

Kurze Mitteilung

Komplexbildung zwischen Seltenerdionen und bicyclischen Dicarbonsäuren in Lösung

U. Schilbach* und K.-J. Zwietasch

Martin Luther Universität, Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie, D-06099 Halle,
Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung. Die stöchiometrischen Bruttostabilitätskonstanten von Komplexen der Seltenerdionen mit bicyclischen Dicarbonsäuren wurden durch Auswertung alkalimetrischer Titrations bei 30 °C (0.1 M KCl) ermittelt. Es wurden 1:1-Komplexe und 1:2-Komplexe sowie Hydroxokomplexe als Hydrolyseprodukte nachgewiesen. In einigen Fällen gelang die Identifizierung von Acidokomplexen.

Complex Formation between Rare Earth Ions and Bicyclic Dicarboxylic Acids in Solution
(Short Commun.)

Summary. The stoichiometric formation constants of complexes of the rare earth ions with bicyclic dicarboxylic acids in aqueous media were determined by alkalimetric titration at 30 °C (0.1 M KCl). 1:1 and 1:2 complexes and hydroxo complexes (hydrolysis products) as well as acido complex species could be identified.

Keywords. Rare earth complexes; Bicyclic dicarboxylic acids; Formation constants.

Einleitung

Die Komplexbildung von Seltenerdionen (SE) mit Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo,3-cis-dicarbonsäure (**1**), Bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2-exo,3-cis-dicarbonsäure (**2**), 1-Methyl-7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo,3-cis-dicarbonsäure (**3**), 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptan-2-exo,3-cis-dicarbonsäure (**4**) und 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-exo,3-cis-dicarbonsäure (**5**) in wässrigen Lösungen wurde durch Auswertung alkalimetrischer Titrations bei 30 °C (0.1 M KCl) untersucht.

Über die Komplexbildung unterschiedlicher Metallionen mit bicyclischen Dicarbonsäuren H_2L , die sich vom Grundkörper des Norbornens ableiten, wurde z.B. von *Fecht* u.a. berichtet [1]. Bisher sind aber Untersuchungen zur Komplexbildung solcher Liganden mit Seltenerdionen nur von *Zhel'tvai et al.* für **1** mitgeteilt worden [2]. *Delepierre et al.* berichteten außerdem über NMR- Verschiebungen und Relaxationseffekte durch die Komplexbildung von Seltenerdionen mit **1** [3].

Tabelle 1. Bruttostabilitätskonstanten ($\log \beta_1$ und $\log \beta_2$) für Seltenerdkomplexe mit den bicyclischen Dicarbonsäuren **1–5**

SE	$\log \beta_1$ H ₂ L					$\log \beta_2$ H ₂ L				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
La	3.92	4.06	5.24	5.85	6.08	6.69	7.09	7.95	10.05	10.84
Ce	3.96	4.18	5.12	5.97	6.19	6.82		7.96	10.07	11.04
Pr	4.01	4.15	5.35	6.02	6.19	6.88		7.97	10.32	10.94
Nd	4.04	4.26	5.08	5.92	6.18	6.91		8.02	10.06	10.86
Sm	4.17	4.21	5.18	6.01	6.22	7.07		8.02	10.29	10.90
Eu	4.20	4.40	5.14	6.02	6.23	7.15		8.09	10.29	11.02
Gd	4.17	4.34	5.00	5.91	6.11	7.08		8.04	10.02	10.82
Tb	4.16	4.35	5.02	5.90	6.23	7.09	8.02	8.02	10.05	11.01
Dy	4.16	4.20	5.17	5.86	6.19	7.07	7.85	8.43	9.87	11.00
Ho	4.16	4.22	5.29	5.87	6.12	7.06	7.99	8.04	9.80	10.87
Er	4.20	4.33	5.26	5.87	6.14	7.02	7.94	7.91	9.83	10.87
Tm	4.13	4.20	5.15	5.71	6.07	6.68	7.96	8.14	9.99	10.83
Yb	4.16	4.29	5.19	5.88	6.06	6.60	7.99	8.31	9.83	10.66
Lu	4.16	4.29	4.88	5.90	6.29	6.65	7.62	7.72	9.96	11.34
Y	4.03	4.16	5.13	5.77	6.03	6.91		8.00	9.85	10.84

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 enthält die stöchiometrischen Bruttobildungskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe der Seltenerdionen $[SE(L)]^+$ und $[SE(L)_2]^-$ mit den Dicarbonsäuren **1–5**.

Außerdem konnte die Bildung einiger anderer Komplexspecies nachgewiesen werden, die aber nicht in allen Fällen und z.T. nur in untergeordnetem Ausmaß auftreten: Acidokomplexe des Typs $[SE(HL)(L)]$ von **2** ($\log \beta_{\text{acid}} = 7.9$ bis 8.7), **4** ($\log \beta_{\text{acid}} = 12.0$ bis 14.1) und **5** ($\log \beta_{\text{acid}} = 13.6$ bis 14.6) und Hydroxokomplexe des Typs $[SE(L)(OH)]$ (als Hydrolyseprodukte) von **1** ($\log K_{\text{hydr}} = -2.0$ bis -3.6), **2** ($\log K_{\text{hydr}} = -9.3$ bis -11.2), **3** ($\log K_{\text{hydr}} = 1.5$ bis -3.4), **4** ($\log K_{\text{hydr}} = -0.5$ bis -1.4) und **5** ($\log K_{\text{hydr}} = 1.3$ bis -0.6). Die Hydrolysekonstanten beziehen sich auf die Reaktionen $[SE(L)]^+ + H_2O \rightleftharpoons [SE(L)OH] + H^+$.

Als Beispiel für die *pH*-Abhängigkeit der Konzentrationen der einzelnen Komplexspecies in wäßriger Lösung sind in Abb. 1 die Konzentrationsverhältnisse im System Nd^{3+} -7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-*exo*,3-*cis*-dicarbonsäure dargestellt, die auch für alle anderen hier beschriebenen Systeme typisch sind.

Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe lassen eine Einteilung in 3 Gruppen zu: die Komplexe der 7-Oxa-Liganden **4** und **5** zeigen die größte Stabilität ($\log \beta_1 \sim 6$). Die in Position 7 unsubstituierten Liganden **1** und **2** bilden Komplexe mit deutlich niedrigerer Stabilität ($\log \beta_1 \sim 4$); der am Ring methylsubstituierte 7-Oxa-Ligand **3** ordnet sich mit der Stabilität seiner Komplexe dazwischen ein. Die Ergebnisse für Ligand **1** stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten in Lit. [2].

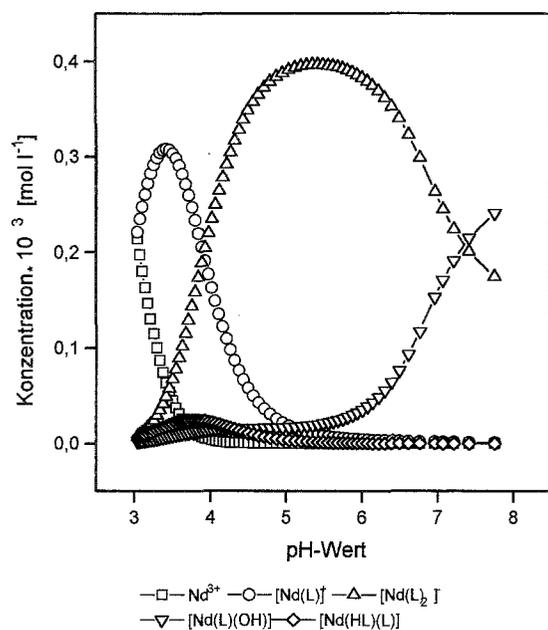


Abb. 1. *pH*-Abhängigkeit der Konzentrationen der einzelnen Komplexspecies in wässriger Lösung für das System Nd^{3+} -7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-*exo*,3-*cis*-dicarbonsäure bei 30 °C

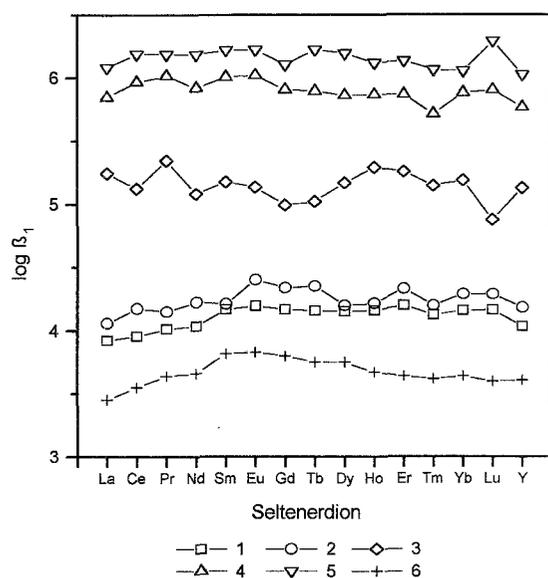


Abb. 2. Bruttostabilitätskonstanten für die 1:1-Komplexe der Seltener Erden mit den Dicarbonsäuren **1-6** in Abhängigkeit von den Seltenerdionen bei 30 °C

In Abb. 2 sind die Bruttostabilitätskonstanten für die 1:1-Komplexe aller untersuchten Liganden in Abhängigkeit von den Seltenerdionen aufgetragen. Zur Ergänzung sind die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe mit Maleinsäure (**6**) mit eingetragen [4]. Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich für die 1:2-Komplexe.

Die ermittelten Stabilitätskonstanten zeigen innerhalb der Reihe der Seltener Erden für die einzelnen Liganden nur geringfügige Unterschiede. Die Stabilitätsunterschiede der Komplexe mit den Liganden **1** und **2** einerseits und **4** und **5** andererseits werden mit einer Beteiligung des 7-Oxa-Sauerstoffs an der Koordination in Zusammenhang gebracht. Ungeklärt ist die Tatsache, daß für $\text{H}_2\text{L} = \mathbf{2}$ und $\text{SE} = \text{Ce}$,

Pr, Nd, Sm, Eu, Gd und Y keine 1:2-Komplexe nachgewiesen werden konnten. Typisch sind die Konzentrationsabhängigkeiten der einzelnen Komplexspecies vom *pH*-Wert (s. Abb. 1): die Acidokomplexe sind nur in saurem Medium neben dem 1:1-Komplex in geringer Konzentration existent, während die Hydroxokomplexe erst bei *pH*-Werten oberhalb etwa 6 in nennenswertem Umfang auftreten.

Experimentelles

Die Titrationskurven wurden durch alkalimetrische Titration der Ligandsäuren in Gegenwart der Seltenerdionen bei 30 ± 0.1 °C erhalten. Folgende Ausgangskonzentrationen wurden gewählt: $c(\text{H}_2\text{L}) = 1 \cdot 10^{-2}$ bzw. $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $c(\text{SE}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $c(\text{KCl}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die *pH*-Werte wurden entweder diskontinuierlich in Schritten von jeweils 2% der zur Neutralisation der Gesamtmenge der Säure erforderlichen Menge KOH (für die höheren Ausgangskonzentrationen) oder durch automatische Verfolgung der *pH*-Änderung während der Titration unter Verwendung eines Titrierautomaten erhalten. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte unter Verwendung des Programms BEST [5].

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Fechtel (Martin Luther Universität Halle) sind wir für die Überlassung der Dicarbonsäuren und für sein Interesse an der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Kaplonek R, Fechtel G (1992) J Prakt Chem / Chem-Ztg **334**: 533–536
Kaplonek R, Fechtel G, Baumeister U, Hartung H (1993) Z Anorg Allg Chem **619**: 1616–1623
- [2] Zheltvai II, Belevich LV, Tishchenko MA (1986) Zh Neorg Khim **31**: 2149–2151
- [3] Delepierre M, Dobson CM, Menear SL (1981) J Chem Soc Dalton Trans **1981**: 678–682
- [4] Roulet R, Feuz J, Vu Duc T (1970) Helv Chim Acta **53**: 1876–1879
- [5] Martell AE, Motekaitis RJ (1992) Determination and Use of Stability Constants, 2nd ed. VCH Publ, New York

Received October 3, 1995. Accepted October 16, 1995