

40. Komplexbildung von Ionophoren vom Typ der Dioxakorksäure-diamide mit Alkali- und Erdalkaliionen. Stabilitätskonstanten in Äthanol

von Norbert N. L. Kirsch und Wilhelm Simon

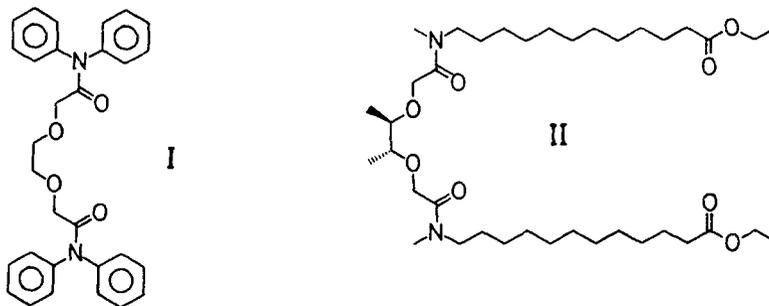
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule, 8006 Zürich, Universitätstrasse 16

(23. XII. 75)

Complex Formation of Ionophores of the Dioxaoctane Dicarboxylic Acid Diamide Type with Alkali and Alkaline Earth Cations. Stability Constants in Ethanol. – *Summary.* Stability constants are reported for two noncyclic, neutral ionophores in interaction with alkali and alkaline earth metal cations in ethanol. The ligands studied give high selectivity of alkaline earth in respect to alkali metal cations when used in liquid membrane electrodes.

1. Einleitung. – Elektrisch neutrale, lipophile Komplexbildner haben sich als ionenselektive Komponenten in Flüssigmembranelektroden zur Erfassung von Alkali- und Erdalkaliionen verschiedentlich bewährt [1] [2]. So ergeben acyclische Verbindungen vom Typ der Dioxakorksäurediamide (vgl. *Schema*) Sensoren zur potentiometrischen Messung von Ba^{2+} (**I**), Ca^{2+} (**II**) [3] sowie anderer Ionen der Gruppen

Schema



IA und IIA [2]. Die potentiometrisch ermittelte Selektivitätsreihenfolge ist in einfachen Fällen durch die Sequenz der Bildungskonstanten der Liganden (Ionophore) mit den Kationen gegeben [4] [5]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die homogene Komplexbildung der Liganden **I** und **II** mit Alkali- und Erdalkaliionen in Äthanol sowie über den Vergleich dieser Stabilitätsdaten mit potentiometrisch ermittelten Ionenselektivitätssequenzen.

2. Stabilitätsdaten. – Die in Tab. 1 angeführten Bildungskonstanten sind aus dampfdruckosmometrisch ermittelten *Bjerrum*-Bildungsfunktionen bestimmt worden. Dabei wurde eine früher ausführlich beschriebene Differentialtechnik [6] eingesetzt. Entsprechend dieser Tabelle bevorzugen beide Liganden Erdalkali- gegenüber Alkaliionen. Bedingt durch die vermutlich grössere Basizität der Äthersauer-

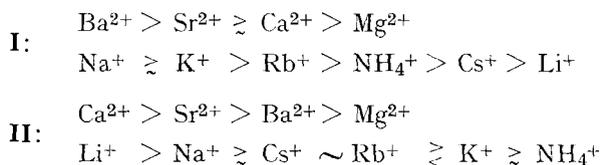
Tabelle 1. *Bildungskonstanten* ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) *in Äthanol* (30°)^{a)}

Kation	Ligand			
	I		II	
	K_1	K_2	K_1	K_2
NH_4^+	< 15	–	< 15	–
Li^+	< 15	–	60 ± 10	–
Na^+	230 ± 20	20 ± 2	130 ± 20	–
K^+	160 ± 13	40 ± 4	70 ± 10	–
Rb^+	125 ± 10	30 ± 3	80 ± 13	–
Mg^{2+}	240 ± 34	–	990 ± 140	–
Ca^{2+}	890 ± 310	–	1790 ± 440	65 ± 21
Sr^{2+}	$K_1 \cdot K_2 > 10^8$		4150 ± 600	2600 ± 390
Ba^{2+}	11000 ± 2900	2300 ± 700	2700 ± 300	690 ± 85

^{a)} Für die individuellen Bildungskonstanten K_1 und K_2 sind die Vertrauensgrenzen der linearen Regression entsprechend Gl. (8) und (9) in [6] wiedergegeben.

stoffatome in **II** relativ zu **I** werden erwartungsgemäss [7] durch Verbindung **II** im Vergleich zu **I** die kleineren Erdalkaliionen vermehrt bevorzugt. Die Daten in Tab. 1 zeigen auch, dass selbst bei Alkaliionen mit 1:2-Komplexen gerechnet werden muss. Die für Alkaliionen und Äthanol als Lösungsmittel durchwegs kleinen Bildungskonstanten stehen im Einklang mit in Wasser ermittelten Stabilitätsdaten [9]. Mit Hilfe der sogenannten Löslichkeitsmethode [8] (Löslichkeit von **I** bzw. **II** in Wasser bei 25° : $1,8 \cdot 10^{-5}$ bzw. $\leq 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) werden für die Komplexbildung von **I** mit Ba^{2+} bzw. Ca^{2+} Werte von 1,4 bzw. 0,9 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden. Für alle anderen Alkali- und Erdalkaliionen liegen die Komplexbildungskonstanten unterhalb 0,1 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Vergleich von Stabilitätsdaten mit potentiometrisch ermittelten Selektivitätssequenzen. – Aus Tab. 2 ergibt sich für die Liganden **I** und **II** die folgende an Flüssigmembranelektroden ermittelte potentiometrische Selektivitätssequenz:



Diese Selektivitätssequenzen stehen weder mit dem Verlauf der individuellen Bildungskonstanten noch mit jenem der Bruttobildungskonstanten in Übereinstimmung (vgl. Tab. 1). Die Ursache für die fehlende Korrelation individueller Bildungskonstanten mit potentiometrisch ermittelten Selektivitätsfaktoren ist auf die Anwesenheit von Komplexen unterschiedlicher Stöchiometrie zurückzuführen.

In solchen Fällen liegt ein Gemisch verschiedener Komplexe in der Membranphase der Flüssigmembranelektrode vor, so dass nicht unbedingt eine Spezies allein selektivitätsbestimmend wirkt.

Tabelle 2. An Lösungen in *o*-Nitrophenyl-octyläther (*o*-NPOA) und Dibutylsebazat (DBS) für die Verbindungen **I** und **II** ermittelte Selektivitätsfaktoren $K_{\text{BaM}}^{\text{Pot}}$ resp. $K_{\text{CaM}}^{\text{Pot}}$ (0,1M resp. 0,01M wässrige Lösungen) [10] (vgl. auch [3])

Kation	$K_{\text{BaM}}^{\text{Pot}}$		$K_{\text{CaM}}^{\text{Pot}}$	
	<i>o</i> -NPOA	DBS	<i>o</i> -NPOA	DBS
NH ₄ ⁺	2 · 10 ⁻²	1 · 10 ¹	9 · 10 ⁻⁴	7
Li ⁺	6 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻¹	2 · 10 ⁻²	5 · 10 ¹
Na ⁺	7 · 10 ⁻¹	1 · 10 ²	1 · 10 ⁻²	2 · 10 ¹
K ⁺	3 · 10 ⁻¹	1 · 10 ²	6 · 10 ⁻³	9
Rb ⁺	5 · 10 ⁻²	3 · 10 ¹	1 · 10 ⁻²	3
Cs ⁺	1 · 10 ⁻²	6	9 · 10 ⁻³	1
Mg ²⁺	4 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻³
Ca ²⁺	7 · 10 ⁻³	6 · 10 ⁻³	1	1
Sr ²⁺	7 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻¹
Ba ²⁺	1	1	1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻¹

4. Charakterisierung der Komplexe. – In Anlehnung an die Daten der Tab. 1 liessen sich Komplexsalze der Zusammensetzung 2NaSCN · **I** · H₂O, KSCN · **I**, Ca(NO₃)₂ · **I** · 2H₂O, Sr(ClO₄)₂ · 2**I** und Ba(ClO₄)₂ · 2**I** · 2H₂O isolieren. Durch eine thermogravimetrische Analyse ist die Anwesenheit von Kristallwasser bestätigt worden (vgl. Tab. 3). Wie aufgrund ¹³C-kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen an ähnlichen Liganden gezeigt wurde [11–14], kann eine Beteiligung

Tabelle 3. Thermogravimetrische (DTA) Untersuchung der Komplexsalze von **I** (Temperaturbereich: 25–300°)

Komplexsalz	H ₂ O % ^{a)}	Spezifischer Kristallwasserverlust ^{a) b)}	Smp.	Zersetzung ^{c)}
2NaSCN · I · H ₂ O	Ber. 2,73 Gef. 3 bis 3,3	131°	172°	> 235°
KSCN · I	Ber. 0,00 Gef. 1 bis 1,3	keiner	175°	> 285°
Ca(NO ₃) ₂ · I · 2H ₂ O	Ber. 5,29 Gef. 5,8 bis 6,2	151°	243°	> 260°
Sr(ClO ₄) ₂ · 2 I	Ber. 0,00 Gef. 0	keiner	–	> 285°
Ba(ClO ₄) ₂ · 2 I · 2H ₂ O	Ber. 2,70 Gef. 2,7 bis 2,9	158°	251°	> 285°

a) Deutung des Gewichtsverlustes durch Auftreten des Signals im Massenspektrum bei *m/e* 18.

b) Erkennbar durch Auftreten einer scharfen Bande in der DTA-Kurve.

c) Erkennbar durch Auftreten des Signals im Massenspektrum bei *m/e* 44.

der Äther- und Carbonylsauerstoffatome von **I** an der Koordination auch im Festkörper infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden (vgl. Fig. 1).

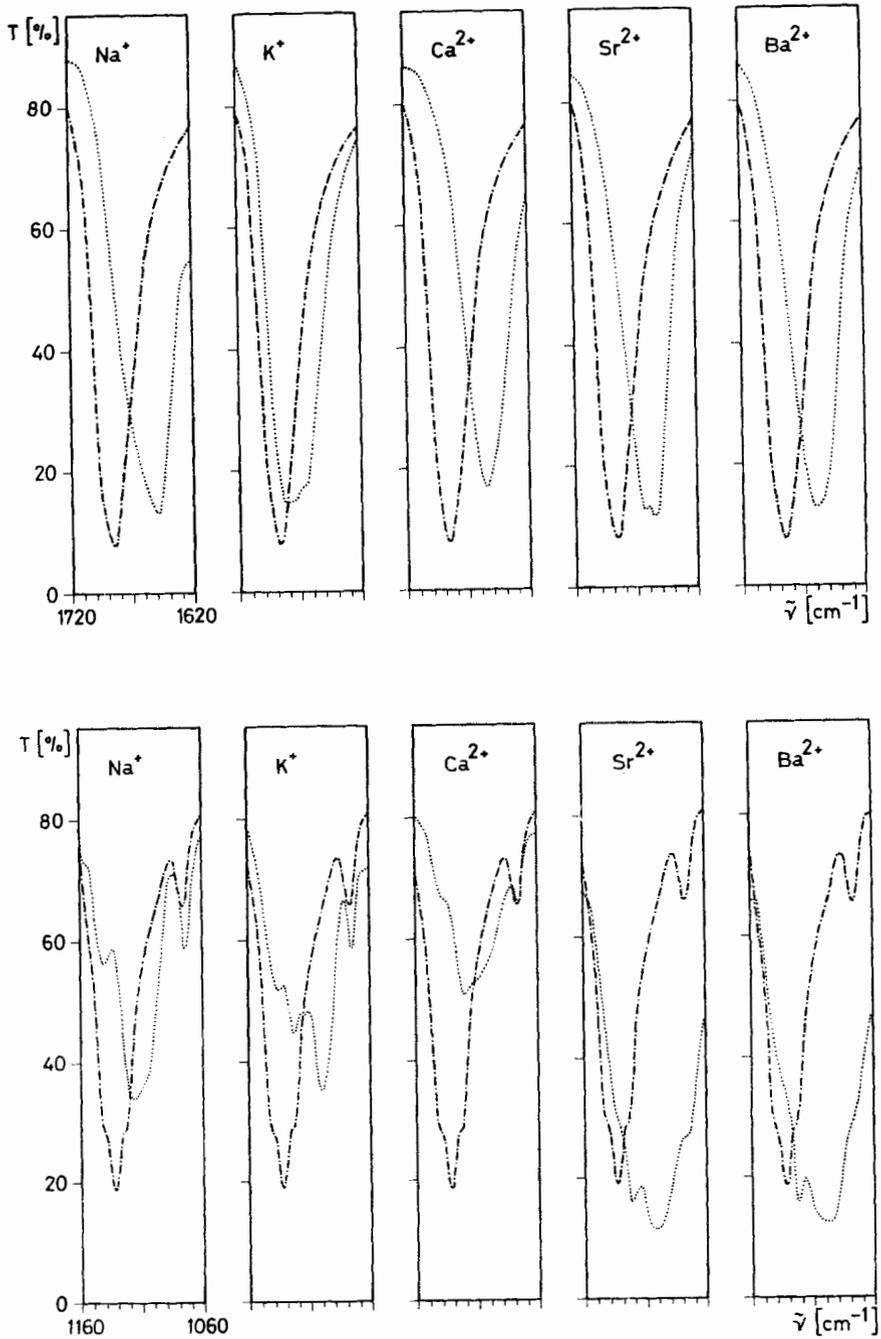


Fig. 1. Amidcarbonyl- (oben) und Ätherschwingungsbereich (unten) von I im freien (---) und komplexierten (···) Zustand (aufgenommen in KBr)

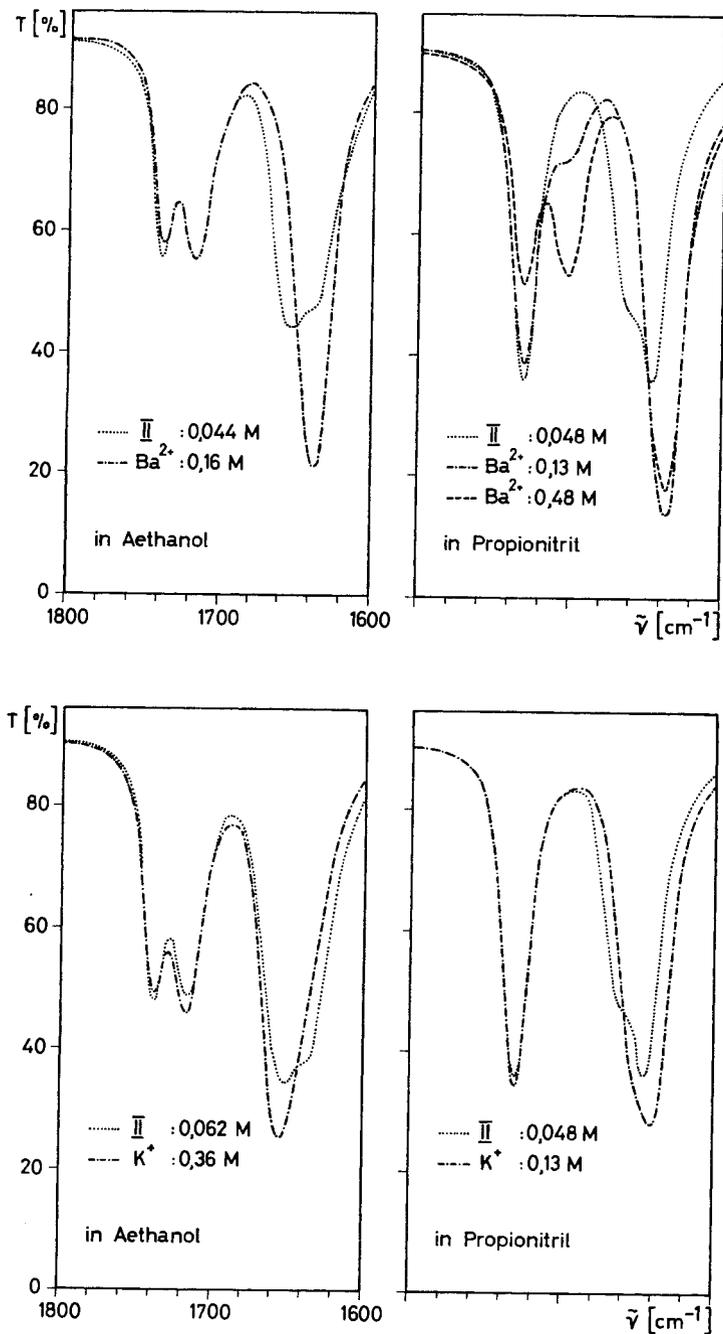


Fig. 2. Infrarotspektroskopische Untersuchung des Ester- und Amidcarbonylschwingungsbereiches von II (···) in Wechselwirkung mit Bariumperchlorat (oben) und Kaliumthiocyanat (unten) in Aethanol und Propionitril

In Fig. 2 sind Infrarotspektren von **II** für das Carbonylstreckschwingungsgebiet wiedergegeben. Infolge von Wasserstoffbrückenbildung zwischen Äthanol und den Ester-carbonylgruppen sind bei 1738 cm^{-1} sowie bei 1716 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden¹⁾ ersichtlich (vgl. auch [15] [16]), die sowohl in Anwesenheit von K^+ als auch Ba^{2+} nicht beeinflusst werden und demnach in Äthanol nicht an der Koordination beteiligt sind. Im Gegensatz dazu ergeben sich für die Amidcarbonylgruppen erwartungsgemäss [13] [14] komplexbildungsbedingte Frequenzverschiebungen. Obwohl aufgrund ^{13}C -kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen über die Wechselwirkung ähnlicher Liganden mit Kationen in Methanol eine Beteiligung der Estergruppen an der Koordination in polaren Lösungsmitteln generell nicht vermutet worden war [13] [14], ist in Propionitril (Dielektrizitätskonstante = 27,2 bei 20° [17]) in Gegenwart von Ba^{2+} infrarotspektroskopisch sowohl eine Beteiligung der Ester- als auch der Amidcarbonylgruppen von **II** nachweisbar.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Salze: Natriumthiocyanat (certified A.C.S., Fisher Scientific Co., Fair Lawn, N.J., USA), Lithiumnitrat, Magnesiumnitrat-hexahydrat, Calciumnitrat-tetrahydrat (suprapur, Merck AG, Darmstadt, BRD), Kaliumthiocyanat, Ammoniumthiocyanat (*p.a.*, Merck), Rubidiumthiocyanat ($\geq 95\%$), Strontiumperchlorat-hexahydrat (K & K Laboratories, Plainview, N.Y., USA), Bariumperchlorat-trihydrat (*p.a.*, Fluka AG, CH-9470 Buchs). Lösungsmittel: Äthanol (*p.a.*), Propionitril ($\geq 98\%$, Fluka) wurden über Molekularsiebe (Linde, Typ 4A, 1/16, Merck) absolutiert. Die Darstellung von **I** bzw. **II** erfolgte gemäss [11] bzw. [7].

IR.-Spektren. Wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Typ 125 aufgenommen. Als Eichsignale dienten die Absorptionsbanden von atmosphärischem Wasser. Die Festkörperspektren wurden in KBr aufgenommen ($\leq 1\text{ mg}$ Substanz pro 300 mg KBr), für die Spektren in Lösung wurde eine NaCl-Zelle mit 0,1 mm Schichtdicke verwendet.

Thermoanalysen. Sie wurden mit Hilfe eines Mettler Thermoanalysers TA-1 in Kopplung mit einem Quadrupolmassenspektrometer MS QMG 101 der Firma Balzers AG (FL-9496 Balzers) am Institut für Grund-, Bau- und Bodenmechanik der ETHZ ausgeführt. Wir danken Hrn. Dr. G. Kahr für die Messungen.

Elementaranalysen. Die C, H, N, S-Bestimmungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter Leitung von W. Manser durchgeführt. Die quantitative Bestimmung von Ca, Sr, Ba in den Komplexsalzen geschah durch komplexometrische Titration mit EDTA in Wasser, wobei die Komplexsalze von Ca und Sr hydrolytisch zersetzt werden. Die Bestimmung von Ba erfolgte in Äthanol/Acetonitril 1:1.

Herstellung der Komplexe. $2\text{NaSCN} \cdot \text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,6 g (1,25 mmol) **I** wurden in 20 ml Äthanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Dazu gab man 0,46 g (5,7 mmol) wasserfreies Natriumthiocyanat. Beim Erkalten der Lösung schied das kristalline Komplexsalz aus, welches mit einer Glasfilternutsche abgetrennt wurde. Man erhielt 0,73 g (1,1 mmol) des Natriumkomplexes von **I** (88%). Zur Reinigung wurde dieser mit eiskaltem Äthanol gewaschen und das derart gereinigte Komplexsalz während dreier Tage i.HV. über Phosphorpentoxid getrocknet.

$2\text{NaSCN} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 58,17	H 4,58	N 8,48	S 9,70%
(660,72)	Gef. „ 56,76	„ 4,46	„ 8,40	„ 9,43%

$\text{KSCN} \cdot \text{I}$. Die Herstellung erfolgte analog zu jener des Natriumkomplexsalzes von **I**.

$\text{KSCN} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. C 64,44	H 4,89	N 7,27	S 5,55%
(577,74)	Gef. „ 62,80	„ 4,84	„ 7,15	„ 5,45%

¹⁾ Adipinsäurediäthylester ergibt in Äthanol zwei Absorptionsbanden (1738 bzw. 1718 cm^{-1}), während sowohl dieser Ester als auch **I** in Tetrachlorkohlenstoff nur eine Bande bei 1735 cm^{-1} zeigen.

$Ca(NO_3)_2 \cdot I \cdot 2H_2O$. 1,35 g (2,8 mmol) **I** wurden in 25 ml Äthanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Dazu wurden 3,3 g (14 mmol) Calciumnitrat-tetrahydrat gegeben, wobei eine homogene Lösung resultierte. Beim Erkalten derselben fiel das kristalline Komplexsalz aus. Dieses wurde in Chloroform durch Zusatz von ca. 5% Äthanol gelöst und durch Zugabe von *n*-Hexan auskristallisiert. Nach dreitägigem Trocknen i. HV. über Phosphorpentoxid erhielt man 0,8 g (1,2 mmol) des Calciumkomplexes von **I** (42%).

$Ca(NO_3)_2 \cdot C_{30}H_{28}N_2O_4 \cdot 2H_2O$	Ber. C 52,93	H 4,74	N 8,23	Ca 5,89%
(680,69)	Gef. „ 54,94	„ 4,82	„ 8,00	„ 5,80%

$Ba(ClO_4)_2 \cdot 2I \cdot 2H_2O$. 1,15 g (2,4 mmol) **I** wurden in 40 ml Äthanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Daneben wurden 0,8 g (2,4 mmol) wasserfreies Bariumperchlorat (i. HV. über Phosphorpentoxid getrocknet) in 40 ml Äthanol gelöst. Die Bariumsalzlösung wurde hierauf in der Wärme (ca. 50°) tropfenweise zu jener von **I** gegeben, wobei sich sofort ein feinkörniger Niederschlag bildete. Dieser wurde nach vollständiger Zugabe der Bariumsalzlösung mittels einer Glasfilternutsche abgetrennt und mehrmals mit Äthanol gewaschen. Nach dreitägigem Trocknen i. HV. über Phosphorpentoxid erhielt man 1,2 g (0,9 mmol) des Bariumkomplexes von **I** (75%).

$Ba(ClO_4)_2 \cdot 2C_{30}H_{28}N_2O_4 \cdot 2H_2O$	Ber. C 54,04	H 4,54	N 4,20	Ba 10,30%
(1333,40)	Gef. „ 54,86	„ 4,63	„ 4,26	„ 10,00%

$Sr(ClO_4)_2 \cdot 2I$. Die Herstellung dieses Komplexes erfolgte analog zu jener des entsprechenden Bariumkomplexes.

$Sr(ClO_4)_2 \cdot 2C_{30}H_{28}N_2O_4$	Ber. C 57,76	H 4,52	N 4,49	Sr 6,83%
(1247,67)	Gef. „ 57,23	„ 4,52	„ 4,51	„ 6,95%

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn H. U. Hediger für die sorgfältige Aufnahme der IR.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Koryta, *Anal. chim. Acta* **61**, 329 (1972).
- [2] D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Guggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch & W. Simon, Proceedings of the International Workshop on Ion Selective Electrodes and on Enzyme Electrodes in Biology and in Medicine, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien 1975, im Druck.
- [3] D. Ammann, M. Guggi, E. Pretsch & W. Simon, *Anal. Letters* **8** (10), 709 (1975).
- [4] G. A. Rechnitz & E. Eyal, *Analyt. Chemistry* **44**, 370 (1972).
- [5] W. E. Morf, D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon, *Pure appl. Chemistry* **36**, 421 (1973).
- [6] N. N. Kirsch & W. Simon, *Helv.* (1976), im Druck.
- [7] D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz & L. Weiss, *Helv.* **58**, 1535 (1975).
- [8] H. L. Schläfer, *Komplexbildung in Lösung*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.
- [9] N. N. Kirsch, *Diss. ETH Zürich* (1976).
- [10] M. Guggi, *Diss. ETH Zürich* (1976).
- [11] D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon, *Helv.* **56**, 1780 (1973).
- [12] D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon, *Tetrahedron Letters* **1972**, 2473.
- [13] E. Pretsch, R. Büchi, D. Ammann & W. Simon in *Essays on Analytical Chemistry* (Ed. E. Wänninen), Pergamon Press, im Druck.
- [14] R. Büchi & E. Pretsch, *Helv.* **58**, 1573 (1975).
- [15] E. Grunwald & W. C. Coburn, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1322 (1958).
- [16] S. Searles, M. Tamres & G. Barrow, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 71 (1953).
- [17] J. A. Riddick & W. B. Bunger, *Organic Solvents, Techniques of Chemistry*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1970.