

# Neue Komplexe. XXIX.

## Potentiometrisches Studium chelatbildender Eigenschaften von *N,N*-Biskarboxymethyl-2-aminoalkansäuren

E. RIEČANSKÁ, J. MAJER, A. BUMBÁLOVÁ und M. KALINA

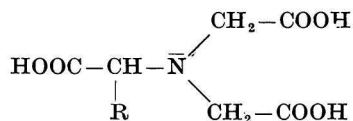
*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
an der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

Eingegangen am 20. Oktober 1973

Es wird das Studium von vier Komplexanen des Monoamintypes beschrieben, und zwar der *d,l*- $\alpha$ -Alanin-*N,N*-diessigsäure, der *d,l*- $\alpha$ -Aminobutter-*N,N*-diessigsäure, der *d,l*-Norvalin-*N,N*-diessigsäure und der *d,l*-Valin-*N,N*-diessigsäure. Aus den potentiometrischen Neutralisationskurven wurden die Werte der Dissoziationskonstanten und der Stabilitätskonstanten ihrer Chelate mit den Ionen Mg(II), Ca(II), Sr(II) und Ba(II) bestimmt. Die Werte der Stabilitätskonstanten dieser Reagenzien mit den Ionen Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) und Cu(II) wurden durch Messen der Austauschgleichgewichte mit 2,2',2''-Triaminotriäthylamin ermittelt. Meßbedingungen  $I = 0,10$  (KNO<sub>3</sub>),  $t = 20^\circ\text{C}$ .

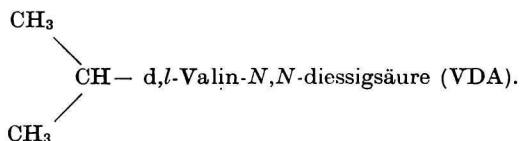
Four complexanes of the monoamine type. *i.e.* of *d,l*- $\alpha$ -alanine-*N,N*-diacetic, *d,l*- $\alpha$ -aminobutyric-*N,N*-diacetic, *d,l*-norvaline-*N,N*-diacetic. and *d,l*-valine-*N,N*-diacetic acids were studied. From the potentiometric neutralization curves the values of dissociation and stability constants of their chelates with Mg(II), Ca(II), Sr(II), and Ba(II) ions were determined. The values of the stability constants of these agents with Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), and Cu(II) ions were determined by measuring the displacement equilibria with 2,2',2''-triaminotriethylamine. The conditions of measurements were:  $I = 0.10$  (KNO<sub>3</sub>),  $t = 20^\circ\text{C}$ .

In der vorliegenden Veröffentlichung studierten wir eine Gruppe von vierdonorigen chelatbildenden Reagenzien mit einem Stickstoffatom im Molekül von der allgemeinen Formel



worin R:

- CH<sub>3</sub>— *d,l*- $\alpha$ -Alanin-*N,N*-diessigsäure ( $\alpha$ ADA),
- CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>— *d,l*- $\alpha$ -Aminobutter-*N,N*-diessigsäure ( $\alpha$ AMDA),
- CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>— *d,l*-Norvalin-*N,N*-diessigsäure (NVDA),



Wir studierten den Einfluß des Alkyl- und Isoalkylsubstituenten am in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff und zur Karboxylgruppe stehenden Kohlenstoff auf die chelatbildenden und azidobasischen Eigenschaften der Substanzen.

### Experimenteller Teil

*d,l*- $\alpha$ -Alanin-*N,N*-diessigsäure bereiteten wir nach einer in der Literatur [1–3] angegebenen Arbeitsvorschrift durch Reaktion des *d,l*-Alanins mit Chloressigsäure im alkalischen Milieu. In gleicher Weise — durch Reaktion der entsprechenden Aminosäure, der *d,l*- $\alpha$ -Aminobuttersäure, des *d,l*-Norvalins und des *d,l*-Valins mit chloressigsäurem Natrium im alkalischen Milieu — bereiteten wir auch die weiteren chelatbildenden Reagenzien. Die Produkte reinigten wir durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißem Wasser. Es sind weiße feinkristalline Substanzen.

Für  $\alpha$ ADA ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_6$ ) (205,169) berechnet: 40,98% C, 5,40% H, 6,83% N; gefunden: 41,05% C, 5,48% H, 6,81% N. Schmelzpunkt 202–203°C unter Zersetzung.

Für  $\alpha$ AMDA ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_6$ ) (219,196) berechnet: 43,84% C, 5,98% H, 6,39% N; gefunden: 43,94% C, 5,87% H, 6,35% N. Schmelzpunkt 173–174°C unter Zersetzung.

Für NVDA ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6$ ) (233,223) berechnet: 46,35% C, 6,48% H, 6,01% N; gefunden: 46,48% C, 6,35% H, 6,11% N. Schmelzpunkt 166–167°C unter Zersetzung.

Für VDA ( $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6$ ) (233,223) berechnet: 46,35% C, 6,48% H, 6,01% N; gefunden: 46,15% C, 6,25% H, 6,20% N. Schmelzpunkt 154–156°C unter Zersetzung.

### Potentiometrische Messungen

Die Dissoziationskonstanten der studierten Säuren und die Bildung ihrer Chelate mit den Ionen Mg(II), Ca(II), Sr(II) und Ba(II) ermittelten wir aus den direkten Neutralisationskurven. Die Ausgangskonzentration des Reagenses betrug  $4 \cdot 10^{-3}$  M für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten und  $2 \cdot 10^{-3}$  M für Messungen bei Anwesenheit des Metallions. Die Titrations der studierten Lösungen führten wir in redestilliertem Wasser bei konstanter Ionenstärke ( $I = 0,10 \text{ KNO}_3$ ) und Temperatur ( $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) mit

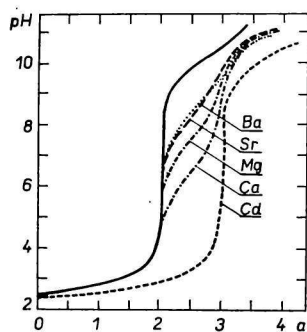


Abb. 1. Potentiometrische Neutralisationstiteration von  $2 \cdot 10^{-3}$  M- $\alpha$ ADA (volle Linie) und von  $2 \cdot 10^{-3}$  M- $\alpha$ ADA bei Anwesenheit einer äquimolaren Konzentration von Ba(II), Sr(II), Mg(II), Ca(II) und Cd(II).  $\alpha = \text{Mol NaOH/Mol } \alpha\text{ADA}$ ;  $I = 0,10 \text{ (KNO}_3)$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ .

karbonatfreiem 0,1 M-NaOH unter Mischen im Stickstoffstrom durch. Die Konzentration der Metallnitate war die gleiche wie die Konzentration der chelatbildenden Reagenzien. Für das Studium der Chelatbildung von Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) und Cu(II) benutzten wir die Methode der Austauschgleichgewichte mit „tren“ [4]. Die pH-Werte wurden auf dem Gerät PHM-26 (Radiometer) mit einer Glaselektrode G-202 B und einer Kalomelektrode K 100 gemessen. Auf Abb. 1 ist der Verlauf der potentiometrischen Neutralisationstiteration einer freien Säure vom Typ  $H_3L$  und bei Anwesenheit einer äquimolaren Metallionenkonzentration veranschaulicht.

### Ergebnisse und Diskussion

Die studierten chelatbildenden Reagenzien können als Ableitungen von der Grundstruktur der Nitrilotriessigsäure aufgefaßt werden. Die Anwesenheit des Alkyl- und Isoalkylsubstituenten am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung läßt einen induktiven Effekt dieses Substituenten auf die azidobasischen Eigenschaften der studierten Stoffe vermuten. Wir erwarteten besonders ein Absinken der Dissoziation des ersten Protons entsprechenden Dissoziationskonstanten. Die Titrationsen der  $2 \cdot 10^{-3}$  M Lösungen der studierten Reagenzien zeigten, daß es sich um verhältnismäßig starke Säuren handelt, und die Auswertung dieser Titrationskurven führte zu keinem Erfolg. Es erwies sich eine Erhöhung der Ausgangskonzentration des Reagens auf den Wert  $4 \cdot 10^{-3}$  M als notwendig. Alle studierten Säuren haben im Vergleich mit NTA einen höheren Wert für die erste Dissoziationskonstante (Tabelle 1). Im Falle der Säure  $\alpha$ ADA ist das Absinken der Azidität des dritten „Onium“-Protonen im Vergleich mit dem Molekül der NTA ausdrucksvoll. Es kann dies einer Erhöhung der Basizität des Stickstoffatoms aufgrund des induktiven Effektes der  $CH_3$ -Gruppe zugeschrieben werden. Dieser Effekt beeinflußt auch günstig die Chelatbildung des Moleküls der  $\alpha$ ADA und teilweise der  $\alpha$ AMDA an den zentralen Metallionen (Tabelle 2). Bei der Substanz NVDA, die eine längere seitliche Alkylkette aufweist, macht sich schon eine erhöhte räumliche Behinderung bemerkbar, die bei einer Substanz mit verzweigten seitlichen Ketten, z. B. der VDA deutlich in Erscheinung tritt. Die resultierenden Werte des  $\log \beta_1$  führt Tabelle 2 an. Die Genauigkeit ihrer Bestimmung ist für die Substanzen  $\alpha$ ADA und  $\alpha$ AMDA  $\pm 0,02$  bis  $0,03 \log \beta_1$  bei der Gruppe der Schwermetalle und  $\pm 0,03$  bis  $0,05$  bei der Gruppe der Erdalkalimetalle.

Tabelle 1

Dissoziationskonstanten  
20°C;  $I = 0,10$  ( $KNO_3$ )

-log $K_a$	$\alpha$ ADA		$\alpha$ AMDA	NVDA	VDA	NTA	
	*	[2]				[5]	[6]
$pK_{a1}$	$1,44 \pm 0,05$	1,57	$1,59 \pm 0,05$	$1,62 \pm 0,05$	$1,67 \pm 0,05$	1,73	1,89
$pK_{a2}$	$2,44 \pm 0,05$	2,46	$2,48 \pm 0,05$	$2,46 \pm 0,05$	$2,40 \pm 0,05$	2,47	2,49
$pK_{a3}$	$10,39 \pm 0,01$	10,47	$9,88 \pm 0,02$	$9,94 \pm 0,02$	$9,68 \pm 0,01$	9,71	9,73

\* Vorliegende Arbeit.

Bedingungen [2]  $I = 0,1$  (KCl); 20°C.

[5]  $I = 0,1$  (KCl); 20°C.

[6]  $I = 0,1$  ( $KNO_3$ ); 20°C.

Tabelle 2

## Stabilitätskonstanten

20°C;  $I = 0,10$  (KNO<sub>3</sub>)

$$\log \beta_1 = \log \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

M(II)	$\alpha$ ADA		$\alpha$ AMDA	NVDA	VDA	NTA		
	*	[2]				[7]	[5]	[9]
Mg	5,83	5,84	5,36	5,36	4,24	5,41	5,46	
Ca	6,97	6,97	6,46	6,40	5,19	6,41	6,46	6,56
Sr	5,13	5,18	4,52	4,60	3,37	4,98	5,01	
Ba	4,79	4,86	4,48	4,41	3,19	4,82	4,83	
Cd	10,61		9,96	9,78	8,42		9,54	
Zn	11,06	10,89	10,35	10,17	8,89		10,45	
Co	11,05		10,42	10,33	9,03		10,60	
Ni	11,99		11,24	11,11	9,81		11,26	
Pb	12,07		11,55	11,49	10,03		11,80	
Cu	13,88		13,11	12,92	11,96		12,68	13,16

\* Vorliegende Arbeit.

Bedingungen [2]  $I = 0,1$  (KCl); 20°C.[5]  $I = 0,1$  (KCl); 20°C.[7]  $I = 0,1$  (KCl); 20°C.[9]  $I = 0,1$  (KCl); 20°C.[9]  $I = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>); 20°C.

Für die Substanzen NVDA und VDA ist die Genauigkeit der Bestimmung  $\pm 0,03$  bis  $0,04 \log \beta_1$  bei der Schwermetallgruppe und  $\pm 0,04$  bis  $0,06 \log \beta_1$  bei der Gruppe der Erdalkalimetalle. Die Stabilität der Chelate aller studierten Substanzen nimmt in der Reihe  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$  ab.

## Literatur

1. Kasarinova, N. F., Latosch, N. I. und Postovskij, I. Ja., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR* **1960**, 60.
2. Irving, H. M. N. H. und Miles, M. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1268.
3. Uehara Akira, Kyuno Eishin und Tsuchiya Ryokichi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **41**, 2393 (1968).
4. Schwarzenbach, G. und Freitag, E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1503 (1951).
5. Irving, H. M. N. H. und Miles, M. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 727.
6. Schwarzenbach, G. und Gut, R., *Helv. Chim. Acta* **17**, 1589 (1956).
7. Schwarzenbach, G., Anderegg, G., Schneider, W. und Senn, H., *Helv. Chim. Acta* **38**, 1147 (1955).
8. Schwarzenbach, G. und Freitag, E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1492 (1951).
9. Moeller, T. und Ferrús, R., *Inorg. Chem.* **1**, 49 (1962).

Übersetzt von A. Muchová