 805 (1943).

Übersetzt von K. Grundfest.