

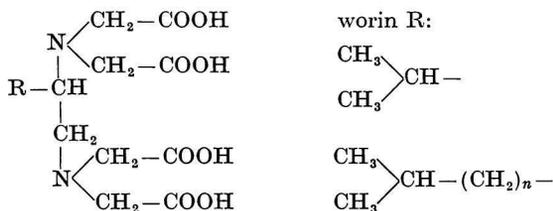
## Neue Komplexe (XV) Komplexbildende Reagenzien vom Typ der 1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren und das polarographische Studium ihrer komplexbildenden Eigenschaften

V. NOVÁK, J. LUČANSKÝ, J. MAJER

*Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenskij-Universität,  
Bratislava*

An einem Paar neuer komplexbildender Reagenzien — der 3-Methyl-1,2-diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure und der 4-Methyl-1,2-diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure, die die ersten beiden Glieder aus der homologen Reihe der 1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren darstellen, wurde die Veränderung der komplexbildenden Eigenschaften der EDTA infolge von Substitution des Wasserstoffatoms in der Kohlenwasserstoffkette des Äthylendiamins durch eine Isoalkylgruppe studiert. Es werden die Synthese der IPDTA\* und IHDTA\*\* und die unter definierten Bedingungen [ $I = 0,10$  ( $\text{KNO}_3$ );  $t = 20^\circ\text{C}$ ] polarographisch bestimmten Logarithmen der Stabilitätskonstanten ihrer Komplexe mit den Lanthaniden und Pb, Cu, Zn, Mn und Co angeführt. Es werden die grundlegenden komplexbildenden Eigenschaften der IPDTA und IHDTA im Zusammenhang mit der EDTA diskutiert.

EDTA ist als praktisch universelles, sechszähliges komplexbildendes Reagens fähig, die Koordinationskapazität der meisten Kationen zu sättigen, wobei eine fast optimale Variante einer innerkomplexen Verbindung mit der maximalen Zahl fünfgliedriger Ringe und einer relativ geringen sterischen Spannung entsteht. Sie stellt daher ein geeignetes Grundmodell für ein breites, systematisches Studium der Beziehungen zwischen Komplexbildung und chemische Struktur der Stoffe des Komplexantypes dar. In dieser Arbeit konzentrierten wir uns auf das Studium dieser Abhängigkeit in der homologen Reihe der Komplexe vom Typ der 1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren, d. h. auf das Studium der Veränderungen der komplexbildenden Eigenschaften als Folge der Substitution des Wasserstoffatoms in der Kohlenstoffkette des Äthylendiamins im Molekül der EDTA durch eine Isoalkylgruppe:



*Benutzte Abkürzungen:*

- \* IPDTA 3-Methyl-1,2-diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure,  
 \*\* IHDTA 4-Methyl-1,2-diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.

Zu diesem Zweck stellten wir die ersten beiden Homologen der angeführten Reihe — die IPDTA und IHDTA — beide in einer Vierstufensynthese mit folgendem schematischem Verlauf dar: Alkohol→Aldehyd→Hydrochlorid des  $\alpha$ -Aminonitrils→→ 1,2-Diaminoisoalkan (freie Base)→Komplexan. Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd stellten wir in gleicher Weise wie den Propionaldehyd [1] dar. Die weiteren 3 Stufen sind dem Verfahren, welches wir bei der Synthese der 1,2-Diaminobutan- $N,N,N',N'$ -tetraessigsäure [2] benutzten, analog mit dem Unterschied, daß in der letzten Stufe die entsprechenden Diamine in die Tetraessigsäure durch kurzfristige Kondensation mit Chlorwasserstoffsäure im alkalischen Milieu bei erhöhter Temperatur überführt wurden.

Die komplexbildenden Eigenschaften der studierten Komplexane IPDTA und IHDTA bewerten wir nach den logarithmischen Werten der Stabilitätskonstanten ihrer Komplexe mit den Lanthaniden und einigen ausgewählten Vertretern aus der Gruppe der Schwermetalle (Pb, Mn, Cu, Zn, Co), die durch die polarographische Methode der Austausch-Gleichgewichtssysteme bestimmt wurden. Da diese polarographische Methode zur Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten bereits in unseren vorangegangenen Arbeiten beschrieben wurde, kürzen wir die Interpretation der experimentellen Ergebnisse und verweisen in den Einzelheiten auf unsere polarographischen Arbeiten in der Serie „Neue Komplexane“ (II, III, VI, X, XIV), veröffentlicht in der Zeitschrift *Chemická zvesti* vom Jahre 1964 an.

## Experimenteller Teil

### *Darstellung der 3-Methyl-1,2-diaminobutan- $N,N,N',N'$ -tetraessigsäure und der 4-Methyl-1,2-diaminopentan- $N,N,N',N'$ -tetraessigsäure*

Wegen des hinreichend analogen Verlaufes der Darstellung der IPDTA und IHDTA beschreiben wir nur den Verlauf der einzelnen Stufen der Synthese der IPDTA, wobei sämtliche in Klammern angeführten Angaben, aber ohne Veränderungen des Wortlautes im Text für die Darstellung der IHDTA gelten.

#### $\alpha$ -Aminoisovaleronitril ( $\alpha$ -Aminoisocapronitril)

Zu einer gesättigten wässrigen Lösung von 390 g Ammoniumchlorid werden in einer 15 L fassenden, dickwandigen Flasche 468 g Isobutyraldehyd (560 g Isovaleraldehyd) in 3250 ml Äthyläther und weiter unter Kühlen innerhalb einer Stunde eine Lösung von 455 g KCN in 975 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird fest verschlossen und auf dem Schüttler 4 Stunden geschüttelt. Dann wird die Ätherphase abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und das Hydrochlorid des  $\alpha$ -Aminoisovaleronitrils (Hydrochlorid des  $\alpha$ -Aminoisocapronitrils) in Form eines weissen Niederschlages durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff isoliert. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthyläther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute: 90 g — 10 % (145 g — 15 %).

#### 3-Methyl-1,2-diaminobutan (4-Methyl-1,2-diaminopentan)

Zu 27 g  $\alpha$ -Aminoisovaleronitrilhydrochlorid (30 g  $\alpha$ -Aminoisocapronitrilhydrochlorid) in 300 ml Äthanol werden im Hydriergefäß von 500 ml Inhalt 26 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben. Nach Zugabe des  $PtO_2$ -Katalysators wird das Reaktionsgemisch auf

gewöhnliche Weise in einer Tiefdruck-Hydrierungsapparatur bei Raumtemperatur hydriert. Nach Beendigung der Hydrierung und dem Einengen des Reaktionsproduktes im Vakuum wird das Diamin durch Einwirkung von Natriumhydroxid als freie Base gewonnen und in Chloroform extrahiert. Das Chloroform wird abdestilliert und durch Vakuumdestillation die Fraktion des Diamins isoliert. Ausbeute: 11,1 g — 54 % (10,8 g — 46 %).

#### IPDTA (IHDTA)

Zu 14 g (12,5 g) Salzsäure p. a. in 10 ml destilliertem Wasser wird in einen Dreihals-Rundkolben unter intensivem Mischen und Kühlen langsam ungefähr 10 N-NaOH zugegeben, bis pH 10 erreicht ist. Dem Reaktionsgemisch werden dann 3 g 3-Methyl-1,2-diaminobutan (3 g 4-Methyl-1,2-diaminopentan) zugegeben, die wird Temperatur auf 50 °C erhöht und der pH-Wert durch vorsichtige Zugabe von 10 N-NaOH bei ungefähr 10 konstant gehalten. Hört der Verbrauch an NaOH in der Lösung auf, wird die Temperatur auf 70—80 °C und schließlich auf 90—95 °C erhöht, bei welcher die Kondensation noch 6 Stunden verläuft. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird durch Zugabe von Salzsäure die Acidität auf den pH-Wert 1—2 eingestellt und die Lösung in den Kühlschrank gegeben. Der ausgeschiedene weisse Stoff wird nach dem Waschen mit Wasser, Äthanol und Äthyläther im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 3,5 g — 34 % (2,8 g — 30 %).

Ergebnisse der Elementaranalyse für  $C_{13}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$  ( $M = 352,35$ )

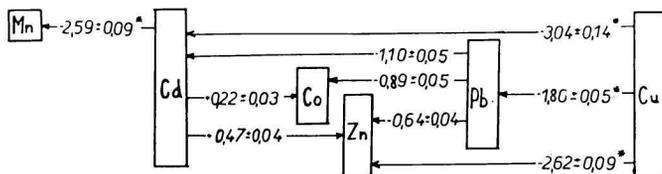
Theoret.:	44,31 % C,	6,87 % H,	7,95 % N;
Exper.:	44,37 % C,	6,80 % H,	8,01 % N.

Ergebnisse der Elementaranalyse für  $C_{14}H_{24}N_2O_8 \cdot H_2O$  ( $M = 366,38$ )

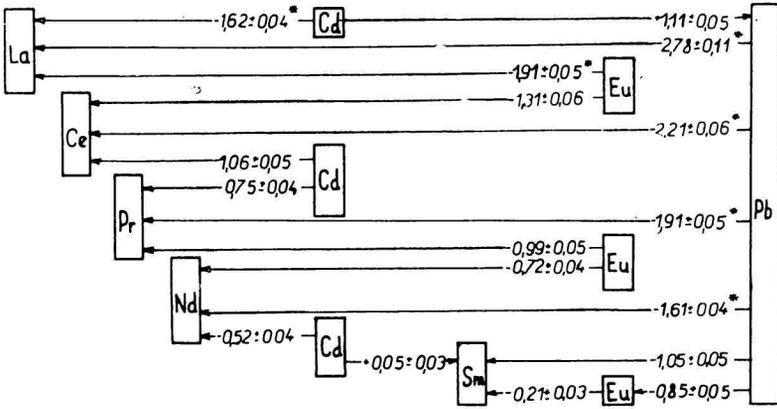
Theoret.:	45,89 % C,	7,15 % H,	7,65 % N;
Exper.:	45,93 % C,	7,03 % H,	7,70 % N.

#### Stabilitätskonstanten der Komplexe der IPDTA und der IHDTA

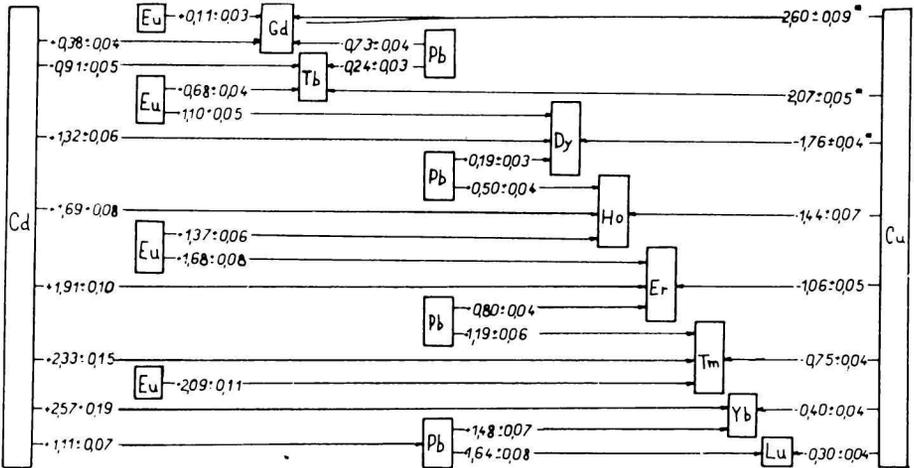
Die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der Austausch-Gleichgewichtssysteme, benutzt zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der IPDTA und der IHDTA mit den Lanthaniden und Pb, Cu, Zn, Co und Mn, beinhalten die Schemen 1—6. Diese Schemen veranschaulichen zugleich den Verlauf der Messungen. Die bei den Kationen Me' mit einem Sternchen bezeichneten Gleichgewichtssysteme wurden im Konzentrationsverhältnis der Ausgangsbestandteile  $[Me]_e : [Me']_e : [Y]_e = 1 \ 5 \ 1$  bestimmt, während bei den



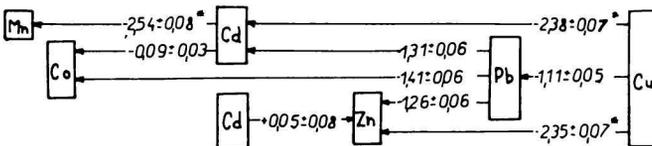
Schema 1. Darstellung der gemessenen Werte  $\log K_R$  bei Systemen der IPDTA mit zweiwertigen Kationen.



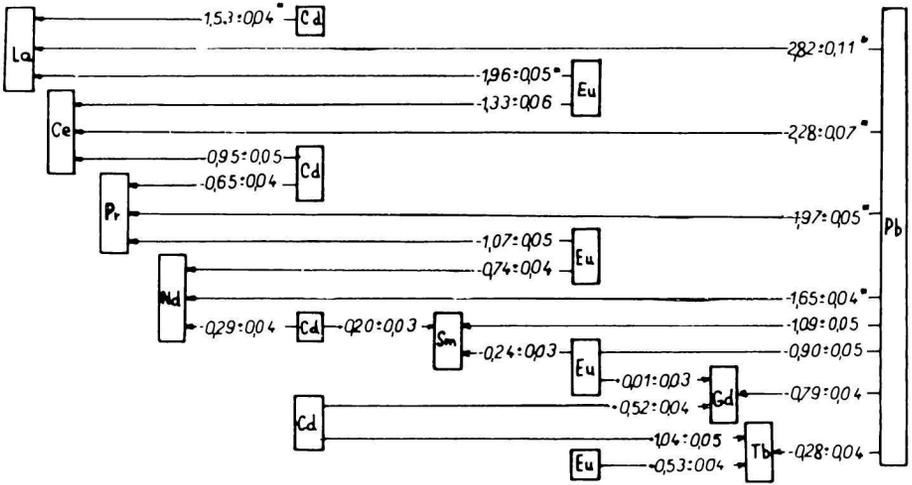
Schema 2. Darstellung der gemessenen Werte  $\log K_R$  bei Systemen der IPDTA mit den Lanthaniden – Teil I.



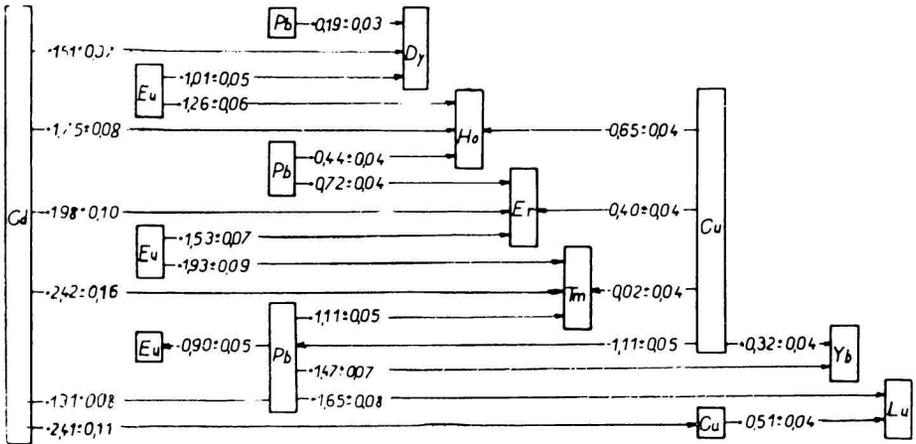
Schema 3. Darstellung der gemessenen Werte  $\log K_R$  bei Systemen der IPDTA mit den Lanthaniden – Teil II.



Schema 4. Darstellung der gemessenen Werte  $\log K_R$  bei Systemen der IHDTA mit zweiwertigen Kationen.



Schema 5. Darstellung der gemessenen Werte  $\log K_R$  bei Systemen der IHDTA mit den Lanthaniden — Teil I.



Schema 6. Darstellung der gemessenen Werte  $\log K_R$  bei Systemen der IHDTA mit den Lanthaniden — Teil II.

übrigen Systemen das Verhältnis  $[Me]_c : [Me']_c : [Y]_c = 1 : 1 : 1$  benutzt wurde. Es wurde der pH-Wert eines jeden Systems gemessen. Die Acidität der einzelnen Systeme bewegte sich zwischen pH 4,15–4,35. Aus den in den Schemen angeführten Werten der Gleichgewichtskonstanten wurden die mittleren Gleichgewichtskonstanten, bezogen auf Cd, errechnet und in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Aus diesen wurden unter Verwendung des potentiometrisch gemessenen Wertes des entsprechenden Cadmiumkomplexes [5]:  $\log K_{Cd \text{ IHDTA}} = 18,06 \pm 0,03$ , resp.  $\log K_{Cd \text{ IHDTA}} = 17,98 \pm 0,03$

$[I = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$ , die resultierenden Stabilitätskonstanten, zusammengefaßt in Tab. 3, errechnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Anhand der komplexbildenden Eigenschaften neuer, in der chemischen Literatur bisher nicht beschriebenen Komplexe, der IPDTA und der IHDTA, der ersten beiden Glieder aus der homologen Reihe der 1,2-Diaminoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren, studierten wir die Veränderungen in der Komplexbildung infolge der Isoalkyl-Substitution der EDTA. Diese Problematik bildet die Parallele zu der gleichzeitig studierten *n*-Alkyl-Substitution der EDTA, die durch die komplexbildenden Reagenzien vom Typ der 1,2-Diaminoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren [2] vertreten wird.

Tabelle 1

Mittelwerte der Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten bezogen auf Cd mit IPDTA  
 $[I = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

System Me → Me'	log $K_R$ des Systems bezogen auf Cd	System Me → Me'	log $K_R$ des Systems bezogen auf Cd
Cd → Pb	+ 1,11 ± 0,07	Cd → Eu	+ 0,24 ± 0,08
Cd → Zn	+ 0,47 ± 0,07	Cd → Gd	+ 0,38 ± 0,08
Cd → Co	+ 0,22 ± 0,07	Cd → Tb	+ 0,91 ± 0,08
Cd → Cu	+ 3,01 ± 0,13	Cd → Dy	+ 1,33 ± 0,09
Cd → Mn	- 2,59 ± 0,09	Cd → Ho	+ 1,64 ± 0,10
Cd → La	- 1,65 ± 0,14	Cd → Er	+ 1,91 ± 0,11
Cd → Ce	- 1,08 ± 0,09	Cd → Tm	+ 2,32 ± 0,14
Cd → Pr	- 0,78 ± 0,08	Cd → Yb	+ 2,59 ± 0,17
Cd → Nd	- 0,49 ± 0,11	Cd → Lu	+ 2,73 ± 0,16
Cd → Sm	+ 0,06 ± 0,11		

Tabelle 2

Mittelwerte der Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten bezogen auf Cd mit IHDTA  
 $[I = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

System Me → Me'	log $K_R$ des Systems bezogen auf Cd	System Me → Me'	log $K_R$ des Systems bezogen auf Cd
Cd → Pb	+ 1,31 ± 0,08	Cd → Eu	+ 0,47 ± 0,09
Cd → Zn	+ 0,05 ± 0,08	Cd → Gd	+ 0,50 ± 0,08
Cd → Co	- 0,10 ± 0,08	Cd → Tb	+ 1,01 ± 0,09
Cd → Cu	+ 2,41 ± 0,11	Cd → Dy	+ 1,49 ± 0,10
Cd → Mn	- 2,54 ± 0,08	Cd → Ho	+ 1,73 ± 0,11
Cd → La	- 1,53 ± 0,14	Cd → Er	+ 2,01 ± 0,11
Cd → Ce	- 0,96 ± 0,10	Cd → Tm	+ 2,42 ± 0,15
Cd → Pr	- 0,66 ± 0,09	Cd → Yb	+ 2,76 ± 0,15
Cd → Nd	- 0,33 ± 0,12	Cd → Lu	+ 2,94 ± 0,16
Cd → Sm	+ 0,22 ± 0,11		

Tabelle 3

Logarithmen der Komplexstabilitätskonstanten der IPDTA und IHDTA verglichen mit den entsprechenden Chelaten der EDTA und DCTA

Me	log $K_{Me}$ [ $I = 0,10$ ( $KNO_3$ ); $t = 20^\circ C$ ]			
	EDTA [3, 4]	IPDTA	IHDTA	DCTA [3]
Pb	18,20 ± 0,14	19,17 ± 0,10	19,29 ± 0,11	19,68 ± 0,05
Zn	16,66 ± 0,02	18,53 ± 0,10	18,03 ± 0,11	18,67 ± 0,06
Co	16,47 ± 0,05	18,28 ± 0,10	17,88 ± 0,11	18,92 ± 0,05
Mn	14,20 ± 0,20	15,47 ± 0,12	15,44 ± 0,11	16,78 ± 0,15
Cu	18,96 ± 0,14	21,07 ± 0,16	20,39 ± 0,14	21,30 ± 0,07
La	15,66 ± 0,05	16,41 ± 0,17	16,45 ± 0,17	16,26 ± 0,17
Ce	16,14 ± 0,05	16,98 ± 0,12	17,02 ± 0,13	16,78 ± 0,17
Pr	16,56 ± 0,05	17,28 ± 0,11	17,32 ± 0,12	17,31 ± 0,12
Nd	16,77 ± 0,05	17,57 ± 0,14	17,65 ± 0,15	17,68 ± 0,07
Sm	17,30 ± 0,05	18,12 ± 0,14	18,20 ± 0,14	18,38 ± 0,07
Eu	17,51 ± 0,06	18,30 ± 0,11	18,45 ± 0,12	18,62 ± 0,06
Gd	17,53 ± 0,05	18,44 ± 0,11	18,48 ± 0,11	18,77 ± 0,06
Tb	18,09 ± 0,05	18,97 ± 0,11	18,99 ± 0,12	19,50 ± 0,06
Dy	18,46 ± 0,05	19,39 ± 0,12	19,47 ± 0,13	19,69 ± 0,06
Ho	—	19,70 ± 0,13	19,71 ± 0,14	—
Er	19,01 ± 0,06	19,97 ± 0,14	19,99 ± 0,14	20,68 ± 0,09
Tm	19,48 ± 0,05	20,38 ± 0,14	20,40 ± 0,18	20,96 ± 0,06
Yb	19,67 ± 0,07	20,65 ± 0,20	20,74 ± 0,18	21,12 ± 0,09
Lu	19,99 ± 0,07	20,79 ± 0,19	20,92 ± 0,19	21,51 ± 0,09

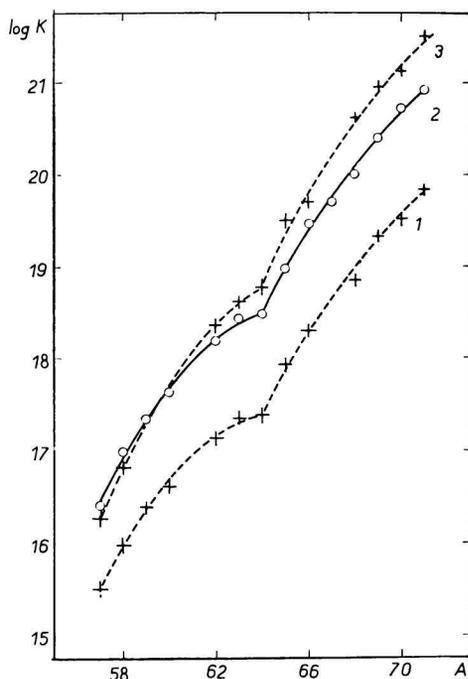


Abb. 1. Abhängigkeit der Logarithmen der Komplexstabilitätskonstanten der Lanthanide mit der IPDTA und der IHDTA von der Atomzahl der Lanthanide. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Kurven für EDTA und DCTA angeführt.

1. EDTA [3, 4]; 2. IPDTA — (IHDTA); 3. DCTA [3].

Die Ergebnisse der angeführten polarographischen Messungen (Tab. 3) bestätigen eindeutig das Ansteigen der Logarithmen der Komplexstabilitätskonstanten der IPDTA und IHDTA mit den Kationen der Schwermetalle in der Reihenfolge:  $Mn < Co < Zn < Pb < Cu$ , wobei schon die Komplexe der IPDTA sich durch eine wesentlich höhere Stabilität im Vergleich mit den entsprechenden Komplexen der EDTA auszeichnen. Das bis zu einem bestimmten Masse besondere Verhalten der IPDTA in der Reihe der Komplexane EDTA—IPDTA—IHDTA kann man mit dem resultierenden sterisch-induktiven Effekt des Isopropyl-Substituenten und mit den unterschiedlichen acidobasischen Eigenschaften erklären im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen Charakter der die Zentralatome der Komplexe bildenden Kationen.

Gemeinsames Moment der graphisch dargestellten funktionellen Abhängigkeiten der Stabilitätskonstanten der Lanthanidkomplexe von der Atomzahl des das Zentralatom des Komplexes bildenden Lanthanides (Abb. 1) ist das Steigen der Stabilitätskonstanten in Richtung  $La \rightarrow Lu$ , begleitet durch einen charakteristischen Bruch beim Gd. Dabei kommt es ohne bedeutendere Veränderungen in der Gestalt der Kurve zu einer Verschiebung der Stabilitätskonstanten zu höheren Werten. Diese Verschiebung, und damit auch der Einfluß des Isoalkyl-Substituenten auf das Grundmodell der komplexbildenden Reagenzien — EDTA, wird im Verlauf der homologen Reihe in einem bestimmten, man kann sagen Grenzwerte stabilisiert, als welchen man die Komplexe der IHDTA ansehen kann.

Beide studierten Komplexane — die IPDTA und die IHDTA — und damit auch allgemein die Stoffe aus der Gruppe der 1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäuren können in die Gruppe der komplexbildenden Reagenzien eingereiht werden, die fähig sind, festere Chelate als die EDTA zu bilden. Beide nähern sich in ihrer Stabilität sehr den Komplexen der DCTA.

NOVÉ KOMPLEXANY (XV)  
CHELÁTOTVORNÉ ČINIDLÁ TYPU KYSELÍN  
1,2-DIAMINOIZOALKÁN-*N,N,N',N'*-TETRAOCTOVÝCH  
A POLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM ICH KOMPLEXOTVORNÝCH VLASTNOSTÍ

V. Novák, J. Lučanský, J. Majer

Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava

Na dvojici nových komplexotvorných činidiel — kyseliny 3-metyl-1,2-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej (IPDTA) a kyseliny 4-metyl-1,2-diaminopentán-*N,N,N',N'*-tetraoctovej (IHDTA) — sa študovala zmena chelátotvorných vlastností EDTA v dôsledku substitúcie atómu vodíka v uhlíkatom reťazi etyléndiamínu izoalkylovou skupinou.

Uvádza sa syntéza IPDTA a IHDTA a stanovenie logaritmov konštánt stability ich komplexov pri definovaných podmienkach [ $I = 0,10$  ( $KNO_3$ );  $t = 20^\circ C$ ] polarograficky metódou rovnovážnych sústav. Výsledky polarografických meraní potvrdzujú stúpanie logaritmov konštánt stability chelátov IPDTA a IHDTA s kationmi ťažkých kovov v poradí:  $Mn < Co < Zn < Pb < Cu$ , pričom komplexy IPDTA sa vyznačujú podstatne

vyššou stabilitou v porovnaní s EDTA. Do určitej miery osobitné vlastnosti IPDТА v rade komplexanov EDTA—IPDТА—IHDTA sa môžu vysvetliť výsledným stéricko-indukčným účinkom izopropylového substituenta a rozličnými acidobázickými vlastnosťami v súvisе s rozdielnym charakterom centrálnych atómov komplexov. Pri grafických závislostiach konštant stability chelátov lantanidov od stúpajúceho atómového čísla lantanidu dochádza pri zachovaní rovnakého tvaru kriviek k posunu konštant komplexity k vyšším hodnotám. Tento posun a tým aj vplyv izoalkylového substituenta na základné, modelové komplexotvorné činidlo — EDTA — sa v priebehu homologického radu stabilizuje na určitej hraničnej hodnote, za ktorú možno považovať komplexy IHDTA.

Obidva skúmané komplexany — IPDТА a IHDTA — a tým vo všeobecnosti aj látky skupiny kyselín 1,2-diaminoizoalkán-*N,N,N',N'*-tetraoctových sa rámcovo zaraďujú medzi činidlá komplexanového typu schopné vytvárať pevnejšie cheláty, než je EDTA, ktoré sa stabilitou veľmi približujú komplexom DCTA.

### НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (XV)

#### ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ РЕАКТИВЫ ТИПА 1,2-ДИАМИНОИЗОАЛКАН-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ

В. Новак, Я. Лучанский, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

С двумя новыми комплексообразующими реактивами — 3-метил-1,2-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислотой (ИПДТА) и 4-метил-1,2-диаминопентан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислотой (ИГДТА), изучалось изменение хелатообразующих свойств ЭДТА в результате замещения атома водорода в углеродной цепи этилендиамина изоалкилгруппой.

В работе описывается синтез ИПДТА и ИГДТА и логарифмы констант стойкости их комплексов при заданных условиях [ $I = 0,10$  (KNO<sub>3</sub>);  $t = 20^\circ$ ], определенных полярографическим методом обменных равновесных систем. Результаты полярографических измерений подтверждают повышение логарифмов констант стойкости хелатов ИПДТА и ИГДТА с катионами тяжелых металлов в ряду:  $Mn < Co < Zn < Pb < Cu$ , причем уже комплексы ИПДТА проявляют значительно большую стойкость по сравнению с ЭДТА. В определенной степени особое поведение ИПДТА в ряду комплексанов ЭДТА—ИПДТА—ИГДТА можно объяснить конечным стерически-индукционным действием изопропилзаместителя и различными основнокислотными свойствами в связи с различным характером центральных атомов комплексов. При графическом изображении зависимостей констант стойкости хелатов лантанидов от порядкового номера лантанидов происходит при сохранении одинакового вида кривых перемещение констант комплексообразования к более высоким значениям. Это перемещение, а тем самым и влияние изоалкилзаместителя на основной, модельный комплексообразующий реактив — ЭДТА, в гомологическом ряду стабилизируется на определенной предельной величине, за которую можно считать комплексы ИГДТА.

Оба изучаемые комплексаны — ИПДТА и ИГДТА, а тем самым вообще вещества группы 1,2-диаминоизоалкан-*N,N,N',N'*-тетрауксусных кислот можно отнести к реактивам комплексанового типа, которые способны образовывать более прочные хелаты, чем ЭДТА и по своей стойкости стоят близко к комплексам ДЦТА.

Перевела Т. Диллингерова

## LITERATUR

1. *Organic Synthesis*, Coll. Vol. **II**, 541.
2. Novák V., Lučanský J., Majer J., *Chem. zvesti* **22**, 721 (1968).
3. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
4. Schwarzenbach G., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **40**, 1773 (1957).
5. Dvořáková E., Unveröffentlichte Ergebnisse.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1968

*Adresse der Autoren:*

*Ing. Vladimír Novák, CSc., RNDr. Ján Lučanský, prof. PhMr. Jaroslav Majer, DrSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*