

3,4,5-Trihydroxybenzoesäure als Chelatbildner, 1. Mitt.:

Praseodym

Von

M. D. Agrawal, C. S. Bhandari, M. K. Dixit und N. C. Sogani

University of Rajasthan, Jaipur, Indien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Februar 1975)

3,4,5-Trihydroxybenzoic Acid as Chelating Agent, I: Praseodymium

Stability constants of praseodymium chelates of 3,4,5-trihydroxy sodium benzoate are determined by using Bjerrum-Calvin pH titration technique at constant ionic strength 0.1M-sodium perchlorate and at 28 ± 0.1 °C. Values calculated by different methods are in good agreement. The study reveals that during complexation only one proton of the ligand molecule is replaced by the metal and oxygen of adjacent phenolic group acts as a coordinating atom. IR and NMR spectral studies of the ligand reveal that one of the OH groups (in meta position to carboxylic group) remains free while two other phenolic groups are involved in intramolecular hydrogen bonding. One water molecule is found attached in crystalline gallic acid.

Es wurde berichtet^{1, 2}, daß 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure) Komplexe mit den inneren Übergangselementen La(III), Ce(III), Nd(III), Y(III), Ho(III) und Er(III) bildet. Aus einer Durchsicht der Literatur ging hervor, daß Komplexe mit Praseodym bisher nicht untersucht wurden. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Struktur des Liganden und Stabilitätskonstanten seiner Komplexe berichtet.

Experimenteller Teil

Zur Herstellung der Lösungen wurden Analar-Chemikalien und doppelt destill. Wasser verwendet. Um Störungen durch Chloridionen bei den Stabilitätsbestimmungen zu vermeiden, wurde Praseodym-perchlorat aus dem Oxid hergestellt. Der Metallgehalt wurde nach dem Oxalat-Standardverfahren³ bestimmt. Die Gallussäure (E. Merck, Deutschland) wurde durch Umkristallisieren gereinigt.

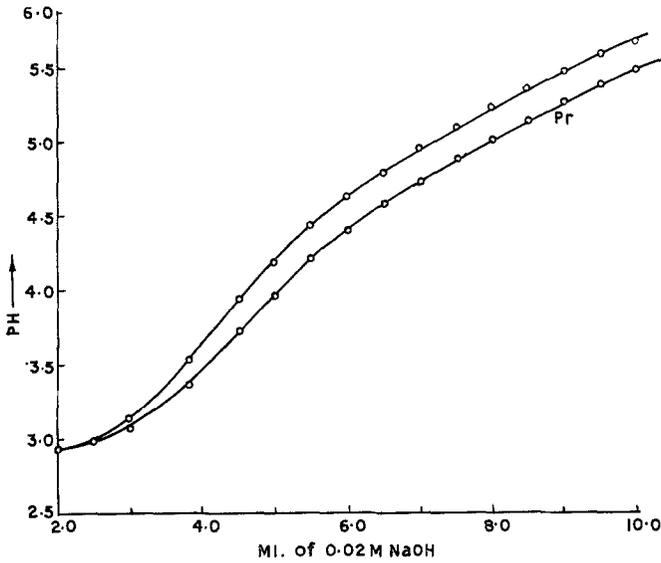


Abb. 1. Titrationskurve ml 0,02M-NaOH des Praseodymchelates von 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure)

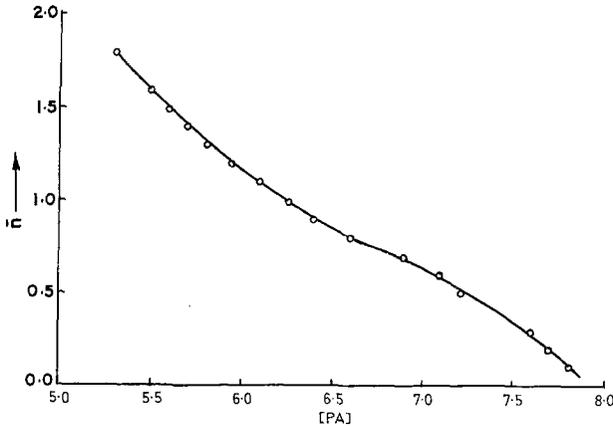


Abb. 2. Bildungskurve $p [A^-]$ des Praseodymchelates von 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure)

Das IR-Spektrum des Liganden wurde in KBr-Preßlingen aufgenommen. Durch das freundliche Entgegenkommen der Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, USA, wurde das NMR-Spektrum in Aceton, mit *TMS* als Bezugspunkt, erhalten.

Potentiometrische Titration. Die pH-Titrationen des Liganden mit Standard-Alkalilösung in Abwesenheit und in Gegenwart von Metallion wurden in inerter Stickstoffatmosphäre bei der konstanten Temperatur

von $28 \pm 0,5$ °C unter Verwendung eines Holland-Philips-pH-Meters Modell 9400 ausgeführt. Die Ionenstärke der Lösung wurde mittels NaClO_4 bei $0,1M$ gehalten. Die Abb. 1 zeigt die Titrationskurven. Die horizontale Entfernung zwischen der Vergleichs-Titrationskurve und der in Gegen-

Tabelle 1. *Daten aus der Kurve der Chelatbildung von Praseodym mit dem Natriumsalz der 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure*

pH-Wert	\bar{n}	$p[A^-]$
3,050	0,10	7,820
3,075	0,20	7,797
3,250	0,40	7,626
3,675	0,50	7,208
3,750	0,60	7,134
3,975	0,70	6,912
4,150	0,80	6,740
4,425	0,90	6,470
4,550	1,00	6,348
4,750	1,10	6,153
4,825	1,20	6,080
5,025	1,30	5,886
5,125	1,40	5,790
5,250	1,50	5,669
5,400	1,60	5,522
5,550	1,70	5,378
5,600	1,80	5,330
5,625	1,90	5,306
5,800	2,00	5,133

Tabelle 2. *Stabilitätskonstanten des Praseodymkomplexes von 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure*

Verfahren	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_1 k_2$
1. Graphisches Verfahren	7,20 ₈	5,66 ₉	12,87 ₇
2. Verfahren von <i>Block</i> und <i>McIntyre</i>	7,16 ₉	5,70 ₈	12,87 ₇
3. Verfahren der kleinsten Quadrate	7,12 ₅	5,61 ₄	12,73 ₇

wart des Metallions erhaltenen Kurve ergibt die Menge des an Metall gebundenen Liganden. Dieser Wert, dividiert durch die gesamte Metallionenkonzentration, ergibt \bar{n} . Auf diese Weise wurden die Werte von \bar{n} bei verschiedenen pH-Werten berechnet. Bei jedem pH-Wert wurde der Wert für die Konzentration des Ligandions $[A^-]$ aus der Gesamtkonzentration des Liganden und dessen Dissoziationskonstante, $pK_a = 8,75$, berechnet. Hierbei wurde die Annahme zugrundegelegt, daß die Menge an chelat-

Tabelle 3. Charakteristische IR-Absorptionsfrequenzen von Gallussäure

Frequenz, cm ⁻¹	Zuordnung
4000 (w)	O—H-Streckschwingung (OH frei)
3279 (s)	O—H-Streckschwingung (OH gebunden)
3030 (m)	aromatische C—H-Streckschwingung
2667 (w)	O—H-Streckschwingung der Carboxylgruppe (OH gebunden)
2381 (w)	
1786 (w)	
1727 (s)	Carbonyl-Streckschwingung der Carboxylgruppe
1626 (s)	aromatische C=C-Streckschwingung
1550 (m)	
1515 (w)	
1481 (w)	aromatische C=C-Streckschwingung
1460 (s)	aromatische C=C-Streckschwingung
1389 (sh)	phenolische O—H-Deformationsschwingung
1342 (s)	
1316 (s)	C—O-Streckschwingung, gekoppelt mit O—H „in plane“-Deformationsschwingung
1250 (s)	charakteristische Carboxylschwingung
1212 (s)	phenolische O—H-Deformationsschwingung
1183 (m)	
1105 (w)	CH „in plane“-Deformationsschwingung (charak- teristisch für aromatische 1,3-, 3,4,5-Substitution)
1053 (m)	CH „in plane“-Deformationsschwingung (charak- teristisch für aromatische 1,3-, 3,4,5-Substitution)
1031 (s)	
971 (w)	CH „in plane“-Deformationsschwingung (charak- teristisch für aromatische 3,4,5-Schwingung)
918 (w)	O—H „out of plane“-Deformationsschwingung der Carboxylgruppe
877 (m)	
862 (m)	CH „out of plane“-Deformationsschwingung (cha- rakteristisch für aromatische 1,3-Substitution)
800 (m)	
775 (m)	
735 (m)	
709 (m)	CH „out of plane“-Deformationsschwingung (cha- rakteristisch für aromatische 1,3-Substitution)
694 (m)	

(s) = stark, (m) = mittel, (w) = schwach, (sh) = Schulter.

bildendem Mittel im Vergleich zu dem Metallion so groß ist, daß durch die Chelatbildung so wenig des Liganden entfernt wird, daß hiedurch keine signifikante Änderung des Gleichgewichtes $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ eintritt. Die so berechneten Werte von \bar{n} und $p[A^-]$ bei verschiedenen pH-Werten sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Stabilitätskonstanten des Praseodymkomplexes wurden nach verschiedenen Methoden berechnet (Tab. 2).

Diskussion

IR-Spektrum des Liganden. Charakteristische Absorptionsfrequenzen des Liganden mit den verhältnismäßigen Intensitäten und Zuordnungen, soweit möglich, sind in Tab. 3 aufgeführt.

Hydroxylschwingungen. Gallussäure zeigt eine breite und intensive Absorption bei 3279 cm^{-1} . Die Bande weist demnach eine viel niedrigere Frequenz auf, als den für die Streckschwingungen freier Hydroxylgruppen in Phenolen angegebenen Bereich⁴ von $3615\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$. Dies deutet auf Teilnahme einer OH-Gruppe an intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen hin. Über ähnlich niedrigerfrequente OH-Streckenschwingungen wurde bei Salicylsäure⁵ und Protocatechusäure⁶ berichtet.

Die phenolischen OH-Deformationsschwingungen, die gegenüber der Anordnung der Wasserstoffbrücken-Bindungen empfindlich sind, wurden bei 1342 cm^{-1} , mit einer Schulter bei 1389 cm^{-1} und bei 1212 cm^{-1} beobachtet. Es wurde berichtet⁷, daß die Banden nahe 1350 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} auf gemischte C—O- und O—H-Schwingungen in Phenolen zurückzuführen sind.

Eine auf Streckschwingungen freier O—H-Gruppen zurückzuführende schwache, aber scharfe Absorptionsbande nahe 4000 cm^{-1} deutet auf ein hydratisiertes Ligandmolekül hin.

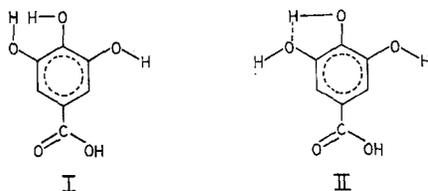
Carboxylgruppenschwingung. Gallussäure zeigt eine Absorptionsbande bei 2667 cm^{-1} , die auf die Hydroxyl-Streckschwingung einer an einer Wasserstoffbrücke beteiligten Carboxylgruppe zurückzuführen ist. Nach Angaben der Literatur⁸ erstreckt sich der Bereich für eine derartige Schwingung auf $2700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$. Die Carbonyl-Streckschwingung der Carboxylgruppe liegt bei 1727 cm^{-1} .

Die O—H „in plane“-Deformationsschwingung wurde bei 1316 cm^{-1} beobachtet. Es wurde berichtet⁹, daß die Schwingung nahe 1300 cm^{-1} auf eine O—H „in plane“-Deformationsschwingung, die mit C—O-Schwingungen in Carbonsäuren gekoppelt ist, zurückzuführen sei.

Andere charakteristische Schwingungen der Carboxylgruppe wurden bei 1250 und 918 cm^{-1} gefunden. In der Lit.¹⁰ wurden als Bereich dieser Schwingungen $1320\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ (üblicherweise tritt eine starke Bande im Bereiche von $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ auf), bzw. $940\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die Bande in dem letzteren Bereich wurde¹⁰ der O—H „out of plane“-Deformationsschwingung zugeschrieben. Ferner wurde berichtet¹¹, daß eine schwache Bande im Bereiche von $1440\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$ eine andere, charakteristische, auf die Carboxylgruppe zurückzuführende Schwingung sei. Jedoch konnten wir keine Bande in diesem Bereich beobachten, möglicherweise wegen der ungeordneten Verteilung der Wasserstoffbrücken-Bindungen. Auch *Corish* und Mitarbeiter¹² berichteten über die Abwesenheit einer solchen Absorptionsbande in Carbonsäuren.

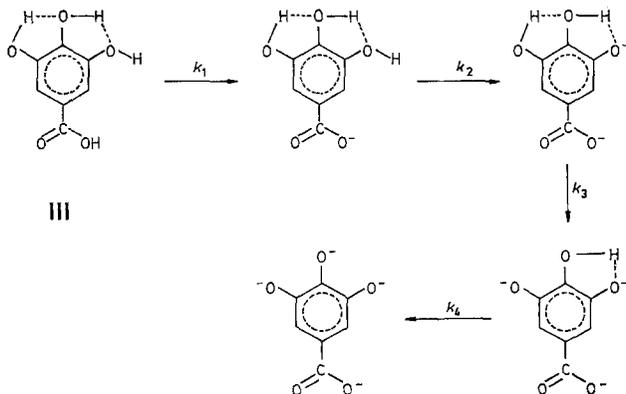
NMR-Spektrum des Liganden. Das Spektrum zeigt ein breites Signal bei ca. 6,83 und ein scharfes Signal bei 7,17 ppm; diese entsprechen allen Hydroxylprotonen, bzw. isolierten Ringwasserstoffatomen. Die dem Signal bei ca. 6,83 ppm entsprechende Integrationshöhe legt die Gegenwart zweier weiterer Hydroxylprotonen nahe.

Daher sind für die Gallussäure Formeln I—III in Betracht zu ziehen.



Wegen der abstoßenden Kräfte zwischen gleichsinnig geladenen Atomen fallen die Strukturformeln I und II weg. Die Strukturformel III ist durch O—H ... O-Wechselwirkungen stabilisiert. Dies wird gestützt durch das Fehlen einer Absorptionsbande im Gebiet von $3750\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ des IR-Spektrums, die auf die Streckschwingung einer freien O—H-Gruppe zurückzuführen wäre. Über solche Wechselwirkungen berichtete *Pauling*¹³ in seinen IR-spektroskopischen Untersuchungen an Brenzcatechin.

Dissoziationskonstanten von Gallussäure. Die Dissoziationskonstanten von Gallussäure wurden bestimmt, indem man $\Delta \text{pH}/\Delta v$ gegen das Volumen des zugesetzten Alkalis in einem Koordinatensystem auftrug. Die verschiedenen Stufen der Dissoziation können wie folgt dargestellt werden:



Es wurden nachstehende Werte bestimmt: $pK_1 = 4,50$, $pK_2 = 7,05$, $pK_3 = 8,75$ und $pK_4 = 10,25$. Der pK_1 -Wert entspricht der Dissoziation des Carboxylprotons. Dieser Wert ist höher, als der für *m*-Hydroxybenzoesäure gefundene¹⁴ Wert von 3,96. Dies ist auf den +R-Effekt der in *para*-Stellung zur Carboxylgruppe befindlichen Hydroxylgruppe zurückzuführen. Eine ähnliche Wirkung scheint auch für den höheren pK -Wert (4,55) der Carboxylgruppe in Protocatechusäure¹⁵ verantwortlich zu sein. Der pK_2 -Wert (7,05) ist niedriger als der auf das Hydroxylproton zurückzuführende Wert von 9,61 in *m*-Hydroxybenzoesäure¹⁴. Dies kann dadurch erklärt werden, daß an der Elektronegativität des Sauerstoffes der OH-Gruppe der Wasserstoff der *para*-Hydroxylgruppe bei der Chelierung einen Anteil erhält. Ähnliche Ansichten wurden zur Erklärung des pK_2 -Wertes von Protocatechusäure entwickelt. Der niedrige pK_3 -Wert (8,75) kann vielleicht durch einen —I-Effekt des Carboxylations verursacht sein. Der pK_4 -Wert (10,25), der um 1,5 log-Einheiten höher ist, als der pK_3 -Wert, ist auf Grund der zunehmend negativen Ladung des Moleküls verständlich. Alle diese Beobachtungen sind vereinbar mit der vorgeschlagenen Strukturformel III.

Titrationenkurven. Die Titrationskurven (Abb. 1) zeigen, daß während des Anfangsstadiums der Komplexbildung nur ein Proton ersetzt wird. Dies ist mit unserer Beobachtung vereinbar, daß das IR-Spektrum des Komplexes Absorptionsbanden aufweist, die durch Streck- und Deformationsschwingungen von gebundenem —OH verursacht sind, wie bereits besprochen.

Der Alkaliverbrauch im Verlaufe der Titration kann durch die Hydrolyse des Metallions und bei der Komplexbildung freigesetzte Ligandenprotonen verursacht sein. Es wurde berichtet¹⁶, daß die Hydrolyse von Praseodym bei dem pH-Wert 7,0 einsetzt. Die pH-Werte für $\bar{n} = 0,5$ und 1,5 sind niedriger als der pH-Wert, bei welchem die Hydrolyse des Praseodymions beginnt. Daher ist der Verbrauch eines Überschusses an Alkali bei der Chelierungstitration durch Ligandenprotonen verursacht, die während der Komplexbildung frei werden. $\log k_3$ konnte nicht berechnet werden, da oberhalb von pH 6,0 im Laufe der Titration die Bildung eines Niederschlages begann, der $[PrL_2](ClO_4)$ darstellen könnte.

Tab. 2 zeigt, daß die nach verschiedenen Verfahren berechneten Stabilitätskonstanten miteinander in guter Übereinstimmung stehen.

Die Autoren danken dem Herrn Vorstand des Chemistry Department, University of Rajasthan, Jaipur, der Einrichtungen zur Verfügung stellte. *M. D. A.* und *M. K. D.* danken ferner dem Herrn Vorstand des Chemistry Department, University of Saugar, Saugar, welcher Laboratoriumseinrichtungen zur Verfügung stellte.

Literatur

- ¹ *N. S. Poluektov* und *K. V. Tserkaserich*, Zh. Neorgan. Khim. **9**, 1606 (1964).
- ² *R. C. Vickery*, Nature **179**, 626 (1957).
- ³ *J. Frederickspencer*, The Metals of the Rare Earths. Longmans, London, 1919, p. 105.
- ⁴ *L. J. Bellamy*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 97. New York: Wiley. 1963.
- ⁵ *K. Nakamoto*, *M. Margoshes* und *R. E. Rundle*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).
- ⁶ *M. D. Agrawal*, *C. S. Bhandari* und *N. C. Sogani*, Bull. Acad. Polon. Sci. **21**, 917 (1973).
- ⁷ Lit. ⁴, S. 110.
- ⁸ Lit. ⁴, S. 163.
- ⁹ *D. Hadži* und *N. Sheppard*, Proc. Roy. Soc. A **216**, 247 (1953).
- ¹⁰ Lit. ⁴, S. 171; *M. Flett*, J. Chem. Soc. **1951**, 962.
- ¹¹ Lit. ⁴, S. 170.
- ¹² *P. J. Corish* et al., J. Chem. Soc. **1955**, 2431; **1957**, 1746.
- ¹³ *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 94 (1936).
- ¹⁴ *Y. Murakami*, *K. Nakamura*, und *M. Tokunega*, Bull. Chem. Soc. (Japan) **36**, 669 (1963).
- ¹⁵ Unveröffentlicht.
- ¹⁶ *H. T. S. Britton*, Hydrogen Ions, Vol. 2, p. 102. London: Chapman, & Hall. 1956.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. N. C. Sogani
Universität Rajasthan
IND-302004 Jaipur 4
Indien