

CHROM. 17,530

Note

Uranylsalze als Fluoreszenzindikatoren für den dünn-schichtchromatographischen Nachweis von Komplexbildner

COSTEL SĂRBU

Institutul Politehnic Cluj-Napoca, Facultatea de Mecanică, Cluj-Napoca (Rumänien)

und

MIHAI HORN* und ANDREI HANTZ

Institutul de Chimie Cluj-Napoca, Cluj-Napoca (Rumänien)

(Eingegangen am 4. Januar 1985)

Protonische (saure) Chelanden¹ der allgemeinen Formel I ($k + m + n = 3$; $k = 0, 1$; $m, n = 0, 1, 2, 3$) haben vielfache praktische Bedeutung erlangt.



(I)

Nitrilotrismethylenphosphonsäure Ia ($k, m = 0$; $n = 3$) ist dank der Fähigkeit mit zahlreichen Metallionen Chelate zu bilden vielseitig anwendbar z.B. als Mittel zum Verhindern der Kesselsteinbildung (Verkrustungen)², als Enthärter bei der Waschmittelherstellung³ u.a.m.; N,N-Bis(phosphonomethyl)glycin Ib ($k = 0$; $m = 1$; $n = 2$) besitzt wachstumsregulierende Wirkung für Zuckerrüben⁴ während N-Phosphonomethyliminodiessigsäure Id ($k = 0$; $m = 2$; $n = 1$) in der Literatur⁴ als Pflanzenwuchshemmstoff gilt. N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate) Ie ($k, m, n = 1$) schliesslich ist der Wirkstoff eines wertvollen Breitspektrumherbizides⁵. Nitrilotriessigsäure If ($k, n = 0$; $m = 3$) ist ein wohlbekannter Komplexbildner⁶ mit ähnlichen Anwendungen wie Ia; als "Komplexon I" wird If in der Chelatometrie verwendet.

Zwischen den Vertretern der Verbindungsklasse I bestehen chemische Beziehungen die in zahlreichen Herstellungsverfahren zum Ausdruck kommen.

Ie kann man beispielsweise aus Id herstellen während die letztere Verbindung ihrerseits aus Iminodiessigsäure Ig ($k = 1$; $m = 2$; $n = 0$) zugänglich ist⁷. Ähnlich kann man Ib aus Iminodimethylenphosphonsäure Ic ($k = 1$; $m = 0$; $n = 2$) darstellen und diese wieder aus Ia⁸. If kann elektrochemisch in Ig überführt werden⁹.

Die Dünnschichtchromatographie (TLC) bietet sich als einfache Methode an, einerseits den Reaktionsverlauf bei der Darstellung der Verbindungen Ia-g zu verfolgen und andererseits die Qualität der erhaltenen Produkte (oder der Handelsprodukte) zu überprüfen.

TLC Untersuchungen an Vertretern der Klasse I sind im Zusammenhang mit der Rückstandsanalytik des Herbizides Glyphosate vorgenommen worden und führten zur Trennung des Wirkstoffes N-Phosphonomethylglycin Ie von dessen Haupt-

metabolit Aminomethylphosphonsäure (I, $k = 2$; $m = 0$; $n = 1$). Bei allen nicht-derivatisierenden TLC Trennmethode kam Cellulose als stationäre Phase zur Anwendung¹⁰⁻¹⁵ mit Ausnahme eines Falles¹⁶ wo ein Gemisch aus Ie, Aminomethylphosphonsäure, Iminodiessigsäure Ig und N-Phosphonomethyliminodiessigsäure Id auf Kieselgelschichten getrennt wurde; es wurden sowohl eindimensionale^{10,14-16} wie auch zweidimensionale¹¹⁻¹³ TLC Verfahren vorgeschlagen.

Die zur Sichtbarmachung verwendeten Sprühreagenzien: Ninhydrin^{11,12,14}, Ninhydrin-Kupferniträt¹⁴, Ninhydrin-Rhodamin B¹⁴, Hanes' Reagens^{13,16} sind nur beschränkt anwendbar auf die Verbindungsklasse I.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es eine brauchbare TLC Trennung der Verbindungen Ia-g zu erzielen sowie eine einfache, empfindliche, allgemein anwendbare Nachweismethode für diese Verbindungsklasse zu finden. Uranylsalze weisen in wässriger Lösung sowohl im langwelligen (366 nm) als auch im kurzwelligen (254 nm) UV-Licht eine intensive grüne Eigenfluoreszenz auf. Ausgehend von dieser Tatsache und der wohlbekannten Eigenschaft des Uranyliions UO_2^{2+} mit zahlreichen Verbindungen Koordinationsverbindungen einzugehen¹⁷ wurden wässrige Uranylsalzlösungen als Nachweisreagenzien für die Komplexbildner Ia-g eingesetzt. Die durch die Komplexbildung erfolgte Fluoreszenzlöschung stellt eine empfindliche, bemerkenswert universelle Nachweismethode für alle Verbindungen der Klasse I dar.

EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde auf Kieselgel R Fertigplatten (20 × 20 cm) von 500- μ m Schichtdicke mit Stärke: Agar-Agar als Bindmittel (Hersteller Institut für Chemie, Cluj-Napoca, Rumänien) in mit Fließmittel gesättigter Normalkammer aufsteigend chromatographiert. Als Fließmittel wurde *n*-Propanol-Methanol-Ammoniak (45:15:40) eingesetzt. Tabelle I gibt die erzielte Trennung wieder.

Die Verbindungen Ia-g wurden als 0,1% Lösungen in 0,1 M Salzsäure aufgetragen (1 μ l); Entwicklungszeit pro 10 cm Laufstrecke beträgt 90 min. Nach dem Entwickeln wurden die Platten bei 100°C getrocknet und mit einer 1% wässrigen Uranylacetat (oder -niträt) lösung besprüht. Beim Betrachten der Platte im UV-Licht (254 bzw. 366 nm) erscheinen die Chelanden Ia-g als dunkle Löschflecken auf grün fluoreszierendem Untergrund. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,1 μ g pro Fleck für alle Komplexbildner.

TABELLE I

hR_F -WERTE DER VERBINDUNGEN Ia-g

Chelend	I	k	m	n	hR_F	Säurewertigkeit
Nitrilotrismethylenphosphonsäure	Ia	0	0	3	11	6
N,N-Bis(phosphonomethyl)glycin	Ib	0	1	2	13	5
Iminodimethyldiphosphonsäure	Ic	1	0	2	19	4
N-Phosphonomethyliminodiessigsäure	Id	0	2	1	28	4
N-Phosphonomethylglycin	Ie	1	1	1	58	3
Nitrilotriessigsäure	If	0	3	0	60	3
Iminodiessigsäure	Ig	1	2	0	76	2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus Tabelle I hervorgeht ist eine brauchbare Trennung aller untersuchter Komplexbildner erzielt worden. Von Interesse ist insbesondere die Auftrennung von Verbindungspaaren welche, den zitierten Darstellungsmethoden zufolge, häufig in der Praxis anzutreffen sind (Ia-Ic, Id-Ie, If-Ig, Ig-Id).

Bei den Verbindungen Ia-g handelt es sich durchwegs um mehrwertige Säuren (Carboxy- und Phosphonsäuren); es ist von Interesse festzustellen, dass zwischen den hR_F -Werten und der Wertigkeit der entsprechenden Säure eine grobe Proportionalität besteht (Tabelle I, letzte Spalte) deren Ursache, im überwiegend auf Wasserstoffbrückenbildung beruhendem Trennmechanismus, zu suchen ist.

Die in der TLC keineswegs neue Anwendung der Uranylsalze als Nachweisreagenzien¹⁸⁻²¹ hat gegenüber den gebräuchlichen anorganischen Fluoreszenzindikatoren (z.B. Kieselgel F₂₅₄, Merck) den Vorteil, dass auch nichtfluoreszierende, im UV nichtabsorbierende Verbindungen durch Fluoreszenzlöschung nachgewiesen werden können dank ihrer koordinativen Bindung an das Uranylion.

Der empfindliche TLC Nachweis durch Fluoreszenzlöschung der Uranylsalze ist von potentiell Wert für zahlreiche andere mit I verwandte Komplexbildner die in der Praxis als Stein- und Korrosionsschutz für wässrige Systeme, als Additive für galvanische Bäder usw. weite Anwendung finden.

Als alternative TLC Nachweismethode für Verbindungen Ia-g (starke Säuren, wenigstens in der ersten Stufe) bietet sich auch eine, auf Änderung der Eigenfluoreszenz von Akridinverbindungen fussende Methode an²².

LITERATUR

- 1 F. Vögtle und E. Weber, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 813.
- 2 R. R. Irani, *US Pat.*, 3278446 (1966); *C.A.*, 66 (1967) 20239a.
- 3 W. Vogt und H. Glaser, *Ger. Pat. (DAS)*, 1249275 (1967); *C.A.*, 68 (1968) 29860v.
- 4 R. Wegler (Herausgeber), *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Band 5, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, S. 372.
- 5 R. Wegler (Herausgeber), *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Band 5, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1977, S. 371.
- 6 S. Chaberek und A. E. Martell, *Organic Sequestering Agents*, Wiley, New York, 1959.
- 7 J. E. Franz, in H. Geissbühler (Herausgeber), *Advances in Pesticide Science*, Part 2, Pergamon, Oxford, New York, 1979, S. 139.
- 8 N. V. Tsurul'nikova, V. Ya. Temkina, T. M. Sushitskaya und S. V. Rykov, *Zh. Obshch. Khim.*, 51 (1982) 1028.
- 9 N. V. Tsurul'nikova, V. Ya. Temkina, T. V. Litvinova, T. M. Sushitskaya, V. V. Tsodikov, N. A. Egorushkina und S. V. Rykov, *USSR Pat.*, 598884 (1978); *C.A.*, 88 (1978) 190105a.
- 10 A. R. Putnam, *Weed. Sci.*, 24 (1976) 425.
- 11 B. H. Zandstra und R. K. Nishimoto, *Weed. Sci.*, 25 (1977) 268.
- 12 N. S. Nomura und H. W. Hilton, *Weed. Res.*, 17 (1977) 113.
- 13 M. L. Rueppel, B. B. Brightwell, J. Schaefer und J. T. Marvel, *J. Agric. Food. Chem.*, 25 (1977) 517.
- 14 M. T. H. Ragab, *Chemosphere*, (1978) 143.
- 15 P. Sprankle, L. C. Sandberg, W. F. Meggitt und D. Penner, *Weed. Sci.*, 26 (1978) 673.
- 16 E. Dudar und L. Bodnar, *Növényvedelem*, 15 (1979) 24.
- 17 A. C. Comyns, *Chem. Rev.*, 60 (1960) 115.
- 18 R. Paris, *Prod. Pharm.*, 15 (1960) 347.
- 19 S. Borysewicz, *Acta Pol. Pharm.*, 23 (1966) 187.
- 20 H. Scherz und H. Weisz, *Mikrochim. Acta*, (1967) 307.
- 21 K. P. Tiwari, P. K. Minocha, Y. K. S. Rathore und M. Masood, *Chromatographia*, 12 (1979) 305.
- 22 C. Sârbu, M. Horn und C. Mărutoiu, *J. Chromatogr.*, 281 (1983) 345.