

Nové komplexany (XI)
Komplexotvorné vlastnosti kyseliny
 β -hydroxyetyliminomonopropiónovej- α -monoocetovej
a N,N -bishydroxyetylalanínu- α

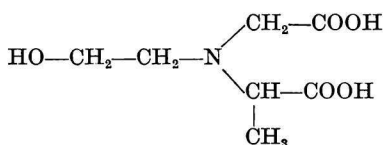
J. MAJER, E. RIEČANSKÁ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
 Bratislava*

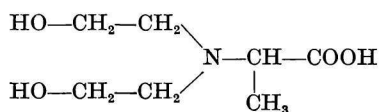
Venované prof. Ing. Samuelovi Stankovianskemu k 60. narodeninám

Pripravili sa dva komplexany monoamínového typu: kyselina β -hydroxyetyliminomonopropiónová- α -monoocetová* a N,N -bishydroxyetylalanín- α .** Sledovali sa ich chelátotvorné vlastnosti s viacerými dvojmocnými iónmi kovov. Z potenciometrických meraní sa stanovili disociačné konštanty týchto kyselín a konštanty stability ich chelátov s kationmi Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} a Cu^{2+} pri teplote 20 °C a iónovej sile 0,1. Výsledky sa porovnávajú s chelátotvornými vlastnosťami kyseliny β -hydroxyetyliminodioctovej*** a N,N -bishydroxyetylglycínu****

Chelátotvornými vlastnosťami komplexanov monoamínového typu s hydroxyetylovou skupinou v molekule sa zaoberali viacerí autori [1, 2, 6, 12, 15]. Na našej katedre systematicky študujeme vplyv substituentov na uhlíku z hľadiska acidobázických a chelátotvorných vlastností aminopolykarboxylových kyselín. V tejto práci sme sledovali, do akej miery ovplyvní chelataciu metylová skupina na karboxyalkylovej skupine v molekulách $HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$:



$HIP\alpha A$



$BHA\alpha$

Obidve tieto látky možno odvodzovať od základných štruktúr látok HIDA, resp. BHG.

Disociačné konštanty látok $HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$ a konštanty stability s viacerými dvojmocnými kationmi kovov sme stanovili z potenciometrických meraní pH. Podľa priebehu titračných kriviek pri obidvoch sledovaných látkach tvoria dvojmocné ióny kovov cheláty s jednou a s dvoma molekulami aminokyseliny na jeden ión kovu.

Použité skratky:

- * $HIP\alpha A$ kyselina β -hydroxyetyliminomonopropiónová- α -monoocetová.
- ** $BHA\alpha$ N,N -bishydroxyetylalanín- α .
- *** HIDA kyselina β -hydroxyetyliminodioctová.
- **** BHG N,N -bishydroxyetylglycín.

BHA α pripravil A. I. Kiprianov [7] z etylénoxidu a etylesteru α -alanínu zahrievaním v zatavenej trubici pri teplote 90 °C.

L(+)-BHA α pripravil M. Pascal [10] pôsobením etylénoxidu na sodnú soľ L(+)- α -alanínu. My sme pripravili BHA α jednoduchou kondenzáciou kyseliny α -brómpropiónovej s dietanolamínom v alkalickom prostredí.

V literatúre sme nenašli zmienku o príprave HIP α A. Kyselinu sme pripravili kondenzáciou kyseliny α -brómpropiónovej s 2-aminoetanólom v alkalickom prostredí do prvého stupňa. Do reakčnej zmesi sa potom pridala sodná soľ kyseliny monochlóroctovej a druhá časť sa kondenzovala bežným postupom v alkalickom prostredí.

Experimentálna časť

Príprava HIP α A a BHA α

HIP α A

Jeden mól kyseliny α -brómpropiónovej sa neutralizoval jedným móлом NaHCO₃ vo vodnom roztoku na sodnú soľ. Do roztoku sa pridal ďalší mól NaHCO₃ a za chladenia a miešania sa pridal jeden mól 2-aminoetanólu. Zmes sa postupne zahriala na teplotu 60 °C, pri ktorej sa 4 hodiny miešala. Potom sa reakčná zmes uskladnila pri laboratórnej teplote do druhého dňa.

Jeden mól kyseliny monochlóroctovej sa previedol na sodnú soľ neutralizáciou jedným móлом NaOH vo vodnom roztoku za chladenia. Do reakčnej zmesi po prvej kondenzácii sa pridala soľ kyseliny monochlóroctovej a ešte 0,5 mólu Na₂CO₃. Za miešania sa 5 hodín zahrielo na 70 °C. Po ochladení sa roztok okyslil 20 % kyselinou chlorovodíkovou na pH 1,5. Pri zníženom tlaku sa oddestilovala voda až do sucha.

Do tuhého zvyšku sa pridalo 1000 ml metylalkoholu a zahrialo sa pod spätným chladičom a za miešania do varu. HIP α A sa rozpustila a nerozpustené anorganické soli sa odfiltrovali za horúca. Filtrát sa nechal po ochladení kryštalizovať. O niekoľko dní sa vylúčili biele drobné ihličkovité kryštáliky o výťažku 50—60 %. Izolovaná HIP α A sa trikrát prekryštalizovala zo 40 %-ného etylalkoholu a napokon z horúcej vody. Po vysušení sa stanovil obsah dusíka.

Analýza

Pre C₇H₁₃NO₅ (M = 191,182)

vypočítané: 7,33 % N;

zistené: 7,30 % N.

BHA α

Jeden mól kyseliny α -brómpropiónovej sa neutralizoval jedným móлом NaHCO₃ vo vodnom roztoku. Za chladenia sa do roztoku pridal jeden mól dietanolamínu a ďalší mól NaHCO₃. Na vodnom kúpeli sa zmes postupne zahrievala až do varu kúpeľa. Takto sa zmes zahrievala 4 hodiny. Reakčná zmes sa potom ochladila a okyslila 20 % kyselinou chlorovodíkovou na pH 5. Pri zníženom tlaku sa zahustila do sucha. Do tuhého zvyšku sa pridalo asi 1000 ml absolútneho etylalkoholu a pod spätným chladičom sa za miešania zahrielo do varu. Z filtrátu sa po ochladení vyzrážali biele šupinkovité kryštáliky. Výťažok bol 60—65 %. BHA α sa štyrikrát prekryštalizoval z 80 %-ného etylalkoholu. Látka kryštalizuje s tromi molekulami vody. Obsah dusíka sa stanovil elementárnou analýzou. Kryštálová voda sa stanovila titráciou Fischerovým činidlom.

*Analýza*Pre $C_7H_{18}NO_4 \cdot 3H_2O$ ($M = 231,246$)

vypočítané: 6,06 % N, 23,37 % H_2O ;
 zistené: 6,00 % N, 23,40 % H_2O .

Čistotu oboidvoch látok sme overili potenciometrickou neutralizačnou titráciou s výsledkom: $HIP\alpha A$ 99,96 %, $BHA\alpha$ 99,92 %.

*Potenciometrické merania**Chemikálie, roztoky, prístroje*

$HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$ boli vyššie uvedenej čistoty. Hydroxid sodný sme pripravili podľa S. P. L. Sörensen a [14]. Chemikálie, aparátúra a zariadenie boli tie isté ako v predchádzajúcich prácach tejto série [5, 8]. Koncentrácia aminokyselín bola ca 10^{-3} M. Merania sa robili pri teplote $20 \pm 0,2$ °C v roztoku KNO_3 , pri iónovej sile 0,1 a v atmosfére dusíka.

Tabuľka 1

Experimentálne hodnoty neutralizačných kriviek $HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$
 $\mu = 0,1$ (KNO_3); $t = 20$ °C

$HIP\alpha A$						$BHA\alpha$		
a	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	a	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	a	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH
0,382	1,052	3,233	1,337	1,041	8,390	0,386	1,041	8,274
0,477	1,051	3,305	1,433	1,040	8,558	0,482	1,040	8,450
0,573	1,050	3,393	1,528	1,039	8,707	0,579	1,039	8,617

Výsledky

Experimentálne hodnoty neutralizačných kriviek $HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$ sú uvedené v tab. 1. Na obr. 1 a 2 sú potenciometrické neutralizačné krivky kyselín $HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$ voľných a za prítomnosti ekvimolárnej koncentrácie iónov kovov. V tab. 2 a 3 sú experimentálne hodnoty neutralizačných kriviek $HIP\alpha A$ a $BHA\alpha$ za prítomnosti solí iónov kovov v pomere 1 : 1 a 2 : 1. Výsledné hodnoty disociačných konštánt a konštánt stability sledovaných látok uvádzame v tab. 4.

Výpočty

Disociačné konštanty oboidvoch sledovaných látok sa vypočítali algebraicky z experimentálnych hodnôt pH neutralizačných kriviek podľa vzťahov pre disociáciu slabých kyselín [4].

Pri oboidvoch kyselinách je z priebehu titračných kriviek, ako aj z analógie s potenciometrickými a elektroforetickými štúdiami komplexanov HIDA a BHG [1, 2, 6] viditeľná postupná tvorba komplexov 1 : 1 a 2 : 1 aminokyseliny a iónu kovu. Príslušné konštanty stability týchto komplexov vyjadrujú vzťahy:

$$K_{MA} = \frac{[MA]}{[M][A]}, \quad (1)$$

$$K_{MA_2} = \frac{[MA_2]}{[MA][A]}. \quad (2)$$

Konštanty stability K_{MA} sa z kriviek 1 : 1 vypočítali algebraicky pri obidvoch kyselínach.

BHA α tvorí s kationmi kovov komplexy v pomere 1 : 1 podľa vzťahu



Tabuľka 2

Experimentálne hodnoty neutralizačných kriviek HIP α A za prítomnosti iónu kovu v pomere 1 : 1 a 2 : 1

$\mu = 0,1$ (KNO₃); $t = 20$ °C

	1 : 1 ($c_A = c_M$)			2 : 1 ($c_A = 2c_M$)						
	α	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	α	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	α	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	
Mg ²⁺	1,335	1,043	7,919	—	—	—	—	—	—	
	1,431	1,042	8,114							
	1,526	1,041	8,288							
Ca ²⁺	1,335	1,043	6,856	—	—	—	—	—	—	
	1,431	1,042	7,058							
	1,526	1,041	7,267							
Cd ²⁺	0,954	1,047	3,615	1,145	2,065	3,850	1,717	2,041	6,606	
	1,145	1,045	3,863	1,192	2,063	3,965	1,765	2,039	6,833	
	1,335	1,043	4,169	1,240	2,061	4,095	1,812	2,037	7,070	
Co ²⁺	0,954	1,047	3,459	1,049	2,069	3,470	1,765	2,039	7,788	
	1,145	1,045	3,639	1,097	2,067	3,540	1,812	2,037	7,981	
	1,335	1,043	3,877	1,145	2,065	3,620	1,860	2,035	8,193	
Zn ²⁺	0,954	1,047	3,361	0,858	2,077	3,165	1,812	2,037	8,275	
	1,145	1,045	3,509	0,954	2,073	3,254	1,860	2,035	8,449	
	1,335	1,043	3,704	1,049	2,069	3,358	1,908	2,033	8,619	
Ni ²⁺	1,049	1,046	3,213	0,000	2,115	2,616	1,717	2,041	6,738	
	1,240	1,044	3,339	0,095	2,110	2,645	1,765	2,039	6,967	
	1,431	1,042	3,508	0,191	2,106	2,676	1,812	2,037	7,204	
Pb ²⁺	1,049	1,046	3,186	—	—	—	1,717	2,041	7,841	
	1,240	1,044	3,309				1,812	2,037	8,084	
	1,431	1,042	3,469				1,908	2,033	8,283	
Vytesňovacia rovnováha s trenom M' = Ca ²⁺				HIP α A : Cu ²⁺ 2 : 1						
Cu ²⁺	α	$c_A \cdot 10^{-3}$	$c_{M'} \cdot 10^{-2}$	pH	—	—	—	α	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH
	3,434	1,021	0,949	6,122				1,765	2,039	7,759
	3,529	1,020	0,948	6,168				1,812	2,037	7,954
	3,625	1,019	0,947	6,213				1,860	2,035	8,136

Koncentráciu voľného aniónu A^- možno vyjadriť vzťahom

$$[A] = \frac{(1 - \alpha) \cdot c_A - [H] + [OH]}{\frac{[H]}{k_1}}, \quad (3)$$

kde

$$k_1 = \frac{[H][A]}{[HA]}. \quad (4)$$

Konštantu stability sme vypočítali podľa vzťahu

$$K_{MA} = \frac{c_A - \left(\frac{[H]}{k_1} + 1\right)[A]}{\left(\frac{[H]}{k_1} + 1\right)[A]^2}. \quad (5)$$

Tabuľka 3

Experimentálne hodnoty neutralizačných kriviek BHA α za prítomnosti iónu kovu
v pomere 1 : 1 a 2 : 1
 $\mu = 0,1$ (KNO $_3$); $t = 20$ °C

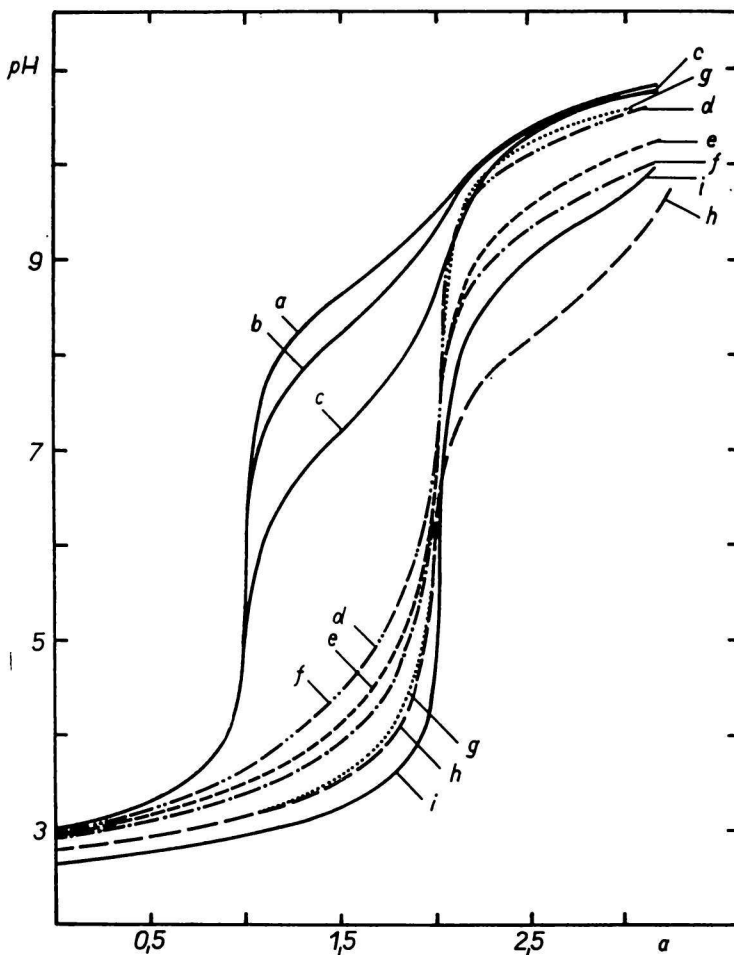
	1 : 1 ($c_A = c_M$)			2 : 1 ($c_A = 2c_M$)					
	a	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	a	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH	a	$c_A \cdot 10^{-3}$	pH
Ca $^{2+}$	0,385	1,043	8,194	—	—	—	—	—	—
	0,481	1,042	8,369						
	0,578	1,041	8,538						
Cd $^{2+}$	0,385	1,043	6,486	0,215	1,871	6,205	—	—	—
	0,481	1,042	6,729	0,258	1,870	6,370			
	0,578	1,041	6,969	0,323	1,867	6,617			
Co $^{2+}$	0,385	1,043	6,520	0,215	1,871	6,270	—	—	—
	0,481	1,042	6,763	0,258	1,870	6,426			
	0,578	1,041	7,000	0,323	1,867	6,664			
Zn $^{2+}$	0,385	1,043	6,300	0,231	2,084	6,105	0,770	2,061	8,164
	0,481	1,042	6,536	0,289	2,082	6,330	0,809	2,060	8,234
	0,578	1,041	6,783	0,327	2,080	6,485			
Ni $^{2+}$	0,289	1,044	5,247	0,193	2,086	5,042	0,867	2,057	8,565
	0,385	1,043	5,488	0,241	2,084	5,227	0,915	2,055	8,817
	0,481	1,042	5,737	0,289	2,082	5,413	0,963	2,053	9,073
Pb $^{2+}$	0,385	1,043	5,278	0,241	2,084	5,050	0,722	2,063	7,345
	0,481	1,042	5,513	0,289	2,082	5,242	0,770	2,061	7,479
	0,578	1,041	5,764	0,337	2,080	5,439	0,819	2,059	7,599
Cu $^{2+}$	0,385	1,043	3,661	—	—	—	0,722	2,063	6,247
	0,481	1,042	3,797				0,770	2,061	6,412
	0,578	1,041	3,969				0,819	2,059	6,583

HIP α A tvorí s iónmi kovov jednoduché komplexy v pomere 1 : 1



Vzťahy na výpočet konštanty stability K_{MA} pre tento typ látok sme uviedli v predchádzajúcej práci [8].

Konštantu stability mednatého komplexu sme touto priamou metódou vypočítať nemohli, pretože titračná krivka HIP α A s Cu^{2+} v pomere 1 : 1 prebieha pri nízkych hodnotách pH. Preto sme meranie uskutočnili metódou výmennej reakcie s 2,2',2''-trisaminotrietylaminom — „trenom“, ktorú uvádzajú G. Schwarzenbach a E. Freita-



Obr. 1. Potenciometrické neutralizačné krivky.

- a) $1 \cdot 10^{-3}$ M roztok voľnej HIP α A a za prítomnosti ekvimolárnej koncentrácie b) Mg^{2+} ;
 c) Ca^{2+} ; d) Cd^{2+} ; e) Co^{2+} ; f) Zn^{2+} ; g) Ni^{2+} ; h) Pb^{2+} ; i) Cu^{2+} .

$\mu = 0,1$ (KNO_3); $t = 20$ °C; $a = \text{mol NaOH/mol HIP}\alpha\text{A}$; $c_A = c_M$.

Tabuľka 4

Disociačné konštanty kyselín HIP α A a BHA α a konštanty stability ich chelátov s kovmi
 $\mu = 0,1$ (KNO $_3$); $t = 20$ °C

	HIP α A			BHA α		
	$pK_1 = 2,04$ $pK_2 = 8,68$			$pK_{a1} = 1,67^a$ $pK_1 = 8,47$		
	algebraická metóda	Bjerrumova metóda		algebraická metóda	Bjerrumova metóda	
	$\log K_{MA}$	$\log K_{MA}$	$\log K_{MA_2}$	$\log K_{MA}$	$\log K_{MA}$	$\log K_{MA_2}$
Mg $^{2+}$	3,38	3,52	—	—	—	—
Ca $^{2+}$	4,70	4,71	—	2,26	—	—
Cd $^{2+}$	7,56	7,54	5,24	4,97	4,97	—
Co $^{2+}$	8,03	8,00	4,18	4,93	4,93	—
Zn $^{2+}$	8,36	8,32	3,79	5,16	5,10	3,60 ^c
Ni $^{2+}$	9,21	9,08	5,06	5,98	6,02	3,83
Pb $^{2+}$	9,36	—	4,01	6,20	6,20	4,32
Cu $^{2+}$	11,78 ^b	—	4,19	8,34	—	5,42 5,20 ^d

a) vypočítané z titrácie BHA α kyselinou chlorovodíkovou,

b) vypočítané z vytesňovacej rovnováhy s „trenom“,

c) \bar{n} extrapolované na hodnotu 1,5,

d) vypočítané algebraickou metódou, korigované na tvorbu hydroxokomplexov.

gová [11], za použitia Ca $^{2+}$ ako pomocného katiónu. Vzťahy na výpočet sme upravili pre dvojsýtnu kyselinu H $_2$ A.

Z titračných kriviek, pri ktorých bol pomer koncentrácie kyseliny a katiónu kovu 2 : 1, sme vyhodnotili konštanty stability K_{MA} a K_{MA_2} . Pri oboch sledovaných látkach sme konštanty stability vyhodnotili podľa Bjerrumovej metódy, ktorú modifikovali S. Chaberek a A. E. Martell [3].

Diskusia

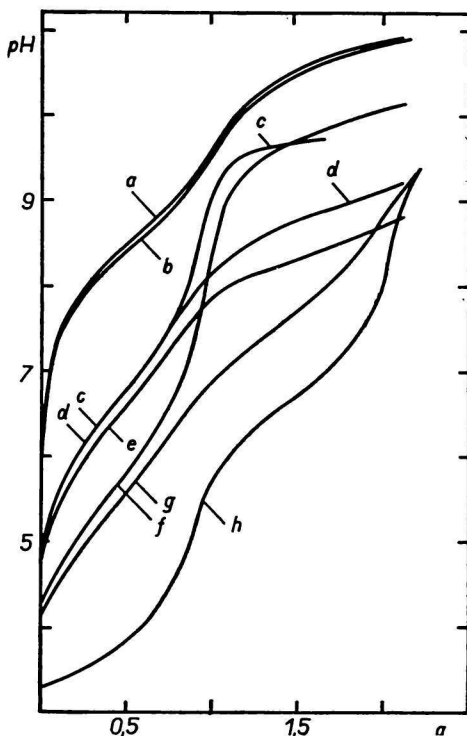
Študovali sme dva komplexany monoamínového typu. HIP α A — látku, ktorá nebola dosiaľ v literatúre opísaná — sme pripravili jednoduchým pracovným postupom. Syntézu BHA α uvádzajú aj iní autori [7, 10]. Túto látku sme pripravili odlišným, jednoduchším postupom.

Potenciometrické merania sme zamerali na sledovanie vplyvu metylovej skupiny v α polohe na karboxyalkylových skupinách HIP α A a BHA α . Výsledky sme porovnávali so základnými štruktúrami HIDA a BHG, ktorých chelátotvorné vlastnosti sledovali S. Chaberek a spolupracovníci pri rovnakej iónovej sile (0,1), avšak pri odlišnej teplote (30 °C) [1, 2]. Niektoré výsledky sme mohli porovnať

aj s výsledkami spektrofotometrických meraní, ktoré získali V. Špringer a spolupracovníci za rovnakých podmienok ako v tejto práci [9, 15].

Indukčný účinok skupiny CH_3 na bazicitu dusíka, ako aj na kyslosť vodíkov v karboxylových skupinách je pri obidvoch sledovaných látkach malý, takže pK hodnoty sa od pK hodnôt základných štruktúr HIDA a BHG líšia veľmi málo. Disociačné konštanty $\text{HIP}\alpha$ a $\text{BHA}\alpha$ a konštanty stability ich komplexov s kationmi dvojmocných kovov, vyjadrené v logaritme hodnôt, uvádza tab. 4. Konštanty stability komplexov K_{MA} , ktoré sme vypočítali z titračných kriviek 1:1 priamou algebraickou metódou, sú v dobrej zhode s výsledkami získanými grafickým vyhodnotením podľa modifikovanej Bjerrumovej metódy. V porovnaní s HIDA sú konštanty komplexov $\text{HIP}\alpha$ s kationmi dvojmocných kovov len o málo slabšie, a to priemerne o hodnotu $0,2-0,5 \log K_{MA}$, okrem kademnatého komplexu, ktorý v prípade $\text{HIP}\alpha$ vykazuje vyššiu hodnotu K_{CdA} aj K_{CdA} , než podobné kademnaté komplexy s HIDA. Takisto slabšie komplexy než BHG tvorí aj $\text{BHA}\alpha$. Aj pri tejto látke je hodnota konštanty stability kademnatého komplexu zvýšená oproti BHG. Ióny horečnaté na rozdiel od BHG netvorili s $\text{BHA}\alpha$ pozorovateľný komplex. Titrčná krivka $\text{BHA}\alpha$ za prítomnosti mednatých iónov v pomere 1:1 vykazuje spotrebu dvoch mólov hydroxidu na jeden mól kyseliny v dvoch oddelených tmenných oblastiach bez vzniku zátaku. Spotrebu druhého mólu pri BHG pripisujú S. Chaberek a spolupracovníci disociácii ďalšieho protónu z molekuly H_2O za vzniku hydroxokomplexu $\text{CuA}(\text{OH})$ [2]. Podobne možno konštantu stability hydroxokomplexu mednatého s $\text{BHA}\alpha$ vyjadriť vzťahom

$$K_{\text{CuA}(\text{OH})} = \frac{[\text{CuA}(\text{OH})][\text{H}]}{[\text{CuA}(\text{H}_2\text{O})]} \quad (6)$$



Obr. 2. Potenciometrické neutralizačné krivky.

- a) $1 \cdot 10^{-3}$ M roztok voľnej $\text{BHA}\alpha$ a za prítomnosti ekvimolárnej koncentrácie
 b) Ca^{2+} ; c) Co^{2+} ; d) Cd^{2+} ; e) Zn^{2+} ;
 f) Ni^{2+} ; g) Pb^{2+} ; h) Cu^{2+} .
 $\mu = 0,1$ (KNO_3); $t = 20$ °C;
 $a = \text{mol NaOH/mol BHA}\alpha$; $c_A = c_M$.

Túto konštantu sme vypočítali z hodnôt druhej tlmenej oblasti titračnej krivky 1 : 1. V logaritmickom vyjadrení má hodnotu 7,22.

Tvorbu komplexov CuA a CuA(OH) za uvedených experimentálnych podmienok sme overili aj spektrofotometricky metódou sledovania absorpčných kriviek [13] v závislosti od pH, pričom sme potvrdili vznik dvoch komplexov v pomere 1 : 1, a to prvého v oblasti pH 3—5 a druhého v oblasti pH 6—8. Predpoklad tvorby hydroxokomplexu v alkalicknej oblasti titračnej krivky 1 : 1 sme potvrdili aj spektrofotometricky metódou molárnych pomerov [13].

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (XI)
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
 β -ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОМОНОПРОПИОНОВОЙ- α -МОНОУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ И *N,N*-БИС-ГИДРОКСИЭТИЛАЛАНИНА- α

Я. Майер, Е. Риечанска

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Были приготовлены два новых комплексообразовательных реактива: β -гидроксиэтил-иминомонопропионовая- α -моноуксусная кислота и *N,N*-бис-гидроксиэтилаланин- α . Изучались их кислотно-основные свойства и образование хелатов с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} с помощью потенциометрического измерения pH. Молярные соотношения комплексообразовательного реактива к катиону были выбраны 1 : 1 и 2 : 1. Измерения производились при 20° и ионной силе 0,1 (KNO_3). Комплекс двухвалентной меди $HIP\alpha A$ изучался методом вытеснения равновесий с 2,2',2''-триаминотриэтиламином (трет) по Шварценбаху. Константы устойчивости были рассчитаны прямым алгебраическим методом (1 : 1), а также с помощью видоизмененного метода Бьеррума с графическим нахождением констант устойчивости (1 : 1 и 2 : 1). Изучалось влияние метильной группы в α -положении к карбоксильной группе по сравнению с более простыми веществами β -гидроксиэтилиминодиуксусной кислотой и *N,N*-бис-гидроксиэтилглицином, которые были уже описаны в литературе.

Перевела Т. Диллингерова

NEW COMPLEXANS (XI)
COMPLEX-FORMING PROPERTIES
OF β -HYDROXYETHYLIMINOMONOPROPIONE- α -MONOACETIC
ACID AND OF *N,N*-BIS-HYDROXYETHYLALANINE- α

J. Majer, E. Riečanská

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Komenský University, Bratislava

Two new complexing agents were prepared: β -hydroxyethyliminomonopropione- α -monoacetic acid and *N,N*-bis-hydroxyethylalanine- α . Their acido-basic properties, their formation of chelates with the cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} were studied with the aid of the potentiometric measurements of pH. The molar

ratios of the complexing agent to the cation were 1 : 1 and 2 : 1. The measurements were performed at 20 °C and at the ionic strength 0.1 (KNO₃). The copper complex HIP α A was investigated by the G. Schwarzenbach method of displacement equilibria with 2,2',2''-triaminotriethylamine (tren). The stability constants were calculated by a direct algebraic method (1 : 1) and also by a modified Bjerrum method of graphic reading of the stability constants (1 : 1 and 2 : 1). The influence of the methyl group in α -position towards the carboxyl group was studied and compared with that of simpler compounds such as β -hydroxyethyliminodiacetic acid and *N,N*-bis-hydroxyethylglycine which have been already described in the literature.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Chaberek S., Courtney R. C., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5057 (1952).
2. Chaberek S., Courtney R. C., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2185 (1952).
3. Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5052 (1952).
4. Čihalík J., *Potenciometrie*, 46. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.
5. Dvořáková E., Majer J., *Chem. zvesti* **20**, 233 (1966).
6. Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. zvesti* **18**, 585 (1964).
7. Kiprianov A. I., *Ukr. chem. ž.* **2**, 236 (1926).
8. Majer J., Kotouček M., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **20**, 242 (1966).
9. Majer J., Karlíček R., Špringer V., *Závěrečná zpráva*. Farmaceutická fakulta UK, Bratislava, september 1966.
10. Pascal M., *Compt. rend.* **245**, 1318 (1957).
11. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1492 (1951).
12. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W., Senn H., *Helv. Chim. Acta* **38**, 1147 (1955).
13. Sommer L., Jin Tsin-Jao, *Chem. listy* **55**, 576 (1961).
14. Sørensen S. P. L., *Biochem. Z.* **21**, 168 (1903); Cowles H. W., *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1192 (1908); citované v knihe Čihalík J., *Potenciometrie*, 232. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.
15. Špringer V., Karlíček R., Majer J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 774 (1967).

Do redakcie došlo 22. 5. 1967

V revidovanej podobe 1. 8. 1967

Adresa autorov:

Doc. PhMr. Jaroslav Majer, DrSc., Ing. Eva Riečanská, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.