

Elektrophoretisches Studium der komplexbildenden Eigenschaften der *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure und der Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure)

J. MAJER, TRINH VAN QUY und I. VALÁŠKOVÁ

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

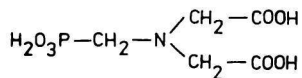
Eingegangen am 28. Februar 1980

Mittels Papierelektrophorese studierten wir die Bildung von Komplexen der *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) und der Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP) mit 22 Kationen gewöhnlicher Metalle und ausgewählter Lanthanoide. Anhand der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit ermittelten wir die Zusammensetzung der entstehenden Hydrogenkomplexe, der normalen Komplexe und Hydroxokomplexe. Wir leiteten eine Beziehung für die Berechnung der Stabilitätskonstanten des Monohydrogenkomplexes bei der MPIDA ab.

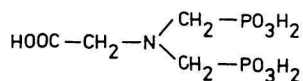
The formation of complexes from *N*-(methylphosphonium)iminodiacetic (MPIDA) and glycine-*N,N*-bis(methylphosphonium) acid (GDP) with 22 common and selected lanthanoid cations have been studied by paper electrophoresis. The composition of the formed hydrogen, normal, and hydroxo complexes has been determined on the basis of the curves of electrophoretic mobility. An equation has been derived for the calculation of the stability constants of the monohydrogen complex of MPIDA.

При помощи бумажного электрофореза было исследовано образование комплексов *N*-(метилфосфонової)иминодиуксусной ((MPIDA) и глицин-*N,N*-бис(метилфосфонової) (GDP) кислот с 22 катионами обычных металлов и избранных лантаноидов. На основании кривых электрофоретической подвижности был определен состав образующихся гидроген-комплексов, нормальных и гидроксокомплексов. Получена формула для расчета констант устойчивости моногидрогенкомплекса с MPIDA.

Wir studierten zwei Analoge der Nitrilotriessigsäure, wo die Karboxymethylaminogruppen teilweise durch Aminomethylphosphongruppen ersetzt sind — die *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure und Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure).



MPIDA



GDP

Ziel der Arbeit war die Ermittlung von Erkenntnissen über das Komplexbildungsverhalten dieser Substanzen. Ihre protolytischen und teilweise auch komplexbildenden Eigenschaften wurden potentiometrisch studiert [1—3]. Die Basizität der Stickstoffatome dieser Säuren ist größer als bei den analogen Karbonsäuren, was wahrscheinlich die Folge der hohen negativen Ladung des Anions der Phosphonatgruppe ist. Es wurde bereits nachgewiesen, daß zuerst das Proton der Karboxylgruppe dissoziiert, danach folgt das Proton der Phosphonatgruppe und als letztes spaltet sich das Proton der Betainbindung am Stickstoff ab [4—6].

Elektrophoretisch prüften wir bei beiden komplexbildenden Reagenzien die Chelatbildung mit 22 Kationen. Aufgrund einer Analyse der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit stellten wir die Bildung von Hydrogenkomplexen, normalen Komplexen und Hydroxokomplexen fest, ihren Existenzbereich, und in einigen Fällen bestimmten wir die Stabilitätskonstante der entstehenden Komplexe.

Experimenteller Teil

N-(Methylphosphon)iminodiessigsäure wurde bereitet durch Mannich-Reaktion des Formaldehydes mit phosphoriger Säure und Iminodiessigsäure [3] und durch Kondensation von Chlormethylphosphonsäure mit Iminodiessigsäure [4]. Die bei dieser Reaktion erzielten Ausbeuten waren gering (um 20%).

Die Ionisationskonstanten der MPIDA sind

$$\begin{array}{ll} pK_{a1} = 2,00 & pK_{a3} = 5,57 \\ pK_{a2} = 2,25 & pK_{a4} = 10,76 \end{array}$$

Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) wurde durch Mannich-Reaktion des Formaldehydes mit phosphoriger Säure und Glycin dargestellt [3]. Ihre Ionisationskonstanten sind

$$\begin{array}{ll} pK_{a1} = 1,73 & pK_{a4} = 6,37 \\ pK_{a2} = 2,00 & pK_{a5} = 10,80 (11,50)* \\ pK_{a3} = 5,01 & \end{array}$$

Identität und Reinheit wurden mittels Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt.

* Der Wert für pK_{a5} wurde durch NMR-Spektroskopie ermittelt.

Die Werte der Ionisationskonstanten nach [2, 4] bestätigten wir mittels NMR-Spektroskopie [7]. Im Falle von MPIDA erzielten wir übereinstimmende Ergebnisse. Bei GDP stellten wir aber einen unterschiedlichen Wert für pK_{a5} fest. In der Arbeit benutzten wir den von uns ermittelten Wert ($pK_{a5} = 11,50$).

Die Elektrophorese führten wir auf chromatographischem Papier Whatman No. 2 an einer Apparatur ohne Elektrodengefäße durch in einem pH-Bereich von 1,8—10,5. Die für die Elektrophorese benutzten Elektrolytlösungen beinhalten die komplexbildenden Reagenzien in Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; die Wasserstoffionenkonzentration wurde mit Hilfe geeigneter Puffersysteme reguliert. Die Ionenstärke wurde mit KNO_3 auf den Wert $I = 0,1$ eingestellt. Die Lösungen der Metallkomplexe wurden in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ aufgetragen. Die Detektion der Komplexe wurde mit für den Nachweis der entsprechenden Zentralionen üblichen Reagenzien vorgenommen.

Versuchsbedingungen, Durchführung der Elektrophorese, Art und Weise der Anfertigung der Kurven der Beweglichkeit wurden von Jokl in [8, 9] beschrieben.

Die elektrophoretischen Beweglichkeiten wurden auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ($u = +1,00$) bezogen.

Auswertung der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der MPIDA

Die Ergebnisse sind in Form der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit als Abhängigkeit $U = f(\text{pH})$ und gleichzeitig $U = f(\text{pA})$ für beide Substanzen auf Abb. 1 angeführt.

Aus dem Verlauf der elektrophoretischen Kurven der Erdalkalimetallionen geht hervor, daß die Stabilität der entstehenden Chelate wesentlich geringer als die der übrigen zweiwertigen Ionen ist. Beim Barium und Strontium kommt es erst im stark alkalischen Bereich zur Komplexbildung, in dem von uns untersuchten Bereich tritt Komplexbildung nicht in Erscheinung.

Das Plateau der Beweglichkeitskurven des Mg(II) und Ca(II) entspricht der Beweglichkeit eines Komplexes mit einer negativen Ladung. Wir vermuten die Bildung eines Hydrogenkomplexes des Types $[\text{MHA}]^-$. Für die Bestimmung der Stabilität dieses Komplexes ist es notwendig, das in der Literatur beschriebene Verfahren [9, 10] zu modifizieren. Kennzeichnen wir den Liganden als H_4A und das Zentralion als M^{2+} , gilt



Die Stabilitätskonstante des Komplexes MHA ist

$$K_{\text{MHA}} = \frac{[\text{MHA}]}{[\text{M}][\text{HA}]} \quad (1)$$

Die im Verlauf der Bildung des Komplexes MHA aktuelle elektrophoretische Beweglichkeit U ist

$$U = u_0 \frac{[M]}{c_M} + u_1 \frac{[MHA]}{c_M} \quad (2)$$

worin u_0 und u_1 die elektrophoretischen Beweglichkeiten des Ions M^{2+} und MHA^- sind. Die Gesamtkonzentration des Metallions im System ist

$$c_M = [M] + [MHA]$$

Da $[MHA] = K_{MHA} [M] [HA]$ können wir die Gleichung (2) folgendermaßen ausdrücken

$$\begin{aligned} U &= u_0 \frac{[M]}{[M] + [MHA]} + u_1 \frac{[MHA]}{[M] + [MHA]} = \\ &= \frac{u_0 [M] + u_1 K_{MHA} [M] [HA]}{[M] + K_{MHA} [M] [HA]} \\ U &= \frac{u_0 + u_1 K_{MHA} [HA]}{1 + K_{MHA} [HA]} \end{aligned} \quad (3)$$

Da der Ligand eine viersättige Säure ist, gilt

$$HA = \frac{[H] [A]}{K_{a4}} \quad (4)$$

In Beziehung (3) setzen wir den Ausdruck (4) ein und erhalten

$$U = \frac{u_0 + u_1 K_{MHA} \frac{[H] [A]}{K_{a4}}}{1 + K_{MHA} \frac{[H] [A]}{K_{a4}}} \quad (5)$$

Beziehung (5) weist darauf hin, daß die aktuelle Beweglichkeit im Falle der Bildung des Hydrogenkomplexes nicht nur von der Konzentration des freien Liganden $[A]$, sondern auch von der Wasserstoffkonzentration $[H]$ abhängt.

Auf der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit suchen wir den Punkt $U_{1/2} = \frac{u_0 + u_1}{2}$ auf. Für diesen Punkt ist die Bedingung

$$K_{MHA} \frac{[H] [A]}{K_{a4}} = 1$$

erfüllt. Daraus folgt

$$K_{MHA} = \frac{K_{a4}}{[H] [A]} \quad (6)$$

und

$$\log K_{MHA} = \text{pH} + \text{pA} - \text{p}K_{a4} \quad (7)$$

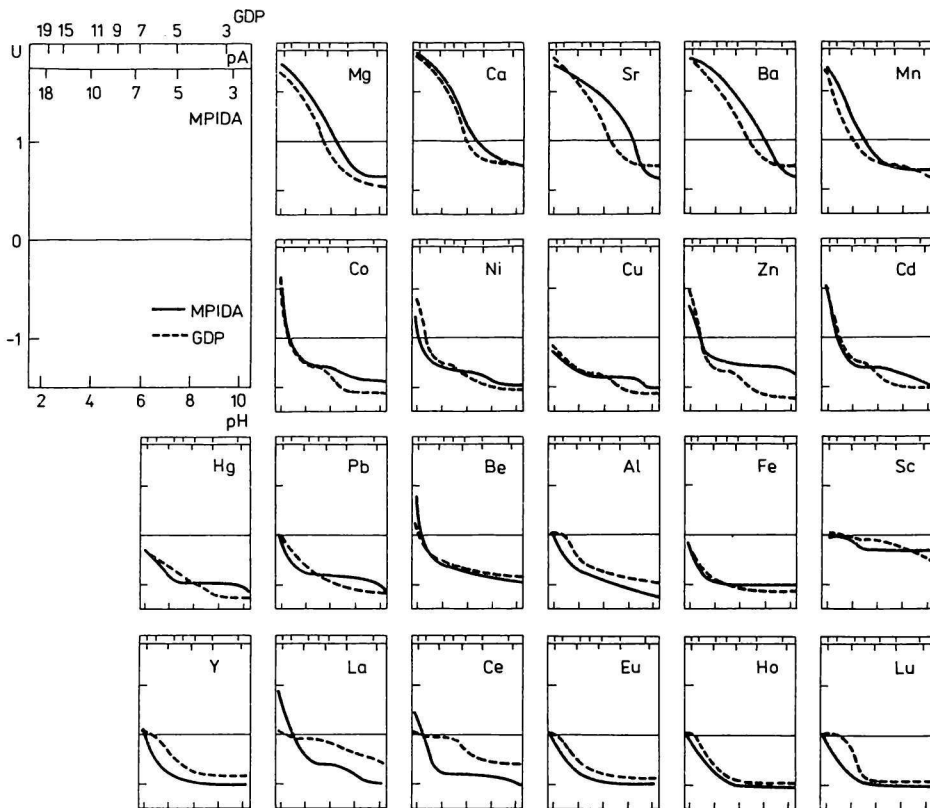


Abb. 1. Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Komplexe der MPIDA und GDP. A = Konzentration des freien Liganden; U = aktuelle elektrophoretische Beweglichkeit, bezogen auf $(C_2H_5)_4N^+$ ($u = +1,00$), $t = 20^\circ C$, $I = 0,1$ (KNO_3).

Beziehung (7) wurde für die Ausrechnung der Stabilitätskonstanten der Hydrogenkomplexe der Kationen $Ca(II)$ und $Mg(II)$ benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Die errechneten Werte stimmen gut mit den potentiometrisch ermittelten Werten [4] überein.

Die Beweglichkeitskurven der zweiwertigen Zentralionen $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ weisen ein Plateau bei einer Beweglichkeit von $-0,55$ bis $-0,65$ auf. Wir setzen die Existenz eines Hydrogenkomplexes mit einer negativen Ladung voraus. Ein weiteres Plateau im alkalischen Bereich bei Kobalt und Nickel entspricht der Bildung von normalen Komplexen $[MA]^{2-}$. Der Hydrogenkomplex des Mangans bildet sich erst im alkalischen Bereich. Das Plateau auf der Beweglichkeitskurve des Kupfers im pH-Bereich von $4,5-8,5$ zeugt von der Existenz zweier Komplex-typen in vergleichbaren Konzentrationen. Wir setzen Komplexe des Types

Tabelle 1

Elektrophoretisch bestimmte Stabilitätskonstanten der Hydrogenkomplexe der MPIDA mit den Kationen Ca(II) und Mg(II)

Zentralion	u_0	u_1	$U_{1/2}$	pH bei $U_{1/2}$	pA bei $U_{1/2}$	log K_{MHA}	
						E	P [4]
Ca	1,86	-0,60	0,63	5,20	7,80	2,2	2,43
Mg	1,62	-0,62	0,50	5,50	7,30	2,1	1,96

Angaben ermittelt: E — elektrophoretisch; P — potentiometrisch [4].

$[MHA]^-$ und $[MA]^{2-}$ voraus. Im stark alkalischen Bereich kommt es ebenfalls zur Bildung des Komplexes $[MA]^{2-}$.

Im Falle von Pb(II) und Hg(II) nehmen wir die Bildung des normalen Komplexes $[MA]^{2-}$ in einem pH-Bereich von -3,5—9,0 an. Die graphisch ermittelten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 2 angeführt.

Aus dem Verlauf der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit des Fe(III) sehen wir den Existenzbereich des Komplexes $[Fe(OH)A]^{2-}$ in einem breiten pH-Bereich, vom schwach sauren bis in den alkalischen Bereich.

Die Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der Lanthanoide weisen auf die Existenz des Hydroxokomplexes $[M(OH)A]^{2-}$ in einem pH-Bereich von 4—10,5 hin. Eine Ausnahme bildet Lanthan, wo in einer Spanne von pH 4,5—6,5 der normale Komplex $[MA]^-$ existiert, und es erst im stark alkalischen Bereich zur Bildung des Hydrokomplexes kommt. Der Lage des Plateaus auf der Beweglichkeitskurve des Ce(III) entsprechend nehmen wir an, daß der normale Komplex 1:1 und der Hydroxokomplex in vergleichbaren Konzentrationen entstehen. Die

Tabelle 2

Elektrophoretisch bestimmte Stabilitätskonstanten der Komplexe der MPIDA mit zweiwertigen Metallionen

Kation	Komplextyp	log K
Mn	$[MHA]^-$	3,5
Co	$[MHA]^-$	5,7
Ni	$[MHA]^-$	>6,8
Zn	$[MHA]^-$	5,9
Hg	$[MA]^{2-}$	>16
Pb	$[MA]^{2-}$	>16

Beweglichkeitskurve des Sc(III) dokumentiert im sauren Bereich die Existenz des neutralen Hydrogenkomplexes $[\text{MHA}]^0$, weiterhin aber vom pH 3,5—7,5 die Koexistenz der Komplexe $[\text{MHA}]^0$ und $[\text{MA}]^-$.

Im Falle des Be(II) und Al(III) kann aus den Beweglichkeitskurven keine eindeutige Schlußfolgerung darüber gezogen werden, was für eine Komplexform entsteht. In der Literatur wird die Bildung von polynuklearen Komplexen angegeben [1].

Auswertung der Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der GDP

Die Kurven der Beweglichkeit der Kationen der Erdalkalimetalle haben qualitativ betrachtet einen ähnlichen Verlauf. Mit Ausnahme von Magnesium, das erst im stark alkalischen Bereich zur Komplexbildung neigt, bildet GDP mit den übrigen Kationen Komplexe im alkalischen Medium von pH 8 an. Wir setzen Dihydrogenkomplexe $[\text{MH}_2\text{A}]^-$ voraus.

Kationen der zweiwertigen Metalle Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) bilden im schwach sauren und neutralen Bereich Dihydrogenkomplexe, die im alkalischen Bereich allmählich in Monohydrogenkomplexe übergehen. Beim Mangan dauert der Dihydrogenkomplex bis in den alkalischen Bereich an.

Auf den Beweglichkeitskurven des Cu(II) und Zn(II) befinden sich ebenfalls zwei abgetrennte Wellen. Der ersten im sauren Bereich entspricht die Koexistenz der Hydrogenkomplexe $[\text{MH}_2\text{A}]^-$ und $[\text{MHA}]^{2-}$ in vergleichbaren Konzentrationen. Ähnlicher Auffassung sind auch die Autoren der Arbeit [2]. Im alkalischen Bereich bildet sich beim Cu(II) nur noch der Monohydrogenkomplex $[\text{MHA}]^{2-}$, beim Zn(II) sind aber sowohl der Hydrogenkomplex $[\text{MHA}]^{2-}$ als auch der normale Komplex $[\text{MA}]^{3-}$ in gleichen Konzentrationen vertreten.

Die Beweglichkeitskurven des Pb(II)- und Hg(II)-Kations zeugen von der Bildung normaler Komplexe 1:1 im alkalischen Bereich.

Lanthanoide bilden im stark sauren Medium neutrale Dihydrogenkomplexe $[\text{MH}_2\text{A}]^0$, die im neutralen bis alkalischen Bereich in den normalen Komplex $[\text{MA}]^{2-}$ übergehen. Beim Lanthan und Cer dauert der neutrale Komplex bis zu einem pH-Wert von 5 an, der normale Komplex des Lanthans $[\text{MA}]^{2-}$ entsteht wahrscheinlich erst im stark alkalischen Bereich. Die Lage des Plateaus im alkalischen Bereich auf der Beweglichkeitskurve des Ce(III) entspricht der Koexistenz der Komplexe $[\text{MHA}]^-$ und $[\text{MA}]^{2-}$.

Aluminium bildet im stark sauren Bereich einen Komplex mit der Beweglichkeit = 0. Wir vermuten die Bildung des Komplexes $[\text{MH}_2\text{A}]^0$. Die anodische Beweglichkeit wächst in Richtung des alkalischen Bereiches gleichmäßig an, erreicht aber keine stabilen Werte. In der Literatur [11] wird die Bildung polynuklearer Komplexe angegeben.

Schlussfolgerung

Mittels Papierelektrophorese untersuchten wir die Bildung von Komplexen der *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure und der Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) mit 22 Kationen gewöhnlicher Metalle und ausgewählter Lanthanoide.

Beide Säuren haben eine geringe Affinität zur Bildung von Komplexen mit Kationen der Erdalkalimetalle.

Mit der Mehrzahl der zweiwertigen Kationen bilden diese Stoffe Hydrogenkomplexe, die bis in den neutralen, in einigen Fällen bis in den alkalischen Bereich andauern. Blei und Quecksilber bilden mit beiden komplexbildenden Reagenzien normale Komplexe 1 : 1.

Bei den Lanthanoiden kommt es zur Bildung von Hydroxokomplexen mit MPIDA, zur Bildung von Hydrogenkomplexen, eventuell normaler Komplexe mit GDP.

Wir leiteten eine Beziehung für die Ausrechnung der Stabilitätskonstante des Monohydrogenkomplexes bei MPIDA ab

$$\log K_{\text{MHA}} = pA_{1/2} + pH_{1/2} - pK_{a4}$$

wo $pA_{1/2}$ und $pH_{1/2}$ der negative Logarithmus der Konzentration des freien Liganden [A] und des Wasserstoffions [H] im Punkt der halben Beweglichkeit auf der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit sind.

Die Werte der errechneten Stabilitätskonstanten für die Komplexe [CaHA] und [MgHA] stimmen gut mit den potentiometrisch ermittelten Werten überein.

Die erzielten Ergebnisse weisen auf eine zukünftige analytische Ausnutzung der beiden studierten Substanzen hin.

Literatur

1. Voroneževa, N. I., Grigorjev, A. I. und Djatlova, N. M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 227, 867 (1976).
2. Westerback, S., Rajan, K. S. und Martell, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2567 (1965).
3. Moedritzer, K. und Irani, R. R., *J. Org. Chem.* 31, 1603 (1966).
4. Schwarzenbach, G., Ackermann, H. und Ruchstuhl, P., *Helv. Chim. Acta* 32, 1175 (1949).
5. Ockerbloom, N. und Martell, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 2351 (1958).
6. Kireeva, A. Ju., Žadanov, B. V., Sidorenko, V. V. und Djatlova, N. M., *Zh. Obščh. Khim.* 43, 2508 (1973).
7. Balgavý, P., Trinh Van Quy und Majer, J., unveröffentlichte Ergebnisse.
8. Jokl, V., Majer, J. und Mazáčová, M., *Chem. Zvesti* 18, 584 (1964).
9. Jokl, V. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 19, 249 (1965).
10. Jokl, V., *J. Chromatogr.* 13, 451 (1964).
11. Voroneževa, N. I., Grigorjev, A. I. und Djatlova, N. M., *Zh. Neorg. Khim.* 21, 2051 (1976).