

Štúdium niektorých derivátov kyseliny barbiturovej a ich komplexov s kationmi kovov (I)

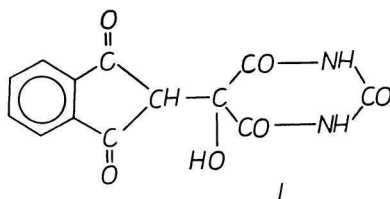
Kyselina 5-hydroxy-5-(2-hydroxy-4,4-dimetyl-6-oxo-1-cyklohexenyl)- barbiturová a kyselina 5-hydroxy-5-(1,3-indandion-2-yl)barbiturová a ich železité komplexy

E. KUCHÁR

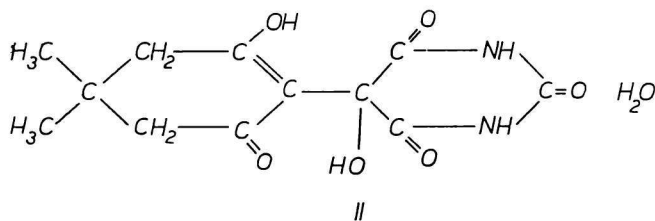
*Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Sledovali sa chelátotvorné vlastnosti kyseliny 5-hydroxy-5-(2-hydroxy-4,4-dimetyl-6-oxo-1-cyklohexenyl)barbiturovej* a kyseliny 5-hydroxy-5-(1,3-indandion-2-yl)barbiturovej** so železitými iónmi. Potenciometricky sa stanovili disociačné konštanty týchto kyselín. Spektrofotometrickou metódou sa študovali rovnováhy DIB s Fe(III).

Aloxán reaguje s 1,3-indandionom v prostredí zriedenej kyseliny octovej za vzniku INBA [1] (vzorec I):



Podobne s aloxánom reaguje aj dimedon za tvorby DIB [2] (vzorec II):



G. J. Vanag a J. E. Pelčer [1, 2] študovali uvedené zlúčeniny ako analgetické preparáty, ktoré v mnohom pripomínajú barbituráty [3]. Nás však zaujímali komplexotvorné vlastnosti týchto derivátov a možnosti ich analytického využitia. Niektoré deriváty 1,3-indandionu s podobným zoskupením donorových skupín tvo-

Použité skratky:

* DIB kyselina 5-hydroxy-5-(2-hydroxy-4,4-dimetyl-6-oxo-1-cyklohexenyl)barbiturová,

** INBA kyselina 5-hydroxy-5-(1,3-indandion-2-yl)barbiturová.

ria s Fe(III) intenzívne sfarbené produkty. Sú to napríklad acetyl-1,3-indandion, propionyl-1,3-indandion, trimetylacetyl-1,3-indandion, benzoyl-1,3-indandion a pod. [4, 5].

Experimentálna časť

INBA a DIB sa pripravili podľa [1, 2]. Čistota látok sa potvrdila elementárnou analýzou (stanovenie C, H, N), stanovením znečistenín anorganickej povahy odkúrením s kyselinou sírovou, ako aj stanovením vody sušením pri 110 °C. Infračervené spektrá súhlasili s údajmi uvedenými v literatúre [1, 2].

Potenciometrické a spektrofotometrické merania

Prístroje, chemikálie, roztoky

Použil sa pH-meter zn. Radiometer PHM-4 so sklenou elektródou G 302 a referentnou nasýtenou kalomelovou elektródou K 100, univerzálny spektrofotometer Zeiss, Jena.

Potenciometrické merania sa robili v inertnej atmosfére čistého dusíka s temperovanými roztokmi pri teplote $20 \pm 0,2$ °C, udržovanej ultratermostatom (podľa Höpplera). Iónová sila sa upravovala roztokom chloridu draselného na $\mu = 0,1$. Roztok 0,1 N-NaOH sa pripravil bez uhličitánov a faktorizoval sa na kyselinu šťaveľovú. Glycínové, ftalátové a octanové tlmivé roztoky sa pripravili z chemikálií čistoty p. a. Dusičnan železitý sa faktorizoval gravimetricky.

Výsledky a diskusia

Potenciometrické merania

Na meranie sa pripravil 10^{-2} M roztok INBA v 50 % vodnom roztoku etylalkoholu a 10^{-2} M vodný roztok DIB. Na prípravu roztokov sa použila trikrát redestilovaná voda. Na titráciu sa pipetovalo 20 ml týchto roztokov.

Disociačné konštanty obidvoch sledovaných derivátov sa vypočítali z experimentálnych hodnôt pH neutralizačných kriviek podľa [6]. Hodnoty pK DIB a INBA (po prepočítaní na vodné prostredie podľa [7]) sú uvedené v tab. 1. Na porovnanie sa uvádza aj pK kyseliny 5-(2-hydroxy-1,3-indandion-2-yl)barbiturovej [8].

Z potenciometrických meraní vyplýva, že DIB a INBA majú značne kyslé cha-

Tabuľka 1
Hodnoty pK DIB a INBA

Zlúčenina	pK ₁	pK ₂
DIB	2,89	9,09
INBA	3,91	9,19
IN	3,68	

rakter. Predpokladáme, že najskôr disociuje vodík skupiny OH v polohe 1, ktorý sa môže nachádzať v tautomérnych formách na uhlíku 1 alebo 2 (indandionu). Pretože vodík skupiny OH na uhlíku v polohe 5 (kyseliny barbiturovej) môže tvoriť vodíkovú väzbu ku kyslíku skupiny CO v polohe 3 (indandionu), bude pevnejšie viazaný. Možno predpokladať, že tento vodík sa pri tvorbe chelátu nahradí kovom.

V podobných polohách ako pri INBA sú skupiny OH aj v molekule DIB, čo sa prejavuje analogickým priebehom titračných kriviek.

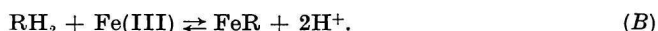
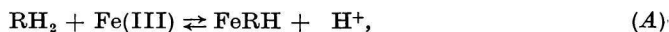
Spektrofotometrické merania

Pridaním roztoku DIB do roztoku železitej soli vzniká v kyslom prostredí komplexná zlúčenina červeného sfarbenia. Citlivosť reakcie (v skúmavke) pri pH 3,6 je pD 5,6. Obdobná reakcia Fe(III) s INBA je veľmi málo citlivá.

Na určenie zloženia a základných optických parametrov (maxima absorbancie, molárnych absorbancií, rovnovážnych konštánt) sa sledovali tieto závislosti:

1. krivky absorbancie ekvimolárnych roztokov Fe(III) a liganda a roztokov s nadbytkom činidla,
2. krivky závislosti absorbancie od pH,
3. grafická analýza pH kriviek na overenie počtu protónov uvoľňovaných pri vzniku chelátu,
4. Jobove krivky,
5. spektrofotometrické titrácie.

Pre reakciu DIB s Fe(III) možno predpokladať tieto rovnováhy:



Pre rovnováhu



je

$$k = \frac{[\text{MRH}][\text{H}]}{[\text{M}][\text{RH}_2]} \quad (1)$$

za podmienky

$$c_{\text{M}} = c_{\text{R}},$$

$$c_{\text{M}} = [\text{MRH}] + [\text{M}],$$

$$c_{\text{R}} = [\text{MRH}] + [\text{RH}_2],$$

$$A = \varepsilon_{1\text{H}}[\text{MRH}] + \varepsilon_{\text{RH}_2},$$

$$\varepsilon_{1\text{H}} = \frac{a_1 A_2 - a_2 A_1}{c_{\text{R}}(a_1 - a_2)}, \quad (2)$$

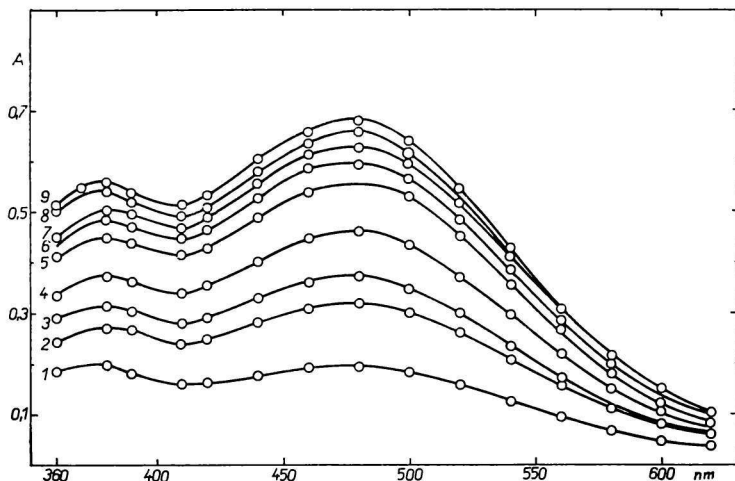
$$a = \text{H}(A - \varepsilon_{\text{R}_2} c_{\text{R}}),$$

$$k = \frac{(A - \varepsilon_{\text{R}_2} c_{\text{R}})(\varepsilon_{1\text{H}} - \varepsilon_{\text{R}_2})\text{H}}{(\varepsilon_{1\text{H}} c_{\text{R}} - A)^2}. \quad (3)$$

Pri grafickej analýze možno postupovať tým spôsobom, že rovnica pre rovnovážnu konštantu sa upraví na rovnicu priamky tak, aby molárna absorbančia a rovnovážna konštantu sa dali určiť z úseku na osi a zo smernice [9, 10]:

$$\frac{c_R}{A} = \frac{1}{lH} + \frac{a}{A} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{1H}} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{1H} - \varepsilon_{R_2}}{k}}, \quad (4)$$

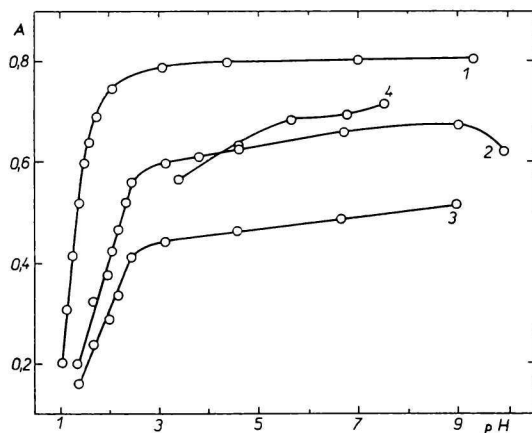
kde c_M = celková molárna koncentrácia iónov kovu,
 c_R = celková molárna koncentrácia činidla,



Obr. 1. Krivky absorbancie roztokov DIB s Fe(III).

1. 1,38 pH; 2. 1,65; 3. 2,06; 4. 2,14; 5. 2,54; 6. 3,16; 7. 4,60; 8. 6,57; 9. 9,90; netlmené prostredie.

$c_R = c_M = 4 \cdot 10^{-4}$ M; $l = 2,000$ cm.



Obr. 2. pH krivky roztokov DIB s Fe(III).

1. $c_R = 4 \cdot 10^{-3}$ M, $c_M = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda = 480$ nm, netlmené prostredie;
 2. $c_R = c_M = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda = 480$ nm, netlmené prostredie; 3. $c_R = c_M = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda = 410$ nm; 4. $c_R = 4 \cdot 10^{-3}$ M, $c_M = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda = 480$ nm, octanový tlmivý roztok.

H = koncentrácia vodíkových iónov,

ϵ_{IH} = molárna absorbanca chelátu,

ϵ_R = molárna absorbanca činidla,

k = rovnovážna konštanta chelátu.

Na krivkách absorbancie ekvimolárnych roztokov DIB a Fe(III) i roztokov s nadbytkom činidla v glyceínových tlmivých roztokoch i v netlmenom prostredí pozorujeme maximum absorbancie pri vlnovej dĺžke 480 nm (obr. 1).

Vzostupná časť pH krivky je priamková, čo takisto naznačuje jednoduchú rovnovahu. Podobne z pH krivky komplexu DIB s Fe(III) (obr. 2) vidíme, že komplex sa začína tvoriť v silno kyslom prostredí a jeho kvantitatívny vznik nastáva od pH 3.

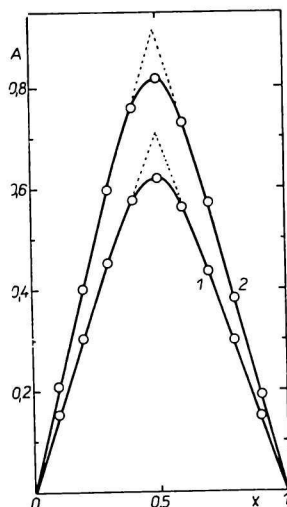
Metódou spektrofotometrických titrácií a potenciometrickými titraciami roztokov DIB roztokmi Fe(III), ako aj Jobovou metódou [11, 12] (obr. 3) sa zistil zlučovací pomer 1 : 1. Taký istý zlučovací pomer sa zistil aj pri reakcii kyseliny 5-hydroxy-2-(1,3-indandion-2-yl)barbiturovej s Fe(III).

Grafická analýza pH krivky komplexu DIB s Fe(III) podľa rovnice (3) lineárnou závislosťou (obr. 4) potvrdzuje, že pri tvorbe chelátu sa uvoľňuje jeden protón, takže sa potvrdila rovnováha (4).

Rovnovážna konštanta počítaná podľa rovnice (2) je $k = 4,9 \cdot 10^2$.

Náboj chelátu DIB s Fe(III) sa určil elektroforézou na papieri v usporiadaní podľa V. Jokla [13]; $N = +1,16$.

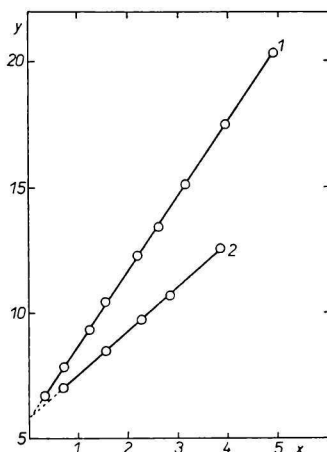
Na základe predpokladov vyplývajúcich z potenciometrických meraní, určenia



Obr. 3. Jobove krivky roztokov DIB s Fe(III).

1. $\lambda = 410$ nm; 2. $\lambda = 480$ nm, $c_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $l = 1,000$ cm.

Netlmené prostredie, pH 3,35, $\mu = 0,1$.

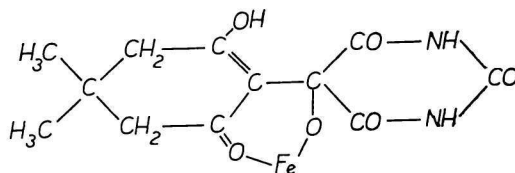


Obr. 4. Grafická analýza pH krivky ekvimolárnych roztokov DIB s Fe(III).

$$y = \frac{c_R}{A} \cdot 10^4, \quad x = \frac{a}{A} \cdot 10^3.$$

1. netlmené prostredie; 2. glyceínový tlmivý roztok.

zlučovacieho pomeru a grafickej analýzy pH kriviek, ako aj podobného zoskupenia donorových skupín ako v acylo-1,3-indandionoch možno usudzovať, že pri tvorbe chelátu sa uzatvára šesťčlánkový kruh za účasti skupiny $=\text{CO}$ dimedonu alebo indandionu a skupiny $-\text{OH}$ na uhlíku 5 (vzorec *III*):



III

V prípade chelátu kyseliny 5-hydroxy-2-(1,3-indandion-2-yl)barbiturovej s Fe(III) sa však pri polarografických meraniach ukázalo, že skupina $=\text{CO}$ na indandione sa reakcie nezúčastňuje. Výška vln aj po pridaní roztoku železitej soli zostáva zachovaná. Tu treba predpokladať, že kruh sa uzatvára medzi skupinou $=\text{CO}$ na kyseline barbiturovej a skupinou $-\text{OH}$ na uhlíku 2.

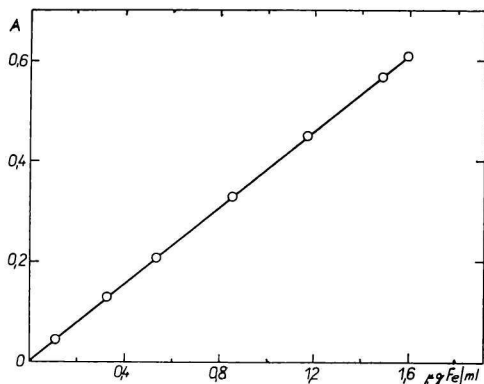
Spektrofotometrické stanovenie Fe(III) roztokom DIB

Skúšali sa podmienky spektrofotometrického stanovenia v glycínovom, ftalátovom a octanovom tlmivom roztoku. Zistilo sa, že najvhodnejší je glycínový tlmivý roztok, pretože ftalátový a octanový tlmivý roztok znižujú absorbanciu o 15–20 %, takže aj stanovenie je menej citlivé. Na stanovenie sa zvolilo pH 3,4, keď komplex v tomto tlmivom roztoku dosahuje maximum absorbancie. Iónová sila do hodnoty 1,7 neovplyvňuje absorbanciu roztoku.

Lambertov—Beerov zákon sa preskúšal pre rôzne koncentrácie železa. Reprodukateľnosť merania je 0,6 % pre 0,1–1,6 $\mu\text{g Fe/ml}$ (stredná kvadratická chyba sa určila z desiatich meraní) (obr. 5).

Postup stanovenia železa

Do 5 ml roztoku železitej soli, obsahujúceho asi 10 μg kovu, v 50 ml odmernej banke sa pridajú 2 ml 10^{-2} M vodného roztoku DIB. Roztok sa doplní po značku



Obr. 5. Závislosť absorbancie roztokov železitého komplexu DIB od koncentrácie Fe(III) .

$c_R = 2 \cdot 10^{-4}$ M (konšt.), pH 3,48 (glycínový tlmivý roztok); $l = 2,000$ cm,
 $\lambda = 480$ nm.

Tabuľka 2

Vplyv niektorých iónov pri stanovení 1 μg Fe(III)/ml

Ión	Pridaný ako	Ruší viac ako $\mu\text{g}/\text{ml}$
Ni ²⁺	dusičnan	6
Co ²⁺	dusičnan	6
Cu ²⁺	síran	5
UO ₂ ²⁺	dusičnan	4
Cr ³⁺	síran	4,5
Al ³⁺	dusičnan	5
Bi ³⁺	dusičnan	ruší
Hg ²⁺	dusičnan	ruší
V	vanadičnan	ruší
Mo	molybdénan	0,5
PO ₄ ³⁻	hydro-fosforečnan	ruší

glycínovým tlmivým roztokom o pH 3,4, dôkladne sa premieša a zmeria sa jeho absorbancia v 2 cm kyvete pri λ 480 nm. Vplyv niektorých iónov pri stanovení železa je uvedený v tab. 2.

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ (I)
5-ГИДРОКСИ-5-(2-ГИДРОКСИ-4,4-ДИМЕТИЛ-6-ОКСО-1-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ)БАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА, 5-ГИДРОКСИ-5-(1,3-ИНДАНДИОН-2-ИЛ)БАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА И ИХ КОМПЛЕКСЫ С КАТИОНАМИ Fe(III)

Э. Кухар

Кафедра аналитической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

В работе описывается определение констант диссоциации на основе потенциометрических измерений. Из спектрофотометрических измерений вытекает, что при реакции 5-гидрокси-5-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксо-1-циклогексенил)барбитуровой кислоты с Fe(III) получается один комплекс. Соотношение реагирующих компонентов 1 : 1 было определено спектрофотометрическим титрованием, потенциометрически и методом Джоба. Константа равновесия была определена расчетным анализом.

Был проверен закон Ламберта—Бера для реакции реактива с Fe(III) и определены оптимальные условия при спектрофотометрическом определении железа. При данных условиях в глициновом буферном растворе при pH 3,4 и $\lambda = 480$ нм железо можно спектрофотометрически определить еще при концентрации 1 μg Fe/мл.

Перевела Т. Диллингерова

STUDY OF SOME DERIVATIVES OF BARBITURIC ACID AND OF THEIR COMPLEXES WITH METAL CATIONS (I)

5-HYDROXY-5-(2-HYDROXY-4,4-DIMETHYL-6-OXO-1-CYCLOHEXENYL)-BARBITURIC ACID, 5-HYDROXY-5-(1,3-INDANDIONE-2-YL)BARBITURIC ACID AND THEIR COMPLEXES WITH CATIONS Fe(III)

E. Kuchár

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University, Bratislava

Determination of dissociation constants by potentiometric measurements is described. The spectrophotometric measurements show that by the reaction of 5-hydroxy-5-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexenyl)barbituric acid with Fe(III) a complex is formed. The combination ratio 1 : 1 was determined by spectrophotometric titrations, by potentiometric and Job methods. The equilibrium constant was found by calculation analysis.

The validity of Lambert—Beer law for the reaction of the reagent with Fe(III) has been checked and the optimal conditions for spectrophotometric iron determination were found. Under the given conditions in the glycine buffer solution at pH 3.4 and $\lambda = 480$ nm, iron may be determined spectrophotometrically in concentrations as small as $1 \mu\text{g Fe/ml}$.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Vanag G. J., Pelčer J. E., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **140**, 815 (1961).
2. Pelčer J. E., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR* **1**, 45 (1964).
3. Vanag G. J., *Cikličeskije beta diketony*, 337. Izdatel'stvo Akademii nauk Latv. SSR, Riga 1961.
4. Zelmen V. N., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR* **4**, 69 (1959).
5. Zacharová D., Stankoviansky S., Zelenský I., Ardonová M., Súkromné oznámenie.
6. Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* **33**, 963, 985 (1950).
7. Čelechovský J., *Acta Facult. Pharm. Bohemoslov.*, Tom. **III**, 37 (1960).
8. Pelčer J. E., Vanag G. J., *Izv. Akad. nauk Latv. SSR* **5**, 612 (1965).
9. Hniličková M., Sommer L., *Talanta* **13**, 667 (1966).
10. Hniličková M., *Kandidátska dizertačná práca*. Prírodovedecká fakulta UJEP, Brno 1966.
11. Job P., *Ann. chim.* **9**, 113 (1928).
12. Job P., *Ann. chim.* **11**, 6, 97 (1936).
13. Jokl V., *J. Chromatography* **13**, 451 (1964).

Do redakcie došlo 29. 5. 1967

V revidovanej podobe 7. 5. 1968

Adresa autora:

RNDr. Emil Kuchár, CSc., Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.