

Mischligandenderivate des 1:1-Th(IV)—*DTPA*-Chelates mit Milchsäure, Mandelsäure und *o*-Hydroxynaphthoesäuren

Von

O. P. Pachauri und Jagdish P. Tandon

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur, India

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Mai 1975)

Mixed Ligand Derivatives of 1:1-Th(IV)—DTPA Chelate with Lactic, Mandelic and o-Hydroxynaphthoic Acids

Potentiometric studies of the mixed ligand derivatives of 1:1-Th(IV)—*DTPA* chelate (where *DTPA* = diethylenetriamine pentaacetic acid) with certain secondary ligands, such as lactic, mandelic and *o*-hydroxynaphthoic acids have been carried out. The pH-titrations of the reaction mixtures containing 1:1:1 molar ratio of metal ion to *DTPA* to secondary ligand have shown the formation of 1:1:1 ternary complexes at higher pH (≈ 8). The equilibrium constants of the resulting mixed complexes have been determined at $30 \pm 1^\circ\text{C}$ and $\mu = 0.1$ (KNO_3) and the order of stability in terms of secondary ligands has been found to be *o*-hydroxynaphthoic acids > mandelic acid > lactic acid.

In kürzlich erschienenen Mitteilungen¹ aus diesen Laboratorien wurde über potentiometrische Untersuchungen an dem 1:1-Th(IV)—*CDTA*-Chelat in Gegenwart von Milchsäure, Mandelsäure und *o*-Hydroxynaphthoesäuren berichtet. *Agarwal* und Mitarbeiter² beschrieben die Reaktion des 1:1-Th(IV)—*EDTA*-Chelats mit diesen zwei-zähligen Liganden; es wurde gezeigt, daß das Metallion in den entstandenen ternären Komplexen die Koordinationszahl acht aufwies.

Martell und Mitarbeiter³ untersuchten die Reaktion von Th(IV) mit *DTPA* potentiometrisch, wobei gezeigt wurde, daß in dem entstandenen 1:1-Hydroxo-chelat die Koordinationsstellen des Metallions durch das achtzählige *DTPA** eingenommen wurden. In Anbetracht der

* Folgende Abkürzungen werden verwendet:

CDTA = 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure;

EDTA = Äthylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure;

DTPA = Diäthylentriaminpentaessigsäure.

erhöhten Koordinationszahlen der tetravalenten Actinidionen erschien es von Interesse, potentiometrische Untersuchungen der Reaktionen des Th(IV)—*DTPA*-Chelats mit Monohydroxycarbonsäuren, wie Milchsäure, Mandelsäure und o-Hydroxynaphthoesäuren, vorzunehmen; deren Ergebnisse werden in der vorliegenden Mitteilung diskutiert. In früheren Mitteilungen aus diesen Laboratorien^{4, 5} wurden ähnliche Untersuchungen an Th(IV)—*DTPA*—Hydroxysäuren beschrieben.

Experimenteller Teil

Eine Vorratslösung des Metallnitrats (Analar, BDH) wurde, wie früher beschrieben¹, hergestellt und standardisiert. Es wurden Milchsäure (BDH) und umkristallisierte Mandelsäure (E. Merck) verwendet. Gereinigte Hydroxynaphthoesäuren⁶ (Fluka) wurden als Kaliumsalze und die Diäthylen-triaminpentaessigsäure (*DTPA*) (E. Merck) als Trikaliumsalz gelöst. Die Reinheit aller Ligandenlösungen wurde ferner durch potentiometrische Titrationsen mit 0,1*M*-KOH (CO₂-frei) geprüft. Alle pH-Titrationsen wurden mittels eines Cambridge-pH-Meters durchgeführt, das gegen eine 0,05*M*-Kaliumhydrogenphthalatlösung bei 30 ± 1 °C eingestellt worden war. Die Ionenstärke ($\mu = 0,1$) wurde durch Zusatz von 1*M*-KNO₃-Lösung, sowie durch Anwendung niedriger Konzentrationen von Ligand und Metallion konstant gehalten.

Es wurden nachstehende Serien von Systemen gegen 0,1*M*-KOH titriert:

1. 10 ml (0,025*M*) sekundärer Ligand.
2. 10 ml (0,025*M*) Thoriumnitrat + 10 ml (0,025*M*)-Trikaliumsalz von *DTPA* [1 : 1-Th(IV)—*DTPA*].
3. 10 ml (0,025*M*)-Thoriumnitrat + 10 ml (0,025*M*)-Trikaliumsalz von *DTPA* + 10 ml (0,025*M*) sekundärer Ligand [1 : 1 : 1-Th(IV)—*DTPA*—sekundärer Ligand].

Bei jeder Titration wurde das Endvolumen auf 50 ml gebracht.

Berechnungen

Die Hydrolysenkonstante (pK_H) des 1 : 1-Th(IV)—*DTPA*-Diaquo-chelats, ohne irgendwelche Polymerisations- oder Chelierungsreaktion, wie sie von *Martell* und Mitarb.³ beschrieben wurde, wurde bereits mitgeteilt⁴. Die Gleichgewichtskonstante der entstehenden Mischliganden-Komplexe wurde nach dem von *Thompson* und *Loraas*⁷ beschriebenen Verfahren berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Auf die Bildung der Chelatspezies mit Mischliganden in der Lösung weist die Erniedrigung der oberen Pufferregion der Titrationskurven (Kurven 4, 5, 8 und 9 in Abb. 1) für das 1 : 1-Th(IV)—*DTPA*-System in Gegenwart des sekundären Liganden, im Vergleich zu der in Abwesenheit des Letzteren erhaltenen Kurve (Kurve 3 in Abb. 1), hin, wie nachstehend diskutiert wird:

1 : 1 : 1-Th(IV)—DTPA—Milchsäure- und —Mandelsäure-Systeme

Die Kurven 1 und 2 in Abb. 1 stellen die potentiometrischen Titrations von Milchsäure bzw. Mandelsäure, dar. Bei diesen Säuren ist

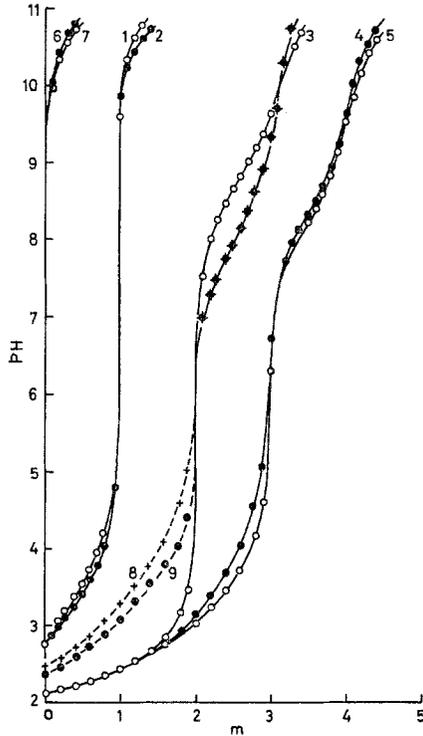


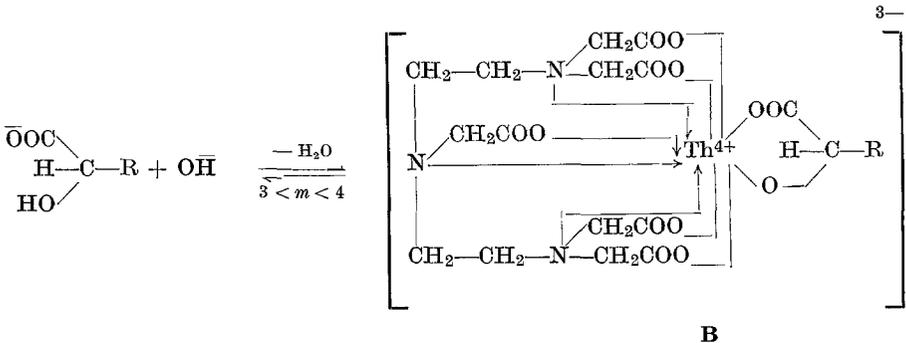
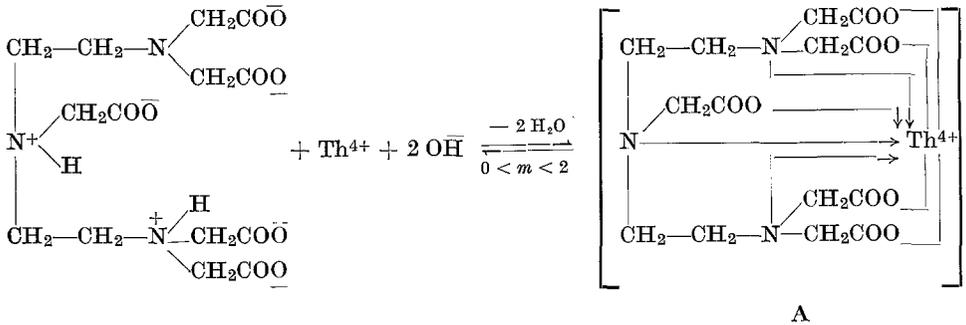
Abb. 1. Potentiometrische Titrations der Mischligandenchelate des Th(IV)—DTPA-Systems. Alle Lösungen waren zu Beginn der Titration $5 \times 10^{-3}M$ an Thoriumnitrat und $0,1M$ an KNO_3 ; m = Mol Alkali, die je Mol Metallion zugegeben wurden. 1 = Milchsäure, 2 = Mandelsäure, 3 = 1 : 1-Th(IV)—DTPA, 4 = 1 : 1 : 1-Th(IV)—DTPA—Milchsäure, 5 = 1 : 1 : 1-Th(IV)—DTPA—Mandelsäure, 6 = 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, 7 = 3-Hydroxy-2-naphthoesäure, 8 = 1 : 1 : 1-Th(IV)—DTPA—1-Hydroxy-2-naphthoesäure, 9 = 1 : 1 : 1-Th(IV)—DTPA—3-Hydroxy-2-naphthoesäure; $t = 30 \pm 1^\circ C$

eine wohldefinierte Beugung bei $m = 1$, infolge der Neutralisation des Wasserstoffions ihrer Carboxylgruppe (der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist nicht ionisiert) zu beobachten (m = Mol Alkali, die je Mol Metallion zugefügt werden).

Kurve 3 in Abb. 1 stellt die Titration des 1 : 1-Th(IV)—DTPA-Systems dar. Das Reaktionsgemisch enthielt äquimolare Mengen

Metallion und Trikaliumsalz von *DTPA* und ergab Beugungen bei $m = 2$ und $m = 3$. Das Auftreten der ersten Beugung entspricht der Entfernung zweier Wasserstoffionen aus dem *DTPA*-Molekül und zeigt die Bildung des normalen, hydratisierten 1:1-Th(IV)—*DTPA*-Komplexes (A) an. Zwischen $m = 2$ und $m = 3$ wurde eine zweite Pufferregion bei höheren pH-Werten beobachtet; es wurde berichtet, daß dies auf die Hydrolyse des normalen binären Chelats zurückzuführen sei.

Die ähnliche Natur der Kurven 4 und 5 in Abb. 1, die die potentiometrischen Titrations des 1:1:1-Th(IV)—*DTPA*—Milchsäuresystems, bzw. des 1:1:1-Th(IV)—*DTPA*—Mandelsäuresystems darstellen, deutet auf die Ähnlichkeit der Reaktionen in beiden Fällen hin. In beiden Fällen tritt eine Beugung bei $m = 3$ auf, die der Neutralisation zweier Protonen aus dem achtzähligen *DTPA* und eines Protons aus dem zweizähligen Ligandenmolekül zuzuschreiben sein dürfte. Eine beträchtliche Erniedrigung der oberen Pufferregionen von Kurven 4 und 5, bei höheren pH-Werten als in Kurve 3, zeigt die Anlagerung der Milch- oder Mandelsäure an das 1:1-Th(IV)—*DTPA*-Chelat (A) unter Bildung von ternären 1:1:1-Derivaten (B) an, wie nachstehend dargestellt wird:



(worn R eine Methyl- oder Äthylgruppe darstellt).

Die Gleichgewichtskonstanten für die obigen Systeme sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten der Mischliganden-Derivate
 $t = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1M\text{-(KNO}_3\text{)}$

System	Gleichgewichtskonstante (pK)
Th(IV)— <i>DTPA</i> —Milchsäure	$6,09 \pm 0,07$
Th(IV)— <i>DTPA</i> —Mandelsäure	$5,92 \pm 0,09$
Th(IV)— <i>DTPA</i> —1-Hydroxy-2-naphthoesäure	$5,41 \pm 0,08$
Th(IV)— <i>DTPA</i> —2-Hydroxy-3-naphthoesäure	$5,40 \pm 0,09$

1 : 1 : 1-Systeme Th(IV)—*DTPA*—1-Hydroxy-2-naphthoesäure und
 —3-Hydroxy-2-naphthoesäure

Kurven 6 und 7 in Abb. 1 stellen die pH-Titrationen des Kaliumsalzes der 1-Hydroxy-2-naphthoesäure bzw. 3-Hydroxy-2-naphthoesäure dar. Die Hydroxygruppen dieser Säuren treten bei diesen Titrationen nicht in Reaktion.

Kurven 8 und 9 in Abb. 1 stellen die potentiometrischen Titrationen der 1 : 1 : 1-Systeme Th(IV)—*DTPA*—1-Hydroxy-2-naphthoesäure, bzw. 1 : 1 : 1-Th(IV)—*DTPA*—3-Hydroxy-2-naphthoesäure dar. Eine anfänglich im Vergleich zur Kurve 3 höhere Pufferregion dieser Kurven dürfte dem Auftreten einer festen Phase (Hydroxynaphthoesäure) zuzuschreiben sein; diese Annahme konnte durch die tatsächliche Isolierung dieser Säuren aus den Lösungen gestützt werden. Bei $m = 2$ verschwindet die feste Phase vollständig und bei höheren pH-Werten tritt eine beträchtliche Erniedrigung in der oberen Pufferregion auf. Die Struktur der Mischligandenchelate kann völlig analog zu **B** formuliert werden.

Die für die Reaktion zwischen dem 1 : 1-Th(IV)—*DTPA*-Chelat und den o-Hydroxynaphthoesäuren berechneten Gleichgewichtskonstanten weisen fast den gleichen Wert auf. Ferner zeigt ein Vergleich der pK-Werte, daß die Stabilität der Mischligandenkomplexe nachstehende Reihenfolge, ausgedrückt durch den sekundären Liganden, ergibt:



Durch die Gegenwart zweier aromatischer Ringe in den o-Hydroxynaphthoesäuren wird die Stabilität der Mischkomplexe erhöht im Vergleich zu dem Mischkomplex mit Mandelsäure, die nur einen aromatischen Ring enthält. Die aliphatische Milchsäure ergibt vergleichsweise weniger stabile Derivate.

Die Autoren danken den Herren Prof. *R. C. Mehrotra* und Prof. *K. C. Joshi*, die die erforderlichen Einrichtungen zur Verfügung stellten. Sie danken ferner den verantwortlichen Herren des N.R.E.C.-College, Khurja (U. P.), für das stets gleichbleibende Interesse, welches sie unserer Arbeit entgegenbrachten.

Literatur

- ¹ *O. P. Pachauri* und *J. P. Tandon*, Bull. acad. Polon. Sci. **22**, 981 (1974).
- ² *C. B. Gupta* und *R. P. Agarwal*, J. prakt. Chem. **38**, 246 (1968).
- ³ *R. F. Bogucki* und *A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4170 (1958).
- ⁴ *O. P. Pachauri* und *J. P. Tandon*, Bull. Acad. Polon. Sci. **22**, 901 (1974).
- ⁵ *O. P. Pachauri* und *J. P. Tandon*, im Druck.
- ⁶ *R. P. Agarwal* und *R. C. Mehrotra*, Indian J. Chem. **2**, 138 (1964).
- ⁷ *L. C. Thompson* und *J. A. Loraas*, Inorg. Chem. **2**, 89 (1963).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. J. P. Tandon
Dept. of Chemistry
University of Rajasthan
IND-302004 Jaipur 4
Indien