

Nové komplexany (XIII) Potenciometrické a elektroforetické štúdium kyseliny etyléndiamín-*N,N'*-dijantárovej a jej kovových chelátov

J. MAJER, V. JOKL, E. DVOŘÁKOVÁ, M. JURČOVÁ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Kovové cheláty kyseliny etyléndiamín-*N,N'*-dijantárovej sa sledovali potenciometricky a elektroforeticky. Stanovili sa aciditné konštanty kyseliny, ako aj konštanty stability jej chelátov s iónmi alkalických zemín a s niektorými dvojmocnými a trojmocnými kationmi ťažkých kovov pre iónovú silu $I = 0,1$ a teplotu 20 °C. Elektroforézou sa okrem toho potvrdilo predpokladané zloženie a náboj chelátov.

Výsledky sa porovnávajú s inými komplexanmi a diskutuje sa o možných vplyvoch odlišnej štruktúry činidla.

Táto práca nadväzuje na publikáciu [1], v ktorej sa opísala syntéza a spektrofotometricky sa sledovala tvorba komplexov EDDJ* s kationmi ťažkých kovov.

Z potenciometrických kriviek sme vyhodnotili aciditné konštanty EDDJ. Konštanty stability komplexov so sledovanými iónmi sme získali na základe vyhodnotenia jednoduchých neutralizačných kriviek a nezávisle od toho v prípade stabilnejších komplexov Schwarzenbachovou metódou výmennej rovnováhy s trenom** [2].

Experimentálna časť

Chemikálie, roztoky, prístroje a zariadenie

pH sa meralo na pH-metri PHM-4 za použitia sklenej elektródy typu G-202 B a nasýte nej kalomelovej elektródy K-100, všetko fy Radiometer, Dánsko.

Kryštalickú EDDJ ($C_{10}H_{16}O_8N_2 \cdot 5H_2O$), pripravenú syntézou opísanou v práci [1], sme čerstvo prekryštalizovali z vody o teplote maximálne 70—80 °C, premyli etanolom a éterom. Na potenciometrické merania sme pripravili $2 \cdot 10^{-3}$ M roztoky, ktoré sme pridaním KOH previedli na dvojdraselnú soľ EDDJ za účelom zvýšenia rozpustnosti a väčšej stálosti pripravených roztokov. Na niektoré merania disociačných konštánt sme použili aj nasýtené, bez zahrievania pripravené roztoky EDDJ (približne $8 \cdot 10^{-4}$ M), ktorých presná koncentrácia sa určila potenciometrickou titráciou.

Ostatné roztoky, zariadenia, ako aj potenciometrické merania boli rovnaké ako v predchádzajúcich prácach [3, 4].

Časť výpočtov sa robila na elektronickom počítači ZRA 100.

Všeobecný postup pri elektroforetických meraniach a ich vyhodnocovaní sme podrobnejšie opísali v prácach [5, 6].

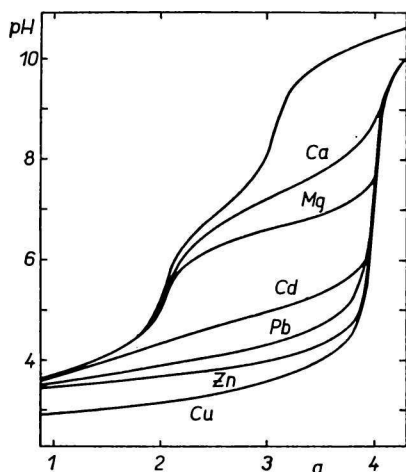
Použité skratky:

* EDDJ kyselina etyléndiamín-*N,N'*-dijantárová,

** tren-2,2',2''-trisaminotrietylamin.

Disociačné konštanty EDDJ

EDDJ je štvorsýtna kyselina. Jednotlivé disociačné konštanty sme vyhodnotili z neutralizačných titrácií 10^{-3} M roztokov EDDJ alebo jej dvojdruhelnej soli. Pribeh krivky je na obr. 1, niektoré experimentálne hodnoty sú v tab. 1. Matematické vyhodnotenie hodnôt pK bolo rovnaké, ako sme uviedli v práci [7].



Obr. 1. Neutralizačné krivky samotnej 10^{-3} M-EDDJ a za prítomnosti iónov kovov v ekvimolárnej koncentrácii (Cd, Pb, Zn, Cu) a desaťnásobnej koncentrácii (Mg, Ca).

$I = 0,1$; $t = 20$ °C.

$a = \text{mol KOH/mol EDDJ}$.

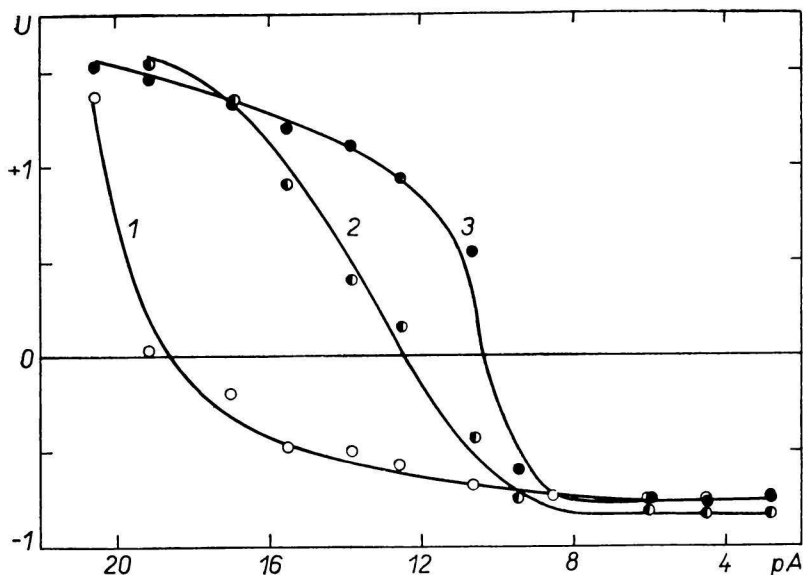
Tabuľka 1

Namerané hodnoty pH neutralizačnej krivky EDDJ
 $I = 0,1$ (KNO_3), $t = 20$ °C

$C_A \cdot 10^{-3}$ (mol/l)	0,20	0,40	0,80	1,0	1,40	1,60
$p[H]$	0,998	0,996	0,992	0,990	0,986	0,984
a	3,206	3,294	3,501	3,624	3,943	4,153
$C_A \cdot 10^{-3}$ (mol/l)	2,40	2,50	2,60	3,40	3,50	3,60
$p[H]$	0,996	0,995	0,994	0,986	0,985	0,984
a	6,758	6,933	7,100	9,816	9,951	10,067

Elektroforéza chelátov

Krivky pohyblivosti komplexov EDDJ, z ktorých typické uvádzame na obr. 2, majú kvalitatívne obdobný priebeh ako pri zodpovedajúcich komplexoch EDTA [8]; ukazujú na tvorbu jednoduchých komplexov $M^{II}A^{2-}$, prípadne $M^{II}A^-$. Tento záver sme nemohli urobiť priamo pri komplexe bárnatom, strontnatom, horečnatom a železnatom, ktorých krivky pohyblivosti sa nedali v anodickej časti registrovať vzhľadom na nízku stabilitu komplexov alkalických zemín a oxidáciu železnateho komplexu. Hodnoty u_1 potrebné na určenie K_{MA} sme v týchto prípadoch vypočítali podľa vzťahu uvedeného v práci [5] za predpokladu rovnakého zloženia $M^{II}A^{2-}$. V tab. 2 uvádzame takto získané pohyblivosti a približné hodnoty K_{MA} študovaných komplexov EDDJ.



Obr. 2. Krivky pohyblivosti meďnatého (1), kobaltnatého (2) a kadmennatého (3) chelátu EDDJ.

Tabuľka 2

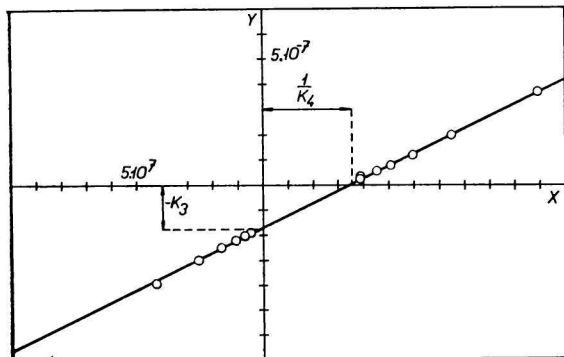
Elektroforeticky určené pohyblivosti a konštanty stability komplexov EDDJ

Ión	u_0		$U_{1/2}$	$\log K_{MA}$
Mg(II)	1,62	-0,99 ^a	0,31	5,6
Sr(II)	1,67	-0,92 ^a	0,37	4,2
Ba(II)	1,68	-0,82 ^a	0,43	3,8
Mn(II)	1,60	-0,67	0,46	11,7
Fe(II)	1,60	-1,0 ^a	0,30	10,7
Cd(II)	1,54	-0,78	0,38	10,4
Co(II)	1,60	-0,83	0,38	13,8
Zn(II)	1,62	-0,76	0,43	13,1
Pb(II)	1,63	-0,82	0,40	13,5
Ni(II)	1,60	-0,70	0,45	17,4
Cu(II)	1,65	-0,75	0,45	19,6
Fe(III)	1,43	-0,60	0,41	21
Al(III)	1,52	-0,62	0,45	14,8
La(III)	1,70	-0,40	0,65	13,0

a) Hodnoty určené výpočtom.

Neutralizačné krivky EDDJ za prítomnosti solí kovov

Výsledky predchádzajúcej práce [1], elektroforézy, ako aj priebeh neutralizačných kriviek na obr. 1 poukazujú na zloženie komplexov s pomerom zložiek 1 : 1 pri všetkých sledovaných iónoch.



Obr. 3. Grafické vyhodnotenie experimentálnych hodnôt neutralizačnej krivky EDDJ za prítomnosti desaťnásobného nadbytku Ca(II).

Z neutralizačných kriviek $1 \cdot 10^{-3}$ M roztokov dvojdraselnej soli EDDJ za prítomnosti nadbytku iónu kovu (1 : 10) sa vyhodnotili konštanty stability komplexov s alkalicými zeminami Mg, Ca, Sr a Ba. Do výpočtov sa zahrnovala aj tvorba hydrogénkomplexov s konštantou stability K_{MHA} , ktorá spolu s konštantou stability normálneho komplexu K_{MA} sa vyhodnotila grafickým riešením podľa [9]. Grafické vyhodnotenie experimentálnych hodnôt pre vápenatý komplex z tab. 3 je uvedené na obr. 3, na ktorom súradnice bodov priamky sa vypočítali zo vzťahov:

$$X = \frac{[(4 - a)c_A/[H]] - 1}{(a - 3)c_A + [H] - [OH]},$$

$$Y = \frac{[H][(a - 2)c_A + [H] - [OH]]}{(a - 3)c_A + [H] - [OH]}. \quad (1)$$

Z graficky získaných hodnôt K_3 a K_4 sa K_{MA} a K_{MHA} vypočítali podľa výsledných vzťahov:

$$K_{MHA} = \frac{K_3 - k_3}{c_M \cdot k_3},$$

$$K_{MA} = \frac{K_4}{k_4} \left[K_{MHA} + \frac{1}{c_M} \right], \quad (2)$$

kde c_M = analytická koncentrácia soli kovu (mol/l).

Algebraicky sa vyhodnotili aj neutralizačné krivky s pomerom 1 : 1. Dobrá zhoda výsledkov z kriviek 1 : 10 a 1 : 1 znamená, že aj v prípade nadbytku iónov kovov alkalickej zeminy možno tvorbu dvojjadrových komplexov zanedbať.

Menšia stabilita sledovaných komplexov s ťažkými kovmi umožnila vyhodnotiť konštanty stability v prípade Mn, Zn, Cd, Pb a Co aj z jednoduchých neutralizačných kriviek 1 : 1 a overiť ich výsledkami, získanými metódou výmenných rovnôh s trenom.

Výmennou metódou s trenom sme stanovili konštanty stability komplexov s Cu(II), Zn(II), Cd(II) a Mn(II). Experimentálne podmienky, spôsob výpočtu a vyhodnotenie týchto meraní sme vykonali rovnakým spôsobom ako v práci [3]. Ako pomocný centrálny ión M sme použili Mg(II), Ca(II) a La(III). Rovnovážne systémy a výsledné rovnovážne konštanty K_T , ako aj konštanty stability sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 3

Experimentálne hodnoty neutralizačnej krivky EDDJ za prítomnosti nadbytku Ca(II)
(I 10)

$C_M = 1,010 \cdot 10^{-2} \text{ M}; I = 0,1; t = 20^\circ \text{ C}$					
a	2,270	2,566	2,763	3,158	3,651
$C_A \cdot 10^{-3}$	1,018	1,015	1,013	1,009	1,004
p[H]	6,294	6,711	6,916	7,309	7,859

Tabuľka 4

Experimentálne údaje, rovnovážne konštanty a konštanty stability výmenných rovnovážnych sústav s trenom

M	M'	a	$C_A = C_M$	$C_{M'} \cdot 10^{-2}$	p[H]	$-\log K_r$	$\log K_{MA}$	$\log K_{M'A}$
Cu	Mg	5,5	1 10^{-3}	0,988	8,025	$22,10 \pm 0,01$	18,85	6,09
Cu	Ca	5,5		0,983	8,396	$23,46 \pm 0,01$	18,84	4,72
Zn	Mg	5,5		0,988	7,681	$21,03 \pm 0,01$	13,33	6,09
		6,0			7,886	$21,02 \pm 0,01$	13,32	
Zn	Ca	5,5		0,983	8,126	$22,40 \pm 0,01$	13,33	4,72
Cd	Mg	5,5		0,988	7,600	$21,10 \pm 0,02$	10,94	6,09
Cu	Mn	5,5		$C_{M'} = C_M$	7,493	$19,20 \pm 0,02$	18,85	8,99
Cu	La	5,5		$C_{M'} = C_M$	6,480	$16,14 \pm 0,02$	18,85	12,05
Zn	La	5,5		$C_{M'} = C_M$	6,156	$15,24 \pm 0,02$	13,50	12,05

Použitá hodnoty:

$\log K_{Cu \text{ tren}} = 19,1$ [10]; $\log K_{Cd \text{ tren}} = 12,19$ [3],

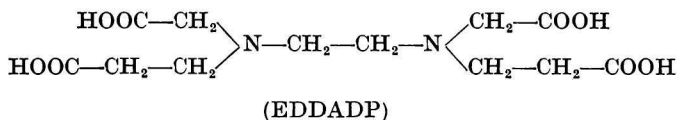
$\log K_{Zn \text{ tren}} = 14,65$ [2]; $\log K_{H_2}^- \text{ tren} = 28,44$ [2].

Diskusia

Na rozdiel od doteraz študovaných komplexanov typu tetrakarboxylových kyselín, ktoré obsahujú dve terciárne aminoskupiny, predstavuje sledovaná EDDJ komplexan so sekundárnymi aminoskupinami. Bola otázka, do akej miery prítomnosť týchto skupín ovplyvní acidobázické a chelátotvorné vlastnosti EDDJ. Čiastočne môžeme výsledky porovnávať s inými, podobnými komplexanmi, a to s EDTA, EDDADP*, prípadne EDDA**, z ktorých najbližšia štruktúrou, pokiaľ ide o počet uhlíkatých článkov medzi atómami dusíka a karboxylovými skupinami, je EDDADP:

* EDDADP kyselina etyléndiamín-*N,N'*-dioctová-*N,N'*-dipropiónová,

** EDDA kyselina etyléndiamín-*N,N'*-dioctová.

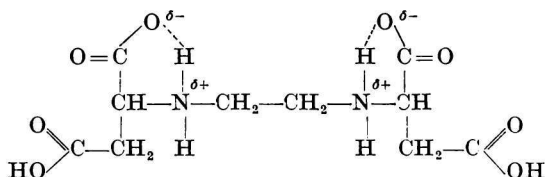


V tab. 5 sa uvádzajú disociačné konštanty EDDJ v porovnaní s EDDADP a EDTA.

Tabuľka 5
Disociačné konštanty

	EDDJ	EDDADP [11]	EDTA [12]
pk_1	3,00	3,00	2,00
pk_2	3,85	3,79	2,76
pk_3	6,93	5,98	6,16
pk_4	10,13	9,83	10,26
I	0,1	0,1	0,1
t	20 °C	30 °C	20 °C

V prípade pk_1 a pk_2 sú hodnoty EDDJ takmer rovnaké s EDDADP, čo poukazuje na to, že ide o ionizáciu karboxymetylových skupín, t. j. predpokladá sa, že kyselina je v roztoku ako obojstranný ión so štruktúrou



Na druhej strane prítomnosť bázejšších sekundárnych aninoskupín pri EDDJ ovplyvňuje hodnoty pk_3 a pk_4 , ktoré sú z toho dôvodu vyššie.

V tab. 6 sú konštanty stability EDDJ porovnané s EDDADP. Presnosť $\log K_{MA}$ vyhodnotených z neutralizačných kriviek je ca $\pm 0,03 \log K_{MA}$; v prípade komplexov Pb(II) a Cd(II) je táto chyba väčšia ($\pm 0,1$).

O znížení hodnôt K_{MA} oproti EDTA sa diskutovalo už v práci [1]. Z hľadiska účasti funkčných skupín na chelátových väzbách je žiaduce aj porovnanie EDDJ s EDDADP, ktorá rovnako ako EDDJ môže vystupovať ako šesťdonorové činidlo s tromi päťčlennými a dvoma šesťčlennými kruhmi. Vyššia hodnota pk_4 pri EDDJ by vytvárala predpoklad vzniku stabilnejších komplexov. V skutočnosti to tak nie je. Príčinou je zrejme rozdielna stavba chelátov oboch kyselín. Šesťčlánkové chelátové kruhy pri komplexoch EDDJ nevychádzajú z dusíkových atómov vo vrcholoch oktaédra okolo centrálného iónu, ako je to v prípade komplexov s EDDADP a iných komplexanov s terciárnymi aminoskupinami v α polohe, ale z uhlíkových atómov mimo spomínaných vrcholov (porov. štruktúrny vzorec v práci [1]). Tým je celková symetria a zároveň aj stabilita chelátu znížená.

Tabuľka 6

Konštanty stability chelátov EDDJ a EDDADP, vyhodnotené z potenciometrických meraní

Ión	EDDJ $I = 0,1; t = 20\text{ }^\circ\text{C}$			EDDADP [11] $I = 0,1; t = 30\text{ }^\circ\text{C}$
	z neutralizačnej krivky		metóda s trenom	log K_{MA}
	log K_{MA}	log K_{MHA}	log K_{MA}	
Mg(II)	6,09	1,78	—	6,9
Ca(II)	4,72	1,65	—	—
Sr(II)	3,37	1,42	—	—
Ba(II)	3,10	1,30	—	—
Mn(II)	8,95	—	(8,99)	—
Cd(II)	(10,75)	—	10,94	11,8
Co(II)	14,11	—	—	14,9
Zn(II)	13,49	—	13,52 (13,33)	14,5
Pb(II)	12,7	—	—	13,2
Cu(II)	—	—	18,85	16,3
La(III)	—	—	12,05	—

Zníženie reprezentuje zhruba jednotku log K_{MA} a nedochádza k nemu len pri meďnatom a nikelnatom cheláte, ktorých hodnoty K_{MA} sú vyššie než pri EDDADP.

Pri chelátoch alkalických zemín relatívne najväčší pokles oproti EDTA vykazuje Ca(II) (o šesť jednotiek log K_{MA}), takže stabilita klesá v poradí Mg > Ca > Sr > Ba.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (XIII)

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИН-*N,N'*-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ХЕЛАТОВ

Я. Майер, В. Йокл, Е. Дворжакова, М. Юрчова

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Потенциометрически и электрофорезом на бумаге изучались хелатообразовательные свойства этилендиамин-*N,N'*-диянтарной кислоты ($C_{10}H_{16}O_8N_2$). На основе потенциометрических измерений были рассчитаны константы кислотности и константы комплексообразования ее хелатов с двухвалентными ионами Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Mn, Pb, Co для ионной силы $I = 0,1$ (KNO_3); $t = 20^\circ$.

Разбор кривых электрофоретической подвижности хелатов подтвердил их предполагаемый состав (1 : 1) и заряды. На основе хода кривых графически были приблизительно определены также константы устойчивости хелатов с выше приведенными ионами, а также хелатов Ni(II), Fe(III), Al(III) и La(III).

Устойчивость металлических хелатов этилендиамин-*N,N'*-диянтарной кислоты (ЭДДЯ) сравнивается с этилендиамин-*N,N'*-диуксусной-*N,N'*-дипропионовой кислотой (ЭДДАДП), которая аналогично ЭДДЯ и в отличие от EDTA может образовывать при хелатизации три, пять и два шестичленных кольца.

Присутствие вторичных аминогрупп в молекуле ЭДДЯ влияет на значение констант кислотности k_{H_2A} и k_{HA} , которые по сравнению с ЭДДАДП имеют меньшее значение. Устойчивость хелатов ЭДДЯ, несмотря на смещение k_{HA} , ниже в среднем на единицу $\log K_{MA}$, за исключением хелатов Cu и Ni. Это понижение $\log K_{MA}$ приписывается деформации шестичленных хелатных колец у ЭДДЯ, вызванной различной структурой хелатов.

Большее понижение комплексообразования хелатов по сравнению с ЭДТА проявилось у хелатов Cd, Pb и щелочноземельных элементов. Самое большое понижение константы устойчивости находится у Ca-комплекса (на 6 единиц $\log K_{MA}$). Устойчивость также понижается в направлении ряда: $Mg > Ca > Sr > Ba$.

Из этих результатов вытекает, что изучаемая ЭДДЯ имеет с точки зрения устойчивости хелатов определенные селективные свойства по сравнению с ЭДТА.

Перевела Т Диллингерова

NEW COMPLEXANS (XIII)
POTENTIOMETRIC AND ELECTROPHORETIC INVESTIGATION OF
ETHYLENEDIAMINE-*N,N'*-DISUCCINIC ACID AND OF ITS METAL
CHELATES

J. Majer, V. Jokl, E. Dvořáková, M. Jurčová

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

The chelate-forming properties of the ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid ($C_{10}H_{16}O_8N_2$) (EDDJ) with the aid of potentiometry and of paper electrophoresis are studied. From the potentiometric measurements both acidity constants and stability constants of EDDJ chelates with bivalent ions Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Mn, Pb, Co for the ionic strength $I = 0.1$ (KNO_3); $t = 20^\circ C$ were derived.

The assumed composition (1 : 1) and the charge of the named complexes has been proved by the electrophoretic mobility curves analysis. On the basis of this curves the approximate stability constants of the chelates with the above ions as well as those of chelates with Ni(II), Fe(III), Al(III), and La(III) were graphically evaluated.

The stability of EDDJ metal chelates is compared with the ethylenediamine-*N,N'*-diacetic-*N,N'*-dipropionic acid (EDDADP), which, similarly to EDDJ and in contrast to EDTA, can form three five-dentate and two six-dentate rings.

The presence of secondary amino-groups in the EDDJ molecule influences the acidity constants values k_{H_2A} and k_{HA} which are lower than those of EDDADP. The stability of the EDDJ chelates is — in spite of the shift k_{HA} — on the average lower by the unit $\log K_{MA}$ with the exception of Cu and Ni chelates. This lowering by $\log K_{MA}$ in the EDDJ is ascribed to the deformation of six-dentate rings which is due to different structure of chelates.

In comparison with EDTA, a greater decrease of Cd, Pb and alkali earths complexes stability was observed. The relatively lowest depression of the stability constant was found

to be that of Ca-complex (decrease by 6 units $\log K_{MA}$), so that the stability decreases in the following order: Mg > Ca > Sr > Ba.

Finally, it can be stated, that the EDDJ has certain selectivity power in comparison with EDTA.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Majer J., Špringer V., Kopecká B., *Chem. zvesti* **20**, 414 (1966).
2. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1503 (1951).
3. Dvořáková E., Majer J., *Chem. zvesti* **20**, 233 (1966).
4. Majer J., Dvořáková E., Nagyová M., *Chem. zvesti* **20**, 313 (1966).
5. Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. zvesti* **18**, 584 (1964).
6. Jokl V., Majer J., *Chem. zvesti* **19**, 249 (1965).
7. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).
8. Jokl V., Majer J., *Chem. zvesti* **19**, 281 (1965).
9. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **31**, 1029 (1948).
10. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
11. Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6228 (1952).
12. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947).

Do redakcie došlo 8. 6. 1967

Adresa autorov:

Doc. PhMr. Jaroslav Majer, DrSc., doc. RNDr. PhMr. Vladimír Jokl, CSc., prom. farm. Edita Dvořáková, CSc., Ing. Margita Jurčová, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojarov 12.