

## 207. NMR-Spektroskopische Untersuchungen der kinetischen Limitierung der Kationenselektivität eines cadmiumselektiven Ionophors

von Peter Hofstetter, Ernö Pretsch und Wilhelm Simon\*

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule,  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

(6.VII.83)

---

### NMR Studies of the Kinetic Limitation of Cation Selectivity of a Cadmium-Selective Ionophore

#### Summary

The  $\text{Cd}^{2+}$ -selective ionophore *N,N,N',N'*-tetrabutyl-3,6-dioxaoctanedithioamide (1) loses its capability to induce cation selectivity in solvent polymeric membranes if these are contacted with  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$ . For systems with a free energy of activation of the ligand exchange reaction of more than about  $65 \text{ kJ mol}^{-1}$  (in acetonitrile) the cation complexes of the ionophore act as anion exchangers ( $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ). Below about  $45 \text{ kJ mol}^{-1}$  cation permselectivity is observed ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ).  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$  induce a decomposition of the ionophore.

---

**Einleitung.** – *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctandithioamid (1), ist ein Ionophor [1], der in PVC-Flüssigmembranen [2] Permeabilität für  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{CdCl}^+$ -Ionen [3] induziert. Solche Membranen erlauben die selektive potentiometrische Erfassung dieser Ionen [4]. Kationen wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  führen jedoch zu einer irreversiblen Störung der entsprechenden ionenselektiven Membranelektrode [3]. Es wurde angenommen, dass nach einem Kontakt mit derartigen Störionen ein entsprechender Komplex in der Membranphase gebildet wird, der sich als Folge eines langsamen Kationenaustausches als Anionenaustauscher verhält. Dadurch wurde die nach einem Kontakt mit diesen Ionen beobachtete anionische Elektrodenfunktion rationalisiert [3].

In der vorliegenden Arbeit wird demnach über NMR-Untersuchungen der Wechselwirkung dieses Ionophoren mit einer Reihe von Übergangs- und B-Metallionen berichtet.

**Wechselwirkung des Ionophors mit  $\text{CdCl}_2$ .** – Die durch die sukzessive Zugabe von  $\text{CdCl}_2$  zu einer Lösung des Liganden induzierten  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen verschiedener C-Zentren sind in *Fig. 1* dargestellt. Diese Kurven zeigen, dass unter den gewählten Untersuchungsbedingungen mindestens zwei verschiedene  $\text{Cd}^{2+}$ -Komplexe entstehen. Dass der eine Komplex eine (1:1)-Kation/Ligand-Stöchiometrie aufweist,

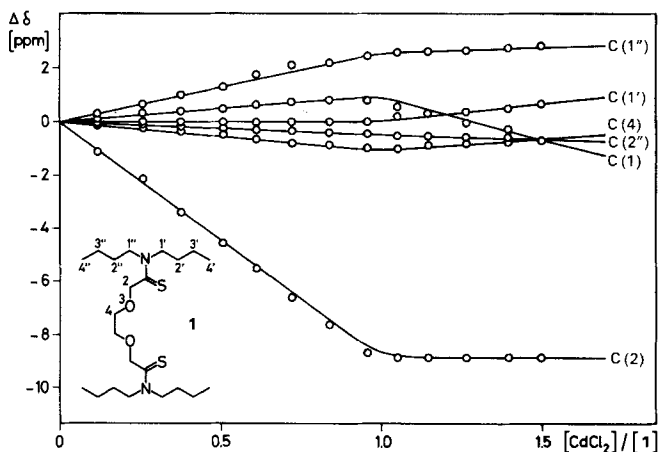


Fig. 1. Durch Zugabe von  $\text{CdCl}_2$  induzierte chemische Verschiebungen einiger C-Zentren des Liganden **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die ausgezogenen Kurven wurden mit folgenden Annahmen berechnet:  $K_{\text{ML}} = 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_{\text{M}_2\text{L}} = 50 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; induzierte chemische Verschiebungen im (1:1)-Komplex: C(1): 1,0 ppm; C(2): -8,87 ppm; C(4): -1,1 ppm; C(1'): 0 ppm; C(1''): 2,6 ppm; C(2''): -0,5 ppm; induzierte chemische Verschiebungen im (2:1)-Komplex: C(1): -3,0 ppm; C(2): -8,87 ppm; C(4): 0 ppm; C(1'): 1,6 ppm; C(1''): 3,0 ppm; C(2''): -1,0 ppm.

kann  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-spektroskopisch belegt werden. Durch sukzessive Zugabe des Liganden zu einer Lösung, welche  $\text{CdCl}_2$  und Ligand im molaren Konzentrationsverhältnis von 1:0,67 (3:2) enthielt, wurde nur bis zu einem Verhältnis von 1:1 eine  $^{113}\text{Cd}$ -Signalverschiebung beobachtet (Fig. 2). Da nach weiterer Ligandzugabe keine Änderung der Signallage beobachtet wird, können Komplexe mit mehr als einem Ligandmolekül pro Metallion ausgeschlossen werden. Es wurden aber im weiteren (2:1)-Komplexe isoliert [3]. Eine Röntgenstrukturanalyse eines solchen Komplexes liegt vor [5].

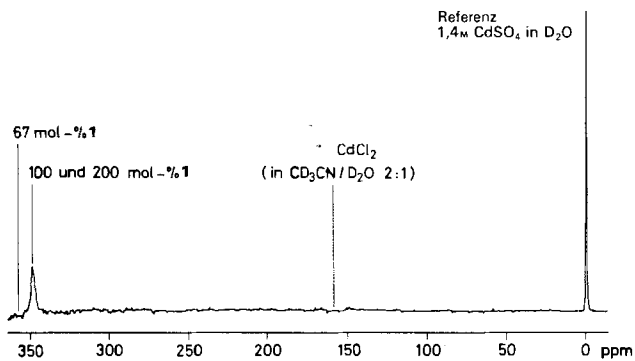


Fig. 2.  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Spektrum einer Probe bestehend aus 95,8 mg ( $0,209 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  $\text{CdCl}_2$  und 226,1 mg ( $0,209 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Als externe Referenz wurde eine 1,4M  $\text{CdSO}_4$ -Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet.

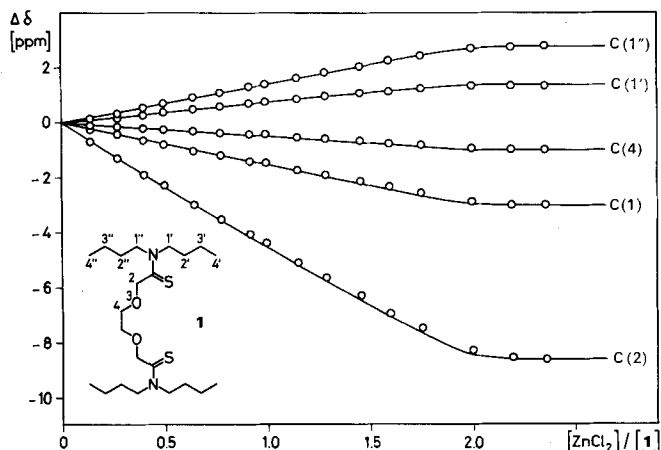


Fig. 3. Durch die Zugabe von  $ZnCl_2$  induzierte chemische Verschiebungen einiger C-Zentren des Liganden **1** in  $CD_3CN$ . Die eingezeichneten Kurven wurden mit folgenden Annahmen berechnet:  $K_{ML} = 2 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_{M_2L} = 2 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; induzierte chemische Verschiebungen im (1:1)-Komplex: C(1): -1,6 ppm; C(2): -5,0 ppm; C(4): -0,5 ppm; C(1'): 0,85 ppm; C(1''): 1,4 ppm; induzierte chemische Verschiebungen im (2:1)-Komplex: C(1): 3,0 ppm; C(2): -8,6 ppm; C(4): -1,0 ppm; C(1'): 1,4 ppm; C(1''): 2,8 ppm.

**Wechselwirkung des Ionophors mit  $ZnCl_2$ .** – Durch die  $Cd^{2+}$ -selektive Flüssigmembranelektrode werden  $Zn^{2+}$ -Ionen um mehrere Grössenordnungen diskriminiert. Sie führen zu keinerlei Störungen der Elektrodenfunktion [3]. Die durch sukzessive Zugabe von  $ZnCl_2$  zu einer Lösung des Liganden induzierten  $^{13}C$ -chemischen Verschiebungen sind in Fig. 3 dargestellt. Die Kurvenverläufe schliessen die Bildung eines einzigen Komplexes mit einer (1:1)-Stöchiometrie eindeutig aus. Die in Fig. 3 dargestellten Kurven wurden mit der Annahme von (1:1)- und (2:1)-Komplexen mit Bildungskonstanten  $K_{ML} = K_{M_2L} = 2 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  berechnet. Die Wahl von  $K_{ML}$  hat jedoch dabei kaum Einfluss auf den Kurvenverlauf.

**Wechselwirkung des Ionophors mit  $AgNO_3$  und  $HgCl_2$ .** – Sowohl  $Ag^+$ - als auch  $Hg^{2+}$ -Salze führen zu einer irreversiblen Störung des kationensensitiven Verhaltens von Membranelektroden mit dem Ionophoren **1** [3]. Wird der Ligand zusammen mit  $AgNO_3$  oder  $Hg(NO_3)_2$  in die Membran eingebracht, so wird für  $Cd(NO_3)_2$  eine anionische Elektrodenfunktion beobachtet. Überraschenderweise ist diese Störung nicht eine Folge von langsamem Austausch zwischen dem Liganden und den entsprechenden Komplexen. Durch sukzessive Zugabe von  $AgNO_3$  (vgl. Fig. 4) oder  $HgCl_2$  (vgl. Fig. 5) werden im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Liganden Signalverschiebungen induziert, die auf das Vorhandensein eines (1:1)-Komplexes für  $Ag^+$  und mindestens Komplexe mit (1:1)- und (2:1)-Stöchiometrie für  $Hg^{2+}$  mit raschem Austausch hindeuten. Wird der Ligand sukzessive zu einer  $HgCl_2$ -Lösung zugeführt, so werden  $^{199}Hg$ -chemische Verschiebungen von über 500 ppm induziert (vgl. Fig. 6). Auch dieser Kurvenverlauf ist mit der Annahme rationalisierbar, dass zwei verschiedene  $Hg^{2+}$ -Komplexe gebildet werden.

Lässt man eine Probe des Liganden mit 100 mol-%  $AgNO_3$  in  $CD_3CN$  während mehrerer Tage im Dunkeln stehen, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Das  $^{13}C$ -

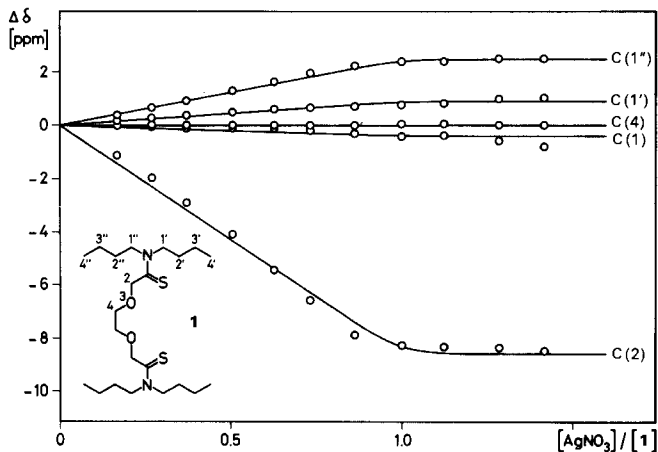


Fig. 4. Durch Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  induzierte chemische Verschiebungen einiger C-Zentren des Liganden **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die eingezeichneten Kurven wurden mit folgenden Annahmen berechnet:  $K_{\text{ML}} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , induzierte chemische Verschiebungen im (1:1)-Komplex: C(1):  $-0,4 \text{ ppm}$ ; C(2):  $-8,6 \text{ ppm}$ ; C(4):  $0 \text{ ppm}$ ; C(1'):  $2,48 \text{ ppm}$ ; C(1''):  $0,9 \text{ ppm}$ .

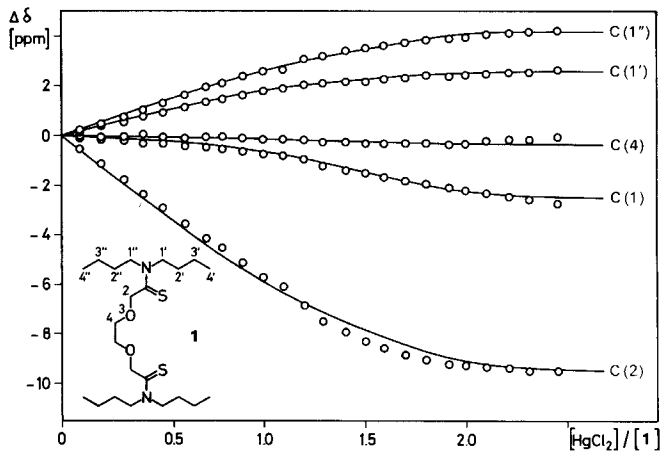


Fig. 5. Durch die Zugabe von  $\text{HgCl}_2$  induzierte chemische Verschiebungen einiger C-Zentren des Liganden **1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die eingezeichneten Kurven wurden mit folgenden Annahmen berechnet:  $K_{\text{ML}} = 5 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_{\text{M}_2\text{L}} = 2 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , induzierte chemische Verschiebungen im (1:1)-Komplex: C(1):  $-0,4 \text{ ppm}$ ; C(2):  $-6,4 \text{ ppm}$ ; C(4):  $-0,13 \text{ ppm}$ ; C(1'):  $2,0 \text{ ppm}$ ; C(1''):  $2,8 \text{ ppm}$ ; induzierte chemische Verschiebungen im (2:1)-Komplex: C(1):  $-2,6 \text{ ppm}$ ; C(2):  $-9,6 \text{ ppm}$ ; C(4):  $-0,38 \text{ ppm}$ ; C(1'):  $2,6 \text{ ppm}$ ; C(1''):  $4,2 \text{ ppm}$ .

NMR- und das IR-Spektrum belegen, dass der Ligand **1** teilweise zu *N,N,N',N'*-Tetra-butyl-3,6-dioxaoctandiamid umgesetzt worden war. Die Umwandlung wird auch beobachtet, wenn **1** in einem typischen Membranlösungsmittel wie (*o*-Nitrophenyl)-octyl-äther gelöst und mit einer  $10^{-2} \text{ M}$  wässrigen  $\text{AgNO}_3$ - oder  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Kon-

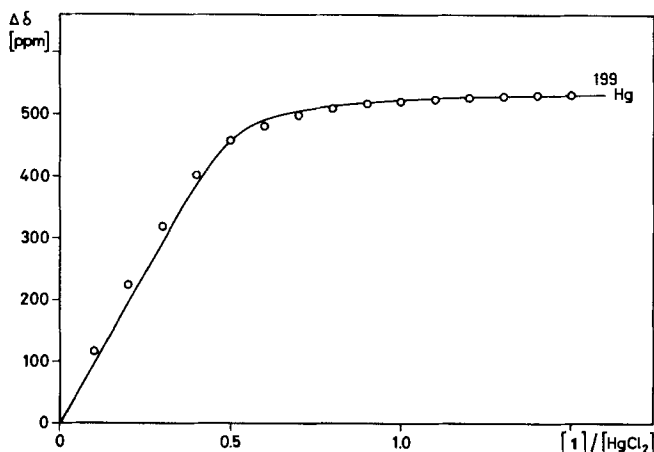


Fig. 6. Durch Zugabe von **1** induzierte chemische Verschiebungsänderungen der  $^{199}\text{Hg}$ -NMR von  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die eingezeichnete Kurve wurde mit folgenden Annahmen berechnet:  $K_{\text{ML}} = 5 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_{\text{M}_2\text{L}} = 2 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , induzierte chemische Verschiebungsänderungen im (1:1)- und (2:1)-Komplex: 535 ppm bzw. 500 ppm.

takt gebracht wird. Dementsprechend ist die Störung der Elektrodenfunktion der entsprechenden Membranen durch diese Salze auf die bei der Zersetzung des Liganden entstehenden Reaktionsprodukte zurückzuführen.

**Wechselwirkung des Ionophors mit  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{PtCl}_2$ .** – Sowohl  $\text{Pd}^{2+}$ - wie auch  $\text{Pt}^{2+}$ -Salze führen zu elektromotorisch irreversiblen Störungen der  $\text{Cd}^{2+}$ -selektiven Membranelektrode. Werden  $\text{Pd}^{2+}$ - oder  $\text{Pt}^{2+}$ -Komplexe in die Membran eingebracht, so ergeben sich mit  $\text{CdCl}_2$  als Messgut anionische Elektrodenfunktionen [6]. Bei Zugabe von  $\text{PtCl}_2$  oder  $\text{PdCl}_2$  zu einer Lösung des Liganden wird ein im Rahmen der NMR-Zeitskala langsamer Austausch beobachtet. So nimmt mit zunehmender Konzentration dieser Salze die Intensität der Signale des freien Liganden sukzessive ab, und die Signalintensitäten des Komplexes nehmen entsprechend zu. Für beide Salze ist die maximale Löslichkeit bei einem molaren Salz/Ligand-Verhältnis von 1:1 erreicht. Im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum weist das Signal vom komplexierten  $\text{PtCl}_2$  im (1:1)-Komplex eine chemische Verschiebung von 381,2 ppm relativ zu 0,3M  $\text{PtCl}_2$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  auf (vgl. [3]). Bei weiterer Zugabe vom Liganden erscheint ein zusätzliches Signal bei 25,2 ppm. Dieses Signal muss einem Komplex mit höherer Stöchiometrie wie z. B. einem (1:2)-Komplex entsprechen.

Die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie ist für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen dem (1:1)- $\text{Pt}^{2+}$ -Komplex und verschiedenen Anionen geeignet. Demnach wurde zu einer Lösung dieses Komplexes in  $\text{CD}_3\text{CN}$  Tetraäthylammoniumbromid bzw. Tetraäthylammoniumjodid in äquimolaren Mengen zugegeben. Bei Zugabe von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NI}$  zum  $\text{PtCl}_2$ -Komplex wird ein zweites Signal bei  $-183,2$  ppm gemessen (vgl. Fig. 7a). Dieses Signal kann einem Komplex zugeordnet werden, bei dem ein  $\text{Cl}^-$ -Ion durch ein  $\text{I}^-$ -Ion ersetzt wurde. Dass dabei keine Substitution des Liganden stattfand, ist aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Probe ersichtlich, das keine Signale

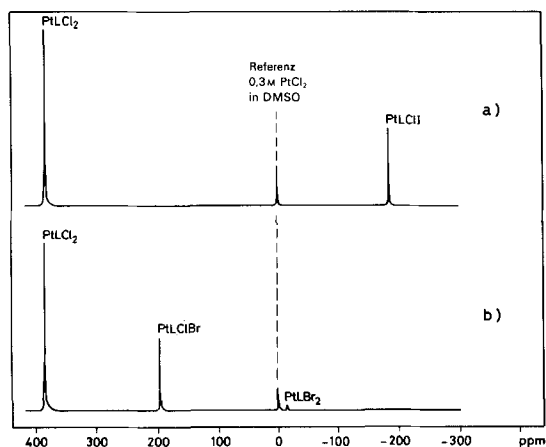


Fig. 7.  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum einer Probe bestehend aus a) 204,3 mg ( $0,188 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) **1**, 125,6 mg ( $0,188 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  $\text{PtCl}_2$  und 120,7 mg ( $0,188 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NI}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (L: Ligand **1**); b) 207,9 mg ( $0,192 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) **1**, 127,8 mg ( $0,192 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  $\text{PtCl}_2$  und 100,8 mg ( $0,192 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

des freien Liganden zeigt. Eine quantitative Auswertung der Signalintensitäten eines Spektrums, bei dessen Aufnahme zwischen den einzelnen Pulsen die volle Relaxation der Kerne abgewartet wurde ( $T_1 = 0,15 \text{ s}$ ), führt zu einer Gleichgewichtskonstante

$$K_1 = \frac{[\text{PtLCII}] [\text{Cl}^-]}{[\text{PtLCl}_2] [\text{I}^-]} = 0,23$$

(Ausdrücke in eckigen Klammern entsprechen Konzentrationen). Ein Platin(II)-diiodkomplex wurde nicht beobachtet.

Das  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum einer Probe bestehend aus  $\text{PtLCl}_2$  und  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBr}$  in äquimolaren Konzentrationen weist drei Signale auf (vgl. Fig. 7b). Aus den relativen Signalintensitäten von  $\text{PtLCl}_2$  (383,8 ppm),  $\text{PtLCIBr}$  (195,5 ppm) und  $\text{PtLBr}_2$  (-12,6 ppm) von 22,6:9,9:1 wurden für die Gleichgewichtskonstanten die folgenden Werte bestimmt:

$$K_1 = \frac{[\text{PtLCIBr}] [\text{Cl}^-]}{[\text{PtLCl}_2] [\text{Br}^-]} = 0,241$$

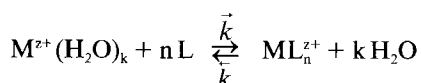
$$K_2 = \frac{[\text{PtLBr}_2] [\text{Cl}^-]}{[\text{PtLCIBr}] [\text{Br}^-]} = 0,056$$

**Wechselwirkung des Ionophors mit  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$ .** – Die Wechselwirkung mit paramagnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen führt zu grossen Linienverbreiterungen mit einem in der NMR-Zeitskala raschen Austausch zwischen freiem und komplexiertem Liganden. Die maximale Löslichkeit von  $\text{CuCl}_2$  (100 mol-% relativ zum Liganden) deutet auf das Vorhandensein eines (1:1)-Komplexes hin.

$\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe können je nach Koordinationsgeometrie paramagnetisch oder diamagnetisch sein [7]. Im vorliegenden Fall deuten die grossen Linienverbreiterungen der Ligandensignale darauf hin, dass ein paramagnetischer  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplex entsteht. Bei einem

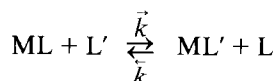
Verhältnis der Metallion- zu Ligandkonzentration von 1:2 sind vorwiegend Signale zu erkennen, deren Lage dem freien Liganden entsprechen, während die Signale der C-Atome im paramagnetischen Ni-Komplex überwiegend eine so grosse Linienbreite aufweisen, dass sie im Spektrum nicht sichtbar sind. Bei 100 mol-% Salzzugabe werden weitere Signale im Spektrum erkennbar, die den C-Zentren des Ni<sup>2+</sup>-Komplexes entsprechen. Eine genaue Zuordnung der Signale konnte wegen der grossen Linienbreiten nicht vorgenommen werden.

**Bestimmung kinetischer Parameter.** – Das elektromotorische Ansprechen von Membranelektroden beruhend auf elektrisch neutralen Ionophoren kann verschiedenen kinetischen Limitierungen unterworfen sein, von denen der Komplexbildung und Dekomplexierung des Ionophors im Bereich der Phasengrenze wässrige Messgutphase/Membranphase eine zentrale Rolle zuzukommen scheint [8]. Die Bildung eines (1:n)-Komplexes in wässriger Phase kann beim Ersatz aller koordinierten H<sub>2</sub>O-Moleküle mit der folgenden Gleichung beschrieben

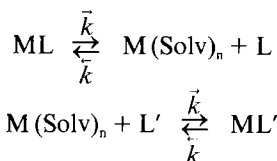


und in eine Reihe von Teilschritten aufgespalten werden [9].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Messungen an Systemen durchgeführt, die 50% des Liganden in komplexierter, und 50% in freier Form enthielten. Die Austauschreaktion für einen (1:1)-Komplex kann als Reaktion zweiter Ordnung (S<sub>N</sub>2):



oder als Reaktion erster Ordnung S<sub>N</sub>1:



betrachtet werden. Diese formale Betrachtung entspricht einer starken Vereinfachung, in der die beiden Mechanismen idealisierte Grenzfälle darstellen. Eine umfassendere Klassifizierung findet sich in [10]. Durch Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit kann der vorherrschende Mechanismus grundsätzlich bestimmt werden. Da dies hier nicht möglich war, wurde die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Lebensdauer für beide Mechanismen ausgewertet. Für die Austauschreaktion von PdCl<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub> mit **1** konnten aus Linienformanalysen die Aktivierungsparameter ermittelt werden (vgl. *Tabelle*). Für ZnCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> und Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> können für die freie Aktivierungsenthalpie nur obere Grenzwerte angegeben werden. Für PtCl<sub>2</sub> ist der Austausch auch bei 100°C langsam, so dass lediglich ein unterer Grenzwert für die freie Aktivierungsenthalpie vorliegt. Die Werte in der *Tabelle* zeigen, dass kinetische Limitierungen von Membranen mit **1** im elektromotorischen Ansprechen auf Kationen dann beobachtet werden, wenn Δ*G*\* ≥ 65,7 kJ/mol (Reaktion erster

Tabelle. Bestimmung kinetischer Parameter für die Ion/Ligand-Austauschreaktion<sup>a)</sup>

Salz	Zusammensetzung der Probe	Koaleszenztemperatur [K]	Chemische Verschiebungsdifferenz [Hz]	Parameter für Reaktion erster Ordnung $\Delta G^*$ (Temperatur) [kJ/mol]	$k$ (Temperatur) [ $s^{-1}$ ]	Parameter für Reaktion zweiter Ordnung $\Delta G^*$ (Temperatur) [kJ/mol]	$k$ (Temperatur) [ $s^{-1} \cdot mol^{-1}$ ]
CdCl <sub>2</sub>	0,27 mol · l <sup>-1</sup> CdCl <sub>2</sub> und 0,54 mol · l <sup>-1</sup> I	220	36,4	46,3 ± 0,9 (298) 45,4 ± 0,1 (220)	4,7 ± 1,7 · 10 <sup>4</sup> (298) 77,4 ± 5,4 (220)	42,5 ± 0,9 (298) 43,1 ± 0,2 (220)	2,2 ± 0,8 · 10 <sup>5</sup> (298) 273,7 ± 35,3 (220)
	in (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO 0,3 mol · l <sup>-1</sup> ZnCl <sub>2</sub> und 0,3 mol · l <sup>-1</sup> I	≤ 240	201,4	≤ 47,6 (240)	≥ 223,7 (240)	≤ 43,8 (240)	≥ 1491,3 (240)
AgNO <sub>3</sub>	in CD <sub>3</sub> CN 0,15 mol · l <sup>-1</sup> AgNO <sub>3</sub> und 0,3 mol · l <sup>-1</sup> I	≤ 223	194,6	≤ 44,1 (223)	≥ 216,1 (223)	≤ 40,6 (223)	≥ 1440,9 (223)
	in CD <sub>3</sub> CN 0,3 mol · l <sup>-1</sup> Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und 0,3 mol · l <sup>-1</sup> I	≤ 227	217,2	≤ 44,7 (227)	≥ 241,2 (227)	≤ 41,15 (227)	≥ 1608,0 (227)
PdCl <sub>2</sub>	in CD <sub>3</sub> CN 0,24 mol · l <sup>-1</sup> PdCl <sub>2</sub> und 0,48 mol · l <sup>-1</sup> I	336	34,8	66,6 ± 2,9 (298) 71,2 ± 3,8 (336)	13,1 ± 15,2 (298) 59,3 ± 80,4 (336)	63,8 ± 0,6 (298) 67,5 ± 0,9 (336)	40,4 ± 9,8 (298) 226,1 ± 76,1 (336)
	in CD <sub>3</sub> CN 0,48 mol · l <sup>-1</sup> PdCl <sub>2</sub> und 0,96 mol · l <sup>-1</sup> I	336	34,8	75,7 ± 4,7 (373) 65,7 ± 1,3 (298)	194,0 ± 293,4 (373) 18,9 ± 10,0 (298)	71,1 ± 1,3 (373) 64,3 ± 1,2 (298)	871,9 ± 357,1 (373) 33,0 ± 16,1 (298)
	in CD <sub>3</sub> CN 0,1 mol · l <sup>-1</sup> PtCl <sub>2</sub> und 0,2 mol · l <sup>-1</sup> I	≥ 373	52,5	70,4 ± 1,8 (336) 74,9 ± 2,3 (373)	79,5 ± 51,2 (336) 251,9 ± 186,8 (373)	68,3 ± 1,8 (336) 72,2 ± 2,3 (373)	168,6 ± 107,6 (336) 601,7 ± 457,4 (373)
	in CD <sub>3</sub> CN			≥ 79,4 (373)	≤ 58,3 (373)	≥ 72,3 (373)	≤ 583,1 (373)

<sup>a)</sup> Die Fehlerangaben entsprechen einem Vertrauensbereich mit einer Sicherheitsschwelle von 95%.



Ordnung) bzw.  $\Delta G^* \geq 64,3$  kJ/mol beträgt (Reaktion zweiter Ordnung). Für  $\Delta G^* \leq 46,3$  kJ/mol (erster Ordnung) bzw.  $\Delta G^* \leq 42,5$  kJ/mol (zweiter Ordnung) ist eine reversible Elektrodenfunktion zu erwarten. Die Störeffekte von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  auf die  $\text{Cd}^{2+}$ -selektive Membranelektrode sind nicht auf kinetische Limitierungen der Komplexbildung zurückzuführen (vgl. oben).

### Experimenteller Teil

**Aufnahme von NMR-Spektren.** Für die Probenzubereitung dienten Metallsalze von möglichst hoher Reinheit (*Fluka AG*, Buchs, Schweiz, *puriss.* oder *Merck, Dixa AG*, Zürich, *pro analysis*). Der Ligand **1** wurde nach [3] synthetisiert. Die Zubereitung sämtlicher Proben erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluss in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (*Dri-Train HE-493*, *Vacuum/Atmospheres Company*, Kalifornien).

Die NMR-Spektren wurden mit einem *Fourier-Transformations-NMR-Spektrometer Bruker HFX-90/BS-SC-FFT-12* mit Multikernausrüstung bei einer Magnetfeldstärke von 2,114 Tesla aufgenommen. Das  $^2\text{H}$ -NMR-Signal des Lösungsmittels diente zur Stabilisierung des Magnetfeldes.

Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu folgenden Referenzen gemessen worden:  $^{13}\text{C}$ -NMR: Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard;  $^{113}\text{Cd}$ -NMR: 1,4 M  $\text{CdSO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  als externer Standard;  $^{195}\text{Pt}$ -NMR: 0,3 M  $\text{PtCl}_2$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  als externer Standard;  $^{199}\text{Hg}$ -NMR: 0,4 M  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  als externer Standard.

Bei den NMR-Spektren bei variabler Temperatur wurde die Probentemperatur mit einer Temperaturreguliereinheit (*Bruker B-ST 100/700*) konstant gehalten und die effektive Probentemperatur im Probenröhrchen auf der Höhe der Empfängerspule mit einem Thermoelement bestimmt.

**Bestimmung von Aktivierungsparametern aus den Kernresonanzspektren.** Für die Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit des Ionophoren in verschiedenen Metallkomplexen fand das  $^{13}\text{C}$ -Teilspektrum (Signal der Thioamidgruppe des Liganden) bei verschiedenen Probentemperaturen Verwendung. Wenn möglich, wurde aus der Signalform die mittlere Lebensdauer des Systems bestimmt, indem mittels eines Iterationsprogramms [11] ausgehend von abgeschätzten Startparametern eine theoretische Funktion der Signalintensität in Abhängigkeit der Messfrequenz an das gemessene Spektrum angepasst wurde. Da durch das Abkühlen der Probe die Homogenität des Magnetfeldes und somit die Linienbreite in Abwesenheit eines Austausches verändert wurde, wurde bei jedem Spektrum diese Linienbreite an einem Signal bestimmt, das durch die Austauschvorgänge nicht beeinflusst wurde (Signal des  $\text{C}(3')$ -Atoms).

Falls im messbaren Temperaturbereich keine Signalformveränderungen festgestellt wurden, erfolgte eine Abschätzung der unteren bzw. oberen Grenze für die mittlere Lebensdauer. Als Näherungsformel für einen Austausch zwischen zwei Zuständen mit gleicher Besetzung diente [12]:

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi \Delta \nu}$$

wobei  $\tau$ : mittlere Lebensdauer des Systems bei der Koaleszenztemperatur [s],  $\Delta \nu$ : Differenz zwischen den Resonanzfrequenzen der Kerne in den beiden Zuständen (frei, komplexiert) [Hz].

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden sowohl unter der Annahme einer Reaktion pseudo-erster als auch pseudo-zweiter Ordnung berechnet. Es fanden folgende Gleichungen Verwendung:

Reaktion erster Ordnung:

$$k = \frac{[L]}{([M_m L_n] + [L]) \tau}$$

Reaktion zweiter Ordnung:

$$k = \frac{1}{([M_m L_n] + [L]) \tau}$$

wobei [L]: Konzentration des freien Liganden [mol/l],  $[M_m L_n]$ : Konzentration des Komplexes mit der Stöchiometrie m:n (Metallion/Ligand) [mol/l],  $\tau$ : mittlere Lebensdauer des Systems [s].

Konnten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden, so wurden mit Hilfe der Gleichung von *Eyring* [13] mittels einer linearen Regression Aktivierungsparameter des Ligandaustausches bestimmt. Die Fehlerabschätzung erfolgte mit der in [14] veröffentlichten Gleichung (vgl. auch [6]).

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die teilweise Unterstützung der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. *L.M. Venanzi* für Anregungen und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov & M. A. Shkroh*, BBA Library 12, Membrane-Active Complexones, Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [2] *D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch & W. Simon*, Ion Selective Electrode Rev. 5, 3 (1983).
- [3] *J. K. Schneider, P. Hofstetter, E. Pretsch, D. Ammann & W. Simon*, Helv. Chim. Acta 63, 217 (1980).
- [4] *H. Freiser*, Ed., 'Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry', Plenum, New York, London, Washington and Boston, 1978.
- [5] *H. Sauter & M. Dobler*, Helv. Chim. Acta 65, 1297 (1982).
- [6] *P. Hofstetter*, Diss. ETH Zürich Nr. 7128, 1982.
- [7] *F. A. Cotton & G. Wilkinson*, 'Advanced Inorganic Chemistry', Interscience, New York, 1972.
- [8] *U. Oesch & W. Simon*, Anal. Chem. 52, 692 (1980).
- [9] *W. Burgermeister & R. Winkler-Oswatitsch*, Topics Curr. Chem. 69, 91 (1977).
- [10] *C. H. Langford & H. B. Gray*, 'Liquid Substitution Processes', Benjamin, New York, 1965.
- [11] *D. W. Marquardt*, J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 431 (1963).
- [12] *H. Günther*, 'NMR-Spektroskopie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 244.
- [13] *H. Eyring*, Chem. Rev. 17, 65 (1935).
- [14] *G. Binsch & M. Kessler*, Angew. Chem. 92, 445 (1980).