

## Spektrofotometrické sledovanie tvorby chelátov *mezo*-formy a racemickej formy 2,3-diaminobutánu s meďnatými iónmi

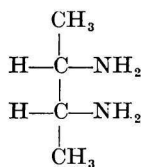
V. ŠPRINGER, J. MAJER

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava*

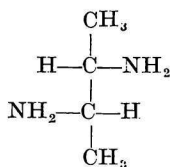
Uvádzajú sa výsledky získané pri spektrofotometrickom sledovaní tvorby chelátov priestorových izomérov 2,3-diaminobutánu (*mezo* a *rac*) s meďnatými iónmi. Sleduje sa zloženie chelátov, ich tvorba v závislosti od pH, ako aj absorpčné spektrá vo viditeľnej a ultrafialovej oblasti.

Pri sledovaní tvorby chelátov v systéme diamín—Me sa najväčšia pozornosť dosiaľ venovala etyléndiamínu a jeho reakcii s meďnatými iónmi. P. Job [1, 2] ako prvý určil zloženie fialového komplexu spektrofotometrickou metódou kontinuálnych zmien. P. Job, ako aj neskôr F. W. Chattaway a H. D. K. Drew [3] predpokladali v roztoku existenciu jediného chelátu  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . Práce ďalších autorov [4—5] dokázali, že vo vodnom roztoku môžu existovať dva komplexy: modro sfarbený  $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  a fialový  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ . J. Bjerrum a E. J. Nielsen [6] v prostredí veľkého nadbytku etyléndiamínu (12 M) dokázali existenciu ďalšieho komplexu, ktorému prisúdili zloženie  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ . Títo autori uvádzajú aj spektrálne charakteristiky všetkých troch komplexov a polarografickou metódou získané konštanty komplexity. Spektrofotometrickým sledovaním komplexov v systéme etyléndiamín— $\text{Cu}^{2+}$ , najmä vplyvu pH na ich tvorbu sa zaoberali S. Stankoviánsky, R. Rusina a F. Faithová [7].

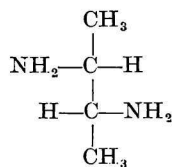
Naša pozornosť sa sústredila na štúdium farebných komplexov, ktoré poskytuje 2,3-diaminobután s meďnatými iónmi. Tento diamín na základe rozdielnej rozpustnosti pikrátu rozdelili E. Strack a H. Schwaneberg [8] na priestorové izoméry *mezo*\* a racemicnú formu:



*mezo*-DB



*rac*-DB



F. H. Dickey, W. Fickett a H. J. Lucas [9] sa zaoberali prípravou, izoláciou a čistením týchto diamínov. J. Majer [10, 11], ktorý opisuje aj ich prípravu, potenciometricky sledoval tvorbu chelátov kyselín tetraoctových, odvodených od týchto diamínov, s prvkami alkalických zemín.

\* Použitá skratky: en = etyléndiamín; *mezo*-DB = *mezo*-2,3-diaminobután; *rac*-DB = *rac*-2,3-diaminobután.

Štúdiu fyzikálnochemických vlastností 2,3-diaminobutánu sa venovalo niekoľko autorov. A. K. Shamsuddin Ahmed a R. G. Wilkins [12—14] sledovali kinetiku disociácie v systémoch *mezo*-DB—Cu<sup>2+</sup>, *mezo*-DB—Ni<sup>2+</sup>, *rac*-DB—Cu<sup>2+</sup>, *rac*-DB—Ni<sup>2+</sup>. Konštanty komplexity chelátov Cu<sup>2+</sup> a Ni<sup>2+</sup> s *mezo*-DB a *rac*-DB sledovali aj F. Basolo a spolupracovníci [15] potenciometrickou metódou. Podľa výsledkov prác uvedených autorov poskytuje *mezo*-DB aj *rac*-DB s Cu<sup>2+</sup> veľmi pevné cheláty v pomere 1 : 1 a 2 : 1, pričom *rac*-DB tvorí pevnejšie cheláty než forma *mezo*-DB.

Našou úlohou bolo spektrofotometrickou metódou sledovať tvorbu mednatých chelátov s priestorovými izomérmí 2,3-diaminobutánu najmä v závislosti od pH. Tejto otázke, ako aj zisteniu spektrofotometrických charakteristík (absorpčné maximá;  $\epsilon$ ) sledovaných chelátov sa dosiaľ nevenovala pozornosť.

## Experimentálna časť

### *Príprava mezo-2,3-diaminobutánu a rac-2,3-diaminobutánu*

*Mezo*-DB a *rac*-DB sa pripravili v kryštálickom stave ako chloridy podľa [9]. Voľné bázy sa pripravili pomocou anexu Zerolit FF (United Water Softeners LTD, Anglieko) v OH cykle. Použila sa kolóna o veľkosti 60 × 4 cm a roztoky diamínov 0,5 M. Koncentrácia voľných diamínov sa stanovila titračne 0,1 M-HCl na brómkrezolovú zeleň ako indikátor.

### *Prístroje a roztoky*

1. Univerzálny spektrofotometer Zeiss-Jena s kremenným hranolom za použitia sklenených a kremenných (pre meranie v ultrafialovej oblasti) kviet.

2. Na meranie pH sa použil:

A. výchylkový elektrónkový pH-meter Seibold (Rakúsko) (presnosť merania  $\pm 0,05$  pH) so sklenenou a nasýtenou kalomelovou elektródou (obidve Seibold);

B. kompenzačný pH-meter PHK-1 (presnosť merania  $\pm 0,01$  pH) za použitia sklenej a nasýtenej kalomelovej elektródy (obidve Seibold).

3. Pripravené vodné roztoky *mezo*-DB a *rac*-DB sa upravili na 0,2 M, z ktorých sa riedením získali roztoky o potrebných koncentráciách.

4. 0,1 M-Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pripravený z Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, ktorý sa získal rozpustením zásaditého uhličitanu mednatého v ekvimolárnom množstve HClO<sub>4</sub>. Koncentrácia pripraveného roztoku Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sa stanovila komplexometrickou titráciou 0,05 M chelatonom 3 na murexid [16].

5. 1 M-NaClO<sub>4</sub> pripravený zmiešaním rovnakých objemov 2 M-NaOH a 2 M-HClO<sub>4</sub>.

6. 0,2 M-HClO<sub>4</sub>.

7. 0,1 M-NaOH.

### *Spektrofotometrické sledovanie chelátov mezo-DB a rac-DB s Cu<sup>2+</sup> v závislosti od pH*

Z 0,2 M roztokov *mezo*-DB a *rac*-DB sa pripravili základné roztoky chelátov s Cu<sup>2+</sup> nasledujúcim spôsobom. Do 250 ml odmerky sa odpipetovalo 62,3 ml 0,2 M diamínu, 15,62 ml 0,1 M-Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a po značku sa doplnilo destilovanou vodou. Z týchto základ-

ných roztokov sa odpipetovalo do 50 ml kadičiek po 20 ml, pridalo sa byretou 0 až 5 ml 0,2 M-HClO<sub>4</sub> a destilovaná voda do celkového objemu 25 ml. Získala sa séria roztokov o klesajúcom pH s koncentráciou diamínu  $4 \cdot 10^{-2}$  M a Cu<sup>2+</sup>  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Konečná hodnota pH každého roztoku sa zistila na kompenzačnom pH-metri (teplota roztokov  $21 \pm 1$  °C). Na univerzálnom spektrofotometri Zeiss-Jena sa zmerali absorpčné krivky pripravených roztokov (rovnováha sa ustaluje okamžite) v rozmedzí vlnových dĺžok 400—1000 nm v 1 cm sklenených kvetkách.

### Sledovanie zloženia vznikajúcich chelátov

Zloženie chelátov sa zisťovalo Jobovou metódou kontinuálnych zmien ekvimolárnych roztokov [1—2]. Na tento účel sa pripravila séria roztokov s rôznym pomerom diamínu a meďnatých iónov pri konštantnej celkovej koncentrácii, ako aj iónovej sile ( $\mu = 0,1$ ). Roztoky *mezo*-DB, *rac*-DB a Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> boli  $10^{-2}$  M a upravili sa na  $\mu = 0,1$  s 1 M-NaClO<sub>4</sub>. Z týchto roztokov sa odmerali vždy také objemy, aby výsledný objem bol 15 ml. Potom sa pridalo 5 ml 0,1 M-NaClO<sub>4</sub> a také množstvo 0,1 M-NaOH, resp. 0,1 M-HClO<sub>4</sub>, aby sa dosiahlo pH, ktoré sa považovalo za najvýhodnejšie pre sledovanie toho-ktorého chelátu. Roztoky sa doplnili na celkový objem 25 ml pridaním potrebného množstva 0,1 M-NaClO<sub>4</sub>. Hodnota pH každého roztoku sa nakoniec premerala s presnosťou  $\pm 0,01$  pH na kompenzačnom pH-metri (teplota roztokov  $21 \pm 1$  °C). Konečné pH v jednotlivých sériách roztokov sa navzájom nelíšilo viac než o  $\pm 0,04$  pH. Pripravené roztoky sa vyhodnotili zmeraním extinkcie na spektrofotometri pri vlnových dĺžkach charakteristických pre ten-ktorý chelát v 2 cm sklenených kvetkách.

Roztoky, v ktorých okrem vzniknutého chelátu bolo väčšie množstvo Cu<sup>2+</sup>, zakalili sa od vyzrážaného Cu(OH)<sub>2</sub>. Tieto sa už spektrofotometricky nehodnotili.

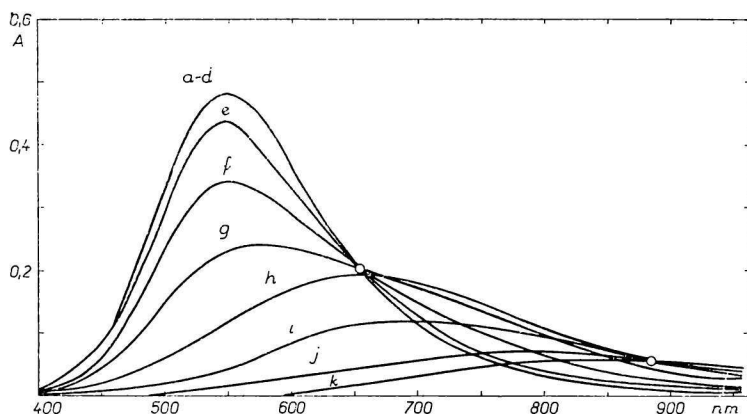
### Výsledky a diskusia

Roztoky pripravené na sledovanie tvorby chelátov *mezo*-DB a *rac*-DB s Cu<sup>2+</sup> pri nadbytku diamínu bolo možné hodnotiť už zrakom. Zafarbenie roztokov v alkalickom, neutrálnom aj slabo kyslom prostredí bolo intenzívne fialové. So znižovaním pH sa sfarbenie roztokov zoslabovalo a menilo sa cez modrofialové na fialovomodré až modré. Roztoky s pH okolo 4 a nižším boli už veľmi slabo modré až zelenomodré. Priamo zrakom nebolo badať vzájomný rozdiel v zafarbení roztokov meďnatých chelátov sledovaných izomérov.

Na obr. 1 a 2 sú uvedené absorpčné krivky obidvoch sledovaných systémov v závislosti od pH. Ako vidieť, sledované diamíny tvoria s Cu<sup>2+</sup> dva typy chelátov, na čo poukazujú vždy dva izosbestické body. Tieto v prípade systému *mezo*-DB—Cu<sup>2+</sup> ležia pri 655 a 890 nm, kým v systéme *rac*-DB—Cu<sup>2+</sup> pri 640 a 870 nm. Absorpčné krivky chelátov sledovaných izomérov sa navzájom líšia polohou absorpčných maxím, ako aj absorpciou v maximách.

Vyhodnotenie zloženia chelátov metódou Jobových kriviek (obr. 3 a 4) poukazuje pri obidvoch izoméroch na tvorbu dvoch chelátov: modrého (obr. 3, krivka *a*; obr. 4, krivka *a*), ktorý má zloženie [Cu(*mezo*-DB)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, resp. [Cu(*rac*-DB)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, a fialového (obr. 3, krivka *b* a *c*; obr. 4, krivka *b* a *c*),

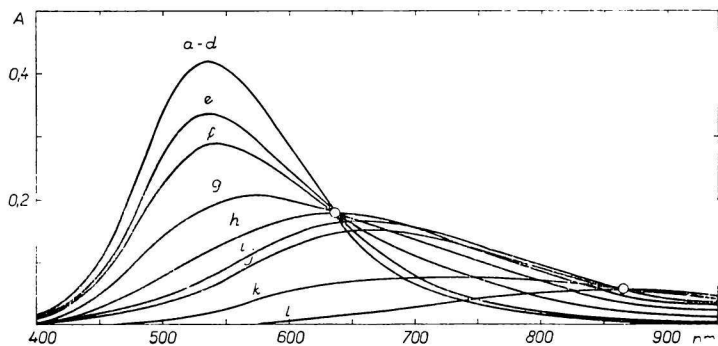
ktorý má zloženie  $[\text{Cu}(\textit{mezo}\text{-DB})_2]^{2+}$ , resp.  $[\text{Cu}(\textit{rac}\text{-DB})_2]^{2+}$ . Na obr. 5 sú vyhodnotené absorpčné krivky (obr. 1 a 2) ako závislosť extinkcie od pH v maximách absorpcie jednotlivých chelátov. Na obr.5 možno sledovať oblasť existencie jednotlivých chelátov medzi za daných experimentálnych podmienok. Krivka *a* znázorňuje tvorbu chelátu 1:1 v systéme *mezo*-DB— $\text{Cu}^{2+}$ . V rozmedzí pH 3,5 až ca 4,0 sa plynule posúva rovnováha v roztoku medzi akvokomplexom medzi  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  a chelátom  $[\text{Cu}(\textit{mezo}\text{-DB})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  v prospech chelátu. Krivka má pri vyšších hodnotách pH až do pomerne silnej alkalickéj



Obr. 1. Absorpčné krivky chelátov *mezo*-DB— $\text{Cu}^{2+}$  v závislosti od pH.

Koncentrácia *mezo*-DB  $4 \cdot 10^{-2}$  M; koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M; 1 cm kvety.

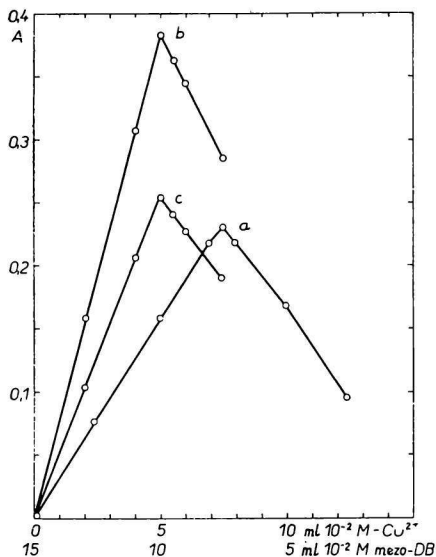
Krivka *a*) pH 9,98; *b*) pH 7,56; *c*) pH 5,94; *d*) pH 5,35; *e*) pH 5,00; *f*) pH 4,58; *g*) pH 4,23; *h*) pH 3,95; *i*) pH 3,65; *j*) pH 3,48; *k*) ( $5 \cdot 10^{-3}$  M— $\text{Cu}^{2+}$ ) — pH 3,50.



Obr. 2. Absorpčné krivky chelátov *rac*-DB— $\text{Cu}^{2+}$  v závislosti od pH.

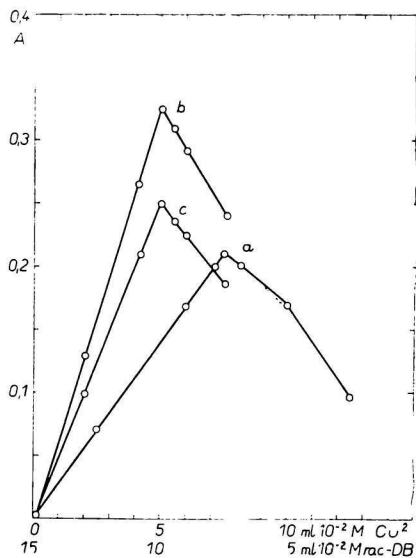
Koncentrácia *rac*-DB  $4 \cdot 10^{-2}$  M; koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  M; 1 cm kvety.

Krivka *a*) pH 9,94; *b*) pH 7,67; *c*) pH 5,63; *d*) pH 5,24; *e*) pH 4,91; *f*) pH 4,67; *g*) pH 4,23; *h*) pH 3,93; *i*) pH 3,85; *j*) pH 3,58; *k*) pH 3,35; *l*) ( $5 \cdot 10^{-3}$  M— $\text{Cu}^{2+}$ ) — pH 3,60.



Obr. 3. Jobove krivky systému  $mezo-DB-Cu^{2+}$ .

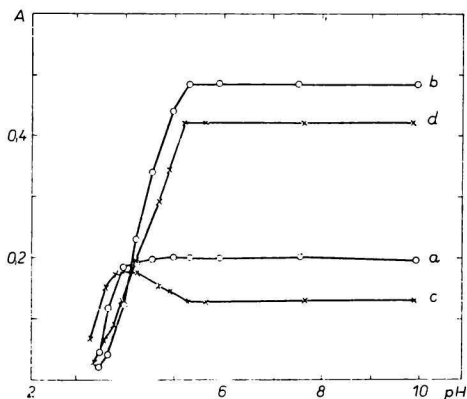
Krivka a) pH 6,23,  $\lambda$  655 nm; b) pH 9,00,  $\lambda$  545 nm; c) pH 9,00,  $\lambda$  490 nm; 2 cm kvety.



Obr. 4. Jobove krivky systému  $rac-DB-Cu^{2+}$ .

Krivka a) pH 5,93,  $\lambda$  640 nm; b) pH 9,00,  $\lambda$  540 nm; c) pH 9,00,  $\lambda$  500 nm; 2 cm kvety.

Obr. 5. Krivky závislosti extinkcie od pH v systéme  $mezo-DB-Cu^{2+}$  (— o — o —) a  $rac-DB-Cu^{2+}$  (— x — x —).  
Krivka a)  $\lambda$  660 nm; b)  $\lambda$  545 nm; c)  $\lambda$  650 nm; d)  $\lambda$  555 nm.

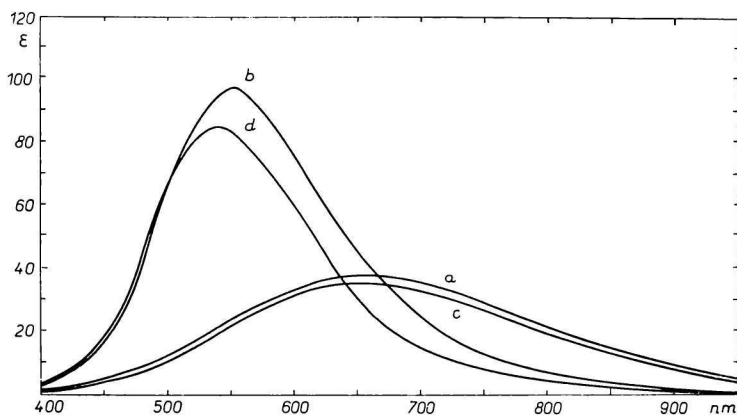


oblasti lineárny priebeh, čo by poukazovalo na jeho trvalú existenciu. Skutočnosť, že to tak nie je, vyplýva z obr. 1. Lineárny priebeh krivky a na obr. 5 je spôsobený tým, že poloha izosbestického bodu je v tesnej blízkosti maxima absorpcie sledovaného chelátu.

So zvyšovaním pH, ako vyplýva z krivky b (pH 4,0—4,5), monodiamínmednatý chelát prechádza postupne na  $[Cu(mezo-DB)_2]^{2+}$ . Uvedený bis(dia-

mín)mednatý chelát je úplne vytvorený v okolí pH 5,2—5,4, pričom ako vyplýva z priebehu krivky *b*, ďalšie zvyšovanie pH nemá vplyv na zmenu rovnováhy v roztoku.

Obdobný priebeh majú aj krivky znázorňujúce tvorbu a existenciu jednotlivých chelátov v systéme *rac*-DB—Cu<sup>2+</sup>, avšak tvorba chelátu prebieha pri nižšom pH. Z priebehu krivky *c* možno sledovať existenciu chelátu [Cu(*rac*-DB)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, ktorý sa vyskytuje v roztoku za daných experimentálnych podmienok pri pH približne 3,8—4,1. Zistili sme, že pri iných pomeroch diamínu voči mednatým iónom je existencia toho-ktorého chelátu posunutá do inej oblasti pH. So zvyšujúcim sa nadbytkom diamínu prebieha tvorba oboch chelátov (1 1; 2 1) pri nižších hodnotách pH.



Obr. 6. Absorpčné krivky chelátov *mezo*-DB a *rac*-DB s Cu<sup>2+</sup>.

Krivka *a*) *mezo*-DB—Cu<sup>2+</sup> 1 1; *b*) *mezo*-DB—Cu<sup>2+</sup> 2 : 1; *c*) *rac*-DB—Cu<sup>2+</sup> 1 1; *d*) *rac*-DB—Cu<sup>2+</sup> 2 1

Naše výsledky sledovania tvorby chelátov *mezo*-DB a *rac*-DB—Cu<sup>2+</sup> sa v podstate zhodujú s poznatkami, ktoré získali S. Stankoviánsky a spolupracovníci [7] pri sledovaní systému en—Cu<sup>2+</sup>. Odlišné výsledky sme získali len pri sledovaní roztokov, v ktorých bol pomer *mezo*-DB, resp. *rac*-DB voči Cu<sup>2+</sup> 1 1. Z výsledkov vyplýva, že medzi pH ca 3,0—6,2 existuje v roztoku monodiamínmednatý chelát a akvokomplex medi. Pri vyššom pH (6,5—10) je v roztoku chelát 1 1 a 2 1, pričom sa z roztoku pozvoľna vylučuje Cu(OH)<sub>2</sub>. S. Stankoviánsky a spolupracovníci [7] pri systéme en—Cu<sup>2+</sup> zistili spektrofotometrickou metódou v neutrálnej a alkalicknej oblasti len chelát 1 1. Polarograficky však dokázali existenciu chelátov 1 1 aj 2 1.

Treba ešte uviesť, že sa nám nepodarilo dokázať existenciu chelátu 3 1 izomérov DB s Cu<sup>2+</sup> ani za použitia diamínov v najvyššej koncentrácii, ktorú sme mali k dispozícii (0,5 M). Z práce J. Bjerruma a E. J. Nielsena [6]

pri systéme en—Cu<sup>2+</sup>, o ktorú sme sa v tomto prípade opierali, však vyplýva, že pri etyléndiamíne s Cu<sup>2+</sup> sa začína tvoriť chelát 3 1 až pri koncentrácii etyléndiamínu 2,3 M, pričom chelát nebol plne vytvorený ani v 12 M roztoku etyléndiamínu. Toto prostredie však už nemožno považovať za vodné, takže aj naša práca potvrdila, že vo vodnom roztoku je možná prítomnosť chelátov diamínov s meďou v pomere 1 1, resp. 2 1.

Tabuľka 1

Chelát	Krivka	Absorpčné maximum nm	log ε
[Cu( <i>mezo</i> -DB) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<i>a</i>	650—660	1,582
[Cu( <i>rac</i> -DB) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<i>c</i>	640—650	1,550
[Cu( <i>mezo</i> -DB) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<i>b</i>	545	1,989
[Cu( <i>rac</i> -DB) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<i>d</i>	535	1,926

Tabuľka 2

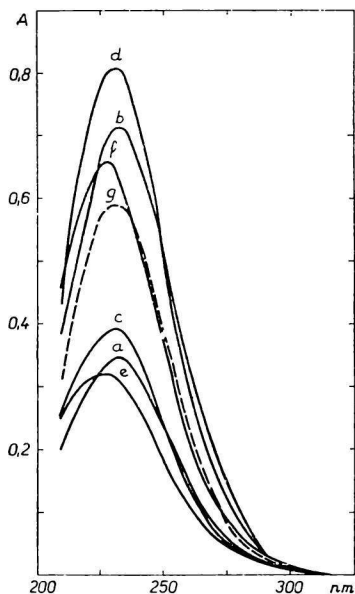
Krivka	Koncentrácia Cu <sup>2+</sup> M	Koncentrácia diamínu	Absorpčné maximum nm	A
<i>a</i>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup> M <i>mezo</i> -DB	233	0,354
<i>b</i>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> M <i>mezo</i> -DB	233	0,715
<i>c</i>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup> M <i>rac</i> -DB	232	0,398
<i>d</i>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> M <i>rac</i> -DB	232	0,806
<i>e</i>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup> M en	228	0,331
<i>f</i>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup> M en	228	0,663

Na obr. 6 sú uvedené absorpčné krivky chelátov *mezo*-DB a *rac*-DB s Cu<sup>2+</sup>. Jednotlivé spektrálne charakteristiky pre tieto cheláty sú v tab. 1.

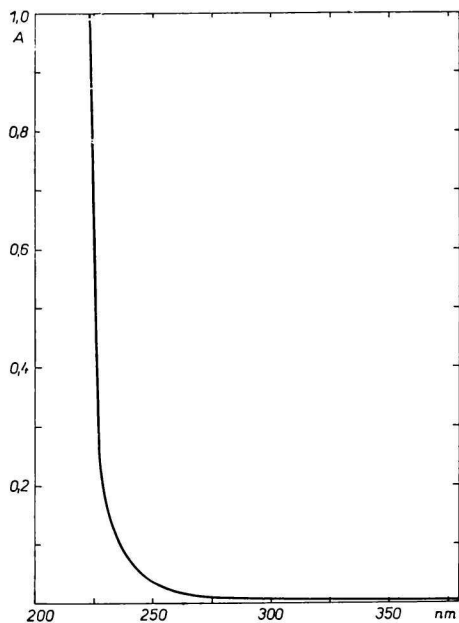
Okrem viditeľnej oblasti sme sledovali jednotlivé mednaté cheláty izomérov DB a etyléndiamínu aj v ultrafialovej oblasti. Dosiahnuté výsledky sú uvedené na obr. 7, ktorého legenda je spracovaná v tab. 2. Ako vidieť na obr. 7, všetky sledované cheláty majú podobný priebeh absorpčných kriviek. Pritom cheláty toho istého diamínu 1 1 a 2 1 majú absorpčné maximum pri tej istej vlnovej dĺžke. Extinkcia chelátov 2 1 je oproti chelátom zloženia 1 1 vždy dvojnásobná. Z tohto možno predpokladať, že absorpciu spôsobujú elektróny väzby Cu—N. Okrem uvedených diamínov sme sledovali ultrafialové spektrum glycinátu mednatého (obr. 7, krivka *g*), ktorý obsahuje dve koordinačné väzby Cu—N a dve kovalentné väzby Cu—O. Priebeh absorpčnej krivky, ako aj zistené spektrálne charakteristiky (absorpčné

maximum 231 nm;  $A$  0,594) súhlasia s našimi výsledkami získanými pri diamínoch.

Absorpčné krivky na obr. 7 sa merali vždy proti príslušnému roztoku diamínu, resp. glykokolu ako blanku. Samotné sledované diamíny v oblasti



Obr. 7. Absorpčné krivky chelátov niektorých diamínov s  $\text{Cu}^{2+}$  v ultrafialovej oblasti (bližšie údaje v tab. 2); 1 cm kvety.



Obr. 8. Absorpčná krivka *mezo*-DB a *rac*-DB v ultrafialovej oblasti. Koncentrácia *mezo*-DB a *rac*-DB  $5 \cdot 10^{-2}$  M; 1 cm kremenné kvety.

maxima absorpcie skúmaného chelátu (228—233 nm) nevykazujú výraznú absorpciu, ktorá však nadobúda vysoké hodnoty pri  $\lambda$  225 nm (obr. 8). Absorpčné krivky roztokov *mezo*-DB a *rac*-DB v ultrafialovej oblasti majú obdobný priebeh ako roztok etyléndiamínu.

#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВОРЕНИЯ ХЕЛАТОВ МЕЗО-И РАЦЕМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ 2,3-ДИАМИНОБУТАНА С ИОНАМИ МЕДИ

В. Шпрингер, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета  
Университета им. Коменского, Bratislava

Спектрофотометрически изучались свойства хелатов *mezo*- и *rac*-емической формы 2,3-диаминобутана с ионами меди. Для обоих изомеров 2,3-ДБ в кислой среде было



доказано существование синего хелата  $[\text{Cu}(2,3\text{-ДБ})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , а в слабо кислой, нейтральной или в щелочной среде присутствие фиолетового хелата  $[\text{Cu}(2,3\text{-ДБ})_2]^{2+}$ . Состав хелатов изучался спектрофотометрическим методом непрерывных вариаций. Медные хелаты обоих пространственных изомеров 2,3-ДБ имеют очень похожие спектры поглощения с небольшим различием в положении максимума поглощения и в значении коэффициента поглощения.

Спектры поглощения, кроме видимой, изучались еще и в ультрафиолетовой области, где нашли, что все четыре существующие хелата системы  $\text{Cu}^{2+}$ —2,3-ДБ имеют максимум поглощения при 233 или 232 нм, причем хелаты 1 : 1 и 1 : 2 от одного и того же диамин имеют максимум поглощения при одной и той же длине волны и экстинкции хелатов 1 : 2 всегда вдвое больше. Аналогичные результаты получили при изучении системы  $\text{Cu}^{2+}$ —этилендиамин. На основе этого можно предполагать, что поглощение и ультрафиолетовой области в области 230 нм соответствует хелатному типу  $\text{Cu}^{2+}$ —диамин в связи с переходом электронов, участвующих в образовании координационной связи  $\text{Cu}$ — $\text{N}$ .

*Preložila T. Dillingeroová*

## SPEKTRALPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER CHELATBILDUNG DER MESO- UND RACEMISCHEN FORM DES 2,3-DIAMINO BUTANS MIT KUPFER(II)-IONEN

V. Špringer, J. Majer

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava

Die Eigenschaften der Chelate des *meso*- und *racemischen* 2,3-Diaminobutans mit Kupfer(II)-Ionen wurden spektralphotometrisch untersucht. Bei den beiden Isomeren des DB wurde in saurem Milieu die Existenz eines blauen Chelats  $[\text{Cu}(2,3\text{-DB})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  nachgewiesen; in einem schwach sauren, neutralen, bzw. alkalischen Milieu konnte die Anwesenheit des violetten Chelats  $[\text{Cu}(2,3\text{-DB})_2]^{2+}$  festgestellt werden. Die Zusammensetzung der Chelate wurde mittels der spektralphotometrischen Methode der kontinuierlichen Variationen untersucht. Die Kupfer(II)-Chelate der beiden Stereoisomeren des 2,3-DB besitzen sehr ähnliche Absorptionsspektren mit einer geringen Differenz in der Lage des Absorptionsmaximums und im Wert des Absorptionskoeffizienten.

Bei der Untersuchung der Spektren im ultravioletten Bereich wurde festgestellt, daß alle vier existierende Chelate des Systems  $\text{Cu}^{2+}$ —2,3-DB die Absorptionsmaxima bei 233 bzw. 232 nm besitzen, wobei die Chelate vom Typus 1 : 1 und 1 : 2 bei demselben Diamin ein Absorptionsmaximum bei derselben Wellenlänge besitzen, und daß die Chelate vom Typus 1 : 2 immer eine doppelte Extinktion aufweisen. Analoge Ergebnisse wurden auch bei der Untersuchung des Systems  $\text{Cu}^{2+}$ —Äthylendiamin erhalten. Dies ermöglicht anzunehmen, daß die Absorption im ultravioletten Bereich in der Umgebung von 230 nm einem Chelattypus  $\text{Cu}^{2+}$ —Diamin entspricht, und mit dem Übergang der an der Bildung der Koordinationsbindung  $\text{Cu}$ — $\text{N}$  teilnehmenden Elektronen im Zusammenhang steht.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Job P., *Ann. chim.* (10), **9**, 113 (1928).
2. Job P., *Ann. chim.* (11), **6**, 97 (1936).
3. Chattaway F. W., Drew H. D. K., *J. Chem. Soc.* **1937**, 947.
4. Carlson G. A., Mc Reynolds J. P., Verhoek F. H., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1334 (1945).
5. Jonassen H. B., Dexter T. H., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1553 (1949).
6. Bjerrum J., Nielsen E. J., *Acta Chem. Scand.* **2**, 297 (1948).
7. Stankoviansky S., Rusina R., Faithová E., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae*, Tom IV, fasc. 11—12, 655 (1960).
8. Strack E., Schwaneberg H., *Ber.* **67 B**, 1006 (1934).
9. Dickey F. H., Fickett W., Lucas H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 944 (1952).
10. Majer J., *Nové komplexony*. Habilitačná práca, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava 1958.
11. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).
12. Shamsuddin Ahmed A. K., Wilkins R. G., *J. Chem. Soc.* **1960**, 2895.
13. Shamsuddin Ahmed A. K., Wilkins R. G., *J. Chem. Soc.* **1960**, 2901.
14. Wilkins R. G., *J. Chem. Soc.* **1962**, 4475.
15. Basolo F., Fun. Ti Chem, Murmann R. K., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 956 (1954).
16. Přibil R., *Komplexony v chemické analyse*, 296. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.

Do redakcie došlo 27. 9. 1963

V revidovanej podobe 17. 3. 1964

*Adresa autorov:*

*Prom. farm. Vladimír Špringer, doc. PhMr. Jaroslav Majer, C. Sc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*