

## Nové komplexany (XII)

### Príspevok k tvorbe komplexov *mezo*-kyseliny a *racemickej* kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej

V. ŠPRINGER, B. KOPECKÁ, J. MAJER

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Uvádzajú sa výsledky dosiahnuté pri spektrofotometrickom sledovaní tvorby komplexov stereoizomérnych komplexanov *mezo*-kyseliny a *racemickej* kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej s Cu(II), Ni(II), Co(II) a Fe(III). Pri jednotlivých komplexoch sa sleduje ich zloženie a konštanty stability.

Syntézu *mezo*-kyseliny a *racemickej* kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej\* a výsledky potenciometrického a polarografického štúdia ich komplexotvorných vlastností sme opísali v predchádzajúcich prácach [1—4]. V tejto práci uvádzame výsledky spektrofotometrického štúdia tvorby komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA s iónmi, ktorým sa v predchádzajúcich prácach nevenovala pozornosť (Ni(II), Fe(III)), resp. niektorým ďalším, ktoré dávajú farebné komplexy (Cu(II), Co(II)). Tvorbu komplexov sme sledovali metódou absorpčných kriviek v závislosti od pH [5], zloženie komplexov spektrofotometrickou titráciou molárnych pomerov [6]. Konštanty stability sme určili stanovením koncentrácie komplexu a voľného iónu kovu v oblasti pH, kde dochádza k dostatočnej disociácii komplexu [7, 8].

### Experimentálna časť

#### *Prístroje a roztoky*

Spektrofotometer SP-500. Pri stanovení konštant stability sa používal adaptér na meranie pri konštantnej teplote.

Výhylkový elektrónkový pH-meter Seibold GV-52 ( $\pm 0,05$  pH) so sklenenou elektródou (G 14 A), vhodnou aj na meranie v silno alkalickom prostredí. Ako referentná elektróda sa používala kalomelová elektróda (obidve Seibold).

*Mezo*-DBTA a *rac*-DBTA sa pripravili publikovaným spôsobom [1], pričom čistota stereoizomérov sa sledovala pomocou elektroforézy na papieri [2]. 0,01 M roztoky uvedených komplexanov sa pripravili rozpustením návažku v potrebnom množstve bezuhličitanového 0,1 M-NaOH. Faktor sa stanovil komplexometriky na Zn(II) za použitia xylénovej oranže ako indikátora.

0,1 M roztoky Cu(II), Ni(II), Co(II) a Fe(III), pripravené z príslušných dusičnanov p. a., 0,1 M-HNO<sub>3</sub>, 0,1 M-KOH, 0,1 M-KNO<sub>3</sub>.

Na štúdiu tvorby komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA so sledovanými iónmi sme použili metódu sledovania absorpčných kriviek v závislosti od pH [5]. Na tento účel sme pripravili vždy sériu roztokov s konštantným obsahom kovu a niekoľkonásobným nad-

#### *Použitie skratky:*

\* *mezo*-DBTA *mezo*-kyselina 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová,

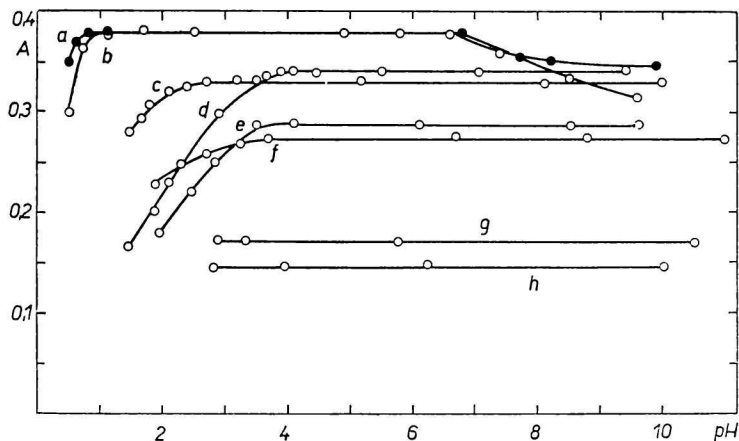
*rac*-DBTA *racemická* kyselina 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

bytkom príslušného komplexanu. Pracovný postup pri príprave roztokov bol rovnaký ako v práci [9]. Roztoky systémov, kde vystupovali ako ióny kovov Cu(II), Ni(II) a Co(II), sme merali vo viditeľnej oblasti spektra. Systémy s Fe(III) nevykazovali vo viditeľnej oblasti charakteristické absorpčné maximum, a preto sme ich merali v ultrafialovej oblasti. V tejto súvislosti treba uviesť, že všetky roztoky sme merali oproti roztokom  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , resp.  $\text{KOH}$ , ktoré neobsahovali *mezo*-DBTA, resp. *rac*-DBTA, keďže tieto aj v ultrafialovej oblasti vykazovali len zanedbateľnú absorpciu v porovnaní s príslušným komplexom.

Zloženie jednotlivých komplexov sme sledovali metódou spektrofotometrickej titrácie [6]. Pracovný postup bol znova rovnaký ako v práci [9]. Konštanty stability sledovaných komplexov sme určili výpočtom po stanovení koncentrácie komplexu a voľného iónu kovu v oblastiach pH, kde dochádza pri jednotlivých komplexoch k ich dostatočnej disociácii [7, 8]. Na výpočet konštant stability sme použili vzťahy a pracovný postup, ktoré sú uvedené v prácach [8, 9].

## Výsledky a diskusia

Absorpčné krivky všetkých sledovaných systémov sme vyhodnotili graficky ako závislosť absorpcie od pH v maxime absorpcie jednotlivých komplexov. Všetky



Obr. 1. Krivky závislosti absorpcie od pH.

a) Fe(III)—*rac*-DBTA, koncentrácia Fe(III)  $4 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrácia *rac*-DBTA  $2 \cdot 10^{-4}$  M,  $\lambda = 260$  nm,  $l = 1$  cm; b) Fe(III)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Fe(III)  $4 \cdot 10^{-5}$  M, koncentrácia *mezo*-DBTA  $2 \cdot 10^{-4}$  M,  $\lambda = 260$  nm,  $l = 1$  cm; c) Cu(II)—*rac*-DBTA, koncentrácia Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M, koncentrácia *rac*-DBTA  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $\lambda = 720$  nm,  $l = 3$  cm; d) Cu(II)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M, koncentrácia *mezo*-DBTA  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $\lambda = 720$  nm,  $l = 3$  cm; e) Co(II)—*rac*-DBTA, koncentrácia Co(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, koncentrácia *rac*-DBTA  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M,  $\lambda = 460$  nm,  $l = 4$  cm; f) Co(II)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Co(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, koncentrácia *mezo*-DBTA  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M,  $\lambda = 460$  nm,  $l = 4$  cm; g) Ni(II)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Ni(II)  $6 \cdot 10^{-3}$  M, koncentrácia *mezo*-DBTA  $3 \cdot 10^{-2}$  M,  $\lambda = 385$  nm,  $l = 2$  cm; h) Ni(II)—*rac*-DBTA, koncentrácia Ni(II)  $6 \cdot 10^{-3}$  M, koncentrácia *rac*-DBTA  $3 \cdot 10^{-2}$  M,  $\lambda = 390$  nm,  $l = 2$  cm.

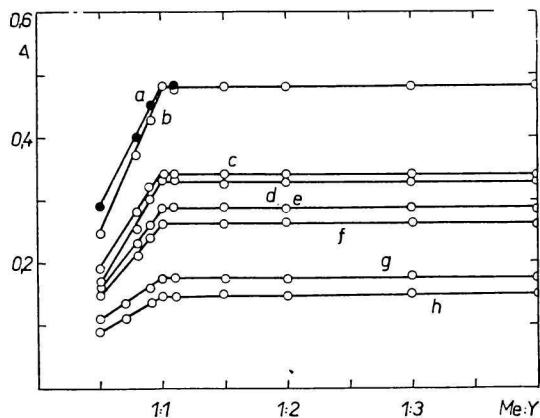
krivky sú uvedené na obr. 1. Z priebehu kriviek možno prehľadne sledovať oblasť tvorby a existencie toho-ktorého komplexu za príslušných experimentálnych podmienok. Priebeh kriviek  $a-f$  poukazuje na tvorbu vždy jediného komplexu, pričom pokles absorbancie v kyslej oblasti možno pokladať za jeho disociáciu. V prípade kriviek  $a-b$  (komplexy Fe(III)) pokles absorbancie v alkalickéj oblasti možno považovať za spôsobený tvorbou hydroxokomplexu. Pokles absorbancie v kyslej oblasti sa na obr. 1 nevyskytuje pri krivkách  $g-h$  (komplexy Ni(II)), pretože kyslejšie roztoky sa kalili od vylúčeného málo rozpustného komplexanu.

Zloženie všetkých vznikajúcich komplexov sme sledovali spektrofotometrickou titráciou molárnych pomerov (obr. 2). Ako vyplýva z priebehu kriviek, vo všetkých prípadoch vznikajú komplexy o zložení 1 : 1. Priebeh všetkých kriviek okrem toho potvrdzuje predpoklad vzniku veľmi silných komplexov. Úplne zhodné výsledky sme dosiahli aj pri sledovaní zloženia komplexov metódou izomolárnych sérií.

Absorpčné krivky sledovaných komplexov sme ďalej vyhodnotili odčítaním absorpčných maxim (tab. 1). Z tabulky možno zistiť, že komplexy oboch stereozomérov majú absorpčné maximá prakticky zhodné alebo len málo odlišné. Rovnako len malé odchýlky oproti sledovaným stereozomérom DBTA vykazujú komplexy od EDTA. V tab. 1 sú uvedené aj príslušné mólové absorptivity ( $\epsilon$ ). Hodnoty  $\log \epsilon$  sú priemerom piatich meraní roztokov s 5 až 10-násobným nadbytkom príslušného komplexanu. V jednotlivých prípadoch sme nezaznamenali odchýlky vyššie než  $\pm 1\%$ .

Výsledky konštant stability sledovaných komplexov sú uvedené v tab. 2 a 3. Okrem hodnôt  $\log K$  dosiahnutých v tejto práci pri komplexoch stereozomérov DBTA sú v tabulkách uvedené už publikované potenciometrické [4], resp. polarografické [2] údaje. Na porovnanie sú v tabulkách uvedené aj príslušné hodnoty od EDTA [10].

Výsledky konštant získané spektrofotometricky sa uvádzajú ako priemer vypočítaný z piatich paralelných roztokov, pričom každý roztok sa meral pri 4 až 6 hodno-



Obr. 2. Spektrofotometrické titračné krivky.

- a) Fe(III)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Fe(III)  $5 \cdot 10^{-5}$  M, pH 3,00,  $\lambda = 260$  nm,  $l = 1$  cm; b) Fe(III)—*rac*-DBTA, koncentrácia Fe(III)  $5 \cdot 10^{-5}$  M, pH 3,00,  $\lambda = 260$  nm,  $l = 1$  cm; c) Cu(II)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,00,  $\lambda = 720$  nm,  $l = 3$  cm; d) Cu(II)—*rac*-DBTA, koncentrácia Cu(II)  $1 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,00,  $\lambda = 720$  nm,  $l = 3$  cm; e) Co(II)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Co(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,00,  $\lambda = 460$  nm,  $l = 4$  cm; f) Co(II)—*rac*-DBTA, koncentrácia Co(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,00,  $\lambda = 400$  nm,  $l = 4$  cm; g) Ni(II)—*mezo*-DBTA, koncentrácia Ni(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,00,  $\lambda = 385$  nm,  $l = 3$  cm; h) Ni(II)—*rac*-DBTA, koncentrácia Ni(II)  $5 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,00,  $\lambda = 390$  nm,  $l = 3$  cm.

tách  $\lambda$  v okolí absorpčného maxima. Pre jednotlivé hodnoty  $\log K$  sa vypočítali príslušné smerodajné odchýlky ( $s$ ). Konštanty stability komplexov Cu(II) aj Ni(II) získané pri *mezo*-DBTA, ako aj *rac*-DBTA veľmi dobre súhlasia s potenciometrickými a polarografickými hodnotami. Konštanty stability pre Fe(III) s *mezo*-DBTA je prakticky zhodná ako pri EDTA. Naproti tomu konštanty stability Fe(III) pri *rac*-DBTA je podstatne vyššia a podobne ako pri všetkých ostatných iónoch kovov možno ju porovnávať s DCTA.

Pri komplexoch Ni(II) sme získali s *mezo*-DBTA hodnotu  $\log K = 20,18$ , ktorá je podstatne vyššia než pri EDTA a dokonca aj vyššia než  $\log K$  pre komplex Cu(II)

Tabuľka 1

Absorpčné maximá a  $\log \epsilon$  komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA  
 $I = 0,1 \text{ KNO}_3, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Komplex	<i>mezo</i> -DBTA		<i>rac</i> -DBTA		EDTA	
	absorpčné maximum nm	$\log \epsilon$	absorpčné maximum nm	$\log \epsilon$	absorpčné maximum nm	$\log \epsilon$
Cu(II)	715—725	2,035	705—715	2,025	720—730	1,985
Ni(II)	385	1,164	390	1,086	378	1,143
	579—581	1,000	579—581	0,958	589—591	0,905
	980—990	1,528	990—1000	1,554	960—980	1,463
Co(II)	459—461	1,167	459—461	1,137	461—463	1,147
Fe(III)	260	3,972	260	3,980	259	3,975

Tabuľka 2

Konštanty stability komplexov *mezo*-DBTA a EDTA  
 $I = 0,1 \text{ KNO}_3, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Komplex	<i>mezo</i> -DBTA			EDTA $\log K$ [10]
	spektrofotometricky		$\log K$ [2, 4]	
	$\log K$	$s$		
Cu(II)	19,96	0,04	19,90 <sup>a</sup>	18,80
Ni(II)	20,18	0,03	—	18,62
Co(II)	17,2	0,1	17,09 <sup>b</sup>	16,31
Fe(III)	25,0*	0,1	—	25,1

\* —  $I = 0,5 \text{ KNO}_3$ ,

<sup>a</sup> — potenciometricky [4],

<sup>b</sup> — polarograficky [2].

Tabuľka 3

Konštanty stability komplexov *rac*-DBTA a EDTA  
 $I = 0,1 \text{ KNO}_3$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Komplex	<i>rac</i> -DBTA			EDTA log $K$ [10]
	spektrofotometricky		log $K$ [2, 4]	
	log $K$	$s$		
Cu(II)	21,66	0,05	21,76 <sup>a</sup>	18,80
Ni(II)	22,37	0,05	—	18,62
Co(II)	18,81	0,1	18,89 <sup>b</sup>	16,31
Fe(III)	28,4*	0,1	—	25,1

\* —  $I = 0,5 \text{ KNO}_3$ ,

*a* — potenciometricky [4],

*b* — polarograficky [2].

s *mezo*-DBTA. *Rac*-DBTA dáva s Ni(II) konštantu stability vyššiu oproti tomu istému komplexu s *mezo*-DBTA o viac než  $\log K = 2$ .

Záverom možno zhrnúť, že komplexy Fe(III), Ni(II) a Co(II) s *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA tvoria komplexy s charakteristickými absorpčnými maximami, pričom rovnaké komplexy stereoisomérov sa navzájom čo do polohy absorpčného maxima a mólovej absorptivity prakticky nelíšia. Podstatne sú však komplexy rozdielne v konštantách stability, pričom *rac*-DBTA dáva oproti *mezo*-DBTA komplexy stabilnejšie o  $\log K = 2,0$ — $3,0$ . O príčine vyššej stability komplexov *rac*-DBTA oproti komplexom *mezo*-EDTA sme diskutovali v predchádzajúcej práci [1].

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (XII)

### ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ *mezo*-КИСЛОТЫ И *рацемической* 2,3-ДИАМИНОБУТАН-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В. Шпрингер, Б. Копецка, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Спектрофотометрическими методами в работе изучалось образование комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Fe(III) со стереоизомерами 2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты. Во всех случаях образуются комплексы состава 1 : 1. Кривые поглощения *mezo*-ДБТА и *рац*-ДБТА с отдельными ионами мало отличаются по положению максимума поглощения, а также по значению молярной поглотительности. Константы устойчивости изучаемых комплексов *mezo*-ДБТА, приблизительно, равны константам комплексов ЭДТА. Комплексы *рац*-ДБТА имеют, приблизительно, на  $\log K = 2$ — $3$  большее значение, чем комплексы *mezo*-ДБТА и ЭДТА. Порядок расположения констант устойчивости для обоих стереоизомеров ДБТА можно написать следующим образом: Fe(III) > Ni(II) > Cu(II) > Co(II).

Перевела Т. Диллингерова

NEW COMPLEXANS (XII)  
FORMATION OF THE *meso* AND *racemic*  
2,3-DIAMINO BUTANE-*N,N,N',N'*-TETRAACETIC ACID COMPLEXES

V. Špringer, B. Kopecká, J. Majer

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

With the aid of spectrophotometric methods, the formation of complexes of stereoisomers of 2,3-diaminobutane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid Cu(II), Ni(II), Co(II), and Fe(III) is studied. In all cases the complexes of the composition 1 : 1 are formed. The absorption curves of the *meso*-DBTA and *rac*-DBTA with the above ions show but very slight differences in the position of the absorption maximum and in the molar absorptivity. The stability constants of the *meso*-DBTA complexes are approximately identical with those of the EDTA complexes. The stability constants of the *rac*-DBTA complexes are about  $\log K = 2-3$  higher than those of the *meso*-DBTA and EDTA complexes. The stability constants of the complexes under investigation, i. e. of both stereoisomers DBTA can be arranged as follows: Fe(III) > Ni(II) > Cu(II) > Co(II).

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).
2. Majer J., Novák V., Svičeková M., *Chem. zvesti* **18**, 481 (1964).
3. Novák V., Majer J., Svičeková M., *Chem. zvesti* **19**, 817 (1965).
4. Dvořáková E., Majer J., *Chem. zvesti* **20**, 233 (1966).
5. Sommer L., Jin Tsin-jao, *Chem. listy* **55**, 576 (1961).
6. Asmus E., *Z. anal. Chem.* **178**, 104 (1950).
7. Hughes V. L., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 694 (1953).
8. Špringer V., Karlíček R., Majer J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 774 (1967).
9. Majer J., Špringer V., Kopecká B., *Chem. zvesti* **20**, 414 (1966).
10. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).

Do redakcie došlo 22. 5. 1967

*Adresa autorov:*

RNDr. Vladimír Špringer, CSc., prom.farm. Božena Kopecká, doc. PhMr. Jaroslav Majer, DrSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.