

Nové komplexany (IX)

Príprava a spektrofotometrické štúdium tvorby komplexov kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctovej

V. ŠPRINGER, J. MAJER, B. KOPECKÁ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Opisuje sa syntéza kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctovej a spektrofotometricky sa sleduje tvorba a zloženie komplexov s niektorými ťažkými kovmi (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+}). Ďalej sa stanovili konštanty stability komplexov tejto kyseliny s kationmi Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Fe^{3+} a diskutuje sa o ich štruktúre.

Štúdiom tvorby komplexov kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctovej* sa dosiaľ zaoberali viacerí autori. Konštanty stability tejto kyseliny s kationmi kovov alkalických zemín potenciometrickej neutralizačnej titrácie študovali H. Kroll a M. Gordon [1]. Polarograficky študovali tvorbu mednatého komplexu DPOTA W. Hoyle a T. S. West [2], ako aj S. Stankovičiansky a J. Königstein [3] v prípade ortuťnatého komplexu. J. M. Datlovová a spolupracovníci [4] takisto sledovali acidobázické vlastnosti DPOTA a tvorbu jej komplexov potenciometricky a polarograficky.

Na našej katedre sme sa okrem otázok prípravy DPOTA zaoberali aj jej ďalším fyzikálochemickým štúdiom. Viedla nás k tomu najmä okolnosť, že príprava DPOTA je dosiaľ opísaná len v patentovej literatúre [5], pričom sa nám podarilo túto prípravu značne zjednodušiť. Doterajšie výsledky štúdia tvorby komplexov a zistené konštanty stability sa vzťahujú len na niekoľko iónov, pričom výsledky konštant stability sú značne rozdielne [2, 4]. Naše výsledky získané pri sledovaní acidobázických vlastností DPOTA, ako aj pri štúdiu tvorby komplexov alkalických zemín a niektorých ťažkých kovov sú publikované v predchádzajúcej práci [6]. Podobne sme sa zaoberali aj sledovaním tejto problematiky metódou elektroforézy na papieri [7].

Úlohou tejto práce bolo opísať nový spôsob prípravy DPOTA a spektrofotometricky sledovať tvorbu, zloženie a konštanty stability komplexov DPOTA, najmä s ťažkými kovmi, ktoré sa dosiaľ študovali len elektroforeticky. S tým bolo spojené aj orientačné stanovenie konštant stability (Ni^{2+} , Co^{2+} , La^{3+} , Fe^{3+}). Ďalej výsledky tejto práce slúžili ako podklad pre využitie nových

* Použité skratky:

DPOTA — kyselina 1,3-diaminopropanol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

DPTA — kyselina 1,3-diaminopropán-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

EDTA — kyselina etyléndiamín-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

komplexonov ako činidla na spektrofotometrické stanovenie niektorých ťažkých kovov [8].

Experimentálna časť

Príprava kyseliny 1,3-diaminopropanol(2)-N,N,N',N'-tetraoctovej

Príprava DPOTA podľa amerického patentu [5] sa zakladá na reakcii 1,3-diaminopropanolu(2) s formaldehydom a kyanidom sodným v alkalickej prostredí. Okrem toho jeden zo spoluautorov tejto práce [15] pripravil DPOTA reakciou 1,3-diaminopropanolu(2) s kyselinou chlórctovou v prostredí NaOH. Obidva spôsoby prípravy sú však pomerne zdĺhavé, najmä v procese prípravy príslušného diamínu. Okrem toho pri uvedených syntézach vzniká ako vedľajší produkt kyselina nitrilotrioctová, ktorá sa odstraňuje pomerne veľmi ťažko.

Nový spôsob prípravy DPOTA sa zakladá na kondenzácii 1,3-dichlórpropanolu(2) s kyselinou iminodiectovou v prostredí kyslého uhličitanu sodného. Doba potrebná na kondenzáciu sa zistila sledovaním množstva uvoľnených chloridov argentometrickou titráciou podľa Volharda (tab. 1).

Tabuľka 1

Sledovanie percenta chloridov uvoľnených pri kondenzácii

Čas v hod.	% Cl ⁻	Čas v hod.	% Cl ⁻
0,1	64,6	2	85,5
0,5	79,7	4	85,5
1	85,3	7	85,6

Pracovný postup

0,25 mólu kyseliny iminodiectovej sa rozpustí v 200 ml vody a po čiastkách sa pridá 0,5 mólu NaHCO₃. Zmes sa v banke, opatrenej spätným chladičom a oddeľovacím lievikom, zahreje na vodnom kúpeli (80—90 °C) a pridá sa 100 ml 95 % etanolu. Zmes sa naďalej udržiava pri uvedenej teplote a v priebehu 90 minút sa cez oddeľovací lievik pridá po kvapkách 0,1 mólu 1,3-dichlórpropanolu(2) rozpusteného v 25 ml etylalkoholu. Roztok sa nakoniec zahrieva 3 až 5 hodín pri teplote 90—95 °C. Po ochladení sa roztok za stáleho chladenia vodou okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 1,5, pričom sa z neho vylúčia biele kryštáliky DPOTA. Výťažok látky pri syntéze je okolo 70 %. Surový produkt sa dvakrát prekryštalizuje z horúcej vody, premyje sa alkoholom, éterom a vysuší sa na vzduchu.

V pripravenej DPOTA vysušenej na vzduchu do konštantnej váhy sa stanovil obsah kryštálovej vody. Sušením v sušiarňi v rozmedzí 35—100 °C látka stráca na váhe toľko, čo zodpovedá 1,5 molekulám kryštálovej vody. Sušením pri vyšších teplotách sa látka sfarbuje slabozlto. Zhodný výsledok v súvislosti so sledovaním obsahu kryštálovej vody

sa dosiahol, ak sa látka sušila v sušiacej pištoli nad etanolom, resp. vodou. Vo vysušenej DPOTA sa stanovil obsah uhlíka a vodíka metódou podľa Körbla. Dusík sa stanovil Dubského modifikáciou Dumasovej metódy. Výsledky sú priemerom troch analýz.

Analýza

Pre $C_{11}H_{18}O_9N_2$ ($M = 322,26$)

vypočítané: 41,00 % C, 5,63 % H, 8,69 % N;

zistené: 40,79 % C, 5,75 % H, 8,81 % N.

Bod topenia DPOTA sa stanovil na Koflerovom bloku. Látka sa topí pri 186—188 °C, pričom pri teplote okolo 130—160 °C mení farbu na slabožltú. V okolí 180—186 °C sa sfarbenie látky mení na hnedé.

Spektrofotometrické sledovanie tvorby komplexov DPOTA v závislosti od pH

Prístroje a roztoky

Univerzálny spektrofotometer VSU-1 (Zeiss, Jena) s kremenným hranolom na meranie v súvislosti so sledovaním tvorby a zloženia komplexov.

Spektrofotometer UNICAM SP-500 s adaptérom na meranie pri konštantnej teplote sa používal na stanovenie molárnych absorptív a konštant stability.

Výhylkový elektrónkový pH-meter Seibold GV-52 ($\pm 0,05$ pH) so sklenenou elektródou (G14A), vhodnou na meranie v silne alkalickom prostredí, a s nasýtenou kalomelovou elektródou (obidve Seibold).

0,05 M roztok dvojsodnej soli DPOTA, získaný rozpustením DPOTA v 0,1 M-NaOH.

0,1 M-HClO₄; 0,1 M-NaOH; 0,1 M-KNO₃.

0,1 M roztoky Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, La³⁺ a Fe³⁺, pripravené z príslušných dusičnanov p. a.

Na štúdium tvorby komplexov DPOTA s jednotlivými ťažkými kovmi sme použili metódu sledovania absorpčných kriviek v závislosti od pH [9]. Na tento účel sme pripravili vždy sériu roztokov s konštantným obsahom kovu a niekoľkonásobným nadbytkom DPOTA. pH pripravených roztokov sme upravili s NaOH, resp. HClO₄ a iónovú silu s KNO₃. Zistili sme, že pH roztokov s dostatočne vysokou koncentráciou DPOTA (komplexy Co²⁺, Ni²⁺ a Cu²⁺) v dôsledku jej pomerne dobrej pufrácej schopnosti sa ešte aj po niekoľkých dňoch nezmenilo. Tieto roztoky sa merali 1 až 2 hodiny po príprave. Roztoky merané v ultrafialovej oblasti s nízkou koncentráciou DPOTA (Fe³⁺, Pb²⁺) boli naopak vzhľadom na pH pomerne málo stále, a preto sa vždy merali ihneď po príprave. V ultrafialovej oblasti spektra sa pripravene roztoky merali oproti blanku (KNO₃, HClO₄, resp. NaOH), ktorý neobsahoval DPOTA v dôsledku jej zanedbateľnej absorpcie oproti príslušnému komplexu.

Zloženie a konštanty stability komplexov

Zloženie jednotlivých komplexov DPOTA sme sledovali metódou spektrofotometrickej titrácie [10]. Pracovný postup bol v tomto prípade rovnaký ako v predchádzajúcej práci [11].

Konštanty stability komplexov DPOTA s charakteristickým absorpčným maximom.

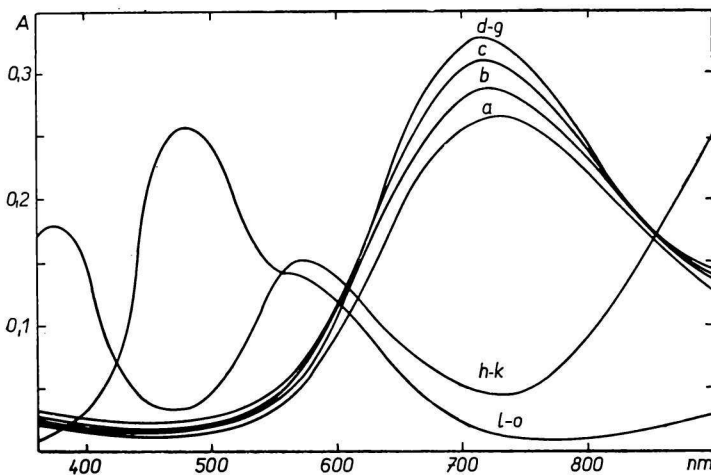
(Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Fe^{3+}) sme určili stanovením koncentrácie komplexu a voľného kovového iónu v oblasti pH, kde dochádza k dostatočnej disociácii komplexu [12]. Na výpočet konštant stability sme v týchto prípadoch použili vzťah vyplývajúci z potencio-metrických meraní, pri ktorých sa ukázalo, že DPOTA má vlastnosť štvorsýtnej kyseliny. Disociácia vodíka hydroxylovej skupiny za daných experimentálnych podmienok sa nepozorovala [6]:

$$K = \frac{[\text{MeY}] [\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 k_2} \right)}{[\text{Me}] (k_3 k_4) \Sigma Y}, \quad (1)$$

kde K = konštantna stability; $k_1 = 10^{-1,8}$; $k_2 = 10^{-2,4}$; $k_3 = 10^{-6,90}$; $k_4 = 10^{-9,41}$; Me = ión kovu; Y = DPOTA; MeY = komplex.

Pracovný postup pri príprave roztokov na stanovenie konštant stability uvedenou metódou bol rovnaký ako v predchádzajúcej práci [11].

Na stanovenie konštant stability ďalších komplexov (Zn^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+}) sme použili spektrofotometrickú metódu pomerných konštant [12]. Ako základný ión kovu v jednotlivých dvojiciach iónov vystupoval vždy Co^{2+} . Zostavili sme nasledujúce výmenné sústavy Co^{2+} — Zn^{2+} —DPOTA, Co^{2+} — Cd^{2+} —DPOTA, Co^{2+} — La^{3+} —DPOTA. Pracovný postup pri príprave roztokov, ak aj pri meraní bol rovnaký ako v práci [11]. Konštanty stability sa vypočítali podľa vzťahov publikovaných v práci [12].



Obr. 1. Absorbčné krivky komplexov Cu^{2+} —DPOTA (krivka a—g), Ni^{2+} —DPOTA (krivka h—k) a Co^{2+} —DPOTA (krivka l—o) v závislosti od pH.

Koncentrácia Cu^{2+} $1,2 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia DPOTA $6 \cdot 10^{-3}$ M, 3 cm kyvety.
a) pH 2,50; b) pH 2,95; c) pH 3,75; d) pH 4,65; e) pH 6,10; f) pH 8,05; g) pH 11,75.

Koncentrácia Ni^{2+} $6 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia DPOTA $3 \cdot 10^{-2}$ M, 3 cm kyvety.

h) pH 3,50; i) pH 6,55; j) pH 7,20; k) pH 11,65.

Koncentrácia Co^{2+} $6 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia DPOTA $3 \cdot 10^{-2}$ M, 3 cm kyvety.

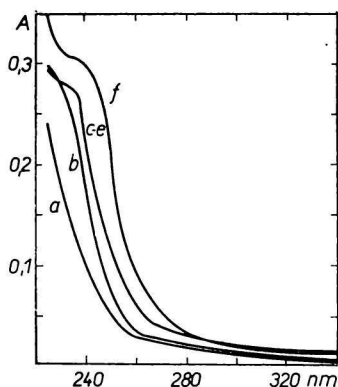
l) pH 2,95; m) pH 5,30; n) pH 6,50; o) pH 10,55.

Výsledky a diskusia

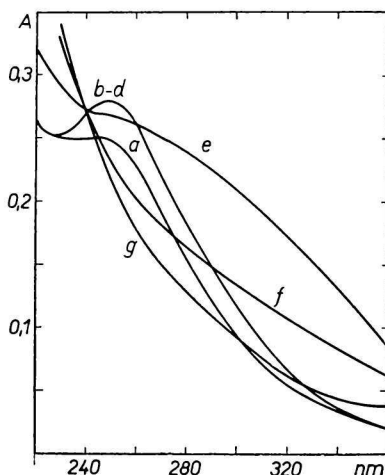
Absorpčné krivky systému Cu^{2+} —DPOTA sú uvedené na obr. 1 (krivky *a*—*d*). Z priebehu kriviek vyplýva, že v rozsahu pH 4,65—11,75 vzniká jediný komplex, ktorý je sfarbený na modro (absorpčné maximum 710—715 nm). Absorpčné krivky pri pH ca 3,75 vykazujú znižovanie absorbancie a posun maxima k vyšším vlnovým dĺžkam, čo svedčí o disociácii komplexu (absorpčné maximum Cu^{2+} 800—810 nm).

Absorpčné krivky Ni^{2+} —DPOTA (obr. 1, krivky *h*—*k*) jednoznačne poukazujú na tvorbu jediného komplexu (pH 3,50—11,65). Uvedený komplex je slabo modrofialovo sfarbený. Z pripravených roztokov o pH < 3,0 sa s ohľadom na slabú rozpustnosť vylučovala DPOTA. Rovnaké vlastnosti mali aj roztoky systému Co^{2+} —DPOTA. Absorpčné krivky tohto systému sú uvedené na obr. 1, krivky *l*—*o*. Priebeh absorpčných kriviek znova poukazuje na tvorbu jedného komplexu (slabo ružové sfarbenie).

Absorpčné krivky systému Pb^{2+} —DPOTA sme sledovali v ultrafialovej oblasti (obr. 2). Priebeh kriviek s miernym absorpčným maximom (235 až 240 nm) nasvedčuje na vznik jedného komplexu (krivky *c*—*e*), ktorý je v kyslej oblasti disociovaný (krivky *a*—*b*). Absorpčná krivka pri pH 10 (obr. 10, krivka *f*) poukazuje pravdepodobne na tvorbu hydroxokomplexu.



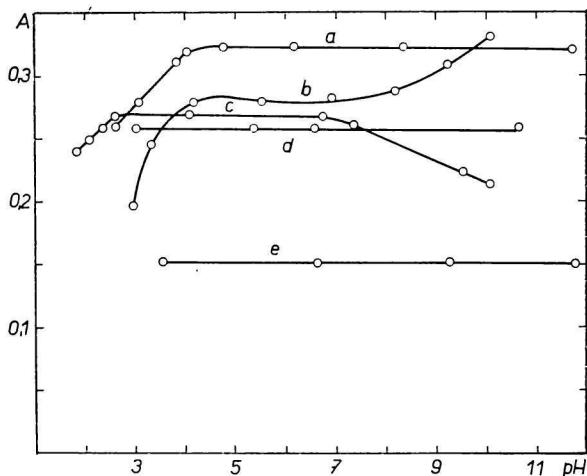
Obr. 2. Absorpčné krivky komplexov Pb^{2+} —DPOTA v závislosti od pH. Koncentrácia Pb^{2+} $1 \cdot 10^{-5}$ M, koncentrácia DPOTA $5 \cdot 10^{-5}$ M, 3 cm kvety. a) pH 2,90; b) pH 4,05; c) pH 5,45; d) pH 6,85; e) pH 8,10; f) pH 10,00.



Obr. 3. Absorpčné krivky komplexov Fe^{3+} —DPOTA v závislosti od pH. Koncentrácia Fe^{3+} $1 \cdot 10^{-5}$ M, koncentrácia DPOTA $5 \cdot 10^{-5}$ M, 3 cm kvety. a) pH 1,75; b) pH 2,50; c) pH 4,35; d) pH 6,60; e) pH 7,20; f) pH 9,45; g) pH 10,10.

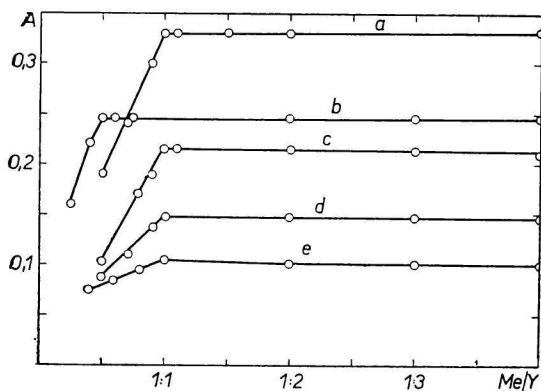
Rovnako ako v prípade systému Pb^{2+} —DPOTA sme sledovali tvorbu komplexov v ultrafialovej oblasti aj pri Fe^{3+} —DPOTA (obr. 3). Absorpčné krivky pri pH 2,50—6,60 (krivky *b*—*d*) majú pomerne výrazné absorpčné maximum pri 250 nm. V kyslej oblasti pH < 2,50, ako aj v alkalickéj oblasti (pH > 7) dochádza k tvorbe príslušných hydrogénkomplexov, resp. hydroxokomplexov [13].

Na obr. 4 sú vyhodnotené absorpčné krivky ako závislosť absorbancie od pH v oblasti maxima absorpcie jednotlivých komplexov. Na týchto krivkách možno prehľadne sledovať oblasť existencie komplexov pri daných experimentálnych podmienkach. Zloženie všetkých sledovaných komplexov sme stanovovali spektrofotometrickou titráciou metódou molárnych pomerov (obr. 5). Ako vyplýva z priebehu kriviek, vo všetkých prípadoch okrem kom-



Obr. 4. Krivky závislosti absorbancie od pH.

- a) Cu^{2+} —DPOTA, λ 715 nm;
 b) Pb^{2+} —DPOTA, λ 235 nm;
 c) Fe^{3+} —DPOTA, λ 250 nm;
 d) Co^{2+} —DPOTA, λ 480 nm;
 e) Ni^{2+} —DPOTA, λ 572 nm.



Obr. 5. Spektrofotometrické titračné krivky.

- a) Cu^{2+} —DPOTA, koncentrácia Cu^{2+} $1,2 \cdot 10^{-3}$ M, pH 4,50, λ 710 nm, 3 cm kyvetty; b) Pb^{2+} —DPOTA, koncentrácia Pb^{2+} $1 \cdot 10^{-5}$ M, pH 6,00, λ 240 nm, 3 cm kyvetty; c) Co^{2+} —DPOTA, koncentrácia Co^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5,00, λ 480 nm, 3 cm kyvetty; d) Ni^{2+} —DPOTA, koncentrácia Ni^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5,00, λ 572 nm, 3 cm kyvetty; e) Fe^{3+} —DPOTA, koncentrácia Fe^{3+} $1 \cdot 10^{-5}$ M, pH 3,00, λ 280 nm, 3 cm kyvetty.

plexu Pb^{2+} —DPOTA (krivka *b*) vznikajú komplexy zloženia 1 : 1. Naproti tomu v prípade Pb^{2+} sme potvrdili tvorbu komplexu 1 : 2 v prospech činidla.

Pre jednotlivé komplexy s charakteristickým absorpčným maximom sa meraním roztokov, ktoré obsahovali 5—10 násobný nadbytok DPOTA, zistili mólové absorptivity (ϵ). Hodnoty uvedené v tab. 2 sú priemerom piatich meraní, pričom v jednotlivých prípadoch sa nezaznamenali odchýlky vyššie než $\pm 0,5$ %. Konštanty stability komplexov Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} a Fe^{3+}

Tabuľka 2

Absorpčné maximá a $\log \epsilon$ komplexov DPOTA

Komplex	Absorpčné maximum (nm)	$\log \epsilon$
Cu^{2+}	710—715	1,948
Ni^{2+}	375—376	1,000
	570—575	0,921
	955—965	1,235
Co^{2+}	478—482	1,158
Fe^{3+}	250—252	3,974
Pb^{2+}	235—240	3,972

Tabuľka 3

Pomerné konštanty stability DPOTA;
 $\mu = 0,1$ M- KNO_3 , $t = 20$ °C

Me/Me'	$\log K_R$	s
$\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	0,28	0,02
$\text{Co}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$	1,74	0,06
$\text{Co}^{2+}/\text{La}^{3+}$	2,00	0,05

Tabuľka 4

Konštanty stability komplexov DPOTA a EDTA; $\mu = 0,1$
M- KNO_3 , $t = 20$ °C

Kov	DPOTA			EDTA
	spektrofotometria		$\log K$ [6, 7]	$\log K$ [14]
	$\log K$	s		
Cu^{2+}	16,81	0,03	17,03 ^a	18,80
Ni^{2+}	16,25	0,03	16 ^b	18,62
Co^{2+}	14,23	0,05	14,5 ^b	16,31
Zn^{2+}	13,95	0,07	13,53 ^a	16,50
Cd^{2+}	12,5	0,1	11,95 ^a	16,46
La^{3+}	12,2	0,1	12,5 ^b	15,50
Fe^{3+}	19,68	0,09	18 ^b	25,1

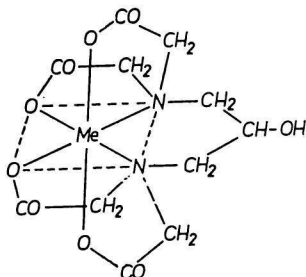
a) potenciometrické hodnoty podľa [6];

b) elektroforetické hodnoty podľa [7].

sa vypočítali vyhodnotením absorpčných kriviek komplexov (ekvimolárna koncentrácia kovu a činidla) v oblasti pH, kde dochádza približne k 50 % disociácii komplexov. Konečný výpočet sa urobil použitím vzťahu (1). Výsledky týchto konštánt (tab. 4) sa uvádzajú ako priemer vypočítaný z piatich paralelných roztokov, pričom každý roztok sa meral pri 4 až 5 hodnotách λ v okolí absorpčného maxima. Pre jednotlivé $\log K$ sa vypočítali príslušné smerodajné odchýlky ($n = 25$).

Konštanty stability ďalších ťažkých kovov (Zn^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+}) sa stanovili metódou výmenných rovnovážnych systémov, v ktorých vystupuje ako jeden z iónov Co^{2+} . Konštantu stability tohto iónu sa vypočítala predchádzajúcim spôsobom. Takto získané relatívne konštanty stability (K_R) s ich smerodajnými odchýlkami ($n = 25 - 30$) sú uvedené v tab. 3. Výsledné hodnoty konštánt stability sa pre tieto prípady vypočítali z $\log K_R$ po dosadení hodnoty $\log K$ pre Co^{2+} . Na porovnanie sú v tab. 4 uvedené konštanty stability komplexov DPOTA, ktoré sa zistili inými metódami [6, 7], ako aj konštanty stability EDTA. Hodnoty $\log K$ pre Cd^{2+} a La^{3+} získané spektrofotometricky (tab. 4) treba v dôsledku veľkého rozdielu v stabilite pri Co^{2+} a Cd^{2+} , resp. La^{3+} brať len ako orientačné.

Vo všeobecnosti možno povedať, že konštanty stability DPOTA sú v porovnaní s tými istými konštantami podobného komplexanu, ako je DPTA, približne o $\log K = 2$ nižšie. Toto zníženie možno vysvetliť znížením bazicity dusíkov pri DPOTA voči DPTA [6]. Zníženie konštánt stability komplexov DPOTA voči EDTA o $\log K = 2-5$ možno vysvetliť zvýšením počtu skupín $-CH_2$ v uhlíkatom reťazci DPOTA a s tým súvisiacou existenciou jedného menej pevného šesťčlenného cyklu. K účasti alkoholickkej skupiny na chelatácii sa na základe spektrofotometrických výsledkov nemožno vysloviť. Možno však predpokladať, že najmä pri komplexe DPOTA s Fe^{3+} , kde okrem komplexu Pb^{2+} [6, 7] je účasť alkoholického hydroxyly najpravdepodobnejšia, vzhľadom na relatívne malú stabilitu tohto komplexu k chelatácii týmto spôsobom nedochádza.



Obr. 6. Predpokladaná štruktúra komplexov DPOTA.

Podľa uvedených výsledkov a s ohľadom na vedomosti o štruktúre komplexov pri komplexanoch diamínového typu možno pre DPOTA predpokladať štruktúru uvedenú na obr. 6.

Ďakujeme prom. farm. V. Hartelovej z Katedry anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK v Bratislave za elementárne analýzy.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (IX)
ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
1,3-ДИАМИНОПРОПАНОЛ(2)-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В. Шпрингер, Я. Майер, Б. Копецка

Кафедра аналитической химии
Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Bratislava

В работе описывается новый способ синтеза 1,3-диаминопропанол(2)-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты, для которой до сих пор известен только патентный способ получения [5]. Спектрофотометрическими методами исследуется также образование комплексов ДПОТА с Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , а также их состав. Во всех случаях, за исключением Pb^{2+} , доказали состав комплексов 1 : 1. В случае комплекса Pb^{2+} спектрофотометрически подтвердили состав 1 : 2 в пользу комплексообразующего реагента [6, 7]. В работе приводятся найденные значения констант устойчивости. Отдельные константы устойчивости исследуемых комплексов ДПОТА на 2—5 единиц $\log K$ ниже, чем в случае ЭДТА, что объясняется присутствием одного шестичленного цикла в случае комплексов ДПОТА по сравнению с пятичленным циклом в случае ЭДТА. Константы устойчивости комплекса Pb^{2+} с ДПОТА были определены в работах [6, 7].

Preložila T. Dillingarová

NEW COMPLEXANS (IX)
PREPARATION AND A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF FORMATION
OF COMPLEXES WITH 1,3-DIAMINOPROPAN-2-OL-*N,N,N',N'*-TETRAACETIC
ACID

V. Špringer, J. Majer, B. Kopecká

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

A new procedure to synthesize 1,3-diaminopropan-2-ol-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (DPOTA) is described. So far, only the patented route [5] has been known. Furthermore, both the formation of DPOTA-complexes with Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} and their composition is studied by means of spectrophotometric methods. The ratio of the complexes composition was found to be 1 : 1 with the exception of Pb^{2+} complex, where the ratio was determined as 1 : 2 in favour to the complexing reagent [6, 7]. The paper deals also with the stability constant measurements. The

respective stability constants of the observed complexes with DPOTA are 2—5 logarithm K units lower than those with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). This phenomenon is due to the formation of a six-member ring of the DPOTA complexes, whereas the EDTA complexes are five-membered. The stability constants of the Pb^{2+} complex with DPOTA were reported earlier [6, 7].

Preložil Z. Votický

LITERATÚRA

1. Kroll H., Gordon M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **88**, 341 (1960).
2. Hoyle W., West T. S., *Talanta* **3**, 47 (1959).
3. Stankoviansky S., Königstein J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1997 (1962).
4. Ďatlova J. M., Seliverstova J. A., Jašunskij V. G., Samojlova O. J., *Ž. obšč. chim.* **34**, 4003 (1964).
5. Bersworth R. C. (Martin Dennis Co.), U. S. pat. 2 407 645 (1946); *Chem. Abstr.* **41**, 776 (1947).
6. Majer J., Dvořáková E., Nagyová M., *Chem. zvesti* **20**, 313 (1966).
7. Jokl V., Majer J., *Chem. zvesti* **19**, 249 (1965).
8. Špringer V., Kopecká B., Neuvěřené výsledky.
9. Sommer L., Jin Tsin-jao, *Chem. listy* **55**, 576 (1961).
10. Asmus E., *Z. anal. Chem.* **178**, 104 (1950).
11. Majer J., Špringer V., Kopecká B., *Chem. zvesti* **20**, 414 (1966).
12. Hughes V. L., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 694 (1953).
13. Dvořáková E., Neuvěřené výsledky.
14. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
15. Majer J., *Nové komplexony*. Habilitačná práca, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava 1958.

Do redakcie došlo 28. 1. 1967

Adresa autorov:

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