

189. Zur Anionenselektivität von Distannylderivaten in Membranen

von Urs Wuthier, Hüng Viêt Pham, Ernö Pretsch, Daniel Ammann, Albert K. Beck, Dieter Seebach und Wilhelm Simon*

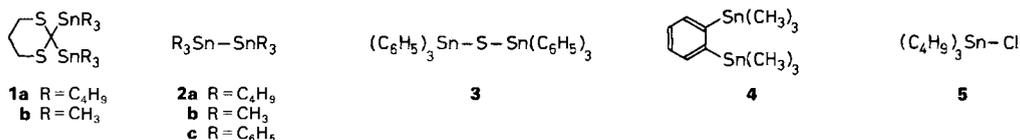
Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule (ETH), Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(14.VIII.85)

Anion-Selectivity of Distannyl Derivatives in Membranes

A series of distannyl derivatives (2,2-bis(trimethylstannyl)-1,3-dithiane, 2,2-bis(tributylstannyl)-1,3-dithiane, hexamethyldistannane, hexabutyldistannane, hexaphenyldistannane, bis(triphenylstannyl)sulfide, *o*-bis(trimethylstannyl)benzene) has been studied in view of their applicability as anion-selective ionophores in solvent polymeric membranes. None of these compounds induces significant changes in the anion-selectivity pattern as compared with the membranes containing no organotin compound. Representatives with tributylstannyl groups, however, undergo chemical reactions leading to highly active anion ionophores of the type Bu_3SnX , several of which (e.g. Bu_3SnCl and Bu_3SnOH) may be present in equilibrium in the membrane phase depending on the measuring conditions.

Organische Zinnverbindungen vom Typ der Trialkylzinnchloride verhalten sich nach Einbau in Membranen als elektrisch neutrale Ionophore für Anionen und induzieren in diesen beachtliche Anionenselektivitäten, die deutlich von jenen klassischer Anionentauscher (Hofmeister-Reihe [1–3]: $ClO_4^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > HCO_3^- \sim OAc^- \sim SO_4^{2-} \sim HPO_4^{2-}$) abweichen [4]. Wir haben die Untersuchungen auf eine Reihe von Distannyl-Derivaten (1–4) ausgedehnt. Dabei sind wir anfänglich mit dem Dithian **1a** [5] auf verblüffende und attraktive Ionenselektivitäten gestossen (Fig. 1, Kolonne 1).



Ähnliche Selektivitäten ergab eine kommerziell erhältliche Probe Hexabutyldistannan **2a** (Fig. 1, Kolonne 3). Keine Selektivitäten induzierten hingegen das gereinigte Distannylsulfid **3** sowie das nach [6] hergestellte 1,2-Distannylbenzol **4** (Fig. 1, Kolonne 5). Wir fanden dann, dass frisch gereinigte Proben von Distannyldithian **1a** und von Hexabutyldistannan **2a** keine Selektivitäten zu induzieren vermögen (Fig. 1, Kolonnen 2 und 4), ausser wenn die entsprechenden Membranen mit basischen wässrigen Messgutlösungen in Berührung kommen: Nach Kontakt der mit reinen Proben hergestellten Membranen mit wässriger 1M NaOH während 50 h werden die ursprünglich mit längere Zeit gelageretem **1a** und **2a** erreichten Selektivitäten (Fig. 1, Kolonnen 1 und 3) gut reproduziert. Diese Selektivitäten stimmen praktisch mit jenen von Membranen überein, die mit Bu_3SnCl (**5**,

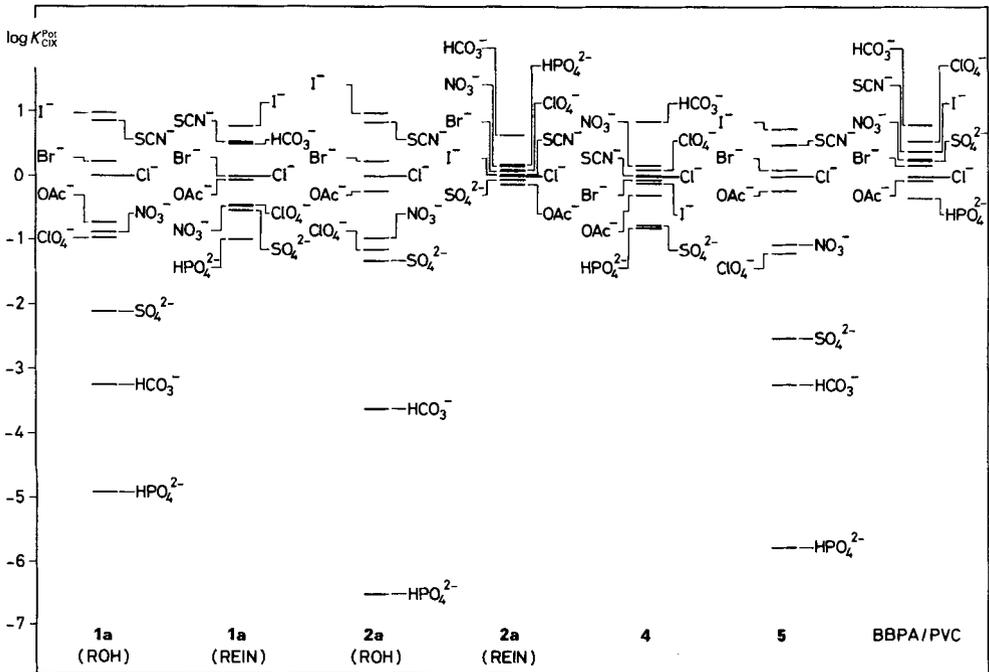


Fig. 1. Selektivitätskoeffizienten $\log K_{CIX}^{Pot}$ einiger Membranen mit verschiedenen zinnorganischen Verbindungen (Kolonnen 1-6) sowie einer «Blindmembran» aus lediglich Weichmacher und PVC (Kolonne 7). Für die Zusammensetzungen der Membranen s. Tab. 1.

Fig. 1, Kolonne 6) oder mit anderen Verbindungen des Typs Bu_3SnX ($X = H, CN, OAc, OSnBu_3$) präpariert worden waren [7]. In nicht gereinigtem Dithian **1a** bzw. im Handelsprodukt **2a** konnten denn auch die Verunreinigungen Bu_3SnH bzw. Hexabutyl-distannoxan ($Bu_3SnOSnBu_3$) mittels instrumenteller Kopplung GC/MS nachgewiesen werden. Auch konnte mit Hilfe der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie in einer Poly(vinylchlorid)-Membran mit Bis(1-butylpentyl)ester der Adipinsäure (BBPA), die anfänglich nur reines Bu_3SnOAc als ionenselektive Komponente enthielt, nach Kontakt mit einer wässrigen Lösung von Bu_4NCl neben Bu_3SnOAc auch Bu_3SnCl (**5**) festgestellt werden. Die beiden gleichen Zinnverbindungen waren auch dann in der Membran nachweisbar, wenn diese umgekehrt mit Bu_3SnCl (**5**) hergestellt und dann in Kontakt mit einer wässrigen Lösung von Bu_4NOAc gebracht worden war. In Übereinstimmung mit [8] liegen demnach je nach Messbedingungen unterschiedliche zinnorganische Verbindungen des Typs Bu_3SnX im Gleichgewicht vor.

Die Wechselwirkung von Anionen mit Bu_3SnCl (**5**) kann in homogener Phase aufgrund der chemischen Verschiebungen des ^{119}Sn -Kerns und des ^{13}C -Kerns in α -Stellung sowie der Kopplungskonstante 1J ($^{119}Sn, ^{13}C$) belegt werden. Ähnliches Verhalten wurde schon für Trioctylzinnchlorid beobachtet [4]. Dagegen zeigt ein Distannan wie die Verbindung **2a** keine derartige Wechselwirkung (Fig. 2).

Die Distannylderivate 1-4 können also als solche keine Anionenselektivitäten in PVC-Membranen induzieren. Durch chemische Umwandlungen (Zersetzung!) vermögen

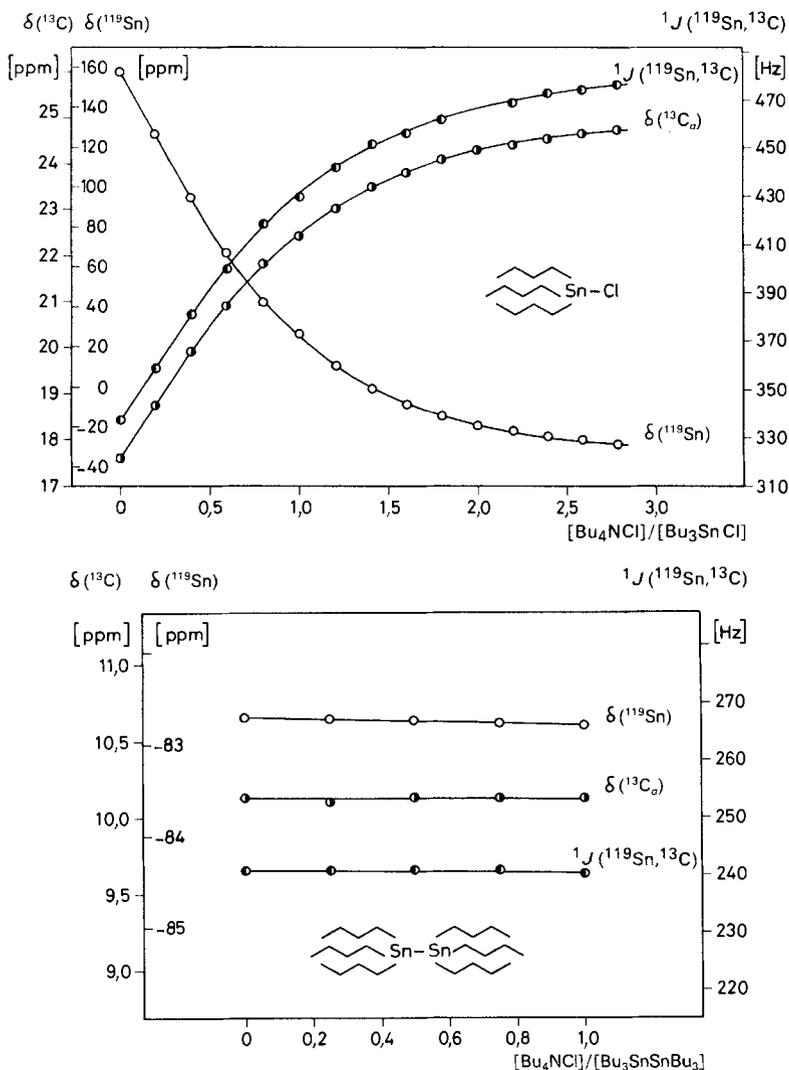


Fig. 2. Chemische Verschiebungen $\delta(^{119}\text{Sn})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ für das Sn-Atom bzw. C-Atom in α -Stellung zum Sn-Atom und Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ für Lösungen in CDCl_3 mit verschiedenen Molverhältnissen von Bu_4NCl zu $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$ (**2a**, unten) bzw. Bu_3SnCl (**5**, oben). Für $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$ musste die Zugabe von Bu_4NCl aus Löslichkeitsgründen beim Molverhältnis 1:1 abgebrochen werden. Bei Bu_3SnCl konnte infolge Signalüberlappung für das Molverhältnis 2 keine Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ aus dem Spektrum erhalten werden.

jedoch die Verbindungen **1a** und **2a** hoch aktive Ionophore des Typs Bu_3SnX zu liefern. So führt Bu_3SnCl (**5**) ähnlich dem Kationenionophor Valinomycin [9] schon bei Gewichtskonzentrationen von ca. 0,01 % in Membranen zu einer anionenselektiven Wirksamkeit. Dagegen bewirken die Distannylderivate **1b**, **2b** und **2c** mit Me- bzw. Ph-Gruppen am Sn unter den gleichen Versuchsbedingungen auch nach längerer Zeit keine vergleichbaren Selektivitäten. Dies steht in Übereinstimmung mit der Stabilität von

Stannylderivaten, welche bei Substitution des Sn mit längeren Alkylketten im Vergleich zu jener mit kürzeren Alkylketten oder auch Arylresten geringer sein soll [10].

Die in Membranen nach dem Einbringen des Dithians **1a** oder des Distannans **2a** beobachteten verblüffend hohen Anionenselektivitäten sind somit auf ein messgut-abhängiges Gleichgewicht von Umwandlungsprodukten von Anionenionophoren zurückzuführen, die im vorliegenden Fall vorwiegend Bu_3SnCl und Bu_3SnOH sind (vgl. dazu auch [7]). So wird denn auch beim Einbau relativ hoher Konzentrationen des Anionenionophoren Bu_3SnCl in Membranen eine nahezu theoretische Steilheit der Elektrodenfunktion gefunden, wenn vorwiegend Chlorid als Anion im Messgut vorliegt. Bei kleineren Konzentrationen von Bu_3SnCl zeigt die Elektrodenfunktion hingegen eine übertheoretische Steilheit (Fig. 3).

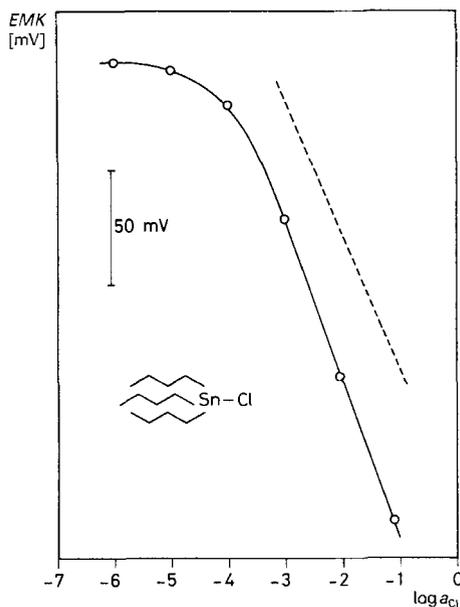
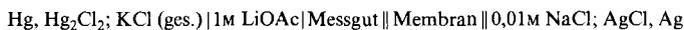


Fig. 3. Elektrodenfunktion einer Membran aus 1,3% Bu_3SnCl , 65,7% Bis (1-butylpentyl)ester der Adipinsäure und 33,0% Poly(vinylchlorid) (Massenprozent) in wässrigen NaCl -Lösungen. Gestrichelt eingezeichnet ist die theoretische Steilheit für 21°C (–58,4 mV).

Experimenteller Teil

Membranen. Insgesamt 180 mg zinnorganische Verbindung, Weichmacher und Kunststoffmatrix (massenprozentuale Zusammensetzung s. Tab. und Fig. 3) wurden in ca. 3 ml THF aufgelöst und in einen auf einer Glasplatte fixierten Glasring mit 24 mm Durchmesser gegossen. Nach dem Verdunsten des Lsgm. wurden aus den so erhaltenen Membranen mit einem Stanzwerkzeug kreisförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 7 mm hergestellt, welche dann für die Elektroden Verwendung fanden.

Selektivitätskoeffizienten. Alle EMK-Messungen wurden an einer Messkette der folgenden Anordnung durchgeführt:



Die Selektivitätskoeffizienten wurden nach der Methode der getrennten Lsg. ('separate solution method', SSM) bei 21° bestimmt, wobei 0,1M Lsg. der Natriumsalze der gemessenen Anionen verwendet wurden, die mit 0,1M Tris (hydroxymethyl)aminomethan und Schwefelsäure auf pH 7,5 gepuffert waren. Die EMK wurde während

Tabelle. Zusammensetzungen der verwendeten Membranen in Massenprozenten

Membran mit zinnorganischer Verbindung	Massenanteile		
	Zinnverbindung	Weichmacher (BBPA)	Matrix (PVC)
1a (roh)	1,8	66,8	31,4
1a (rein)	2,6	65,0	32,4
1b	5,4	63,1	31,5
2a (roh)	7,0	62,2	30,8
2a (rein)	1,3	65,6	33,1
2b	4,8	63,4	31,8
2c	4,6	63,0	32,4
3	4,9	63,1	32,0
4	6,5	61,9	31,6
5	1,1	66,0	32,9
–	–	66,5	33,5

20 min in ca. 25 ml Messgut verfolgt (Datennahme alle 60 s), wobei der Mittelwert der letzten 5 min (6 Messpunkte) weiter verarbeitet wurde. Entsprechend dem *Henderson-Formalismus* [3] [11] [12] wurden sie um das Flüssigkeitspotential korrigiert. Die Einzelionenaktivitäten wurden mit der erweiterten *Debye-Hückel-Beziehung* berechnet [3] [13].

GC/MS. Injiziert wurden jeweils 15 μ l einer 1% Lsg. der Proben in THF. Der Gaschromatograph *Carlo Erba Fractovap 2150* (*Carlo Erba Strumentazione*, I-20090 Rodano) wurde mit einer 18-m-langen Kapillartrennsäule aus *Duran-Glas* mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm betrieben, welche mit *GE SE52* (*Supelco Inc.*, Bellefonte, Pennsylvania 16823, USA) belegt war. Ausgehend von 30° wurde bis 110° mit einer Geschwindigkeit von 3°/min, anschliessend bis 240° mit einer solchen von 6°/min, linear aufgeheizt. Als 'Interface' zur Ionenquelle des Massenspektrometers *Varian MAT 112* (*Varian GmbH*, D-2800 Bremen 10) diente eine Kapillare aus 'fused silica'.

NMR-Experimente. Alle Messungen wurden an einem Gerät *Bruker WP 200 SY* (*Spectrospin AG*, CH-8117 Fällanden) mit der *DISNMRP*-Software durchgeführt. Für die Titrations wurden jeweils 2,5 ml einer 0,2M Lsg. der zinnorganischen Verbindung in CDCl_3 eingesetzt. Da Bu_4NCl hygroskopisch ist, wurden die Einwaagen dieses Salzes sowie die Zugabe ins NMR-Messröhrchen in einem Handschuhkasten (bestehend aus einem *Dri Lab DL-001-S-G*, einem *TriTrain HE 493* und einem *Pedatrol HE 63 P* der *Vacuum/Atmospheres Co.*, Hawthorne, California, USA) durchgeführt. Die Messbedingungen für die beiden Kerne waren wie folgt: ^{13}C -NMR: Spektralbereich 11362 Hz (225,8 ppm), Resonanzfrequenz 50,32 MHz, Acquisitionszeit 1,442 s, Speichergrösse 32 K, RF-Pulsdauer 6 μ s (etwa 40°), Transientenzahl 1000 bis 2000. Es wurde mit einer ^1H -Breitbandentkopplung von ca. 2 W gearbeitet, wobei mit 250 l/h Luft (ca. 30°) gekühlt wurde. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) eingesetzt.

^{119}Sn -NMR: Spektralbereich 45511 Hz (609,8 ppm), Resonanzfrequenz 74,63 MHz, Acquisitionszeit 0,360 s, Speichergrösse 32 K, Pulsdauer 17 μ s (etwa 60°), Transientenzahl 700 bis 10000 (abhängig von der Linienbreite des ^{119}Sn -Signals). Um einen eventuell ungünstigen *Kern-Overhauser-Effekt* zu reduzieren, wurde die ^1H -Breitbandentkopplung von 2 W zwischen dem Ende der Acquisitionszeit und dem Anfang des nächsten Pulses während 5 s ausgeschaltet. Die Proben temp. für die ^{119}Sn -NMR-Spektren lag daher etwas tiefer als diejenige für die ^{13}C -NMR-Spektren. Eine koaxiale Kapillare mit 1,2 mm Aussendurchmesser, die mit Me_4Sn gefüllt war, diente als externer Standard.

EMK-Messeinrichtung. Es wurden Elektrodenkörper des Typs *Philips IS-561* (*N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken*, Eindhoven, Holland) und eine neuartige Konstruktion [14] als Referenzelektrode verwendet. Die *EMK*-Mess- und Datenverarbeitungsstation bestand aus einem 16-Kanal-Monitor (Auflösung ca. 0,12 μV) mit je einem Operationsverstärker *AD 515 KH* pro Kanal (*Analog Devices*, Norwood, Mass. 02062, USA), einem *Intel-Data-System* (*Intel Corp.*, Santa Clara, Calif. 95501, USA), einem Datensichtgerät *ADDS Regent 20* (*Applied Digital Data Systems Inc.*, Hauppauge, N.V. 11787, USA), einem Matrix-Drucker *Print Swiss* (*Wenger Datentechnik*, CH-4053 Basel) und einem Tischrechner *Hewlett Packard HP-85*. Die dabei verwendeten Programme wurden alle an unserem Laboratorium entwickelt. Zur Verhinderung elektrostatischer Einflüsse wurde das Messgut jeweils mit einem geerdeten Metallgitter (zylinderröhrig) abgeschirmt.

Verwendete Substanzen. Alle Natriumsalze sowie das THF waren *puriss. p.a.* und wurden von *Fluka AG*, CH-9470 Buchs, geliefert. Aus der gleichen Quelle stammen Bu_4NCl , Bu_3SnCl und der Bis(1-butylpentyl)ester der Adipinsäure (= **BBPA**, Bis(1-butylpentyl) adipat). Das verwendete H_2O wurde in einer Quarzapparatur 2mal destilliert. Verbindungen **1a** und **1b** wurden nach [5], Verbindung **4** nach [6] synthetisiert. Bis(tributylzinn)sulfid wurde von *Technosa SA*, CH-1000 Pully-Lausanne, das Poly(vinylchlorid) *SDP* hochmolekular (PVC) von *Lonza AG*, CH-3930 Visp, erhalten. Die zinnorganischen Verbindungen **2a**, **2b** und **2c** lieferte *Ventron GmbH*, D-7500 Karlsruhe 1, das CDCl_3 (*Ciba-Geigy*) *Glaser AG*, CH-4051 Basel.

Reinigungsverfahren. Die eingesetzten zinnorganischen Verbindungen wurden mittels «Flash»-Chromatographie (40 kPa) an Kieselgel 60 (230–400 mesh ASTM, Aktivität nach *Brockmann* und *Schodder*: 2–3; *Fluka AG*, CH-9470 Buchs) mit Hexan (für 2,2-Bis(tributylstannyl)-1,3-dithian: Pentan) als Eluens gereinigt. Bu_3SnCl wurde zusätzlich 2mal im Kugelrohr (87°C/0,03 Torr) und $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$ über eine 10-cm lange *Vigreux*-Kolonne (162°/0,08 Torr) destilliert.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sowie *Orion Research Inc.* und *E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.*, für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Hofmeister, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 24, 247.
- [2] D. Wegmann, H. Weiss, D. Ammann, W. E. Morf, E. Pretsch, K. Sugahara, W. Simon, *Mikrochim. Acta* **1984**, III, 1.
- [3] W. E. Morf, 'The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport', Akadémiai Kiadó, Budapest; Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [4] U. Wuthier, H. V. Pham, R. Zünd, D. Welti, R. J. J. Funck, A. Bezegh, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 535.
- [5] D. Seebach, I. Willert, A. K. Beck, B. T. Gröbel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2510.
- [6] H. G. Kuivika, K. R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 105, C6.
- [7] H. V. Pham, U. Wuthier, E. Pretsch, D. Ammann, D. Welti, W. Simon, in Vorbereitung.
- [8] K. N. Somasekharan, R. V. Subramanian, in 'Modification of Polymers', Eds. C. E. Carraher, Jr., M. Tsuda, ACS Symposium Series 121, American Chemical Society, Washington, D.C., 1980, S. 165–181.
- [9] U. Oesch, W. Simon, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 692.
- [10] G. Wilkinson, F. G. H. Stone, E. W. Abel (Eds.), 'Comprehensive Organometallic Chemistry', Pergamon Press, Vol. 2, S. 593.
- [11] P. Henderson, *Z. Phys. Chem.* **1907**, 59, 118.
- [12] P. Henderson, *Z. Phys. Chem.* **1908**, 63, 325.
- [13] P. C. Meier, *Anal. Chim. Acta* **1981**, 136, 363.
- [14] R. E. Dohner, D. Wegmann, W. E. Morf, W. Simon, in Vorbereitung.