

Nové komplexany (II)
Polarografické určenie konštant komplexity *mezo*-kyseliny
a racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej
s niektorými dvojmocnými kationmi

J. MAJER, V. NOVÁK, M. SVIČEKOVÁ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
 Bratislava*

Sledujú sa chelátotvorné vlastnosti *mezo*-kyseliny a racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej s ohľadom na porovnanie vzájomnej rozdielnosti komplexotvorných vlastností oboch foriem, ako aj na ich porovnanie so známymi komplexonmi, najmä EDTA a DCTA. Polarografickou metódou sa určili hodnoty konštant komplexity ich normálnych komplexov s centrálnymi iónmi Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} a Mn^{2+} pre $\mu = 0,10$ (KNO_3) a $t = 20$ °C na základe sledovania výmenných rovnovážnych systémov.

Rozsiahle možnosti použitia kyseliny etyléndiamín-*N,N,N',N'*-tetraoctovej po jej úspešnom zavedení do analytickej chémie viedli k príprave celej série nových zlúčenín komplexonového typu, k systematickému štúdiu ich fyzikálnochemických vlastností a vzťahov medzi komplexotvornosťou a štruktúrou.

V predkladanej práci sme sa zamerali na určenie konštant komplexity *mezo*-kyseliny a racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej* s Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} a Co^{2+} polarografickou metódou, nadväzujúc na prácu J. Majera a E. Dvořákovéj [1], ktorí opísali ich syntézu, disociačné konštanty a konštanty komplexity s kovmi alkalicých zemín.

V predchádzajúcich publikáciách sledovali čiastočne polarograficky pri uvedených látkach mednaté komplexy W. Hoyle a T. S. West [2], ako aj R. Belcher a spolupracovníci [3]. S. Stankoviánsky a J. Königstein [4] určili polarografickou metódou konštanty komplexity ortutnatého komplexu.

Teoretická časť

Konštanty komplexity

Stereoizoméry *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA sú štvorsýtné kyseliny tetrakarbónové komplexonového typu s disociačnými konštantami [1]: *mezo*-DBTA:

* Použité skratky: *mezo*-DBTA kyselina *mezo*-2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová; *rac*-DBTA racemická kyselina 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

$pK_1 = 1,80$, $pK_2 = 2,53$, $pK_3 = 6,27$, $pK_4 = 11,25$ ($\mu = 0,10$; $t = 20$ °C); *rac*-DBTA: $pK_1 = 2,41$, $pK_2 = 3,54$, $pK_3 = 6,12$, $pK_4 = 11,74$ ($\mu = 0,10$; $t = 20$ °C). V roztoku vytvárajú so sledovanými dvojmocnými kationmi pevné komplexy. V silno kyslom prostredí môže dochádzať k tvorbe hydrogénkomplexov, v zásaditom prostredí k tvorbe hydroxokomplexov. Z viacerých možností polarografického určovania konštant komplexity [5—7] sme použili metódu založenú na polarografickom sledovaní výmenných rovnovážnych systémov podľa G. Schwarzenbacha a spolupracovníkov [8], ktorá vyhovuje aj z hľadiska najvýhodnejšieho porovnania dosiahnutých experimentálnych výsledkov s hodnotami publikovanými v literatúre pre EDTA a DCTA.

Predbežné merania uvedenou metódou ukázali, že za použitých experimentálnych podmienok je koncentrácia voľného komplexotvorného činidla, podiel eventuálne prítomného hydrogénkomplexu a podiel kinetického prúdu na limitnom prúde polarograficky sledovanej zložky sústavy, ktoré môžu ovplyvňovať hodnotu konštanty komplexity, v medziach experimentálnych chýb; v ďalšom sme ich preto považovali za zanedbateľné. Pracovná metodika sa preverila na rovnovážnych systémoch s EDTA a DCTA [8]. Pre jednoduchosť sa v nasledujúcom texte vynecháva označenie elementárnych nábojov uvažovaných častíc.

Základné teoretické vzťahy

Pre polarografické merania sa zostavili substitučné rovnovážne sústavy typu



Ich rovnovážny stav je určený rovnovážnou konštantou:

$$K_R = \frac{[\text{Me}'\text{Y}][\text{Me}]}{[\text{MeY}][\text{Me}']} \quad (1)$$

Koncentrácie $[\text{Me}]$, $[\text{Me}']$, $[\text{MeY}]$ a $[\text{Me}'\text{Y}]$ za rovnovážneho stavu môžeme vyjadriť známymi celkovými koncentraciami $[\text{Me}]_c$, $[\text{Me}']_c$ a $[\text{Y}]_c$ komponent, skladajúcich sústavu

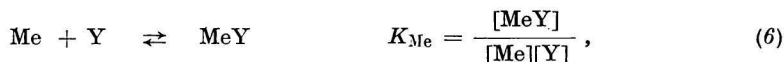
$$[\text{Me}] + [\text{MeY}] = [\text{Me}]_c, \quad (2)$$

$$[\text{Me}'] + [\text{Me}'\text{Y}] = [\text{Me}']_c, \quad (3)$$

$$[\text{MeY}] + [\text{Me}'\text{Y}] = [\text{Y}]_c. \quad (4)$$

Ak K_{Me} a $K_{\text{Me}'}$ sú konštanty komplexity Me a Me' s komplexotvorným činidlom Y:

$$\text{Me}' + \text{Y} \rightleftharpoons \text{Me}'\text{Y} \quad K_{\text{Me}'} = \frac{[\text{Me}'\text{Y}]}{[\text{Me}'][\text{Y}]}, \quad (5)$$



potom podľa rovníc (1, 5, 6):

$$K_{\text{R}} = \frac{K_{\text{Me}'}}{K_{\text{Me}}}, \quad (7)$$

resp.

$$\log K_{\text{Me}'} = \log K_{\text{Me}} + \log K_{\text{R}}. \quad (8)$$

Ak je z literatúry alebo z iných meraní známa presná hodnota $\log K_{\text{Me}}$, slúžiaca ako základ merania, a polarograficky určíme hodnotu $\log K_{\text{R}}$, rovnica (8) reprezentuje vzťah pre výpočet logaritmov konštant komplexity metódou polarografického sledovania výmenných rovnovážnych systémov.

Na to, aby sa z rovníc (1—4) dala vypočítať hodnota $\log K_{\text{R}}$, stačí polarograficky stanoviť koncentráciu aspoň jednej zložky systému, najčastejšie Me. Pri praktickom určovaní $\log K_{\text{R}}$ v jednotlivých systémoch je však výhodné voliť nasledujúce pomery reagujúcich zložiek:

$$[\text{Me}]_{\text{c}} \quad [\text{Me}']_{\text{c}} \quad [\text{Y}]_{\text{c}} = 1 \quad 1 \quad 1, \quad (9)$$

t. j.

$$[\text{Me}]_{\text{c}} = [\text{Me}']_{\text{c}} = [\text{Y}]_{\text{c}} = \text{C} \quad (10)$$

alebo

$$[\text{Me}]_{\text{c}} \quad [\text{Me}']_{\text{c}} \quad [\text{Y}]_{\text{c}} = 1 \quad 1. \quad (11)$$

Pomer 1 5 1 volíme vtedy, ak $\log K_{\text{R}} < \sim -1,5$, keďže v tomto prípade je už s ohľadom na nízku polarografickú vlnu koncentrácia Me ťažšie vyhodnotiteľná a spôsobuje relatívne veľkú chybu výslednej hodnoty $\log K_{\text{R}}$. Pri vyhodnocovaní $\log K_{\text{R}}$ z polarograficky zmeranej koncentrácie Me môžeme takto podľa [8] uplatnením pomerov (9, 10) alebo (11) vo vzťahoch (2, 3, 4) dospieť k rovniciam typu

$$K_{\text{R}} = f_1([\text{Me}]), \quad (12)$$

$$\log K_{\text{R}} = f_2([\text{Me}]), \quad (13)$$

v ktorých K_{R} je funkciou $[\text{Me}]$, napríklad uplatnením rovnice (10):

$$K_{\text{R}} = \left(\frac{[\text{Me}]}{\text{C} - [\text{Me}]} \right)^2 \quad (14)$$

$$\log K_{\text{R}} = 2[\log[\text{Me}] - \log(\text{C} - [\text{Me}])]. \quad (15)$$

Grafické vyhodnotenie

Ak $[\text{Me}]_{\text{st}}$ je koncentrácia polarografických štandardných roztokov a ak namiesto (9, 10), resp. (11) zvolíme rozšírené podmienky:

$$[\text{Me}]_c \quad [\text{Me}']_c \quad [\text{Y}]_c \quad [\text{Me}]_{st} = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1, \quad (16)$$

t. j.

$$[\text{Me}]_c = [\text{Me}']_c = [\text{Y}]_c = [\text{Me}]_{st} = \text{const} \quad (17)$$

alebo

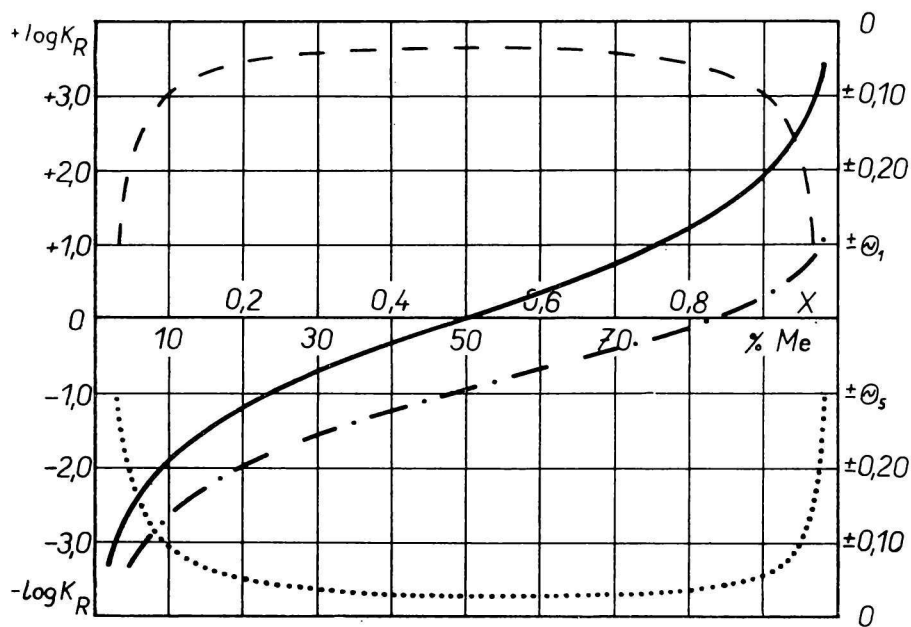
$$[\text{Me}]_c \quad [\text{Me}']_c \quad [\text{Y}]_c \quad [\text{Me}]_{st} = 1 \quad 1 \quad 1, \quad (18)$$

môžeme rovnice typu (12, 13) vyjadriť v tvare

$$K_R = f_3(x), \quad (19)$$

$$\log K_R = f_4(x), \quad (20)$$

kde hodnota K_R je vyjadrená priamo ako funkcia polarograficky meraných veličín, t. j. je funkciou premennej x , vyjadrujúcej podiel limitných polarografických prúdov stanovovanej zložky a štandardného roztoku. Konkrétny tvar rovníc (19, 20) je nasledujúci: pre podmienku (16, 17) a $\log K_R$ počítaný z polarografickej vlny Me:



Obr. 1. Graf pre určenie hodnôt $\log K_R \pm \Theta$ polarografickým sledovaním výmenných rovnovážnych systémov.

— $\log K_R$ a — — — experimentálna chyba $\pm \Theta_1$, vyjadrená v hodnotách $\pm \log K_R$, pre polarografické merania vyhovujúce vzťahu (22).

— · · · — $\log K_R$ a — · · · — experimentálna chyba $\pm \Theta_5$, vyjadrená v hodnotách $\pm \log K_R$, pre polarografické merania vyhovujúce vzťahu (24).

$$K_R = \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \quad (21)$$

$$\log K_R = 2[\log x - \log(1-x)]; \quad (22)$$

pre podmienku (18) a $\log K_R$ počítaný z polarografickej vlny Me:

$$K_R = \frac{x}{5-x} \cdot \frac{x}{1-x}, \quad (23)$$

$$\log K_R = 2 \log x - [\log(5-x) + \log(1-x)] \quad (24)$$

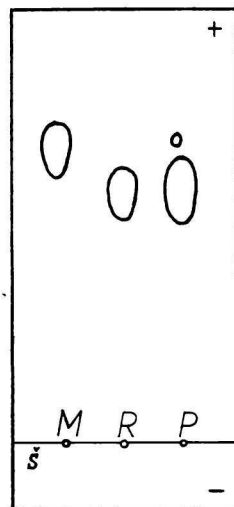
Rovnice (22, 24) v grafickom zobrazení (obr. 1) umožňujú súčasne sledovať závislosť $\log K_R$ od % Me neviazaného do komplexu ako funkciu polarografickej premennej x a vyhodnotiť experimentálnu chybu merania. Hodnotám x bola priradená chyba $\pm 0,01$, vyjadrená v $\pm \log K_R$, ktorá optimálne vystihuje presnosť experimentálneho zmerania x , a tým aj hodnôt $\log K_R$.

Experimentálna časť

*Príprava a čistenie mezo-kyseliny a racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej*

Obidva stereoizoméry vo forme dihydrátov zloženia $C_{12}H_{20}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ sa syntetizovali z príslušných diamínov pripravených katalytickou hydrogenáciou dimetylglyoximu podľa [9] a ich kondenzáciou s chlórctanom sodným v alkalickom prostredí [10, 11]. Podrobnejšie údaje o syntéze a niektoré fyzikálnochemické konštanty uvedených látok sú v našej predchádzajúcej práci [1]. Pri príprave podobne postupoval W. Hoyle [12].

Keďže obidva preparáty sa syntetizovali z príslušných diamínových chloridov, oddelených navzájom z ich zmesi na základe rozdielnej rozpustnosti niekoľkonásobnou rekryštalizáciou [9], bolo treba okrem bežnej kontroly identity (bod topenia, obsah dusíka Kjeldahlovou metódou) presvedčiť sa aj o ich čistote z hľadiska kvantitatívneho oddelenia obidvoch stereoizomérov. Kontrola sa uskutočňovala po jednotlivých rekryštalizáciách elektroforézou bez elektródových nádobiek (obr. 2) na chromatografickom papieri Whatman 4 pri pH 4,76 (acetátový tlmivý roztok), napätí 500 V, po dobu 3 hodín, na zariadení opísanom v príslušnej časti práce. Elektroforeticky sledované zložky sa detegovali 0,01 % vodným roztokom $NiSO_4$ a Čugajevovým činidlom vo forme bielych škvŕn na ružovom pozadí. Preparáty tejto čistoty sa použili v ďalšej práci.



Obr. 2. Elektroforegram sledovania čistoty stereoizomérov DBTA.
M: mezo-DBTA;
R: rac-DBTA;
P: preparát rac-DBTA, znečistený prímiesou mezo-DBTA.

Prístroje a zariadenia

Polarografické krivky sa registrovali na polarografe LP-55A, výrobok fy Laboratorní přístroje, n. p., Praha, s galvanometrom o citlivosti $3,07 \cdot 10^{-9}$ A/mm/m. Použitá kapilára ortuťovej kvapkovej elektródy mala v 0,1 M-KNO₃ pri výške ortuťového stĺpca $h_{\text{Hg}} = 65,0$ cm Hg a potenciáli 0,1 N kalomelovej elektródy strednú prietokovú rýchlosť $m = 2,14$ mg/s a dobu kvapky $t_1 = 3,3$ s. Všetky polarografické merania výmenných rovnovážnych systémov sa uskutočnili pomocou obvyklého polarografického zapojenia v 0,1 M-KNO₃ ako základnom elektrolyte, oproti oddelenej 0,1 NKE v termostatovanej polarografickej nádobke, pri $h_{\text{Hg}} = 65,0$ cm Hg, citlivosti 1/30, iónovej sile $\mu = 0,10$ (KNO₃) a teplote $t = 20$ °C. Kyslík z roztokov sa odstraňoval prúdom dusíka po dobu 5 minút, maximá sa potláčali 0,3% vodným roztokom fuksínu.

pH sa meralo prístrojom PHM-4 fy Radiometer, Dánsko, systémom vysokoohmová sklená elektróda—SKE, pri 20 °C.

Čistota stereoizomérov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA sa kontrolovala elektroforézou bez elektródových nádobiek, modifikovanou podľa [13]. Ako zdroj prúdu sa použil Stejnoseměrný rozvod Tesla BM 208 s regulovateľným výstupným napätím 0—500 V (nestabilizovaným). Na stabilizáciu prúdu slúžil elektrónkový stabilizátor ST 250.4, výrobok ZPA-Děčín. Voda v chladiacej doske elektroforetickej aparatury sa temperovala na 20 °C univerzálnym termostatom U 8, výrobok VEB Prüfgeräte Medingen (Dresden).

Chemikálie a roztoky

Na zostavenie rovnovážnych výmenných systémov sa použili:

1. 0,01 M roztoky dvojsodných solí *mezo*-DBTA, resp. *rac*-DBTA uvedenej čistoty, pripravené rozpustením zodpovedajúceho návažku preparátu v malom objeme vody, za pridanía vypočítaného množstva bezuhlíčanového 0,1 M-NaOH. Faktor sa stanovil 0,01 M roztokom Zn²⁺, pripraveným zo Zn p. a., na xylenolovú oranž ako indikátor a upravil sa na jednotku.

2. 0,01 M roztoky Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ a Co²⁺ vo forme dusičnanov a roztok Mn²⁺ ako síran. Ich faktory sa stanovili 0,01 M roztokom komplexonu III na xylenolovú oranž (Pb, Zn) [14], eriochrómčereň T (Mn, Cd) [15] a pyrokatechínovú violet (Cu, Co) [15] ako indikátory. Faktory sa upravili na jednotku.

3. Acetátový tlmivý roztok: 0,2 M-CH₃COOH a 0,2 M-CH₃COONa v pomere 1 : 1.

4. 1 M-KNO₃.

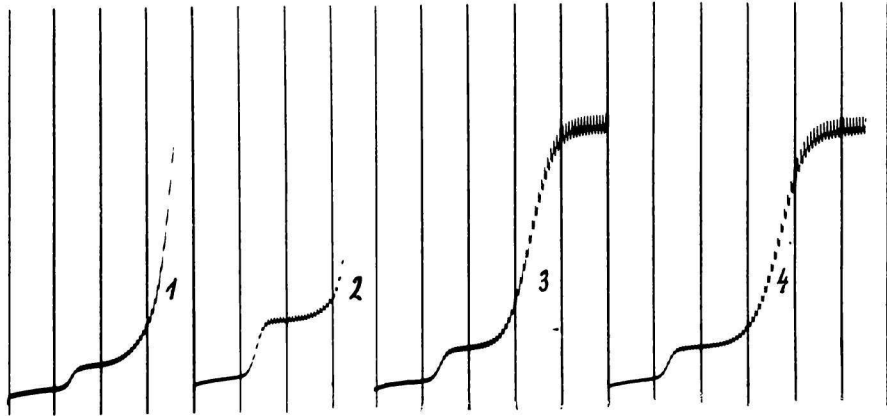
5. 0,3% vodný roztok fuksínu.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a. (Lachema), väčšinou raz prekryštalizované. Na prípravu roztokov sa upotrebila redistilovaná voda.

Postup a výsledky meraní

Pri určovaní konštant komplexity s *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA sa zostavili rovnovážne výmenné sústavy typu (A), ako je napríklad systém 8 v tab. 2:

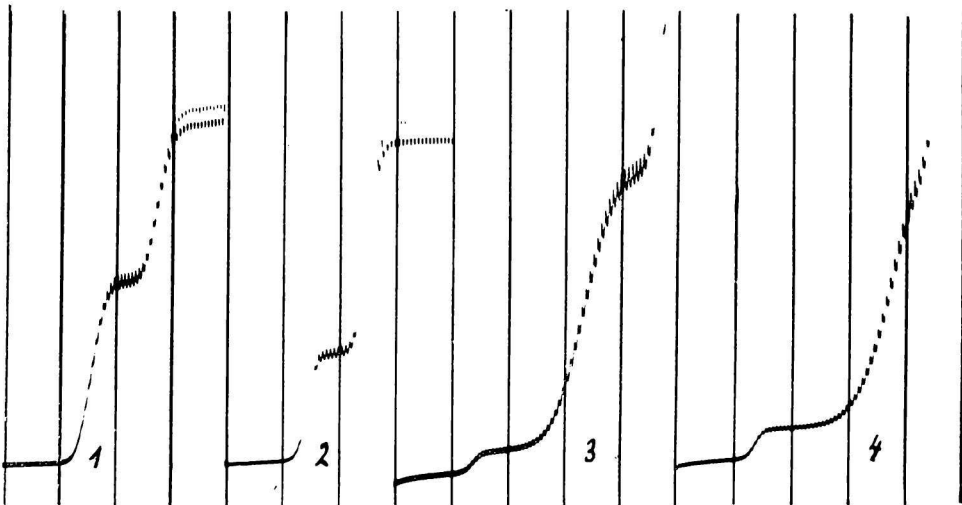
5,00 ml 0,01 M-Cu(NO ₃) ₂ ,	$f = 1,000,$
25,00 ml 0,01 M-Pb(NO ₃) ₂ ,	$f = 1,000,$
5,00 ml 0,01 M-Na ₂ H ₂ Y _{rac} ,	$f = 1,000,$
5,00 ml acetátového tlmivého roztoku,	
3,60 ml M-KNO ₃ ,	



Obr. 3. Polarografické krivky rovnovážných výmenných systémov s *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA.

1. rovnovážna sústava Cu—Pb— Y_{mezo} ; pomer 1 : 5 : 1 (tab. 1, systém 8); 2. rovnovážna sústava Cu—Pb— Y_{rac} , pomer 1 : 5 : 1 (tab. 2, systém 8); 3. rovnovážna sústava Cu—Zn— Y_{mezo} , pomer 1 : 5 : 1 (tab. 1, systém 9); 4. rovnovážna sústava Cu—Zn— Y_{rac} , pomer 1 : 5 : 1 (tab. 2, systém 9).

Všetky krivky od + 0,2 V; 0,1 nKE; v 0,1 M-KNO₃, 200 mV/absc., $h = 65$ cm, citl. 1/30.



Obr. 4. Polarografické krivky rovnovážných výmenných systémov s *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA.

1. rovnovážna sústava Pb—Cd— Y_{mezo} , pomer 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 1); 2. rovnovážna sústava Pb—Cd— Y_{rac} , pomer 1 : 1 : 1 (tab. 2, systém 1); 3. rovnovážna sústava Cu—Cd— Y_{mezo} , pomer 1 : 5 : 1 (tab. 1, systém 7); 4. rovnovážna sústava Cu—Cd— Y_{rac} , pomer 1 : 5 : 1 (tab. 2, systém 7).

Krivky 1 a 2 od -0,2 V, ostatné od + 0,2 V; 0,1 nKE; v 0,1 M-KNO₃, 200 mV/absc., $h = 65$ cm, citl. 1/30.

3 kvapky 0,3% vodného roztoku fuksínu,
redestilovaná voda do 50 ml.

Po ustálení rovnováhy sa polarograficky stanovila koncentrácia Me za podmienok uvedených v príslušnej časti práce. Polarografické krivky niektorých systémov znázorňujú polarogramy na obr. 3 a 4. Výsledné hodnoty $\log K_R$ s príslušnými experimentálnymi chybami, odčítané z grafu na obr. 1, sú zostavené v prehľadných schémach 1 a 2. Znázorňujú priebeh meraní. Charakteristiky jednotlivých rovnovážnych výmenných systémov sú sumarizované v tab. 1 a 2. Keďže od Me k Me' zväčša možno dospieť viacerými spôsobmi (schéma 1 a 2), t. j. jednou hodnotou alebo súčtom viacerých hodnôt

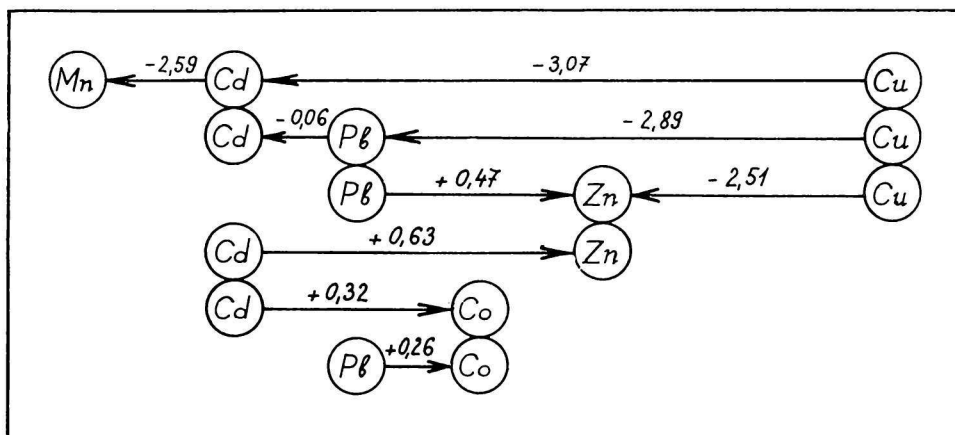


Schéma 1. Postup meraní $\log K_R$ pri mezo-DBTA.

Šípky vyznačujú smer $Me \rightarrow Me'$, ich dĺžka však veľkosťou nezodpovedá uvedeným číselným hodnotám $\log K_R$.

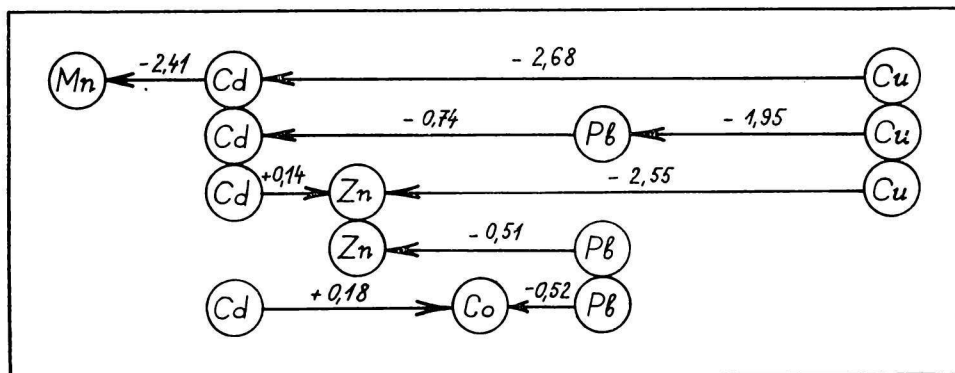


Schéma 2. Postup meraní $\log K_R$ pri rac-DBTA.

Šípky vyznačujú smer $Me \rightarrow Me'$, ich dĺžka však veľkosťou nezodpovedá uvedeným číselným hodnotám $\log K_R$.

Tabuľka 1
Výmenné rovnovážne sústavy s *mezo*-DBTA
[$\mu = 0,10$ (KNO₃); $t = 20$ °C]

Č.	Me	Me'	[Me] _c	[Me'] _c	[Y] _c	[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log K _R
			10 ³			rovnovážna koncentrácia . 10 ⁴					
1	Pb	Cd	1	1	1	4,836	5,164	5,164	4,836	4,44	-0,06 ± 0,03
2	Pb	Zn	1	1	1	6,327	3,673	3,673	6,327	4,43	+0,47 ± 0,04
3	Pb	Co	1	1	1	5,744	4,256	4,256	5,744	4,42	+0,26 ± 0,03
4	Cd	Zn	1	1	1	6,731	3,269	3,269	6,731	4,45	+0,63 ± 0,04
5	Cd	Co	1	1	1	5,900	4,100	4,100	5,900	4,43	+0,32 ± 0,04
6	Cd	Mn	1	5	1	1,064	8,936	48,936	1,064	4,43	-2,59 ± 0,09
7	Cu	Cd	1	5	1	0,624	9,376	49,376	0,624	4,46	-3,07 ± 0,15
8	Cu	Pb	1	5	1	0,764	9,236	49,236	0,764	4,35	-2,89 ± 0,12
9	Cu	Zn	1	5	1	1,155	8,845	48,845	1,155	4,45	-2,51 ± 0,08

Tabuľka 2
Výmenné rovnovážne sústavy s *rac*-DBTA
[$\mu = 0,10$ (KNO₃); $t = 20$ °C]

Č.	Me	Me'	[Me] _c	[Me'] _c	[Y] _c	[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log K _R
			10 ³			rovnovážna koncentrácia . 10 ⁴					
1	Pb	Cd	1	1	1	2,982	7,018	7,018	2,982	4,44	-0,74 ± 0,04
2	Pb	Zn	1	1	1	3,578	6,422	6,422	3,578	4,43	-0,51 ± 0,04
3	Pb	Co	1	1	1	3,549	6,451	6,451	3,549	4,44	-0,52 ± 0,04
4	Cd	Zn	1	1	1	5,392	4,608	4,608	5,392	4,45	+0,14 ± 0,03
5	Cd	Co	1	1	1	5,522	4,478	4,478	5,522	4,44	+0,18 ± 0,03
6	Cd	Mn	1	5	1	1,285	8,715	48,715	1,285	4,44	-2,41 ± 0,07
7	Cu	Cd	1	5	1	0,967	9,033	49,033	0,967	4,41	-2,68 ± 0,10
8	Cu	Pb	1	5	1	2,076	7,924	47,924	2,076	4,31	-1,95 ± 0,05
9	Cu	Zn	1	5	1	1,109	8,891	48,891	1,109	4,42	-2,55 ± 0,09

Tabuľka 3

Stredné hodnoty logaritmov rovnovážnych konštánt systémov Me—Me'—komplexan pri *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA [$\mu = 0,10$ (KNO₃); $t = 20$ °C]

Komplexan	log K _R rovnovážneho systému vzhľadom na Cd				
	Cd → Pb	Cd → Zn	Cd → Co	Cd → Cu	Cd → Mn
<i>mezo</i> -DBTA	+0,06 ± 0,03	+0,58 ± 0,06	+0,32 ± 0,05	+3,05 ± 0,14	-2,59 ± 0,09
<i>rac</i> -DBTA	+0,70 ± 0,06	+0,14 ± 0,03	+0,18 ± 0,03	+2,65 ± 0,11	-2,41 ± 0,08

Tabuľka 4

Konštanty komplexity komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA porovnaní s EDTA a DCTA

Me	$\log K_{Me}[\mu = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$			
	<i>mezo</i> -DBTA	EDTA	<i>rac</i> -DBTA	DCTA
Pb	$16,83 \pm 0,07$	$18,04 \pm 0,14$	$19,41 \pm 0,12$	$19,68 \pm 0,05$
Zn	$17,35 \pm 0,10$	$16,50 \pm 0,02$	$18,85 \pm 0,09$	$18,67 \pm 0,06$
Mn	$14,18 \pm 0,13$	$14,04 \pm 0,20$	$16,30 \pm 0,14$	$16,78 \pm 0,15$
Co	$17,09 \pm 0,09$	$16,31 \pm 0,05$	$18,89 \pm 0,09$	$18,92 \pm 0,05$
Cu	$19,82 \pm 0,19$	$18,80 \pm 0,14$	$21,36 \pm 0,17$	$21,30 \pm 0,07$

$\log K_R$, uvádzame takto získané hodnoty $\log K_R$ v tab. 3. Ako základ pre určenie konštant komplexity sa použili potenciometricky namerané hodnoty kademnatých komplexov [16]:

mezo-DBTA: $16,77 \pm 0,04$ [$\mu = 0,10 (\text{KNO}_3)$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$].

rac-DBTA: $18,71 \pm 0,06$ [$\mu = 0,10 (\text{KNO}_3)$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$].

Výsledné logaritmy konštant komplexity spolu s publikovanými hodnotami pre EDTA a DCTA [8] uvádzame v tab. 4.

Diskusia

Výsledky elektroforetického sledovania obidvoch stereoizomérov DBTA potvrdili, že použitou syntézou sa *mezo*-DBTA získa po kondenzácii v požadovanej čistote, zatiaľ čo *rac*-DBTA je kontaminovaná prímiesou *mezo*-DBTA, ktorú však možno viacnásobnou rekryštalizáciou za elektroforetickej kontroly ľahko oddeliť.

Logaritmy konštant komplexity normálnych komplexov *mezo*-DBTA s Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} a Mn^{2+} v prostredí KNO_3 ($\mu = 0,10$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) (tab. 4) sú s výnimkou rádovo nižšej hodnoty pri olovnatom komplexe vyššie v porovnaní s EDTA a pri *rac*-DBTA veľmi blízke hodnotám DCTA, ktoré pre obdobné podmienky uvádzajú G. Schwarzenbach a spolupracovníci [8]. To isté možno konštatovať aj pri potenciometricky nameraných konštantách komplexity kademnatých komplexov obidvoch stereoizomérov, ktoré sa použili ako základné hodnoty pre výpočet ostatných konštant komplexity.

Hodnota konštanty komplexity mednatého komplexu $\log K_{\text{CuY}} > 22$, uvedená W. Hoyleom a T. S. Westom [2] pre bližšie neurčený stereoizomér, ktorý podľa R. Belchera a spolupracovníkov [3] hodnotou polvlnového potenciálu zodpovedá *rac*-DBTA, približne súhlasí.

Podobne ako pri katiónoch kovov alkalických zemín aj v tomto prípade *rac*-DBTA tvorí podstatne stabilnejšie komplex než *mezo*-DBTA [1].

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (II)
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПЛЕКСОВ *МЕЗО*- И РАЦЕМИЧЕСКОЙ
2,3-ДИАМИНОБУТАН-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
С НЕКОТОРЫМИ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

Я. Майер, В. Новак, М. Свичекова

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета
им. Коменского, Братислава

Работа является частью физико-химического исследования новых комплексанов производных 2,3-диаминобутана. Изучаются комплексообразующие свойства стереоизомеров: *мезо*-2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты (*мезо*-ДБТА) и рацемической-2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты (*рац*-ДБТА) в сравнении с известными комплексонами, главным образом ЭДТА и ДЦТА, а также точки зрения взаимного различия комплексообразующих свойств у обеих форм.

Приводится принцип получения ДБТА и способ контроля ее чистоты на основе количественного разделения обеих стереоизомеров. Были определены константы устойчивости нормальных комплексов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} с *мезо*-ДБТА и *рац*-ДБТА в среде KNO_3 ($\mu = 0,10$; $t = 20^\circ$) на основе изучения обменных равновесий полярографическим методом. Схемы измерений, экспериментальные данные и результаты приводятся в таблицах. Значения констант устойчивости комплексов с ошибками измерений приводятся вместе с соответствующими литературными данными для ЭДТА и ДЦТА, измеренными аналогичным образом, что дает возможность для их взаимного сравнения. Одновременно приводится для обеих стереоизомеров потенциометрически измеренное значение кадмиевого комплекса, которое послужило основой для расчета остальных констант комплексообразования.

Значения констант устойчивости исследованных комплексов *мезо*-ДБТА выше, чем у ЭДТА, за исключением свинцового комплекса, константа которого на порядок ниже; для *рац*-ДБТА эти значения очень близки ДЦТА. *Рац*-ДБТА образует также, как и с катионами щелочноземельных металлов, более прочные комплексы, чем *мезо*-ДБТА. Это объясняется присутствием в молекуле метильных групп, определяющих взаимноразличную стерическую конфигурацию обеих стереоизомеров, что влияет на основность, расстояние атомов азота и карбоксильные группы.

Preložila T. Dillingarová

NEW COMPLEXANS (II)
THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THE COMPLEXITY
CONSTANTS OF *MESO* AND RACEMIC 2,3-DIAMINOBUTANE-*N,N,N',N'*-
-TETRAACETIC ACID WITH SOME BIVALENT CATIONS

J. Majer, V. Novák, M. Svičková

Department of Analytical Chemistry, Pharmaceutical Faculty, J. A. Komenský's
University, Bratislava

This paper is a part of physical chemistry research of new complexans derived from 2,3-diaminobutane. The complex-building properties of stereoisomers: *meso*-2,3-diamino-

butane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (*meso*-DBTA) and racemic 2,3-diaminobutane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (*rac*-DBTA) are examined from the point of view of their comparison with known complexons, mainly EDTA and DCTA and from the comparison of mutual difference of the complexbuilding properties of both forms.

The principle of the preparation of DBTA and the way of the control of its purity with regard to the quantitative separation of both stereoisomers are described. The values of the complexity constants of normal complexes Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+} with *meso*-DBTA and *rac*-DBTA in the medium of KNO_3 ($\mu = 0,10$; $t = 20^\circ C$) were determined on the ground of investigating the exchange equilibriums by the polarographic method. The schemes of measurements, experimental data and results are set up in synoptical tables. The values of the complexity constants with experimental errors are listed paralelly with corresponding values, quoted in the literature for EDTA and DCTA and measured in the similar way, enabling their mutual comparison. At the same time for both stereoisomers the value of the complex of bivalent cadmium measured potentiometrically is shown and used as the base for computing of other complexity constants.

The values of the stability constants of the investigated complexes *meso*-DBTA are, excepting the orderly lower value of the bivalent lead complex, higher in comparison with EDTA, at *rac*-DBTA they are very near to DCTA. Similarly as with cations of alkali earths, *rac*-DBTA forms more stable complexes than *meso*-DBTA. This fact is explained by the presence of methyl groups in the molecule, determinating the mutually different steric configuration of both stereoisomers, influencing the basicity and the distance of nitrogen atoms, as well as carboxyl groups.

Preložil V. Novák

LITERATÚRA

1. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).
2. Hoyle W., West T. S., *Talanta* **2**, 158 (1959).
3. Belcher R., Hoyle W., West T. S., *Talanta* **3**, 201 (1959).
4. Stankoviansky S., Königstein J., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **27**, 1997 (1962).
5. Tockstein A., *Chem. průmysl* **8/33** (1958). Příloha II.
6. Tockstein A., *Chem. průmysl* **8/33** (1958). Příloha III.
7. Koryta J., *Chem. Tech.* **7**, 464 (1955).
8. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
9. Dickey F. H., Fickett W., Lucas H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 944 (1952).
10. Majer J., *Habilitačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 1958.
11. U. S. pat. 2 130 505; cit. [15], str. 65, 99.
12. Hoyle W., *Ph. D. Thesis*. Birmingham University, 1959.
13. Jokl V., *Habilitačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 1963.
14. Körbl J., Přibil R., Emr A., *Chem. listy* **50**, 1440 (1956).
15. Přibil R., *Komplexony v chemické analýze*, 269, 271, 294, 295. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
16. Dvořáková E., Neuvěřené výsledky.

Do redakcie došlo 4. 12. 1963

Adresa autorov:

Doc. PhMr. Jaroslav Majer, C. Sc., Inž. Vladimír Novák, prom. farm. Mária Svičeková, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava, ul. Odbojárov 12.