

Diss. ETH Nr. 8315

MOLEKULARE GRUNDLAGEN DER WECHSELWIRKUNG VON
ZINNORGANISCHEN VERBINDUNGEN MIT ANIONEN UND
KONSEQUENZEN FÜR DEREN EINSATZ ALS IONOPHORE IN
FLÜSSIGMEMBRANELEKTRODEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
PHAM HUNG VIET
Dipl. Chem.

(Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR)

geboren am 1. August 1953
vietnamesischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. D. Seebach, Korreferent

Zürich 1987

8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, molekulare Grundlagen für die Eignung von zinnorganischen Verbindungen als Anionencarrier in Flüssigmembranelektroden zu erarbeiten. Eine ausführliche Zusammenstellung von Literaturdaten vorwiegend über Akzeptoreigenschaften und Hydrolysephänomene von Mono-, Di- und Trialkylzinnverbindungen belegt, dass einzig Trialkylzinnverbindungen als potentielle Liganden in Frage kommen.

Für die vorliegenden molekularen Studien wurden gezielt 20 ausgewählte zinnorganische Liganden hergestellt, wobei man klassische Syntheseverfahren aus der Literatur übernahm und auf hohe Reinheit der Produkte achtete.

Die Wechselwirkungen zwischen den zinnorganischen Verbindungen und Anionen wurden hauptsächlich mittels der ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie studiert. Die Auswertung der NMR-detektierten Titrationskurven zeigt, dass im Vergleich zu bekannten Kationen- und Anionencarriersystemen eine verhältnismässig schwache Komplexbildung vorliegt. Mit dampfdruckosmometrischen Messungen wurden die kernresonanzspektroskopisch gefundenen geringen Komplexstabilitäten klar bestätigt.

Das Schwergewicht der Arbeit lag im Studium des molekularen Mechanismus der Wechselwirkung von Trialkylzinnverbindungen mit Anionen. So konnte erstmals der Nachweis erbracht werden, dass die untersuchten Verbindungen bei ihrer Wechselwirkung mit Anionen eine negativ geladene pentakoordinierte Spezies ausbilden, welche sowohl in homogener Phase als auch im Zweiphasensystem organische Membran/wässriges Messgut auftritt und jeweils im Gleichgewicht mit den tetrakoordinierten Zinnverbindungen steht. Als Indikatoren für die Existenz dieser pentakoordinierten Spezies dienten die Änderungen in der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten über

eine Bindung $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}_\alpha)$, wobei diese Parameter anhand von Literaturdaten interpretiert wurden. Elektrodialytische Transportexperimente (vgl. [221]) an Membranen belegen den aufgezeigten Mechanismus der Wechselwirkung von Trialkylzinnverbindungen mit Anionen in Form von elektrisch neutralen Carriern mit negativ geladenen pentakoordinierten Komplexen.

Es konnte belegt werden, dass die pentakoordinierten Zinnverbindungen durch einen Assoziations-Dissoziations-Mechanismus in einem Austauschprozess der elektronegativen Substituenten der tetrakoordinierten Verbindungen stehen. In homogener Phase scheinen die elektronegativen Substituenten am Zinnkern die Komplexstabilitäten zu beeinflussen. Mit einer Ausnahme konnte für eine Reihe von ausgewählten Trialkylzinnverbindungen eine Korrelation zwischen dem Taftparameter des elektronegativen Substituenten und der Komplexbildungskonstanten in homogener Phase aufgezeigt werden.

Diese Resultate dienten als Grundlage für eine Erklärung und den Optimierungsprozess von potentiometrischen Anionenselektivitäten in Flüssigmembranelektroden beruhend auf Trialkylzinnverbindungen. Potentiometrische Messungen an Membranen mit verschiedenen Zinnverbindungen zeigten, dass die Anionenselektivität nicht gemäss den Komplexstabilitäten in homogener Phase (Korrelation mit Taftparametern) verläuft, sondern dass vielmehr durch das Vorliegen des Assoziations-Dissoziations-Mechanismus laufend Spezies in der Membranphase ausgebildet werden, welche von den Messgutanionen und nicht von der ursprünglich eingebauten Trialkylzinnverbindung abhängen. Tatsächlich zeigten eine Reihe von Trialkylzinnverbindungen, die sich lediglich im elektronegativen Substituenten unterscheiden, eine identische potentiometrische Anionenselektivität.

Der in Flüssigmembranen fortwährend ablaufende, probenabhängige Austausch von Anionen am Zinnzentrum des Liganden äusserte sich in einer ungenügenden EMK-Stabilität und

Ansprechzeit der Membranelektroden. Es wurde versucht, die elektromotorischen Eigenschaften der Sensoren zu verbessern, indem man die Ausbildung von Austauschprodukten und damit den dauernden Ablauf des Assoziations-Dissoziations-Mechanismus durch Zugaben von lipophilen elektronegativen Substituenten zur Membranphase verhinderte. Mit Capronat an Stelle von Acetat als elektronegativen Substituenten wurde tatsächlich eine verbesserte, aber immer noch nicht zufriedenstellende EMK-Stabilität erhalten. Längerkettige Carboxylate führten zu einem Ausbleiben der Ligandselektivität, was als eine Folge von kinetischen Limitierungen an der Phasengrenze Membran/Messgut durch die lipophilen Substituenten erklärt werden konnte. Tatsächlich zeigten NMR-Studien, dass sehr langkettige Carboxylate in homogener Phase, ähnlich wie die Trialkylzinnacetate, in Wechselwirkung mit Anionen treten. Es wurde ein erfolgloser, aber nicht erschöpfender Versuch unternommen, durch den segmentartigen Einbau von hydrophilen Gruppen in die langen organischen Reste, Trialkylzinnverbindungen mit hochlipophilen elektronegativen Substituenten herzustellen, welche bei der Komplexbildung an der Phasengrenze Membran/Wasser keine kinetischen Limitierungen ergeben sollten.

Gemäss dem angeführten Mechanismus ist es auch denkbar, dass sich in der Membranphase die ideale Zinnverbindung in situ ausbilden lässt, z.B. durch Zugabe von geeigneten, lipophilen Nucleophilen zur Membranphase. Mit diesem Prinzip könnten allfällige Schwierigkeiten beim synthetischen Einfügen von gewünschten elektronegativen Substituenten am Zinnatom umgangen werden.

9. Summary

The fundamental molecular aspects of tin organic compounds have been investigated in view of their application as neutral carriers in potentiometric liquid membrane electrodes. An extensive literature search on acceptor properties and hydrolysis phenomena of tin organic compounds revealed that only trialkyltin compounds may be potentially suitable ligands. In the frame of this work studies have been performed on a series of 20 selected tinorganic compounds which were synthesized and carefully purified.

The interaction between these compounds and anions have been studied using ^{119}Sn - and ^{13}C -NMR. They disclosed a weaker complex coordination than that found for the traditional neutral carriers for cations and anions. For the first time it could be shown that neutral tetracoordinated trialkyl tin compounds form a negatively charged pentacoordinated complex upon interaction with anions in homogeneous organic phases as well as in membranes in contact with aqueous solutions. Due to an association-dissociation-mechanism the anion exchange reaction is strongly influenced by the electronegative substituent of the tetracoordinated compound. In a homogeneous phase the electronegative substituent determines the complex formation constant. A correlation of its magnitude with the Taft parameter could be established. On the basis of these findings attempts have been made to explain the experimentally found potentiometric anion selectivity in liquid membrane electrodes: The selectivity pattern is not given by the magnitude of the stability constants in a homogeneous phase but is dictated by the prevailing association-dissociation process leading to tetracoordinated compound which changes with sample composition and time of sample contact. Thus the observed emf instabilities may be explained. The nature of the lipophilic electronegative substituent has been varied with the aim of increasing the emf stability. Capronate has been found to be

best, although still not satisfying. Compounds with longer alkyl chains in the electronegative substituent exhibit a kinetic limitation in their ion-exchange at the membrane/sample interface, although they do coordinate anions in homogenous phase.