

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Studijní obor: Klinická a toxikologická analýza



Zuzana, Böhmová

Studium termodynamické stability komplexů polydentátních ligandů
Study of thermodynamic stability of complexes with polydentate ligands

Typ závěrečné práce

Bakalářská

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: RNDr. Vojtěch Kubíček, PhD.

Praha, 2011

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 26. 8. 2011

Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli RNDr. Vojtěchu Kubičkovi, PhD. za velkou trpělivost a ochotu vysvětlit všechny nejasnosti, během psaní této bakalářské práce.

Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Janě Havlíčkové za rady a vedení při měření, matematickém zpracování a hlavně za vytvoření příjemného a přátelského pracovního prostředí.

Především bych chtěla poděkovat svým rodičům za to, že mi umožnili studium na vysoké škole dle mého výběru a za jejich podporu a porozumění během celého mého studia.

Také bych chtěla poděkovat všem, na které jsem zapomněla.

Abstrakt

Byly studovány acidobazické a koordinační vlastnosti makrocyclického ligandu 1-oxa-4,7-diazacyklononan-4,7-bis(methylfosfonové kyseliny). Potenciometrickými titracemi byly stanoveny protonizační/disociační konstanty a konstanty stability studovaného ligandu s ionty kovů Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Ga^{3+} .

Klíčová slova

Potenciometrie, koordinační chemie, azacykly.

Abstract

Acid-base and coordination properties of macrocyclic ligand 1-oxa-4,7-diazacyclononane-4,7-bis(methylenephosphonic acid) were investigated. Protonation constants and stability constants with Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and Ga^{3+} metal ions were determined by potentiometry.

Keywords

Potentiometry, coordination chemistry, azacycles.

Obsah

1	Úvod.....	8
1.1	Stabilita komplexních sloučenin.....	9
1.2	Potenciometrické titrace	11
1.3	Využití komplexních sloučenin	13
1.4	Cíl práce.....	15
2	Experimentální část	16
2.1	Použité chemikálie.....	16
2.2	Potenciometrická měření	16
2.3	Provedení titrací.....	18
2.3.1	Stanovení protonizačních konstant ligandu.....	18
2.3.2	Stanovení konstant stability	18
2.3.3	Stanovení konstant stability ligand:Ga ³⁺	19
2.4	Zpracování výsledků.....	20
3	Výsledky a diskuse.....	21
4	Závěr.....	30
5	Literatura	31

Seznam zkratek a symbolů

Zkratka/symbol	Význam
M	kov obecně
L	ligand obecně
[M]	rovnovážná koncentrace iontu kovu
[ML]	rovnovážná koncentrace komplexu
[L]	deprotonovaného ligandu
K_{ML}	konsekutivní konstanta stability
β	celková konstanta stability
MRI	zobrazování magnetickou rezonancí
PET	positronová emisní tomografie
SPECT	jednofotonová emisní počítačová tomografie
H ₄ edta	kyselina ethylendiamintetraoctová
H ₅ dtpa	kyselina diethylentriaminpentaoctová
H ₄ dota	kyselina 1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetraoctová
H ₃ nota	kyselina 1,4,7-triazacyklononan-1,4,7-trioctová
H ₄ teta	kyselina 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan-1,4,8,11-tetraoctová
K_w	iontový součin vody
E_0	standardní elektrodový potenciál
E	elektrodový potenciál
J_A	kyselá chyba elektrody
J_B	zásaditá chyba elektrody
en	ethylendiamin
S	Nernstova směrnice
Me	methyl
H ₄ L ¹	kyselina 1-oxa-4,7-diazacyklononan-4,7-bis(methylfosfonová)
L ²	1,4,7-triazacyklononan
H ₃ L ³	kyselina 1,4,7-triazacyklononan-1,4,7-trioctová
H ₆ L ⁴	kyselina 1,4,7-triazacyklononan-1,4,7-tris(methylfosfonová)
L ⁵	1-oxa-4,7-diazacyklononan
H ₂ L ⁶	kyselina 1-oxa-4,7-diazacyklononan-4,7-dioctová

1 Úvod

V molekulách se mezi atomy vyskytuje několik druhů chemických vazeb. Jedním z nich je vazba koordinačně kovalentní. Vzniká mezi sloučeninou poskytující volný elektronový pár, donorem, a sloučeninou obsahující volný atomový orbital, akceptorem. Z tohoto důvodu je často označována jako donor-akceptorová. Tato vazba umožňuje vazbu atomu (iontu) na více atomů (iontů nebo atomových skupin) než je jeho oxidační číslo.¹ Vyskytuje se především ve sloučeninách, které označujeme jako koordinační sloučeniny (komplexní sloučeniny, komplexy). Tento pojem byl zaveden až v 19. století, neboť teprve tehdy bylo zjištěno jejich přesné stechiometrické složení. Základy studiu koordinačních sloučenin položil švýcarský chemik Alfred Werner (1866-1919). Za přínosy anorganické chemii, především koordinační chemii, získal v roce 1913 Nobelovu cenu.²

Komplexy se skládají z centrálního atomu nebo iontu a na něj koordinační vazbou navázaných atomů či atomových skupin označovaných jako ligandy. Centrální atom je akceptorem a ligand donorem elektronového páru.

Počet skupin navázaných na centrální atom nebo iont určuje tzv. koordinační číslo. V komplexních sloučeninách se můžeme setkat s koordinačními čísly 2, 3, 4, 5, 6, 7 a někdy i vyššími. Nejběžnějšími koordinačními čísly v komplexech jsou 4 a 6. Počet skupin navázaných na centrální atom ovlivňuje zejména velikost centrálního atomu, velikost ligandu a množství volných orbitalů schopných koordinace. Centrální atomy s malým poloměrem dávají přednost nižším koordinačním číslům stejně jako donorové atomy s velkým poloměrem a naopak. Nižší koordinační číslo upřednostňují také atomy s malým množstvím volných orbitalů. Podle koordinačního čísla je většinou odvozován tvar molekuly komplexu. Koordinační číslo dvě se ve sloučeninách vyskytuje poměrně zřídka. Molekuly s tímto koordinačním číslem mají lineární tvar. Známé jsou ve sloučeninách Cu^{1+} , Ag^{1+} , Au^{1+} a Hg^{2+} . Koordinační číslo tři se vyskytuje ještě méně obvykle. Velmi časté je koordinační číslo čtyři, kdy má molekula čtvercový nebo častější tetraedrický tvar. Čtvercové uspořádání se vyskytuje u komplexů s Pt^{2+} . Tetraedrické okolí mají ionty Be^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} a Ni^{2+} . Méně obvyklé je i koordinační číslo pět. Případné komplexní sloučeniny pak mají tvar trigonální bipyramidy nebo tetragonální pyramidy. Nejčastějším koordinačním číslem v komplexních sloučeninách je číslo šest. Ligandy jsou okolo centrálního atomu uspořádány do oktaedru. Příkladem je celá řada komplexů s Co^{3+} . Vyšší koordinační čísla se vyskytují jen vzácně a to u lanthanoidů nebo aktinoidů.

Podle počtu centrálních atomů mohou být komplexní částice děleny na jednojaderné a vícejaderné. Vícejaderné komplexy se dále dělí podle způsobu spojení atomů kovu. V první skupině jsou centrální atomy spojeny určitou skupinou nebo donorovým atomem, který tvoří můstek. Ten je tvořen například skupinami OH^- , O^{2-} nebo CH_3COO^- . V druhé skupině jsou atomy kovů spojeny přímo prostřednictvím vazby kov-kov. Má-li komplex tři a více centrálních atomů, vznikají lineární polymery či klecové komplexy u můstkových koordinačních sloučenin a klastry u komplexů s vazbou kov-kov.

Ligandy lze rozdělit podle počtu donorových atomů schopných koordinace na monodentátní (jednovazné) a polydentátní (více vazné). Monodentátní ligandy obsahují pouze jeden donorový atom. Jednovaznými ligandy je většina anorganických aniontů, např. halogenidy, a neutrálních molekul, např. amoniak nebo voda. Polydentátní ligandy jsou nejčastěji organické sloučeniny obsahující dva a více donorových skupin. Polydentátní ligandy vytvářejí chelátové cykly navázáním jednoho a více donorových skupin na centrální atom.³

1.1 Stabilita komplexních sloučenin

Důležitou vlastností komplexů je jejich stálost. Stabilitu komplexů popisují konstanty stability, které vyjadřují schopnost komplexní částice v roztoku disociovat. Před stanovením konstant stability se nejprve určí protonizační konstanty ligandu, které jsou důležité pro výpočet konstant stability komplexů zkoumaného ligandu. Měření je prováděno při různých molárních poměrech ligandu a kovu $\text{L}:\text{M}$.⁴ Hodnoty konstant stability se liší i o několik řádů, proto se většinou uvádí jejich dekadický logaritmus. Tyto hodnoty jsou tabelovány a byly určeny již u tisíců komplexních sloučenin. Hodnota konstanty stability poskytuje informaci o stálosti komplexu, selektivitě ligandu vůči různým iontům kovů a umožňuje výpočet koncentrací disociovaných částic a jejich distribuce.⁵

Konstanta stability komplexu je v podstatě rovnovážná konstanta reakce popisující vznik komplexu z centrálního atomu (iont kovu), nejčastěji označovaného M , a ligandu, označovaného L . Náboje jednotlivých komponent jsou v následujícím textu vynechány kvůli přehlednosti.



$$K_{\text{ML}} = [\text{ML}]/[\text{L}] \cdot [\text{M}] \quad (1.2)$$

Postupnou koordinaci více ligandů na centrální kov popisují konsektivní (díličí, postupné) konstanty stability.



$$K_n = [ML_n]/[L] \cdot [ML_{n-1}] \quad (1.4)$$

Součinem konsektivních konstant stability komplexů získáme celkovou konstantu stability komplexu β .



$$\beta_n = [ML_n]/[L]^n \cdot [M] \quad (1.6)$$

Komplexy tvořené polydentátními ligandy mohou být protonizovány, a proto je třeba počítat i s následující rovnováhou.



Konstanty používané pro vyjádření protonizace komplexů jsou vyjádřeny následovně.^{6,7}

$$K_{MHL} = [M(H_nL)]/[H] \cdot [M(H_{n-1}L)] \quad (1.8)$$

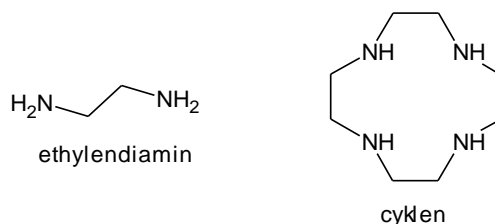
Stabilita koordinačních sloučenin je ovlivněna jak ligandem tak centrálním atomem. U ligandu rozhoduje především velikost ligandu, počet donorových atomů a postavení ve spektrochemické řadě. V té jsou ligandy seřazeny podle vzrůstající síly ligandového pole.



CO

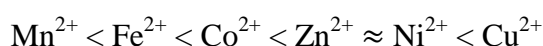
Stabilitu komplexu dále ovlivňuje přítomnost chelátového kruhu u ligandů s více donorovými atomy. Důvodem je zvýšení entropie systému při substituci koordinovaných atomů (molekul) menším množstvím vícevazných ligandů. Nejstabilnější jsou komplexy s pětičlenným nebo šestičlenným (u větších centrálních atomů) chelátovým kruhem. K větší stabilitě komplexů přispívá i větší počet chelátových kruhů. U makrocyclyckých ligandů jako je cyklen (obr. 1.1)

dále mluvíme i o makrocyclyckém efektu, neboť jeho vliv na stabilitu ligandu je větší, než při koordinaci dvou molekul ethylendiaminu (obr. 1.1).



Obr. 1.1: Příklady polydentátních ligandů

Ke stabilitě komplexu přispívá i centrální atom. Se vzrůstajícím oxidačním číslem centrálního atomu roste i stabilita v důsledku zvýšení elektrostatické interakce. Ve 4. periodě stoupá stabilita komplexů se stejnými ligandy obvykle v řadě:



Tato řada se nazývá Irvingova-Williamsova. Vzrůstající stabilita od Mn^{2+} k Cu^{2+} souvisí se zmenšujícím se iontovým poloměrem. Stejný náboj na menším iontu (větší nábojová hustota) opět vyvolává silnější elektrostatické interakce. Stabilita roste také se stoupajícím protonovým číslem ve skupině. Pro dané oxidační číslo platí $3d \ll 4d < 5d$. To souhlasí s Pearsonovým rozdělením kovů jako Lewisových kyselin na tzv. měkké a tvrdé kyseliny. Tato závislost odráží vzrůst kovalentního charakteru vazby.⁵

1.2 Potenciometrické titrace

Klasickou a nejrozšířenější metodou stanovení konstant stability komplexů jsou potenciometrické titrace ligandu v přítomnosti a bez přítomnosti iontu kovu.

Potenciometrie je elektroanalytická metoda využívající měření potenciálu některé složky roztoku ke stanovení její koncentrace. Díky tomu můžeme sledovat různé ionty, nejčastější je pak potenciometrie měřící potenciál iontů H^+ , tedy pHmetrie. K stanovení disociačních konstant a konstant stability komplexů jsou používány potenciometrické titrace, které sledují změnu potenciálu roztoku v závislosti na objemu přidaného činidla. Změny potenciálu jsou dány přítomností H^+/OH^- iontů v roztoku titračního činidla nebo protonizací/disociací studovaných látek. Titračními činidly jsou nejčastěji roztoky kyselin a roztoky hydroxidů.⁷

Pro ustálení potenciálu je nutné, aby systém dosáhl rovnováhy. Doba, za kterou systém do rovnováhy dospěje, je různá. Někdy se jedná o pár vteřin jindy i o několik dní. Proto jsou titrace prováděny dvěma různými způsoby. Pokud je rovnováhy dosaženo během několika minut, je titrace prováděna v titrační nádobce. Pro systémy s pomalou komplexací se titrace provádí metodou „out-of-cell“. Při rychlé komplexaci je k roztoku ligandu přidáván titrační

roztok automatickou byretou a potenciál je měřen vždy po přidavku činidla. Při titraci „out-of-cell“ je množství přidávaných chemikálií několikrát zmenšeno. Body titrační křivky jsou připraveny jako jednotlivé roztoky v samostatných nádobkách, které jsou chráněny před přístupem vzduchu a světla. Tyto roztoky poté stojí po dobu nutnou k ustanovení rovnováhy. Po této době jsou změřeny potenciály jednotlivých roztoků. Z naměřených dat je sestrojena titrační křivka.

Potenciál roztoku je měřen dvěma elektrodami, z kterých je jedna měřicí a druhá referentní. Měřicí elektroda je citlivá na změnu koncentrace analytu v roztoku, zatímco potenciál referentní by měl být vůči takové změně stálý. Často jsou používány elektrody kombinované, které obsahují jak měřicí tak referentní elektrodu. Příkladem je kombinovaná skleněná/argentchloridová elektroda, která je nejčastěji používána při pH potenciometrických titracích. Měřicí je zde skleněná elektroda citlivá koncentraci H^+ iontů v roztoku a referentní je argentchloridová elektroda.

Aby bylo možné provést výpočty a výsledky poté interpretovat, je třeba znát vztah potenciálu elektrody a koncentrace H^+ iontů v roztoku. Závislost potenciálu skleněné elektrody na logaritmu aktivity H^+ iontů má lineární charakter, který vyjadřuje rovnice (1.9):

$$E = E_0 + S \times \log[a_H], \quad (1.9)$$

kde E_0 je standardní elektrodový potenciál a S je Nernstovská směrnice.

Aktivita H^+ iontů je pro zjednodušení nahrazena jejich koncentrací za současného zanedbání aktivitních koeficientů. Kvůli tomuto zanedbání je třeba během titrace udržovat konstantní iontovou sílu. Závislost je poté vyjádřena rovnicí (1.10).

$$E = E_0 + S \times \log[H^+] \quad (1.10)$$

Ne vždy je však závislost zcela lineární. V roztocích s pH nižším než 2 a v roztocích s pH vyšším než 10 dochází k odchylkám od linearity. Tyto odchylky se nazývají kyselá a zásaditá chyba elektrody a označují se J_A a J_B . Výsledná závislost je vyjádřena rovnicí (1.11).

$$E = E_0 + S \times \log[H^+] + J_A \times [H^+] + J_B \times K_w/[H^+] \quad (1.11)$$

Koncentrace OH^- iontů je vyjádřena podílem iontového součinu vody a koncentrace H^+ iontů $K_w/[H^+]$.

Zjištění parametrů E_0 , S , J_A , J_B se nazývá kalibrace. Jednou z metod je kalibrace na pufrů. Elektroda je při ní ponořena do dvou (dvoubodová kalibrace) nebo tří (tříbodová kalibrace) pufrů a je změřen jejich potenciál. Touto kalibrací lze získat pouze hodnoty parametrů E_0 a S . Spolehlivější a přesnější metodou je metoda kalibračních titrací. Roztok silné kyseliny o zámé koncentraci je při ní titrován roztokem silného hydroxidu o známé koncentraci. Touto metodou lze získat nejen parametry E_0 a S ale i J_A a J_B . Jelikož stabilita kalibračních parametrů elektrody není příliš velká, provádí se kalibrace před a po každé titraci.

Potenciometrické titrace jsou prováděny při konstantní teplotě (nejčastěji 25°C). Pro zamezení absorpce oxidu uhličitého je nad hladinou titrovaného roztoku udržována inertní atmosféra dusíku (N_2) nebo argonu (Ar). Inertní plyn je předem nasycen vodní parou po průchodu promývačkou s roztokem o stejné iontové síle jako má titrovaný roztok, aby nedocházelo k jeho odparu.

Po provedení titrací lze sestavit titrační křivky, ze kterých je možné určit hodnoty konsektivních konstant stability pK_a i hodnoty celkových konstant β , ty jsou výsledkem matematického zpracování počítačovým programem. Z distribuce částic lze sestavit distribuční diagram. V něm je distribuce jednotlivých částic obvykle vynášena v závislosti na koncentraci ligandu, je-li ligand elektroneutrální, nebo v závislosti na pH ($-\log[H_3O^+]$), je-li ligand kyselina.⁸

1.3 Využití komplexních sloučenin

Koordinační sloučeniny jsou používány v mnoha oblastech lidského života. Přestože jsou mnohé koordinační sloučeniny škodlivé nebo dokonce jedovaté, některé jsou fyziologicky velmi významné, například hem, kobalamin či chlorofyl.⁹ Jednou z oblastí využití těchto sloučenin je toxikologie. Při otravách některými kovy se jako antidota používají sloučeniny tvořící s těmito kovy cheláty. Jednou z těchto sloučenin je EDTA, respektive její disodnovápenatá sůl $Na_2Ca-EDTA$, která je používána jako antidotum především při otravě Pb ale i Cr , Fe , Cd , Co , Cu , Mn a Zn . Další chelátotvornou látkou je deferoxamin používaný při otravě Fe a Al .¹⁰

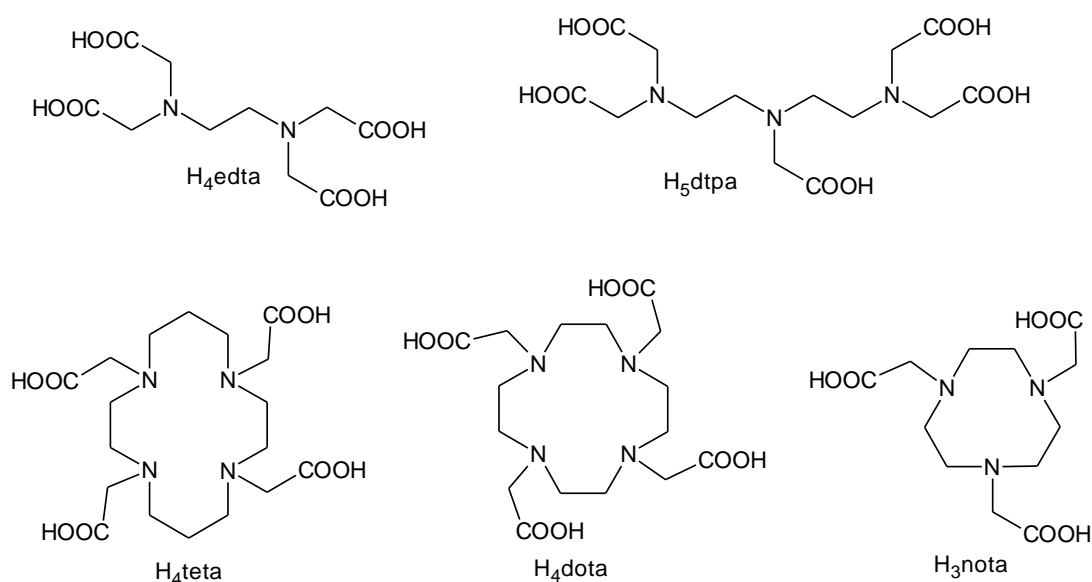
Současná medicína používá koordinační sloučeniny při některých metodách diagnostiky a terapie.¹¹ Takovými diagnostickými metodami jsou například pozitronová emisní tomografie (PET¹², positron emission tomography), jednofotonová emisní počítačová tomografie (SPECT¹³, single-photon emission computed tomography) a zobrazování magnetickou

rezonancí (MRI¹⁴, magnetic resonance imaging). Jedná se o neinvazivní metody poskytující informace i o molekulární struktuře zobrazovaných tkání.¹⁵

Pro zvýšení citlivosti MRI¹⁶ a pro dopravu radionuklidů do cílové tkáně při PET a SPECT se používají kontrastní látky. Ty se skládají z iontu kovu nebo radionuklidu a ligandu, které dohromady tvoří dostatečně termodynamicky stabilní a kineticky inertní komplex. Dalšími podmínkami pro bezpečné použití v lidském organismu jsou dobrá rozpustnost ve vodných roztocích a nízká osmolarita. Komplexy nesmí v lidském organismu disociovat na ligandy a volné ionty kovů, které jsou mnohdy velmi toxické.⁶

Metody PET a SPECT využívají radioaktivní záření. Metoda PET využívá radionuklidy emitující pozitronové záření, nejčastěji ¹⁸F, ¹¹C, ¹³N, ¹⁵O, ⁷⁶Br, ¹²⁴I, ⁶⁸Ga, ⁶⁴Cu, zatímco SPECT využívá γ -zářiče, nejčastěji ^{99m}Tc, ¹¹¹In, ¹²³I, ²⁰¹Tl. Při zobrazování magnetickou rezonancí jsou vyučívány paramagnetické ionty kovů Gd³⁺, Fe³⁺ a Mn²⁺.¹⁷

Nejčastěji používanými ligandy (obr. 1.2) jsou poly(amino)karboxylové kyseliny, zejména lineární EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) a DTPA (kyselina diethylentriaminpentaoctová) a makrocyclické DOTA (kyselina 1,4,7,10-tetraazacyklododekan-1,4,7,10-tetraoctová), NOTA (kyselina 1,4,7-triazacyklononan-1,4,7-trioctová) a TETA (kyselina 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan-1,4,8,11-tetraoctová).



Obr. 1.2: Ligandy nejčastěji používané v kontrastních látkách

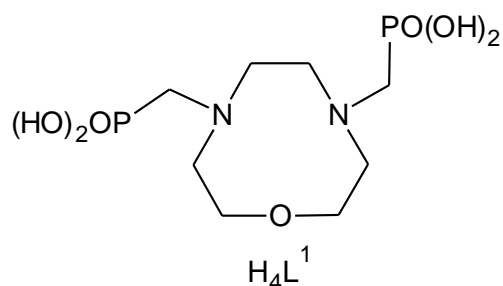
Pro komplexaci lanthanoidů se nejčastěji používá DOTA, která jim umožňuje koordinaci vyšším koordinačním číslem.¹⁸ Současné komerčně dostupné kontrastní látky pro MRI obsahují gadolinium s cheláty DOTA (Dotarem) a DTPA (Magnevist).¹⁹ Pro chelataci Cu²⁺ a

dalších přechodných kovů se ke zvýšení stability komplexů nejvíce využívají tetraazamakrocykly, které využívají jak makrocyclický tak chelátový efekt. Takovými ligandy jsou DOTA a TETA.²⁰ Přechodné kovy tvoří nejstabilnější komplexy s makrocyklem TETA, jehož kruh je větší a umožňuje planární koordinaci svých čtyř dusíkových atomů.¹⁸ Pro komplexaci gallia je využívána NOTA, která má lepší selektivitu pro tento kov a velikost jejího kruhu odpovídá téměř ideálně velikosti gallitých iontů.²¹

1.4 Cíl práce

Cílem práce bylo stanovení disociačních konstant kyseliny 1-oxa-4,7-diazacyklononan-4,7-bis(methylfosfonové) (obr. 1.3) a stanovení konstant stability komplexů tohoto ligandu s vybranými ionty kovů, konkrétně s ionty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Ga^{3+} .

Dále srovnání naměřených hodnot s vybranými ligandy.



Obr. 1.3: Studovaný ligand

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Plynný argon.

Deionizovaná voda.

Ligand byl připraven na katedře anorganické chemie.

Zásobní roztok ligandu byl připraven následujícím způsobem. Plastová lahvička s ligandem byla zvážena na analytických vahách. Po rozpuštění v deionizované vodě a kvantitativním převedení do okalibrované 100 ml odměrné baňky (přesný objem 99,81 ml) byla navážka ligandu stanovena diferenčním vážením (0,5992 g). Tato hodnota byla použita pro výpočet přesné koncentrace. Přesná koncentrace byla ještě ověřena při výpočtu protonizačních konstant programem OPIUM.²² Přesná koncentrace ligandu v zásobním roztoku činila $0,017961 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Roztoky dusičnanů manganatého, měďnatého, zinečnatého, vápenatého, hořečnatého a gallitého byly připraveny rozpuštěním navážek rekrystalizovaných solí v deionizované vodě. Jejich přesná koncentrace ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně) byla stanovena chelatometricky.

Titrační roztok NMe_4OH byl připraven následujícím způsobem. Rekrystalizovaný chlorid tetramethylamonia byl rozpuštěn v převařené vodě a nanesen na kolonu (Dowex 1), z které byl pod inertní atmosférou argonu eluován vodou (zbavenou CO_2 varem pod argonem) hydroxid tetramethylamonia. Po přečištění aktivním uhlím byl doplněn vodou (zbavenou CO_2 varem pod argonem) na požadovaný objem. Přesná koncentrace ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně) byla stanovena titrací na rekrystalizovaný kyselý ftalát draselný.

Titrační roztok kyseliny chlorovodíkové byl připraven ředěním a přesná koncentrace ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně) byla stanovena acidobazickou titrací.

Roztok kyseliny chlorovodíkové s $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ chloridem tetramethylamonia byl připraven rozpuštěním rekrystalizovaného chloridu tetramethylamonia v deionizované vodě, přidáním kyseliny chlorovodíkové a doplněním na požadovaný objem. Přesná koncentrace ($0,02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně) byla stanovena acidobazickou titrací.

2.2 Potenciometrická měření

Potenciometrickým měřením byly stanovena disociační (protonizační) konstanty a konstanty stability komplexů zkoumaného ligandu s vybranými ionty kovů v molárním poměru 1:1. Titrace a kalibrace byly prováděny při teplotě $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ a při konstantní

iontové síle roztoku $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (NMe_4Cl) při použití deionizované vody. Inertní atmosféra byla tvořena argonem nasyceným vodní parou (pro nasycení vodní parou byl roztok argonu veden přes $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztok NMe_4Cl). Počáteční objem při titracích, kromě titrací s gallitými ionty, kde byl počáteční objem 6 ml přibližně přesně, a kalibracích byl vždy 5 ml přibližně přesně. Titračním roztokem byl hydroxid tetramethylamonný (NMe_4OH) o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně. Pouze při titraci komplexu s ionty galitými (Ga^{3+}) byla titračním roztokem kyselina chlorovodíková (HCl) o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně. Koncentrace ligandu v titrovaném roztoku byla $\sim 0,004 \text{ M}$.

V průběhu každé titrace byla sledována aktuální koncentrace H_3O^+ iontů článkem skleněná- Ag^+/AgCl elektroda, jehož napětí bylo odečítáno s přesností na 0,1 mV pomocí pH metru používaného jako voltmetr. Přidaný objem titračního činidla byl odečítán v tisícinách mililitru.

Potenciál byl měřen kombinovanou skleněnou argenchloridovou elektrodou GK 240B na pH metru PHM 240 a titrační roztok byl přidáván automatickou byretou 2-ml ABU 900. Při titraci komplexu s galitými ionty byla použita automatická byreta Metrohm Titrand 806.

Před každou sadou měření byla elektroda pro urychlení odezvy střídavě ponořována do kyselého a bazického roztoku (střídání po cca 5 min po dobu 30 min v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztocích HCl a KOH). Po přípravě měřicí aparatury (důkladné odstranění bublin z hadic byrety, vymytí a vysušení měřicí nádoby, nastavení proudu inertního plynu, temperování aparatury) byly provedeny vždy dvě kalibrační titrace. Při nich byl titrován roztok vzniklý smísením 2,5 ml přibližně přesně $\text{HCl}/\text{NMe}_4\text{Cl}$ s 2,5 ml přibližně přesně deionizované vody. Bylo titrováno roztokem NMe_4OH za stejných podmínek jako u vlastních titrací v rozmezí 1,8 – 12,1 jednotek $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. Výsledky první kalibrace většinou nebyly použitelné, protože elektroda reagovala na změny pH příliš pomalu. Postupně pak byly prováděny titrace samotného ligandu a systému ligand-kov, kterým vždy předcházela nová kalibrační titrace. Vždy po ukončení titrace byl obsah titrační nádoby odsán a vnitřek nádoby byl promyt 2x destilovanou vodou a 1x acetonem a vysušen.

Před titrováním samotného ligandu nebo systému ligand-kov bylo zapotřebí provést poloautomatickou (ruční) titraci, při které byla sledována rychlost ustavování rovnovážného napětí E na elektrodě. Z pozorování změn na elektrodě byl určen pravděpodobný konec titrace. Podle této titrace byl následně vytvořen dávkový soubor pro řídicí program, který obsahoval mimo jiné příkazy určující: přidavek titračního činidla (ml), čekací dobu mezi přidavkem a odečítáním hodnoty E a dobu ukončení titrace. Příkazy pro odlišné části titrační

křivky byly spojeny do cyklů. Při titracích byly vynechávány body ležící v ekvivalenci (důvodem je velká chyba určení potenciálu v oblasti ekvivalence) zvětšením přídatku titračního činidla a současným prodloužením čekací doby v následujícím bodě, aby se ustálilo napětí na elektrodě. Celková doba titrace obvykle nepřesáhla 1 hodinu.

2.3 Provedení titrací

2.3.1 Stanovení protonizačních konstant ligandu

Do titrační nádoby byly pomocí byret s mikrometrickým šroubem (o objemech $\sim 2,5$ ml a $\sim 1,25$ ml, přesný objem každé z nich byl zjištěn hmotnostní kalibrací redestilovanou vodou, výrobce VŠCHT Pardubice a META Brno) napipetovány přesné objemy roztoku kyseliny chlorovodíkové (v $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku NMe_4Cl), deionizované vody a roztoku ligandu tak, aby iontová síla konečného roztoku byla $0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a koncentrace ligandu byla $4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Celkový objem v nádobce byl vždy 5 ml přibližně přesně.

Titrační roztok NMe_4OH byl přidáván automatickou byretou, přičemž ústí teflonové hadičky, přivádějící titrační roztok hydroxidu, bylo ponořeno pod hladinu roztoku v titrační nádobce v blízkosti magnetického míchadla. Pro jednotlivé přídatky byla po určité době odečtena hodnota rovnovážného potenciálu titrované směsi. Výslednými daty byla série dvojic hodnot, a to potenciálu při daném přídatku titračního roztoku hydroxidu. Ke zjištění protonizačních/disociačních konstant ligandu bylo provedeno pět titrací. Počet experimentálních bodů byl přibližně 60 bodů na jednu titraci. Bylo titrováno v rozmezí přibližně 1,8 – 12,1 jednotek $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$. Z naměřených dat byly pomocí nelineární regrese programovým balíkem OPIUM²² nalezeny protonizační konstanty zkoumaného ligandu.

Tabulka 2.1: Pipetování roztoků při stanovování protonizačních konstant

HCl, $c \sim 0,03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně (v $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl)	$\sim 2,5$ ml přesně
Ligand, $c \sim 0,018 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně	$\sim 1,0$ ml přesně
Deionizovaná voda	$\sim 1,4$ ml přesně

2.3.2 Stanovení konstant stability

Do titrační nádoby byly pomocí byret s mikrometrickým šroubem (o objemech $\sim 2,5$ ml, $\sim 1,25$ ml a $\sim 0,5$ ml) napipetovány přesné objemy roztoku kyseliny chlorovodíkové (v $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl), deionizované vody, roztoku ligandu a roztoku soli iontu kovu tak, aby

iontová síla konečného roztoku byla $0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a koncentrace ligandu a kovu byly přibližně stejné a to $4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pro poměr L:M = 1:1). Celkový objem v nádobce byl vždy 5 ml přibližně přesně.

Vlastní průběh titrace byl analogický jako u stanovení protonizačních konstant ligandu. Pro každý systém byly provedeny nejméně tři titrace s počtem asi 60 bodů na jednu titraci a to v rozsahu $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ přibližně 1,8 – 11,9.

Takto byly titrovány systémy ligandu s ionty kovů Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} a Mg^{2+} .

Tab. 2.2: Pipetování při stanovení konstant stability v systému ligand-kov.

HCl, $c \sim 0,03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně (v $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$)	$\sim 2,5 \text{ ml}$ přesně
Ligand, $c \sim 0,018 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně	$\sim 1,0 \text{ ml}$ přesně
$\text{M}(\text{NO}_3)_2$, $c \sim 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně	$\sim 0,35 \text{ ml}$ přesně
Deionizovaná voda	$\sim 1,0 \text{ ml}$ přesně

2.3.3 Stanovení konstant stability ligand: Ga^{3+}

Do titrační nádoby byly pomocí byret s mikrometrickým šroubem (o objemech $\sim 2,5 \text{ ml}$, $\sim 1,25 \text{ ml}$ a $\sim 0,5 \text{ ml}$) napipetovány přesné objemy roztoku kyseliny chlorovodíkové (v $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$), deionizované vody, roztoku ligandu a roztoku soli iontu kovu tak, aby iontová síla konečného roztoku byla $0,100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a koncentrace ligandu a kovu byly přibližně stejné a to $4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pro poměr L:M = 1:1). K tomuto roztoku byl poté automatickou byretou přidán roztok NMe_4OH . Celkový objem v nádobce byl 6 ml přibližně přesně. Bylo titrováno roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přibližně přesně v rozsahu $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ přibližně 11,8 – 1,9. Byly provedeny dvě titrace s počtem asi 50 bodů na jednu titraci.

Tab. 2.3: Pipetování při stanovení konstant stability systému L: Ga^{3+}

HCl, $c \sim 0,03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně (v $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$)	$\sim 2,5 \text{ ml}$ přesně
Ligand, $c \sim 0,018 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně	$\sim 1,0 \text{ ml}$ přesně
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $c \sim 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně (s $0,03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$)	$\sim 0,37 \text{ ml}$ přesně
Deionizovaná voda	$\sim 1,0 \text{ ml}$ přesně
NMe_4OH , $c \sim 0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ přesně	$\sim 1,4 \text{ ml}$ přesně

2.4 Zpracování výsledků

Rovnovážné celkové konstanty stability jsou definovány následovně (pro přehlednost jsou vynechány náboje jednotlivých komponent).

$$\beta_{mhl} = [M_m H_n L_n] / [M]^m \cdot [H]^h \cdot [L]^l \quad (2.1)$$

Definice konstanty popisující protonizaci je zcela analogická.

$$\beta_{hl} = [H_n L_n] / [H]^h \cdot [L]^l \quad (2.2)$$

Vztah mezi celkovou konstantou β a konsektivní konstantou pK_a je obecně.

$$pK_n = \log \beta_n - \log \beta_{(n-1)} \quad (2.3)$$

Vlastní matematické zpracování potenciometrických dat bylo provedeno pomocí programového balíku OPIUM²² podle následujícího postupu.

Nejprve byly z kalibrační titrace zjištěny hodnoty parametrů elektrody E_0 , S , J_A , J_B pro kalibrační funkci:

$$E = E_0 + S \times \log[H^+] + J_A \times [H^+] + J_B \times K_w/[H^+] \quad (2.4)$$

Poté byly jednotlivé titrační křivky přepočteny do škály $-\log[H_3O^+]$ v závislosti na přídatku titračního činidla. Po současném promítnutí všech takto získaných křivek byly nejvíce odlehlé body (obvykle diference $> 0,05$ pH), případně celé titrační křivky, vyřazeny z dalšího zpracování. Následně byly nelineární regresí vypočteny hodnoty konstant, tedy $\log \beta_{hl}$ a $\log \beta_{mhl}$. Z těchto hodnot pak byly vypočteny teoretické titrační křivky a distribuční diagramy částic v jednotlivých systémech.

Za záporný dekadický logaritmus iontového součinu vody byla dosazena hodnota $pK_w = 13,81$ ($I = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl , 25°C). Pro výpočty rovnovážných konstant v systémech ligand-kov byly jako fixní použity hodnoty konstant stability hydroxokomplexů daného iontu konu, které byly převzaty z literatury.²³

3 Výsledky a diskuse

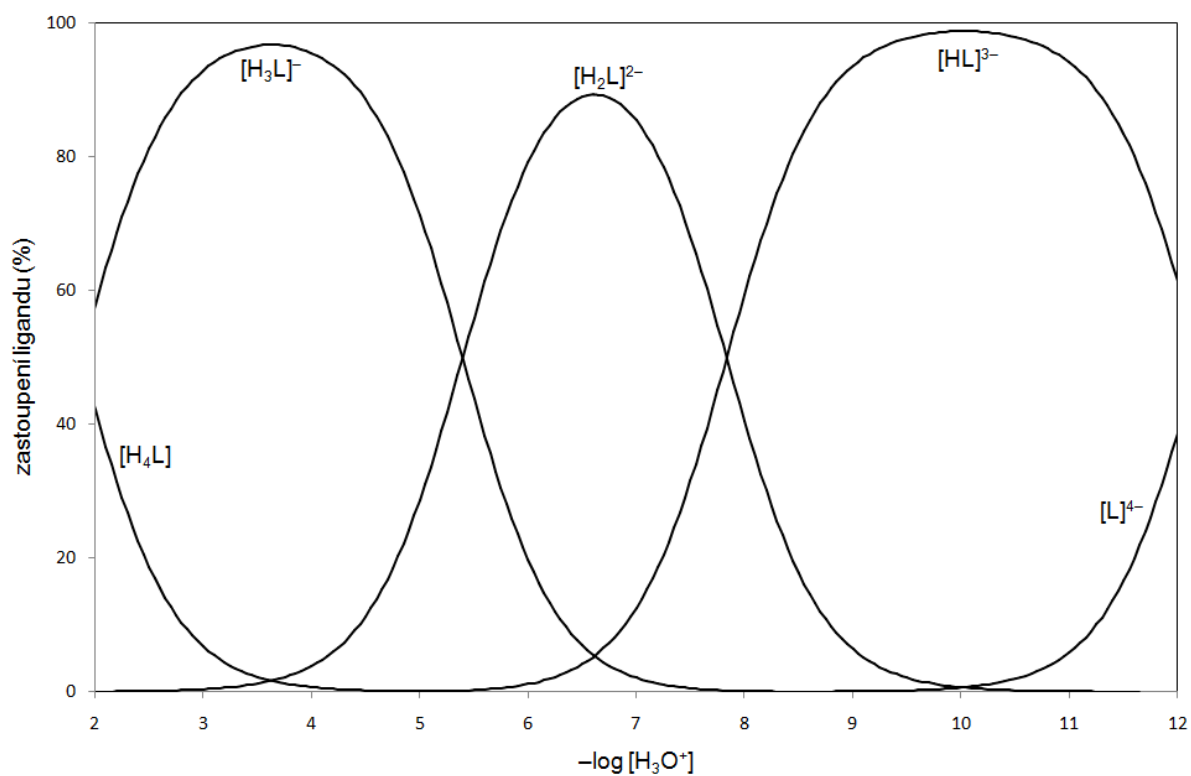
Potenciometrickými titracemi byly stanoveny hodnoty protonizačních konstant ligandu H_4L^1 a konstanty stability tohoto ligandu s ionty kovů Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Ga^{3+} . Získané hodnoty jsou shrnuty v **tab. 3.1**.

Tabulka 3.1: Celkové protonizační konstanty a konstanty stability zkoumaného ligandu ($c_{lig} = c_M = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl , $25^\circ C$)

	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ga^{3+}
$\log\beta_{HL}$	12,20(1)						
$\log\beta_{H_2L}$	20,04(1)						
$\log\beta_{H_3L}$	25,43(1)						
$\log\beta_{H_4L}$	27,29(2)						
$\log\beta_{ML}$		5,85(3)	6,61(2)	19,51(3)	15,06(2)	10,49(1)	24,47(4)
$\log\beta_{HML}$		14,62(7)	15,04(3)	24,15(3)	20,69(1)	16,74(1)	28,81(5)
$\log\beta_{H_2ML}$		—	—	28,01(3)	25,09(1)	—	31,23(5)
$\log\beta_{ML(OH)}$		—	-5,97(3)	6,64(5)	2,86(2)	-1,76(1)	17,96(2)

Pro ligand H_4L^1 byly potenciometrickými titracemi stanovena čtyři protonizační/disociační konstanty. V rozmezí pH 2 – 12 v roztoku vzniká pět částic a to $[H_4L]$, $[H_3L]^-$, $[H_2L]^{2-}$, $[HL]^{3-}$ a $[L]^{4-}$ (obr. 3.2). Při pH 2 obsahuje titrovaný roztok směs čtyřikrát protonizovaného ligandu $[H_4L]$ a třikrát protonizovaného ligandu $[H_3L]^-$, jehož zastoupení roste kolem pH 3,5 až téměř na 100%. Při pH 4 začíná narůstat zastoupení částice $[H_2L]^{2-}$ a od pH 6 roste množství částice $[HL]^{3-}$. Plně deprotonizovaná forma ligandu se začíná tvořit až při pH 10.

První konsektivní konstanta ($\log K_{H1}$) odpovídá pravděpodobně protonizaci na makrocyclu ligandu, druhá a třetí protonizaci na fosfonátové skupině a třetí protonizaci na cyklu nebo fosfonátové skupině. Porovnáme-li hodnotu $\log K_{H1}$ zkoumaného ligandu s hodnotami ligandů uvedených v tab. 3.2, uvidíme, že zkoumaný ligand má hodnotu nejvyšší a má tedy větší termodynamickou stabilitu. Vyšší stabilita je dána přítomností fosfonátové pendantní skupiny, která zvyšuje první hodnotu první konstanty, ale snižuje hodnoty ostatních. Z hodnot je vidět, že ligandy bez pendantních skupin mají nižší bazicitu než ligandy s pendantními skupinami.

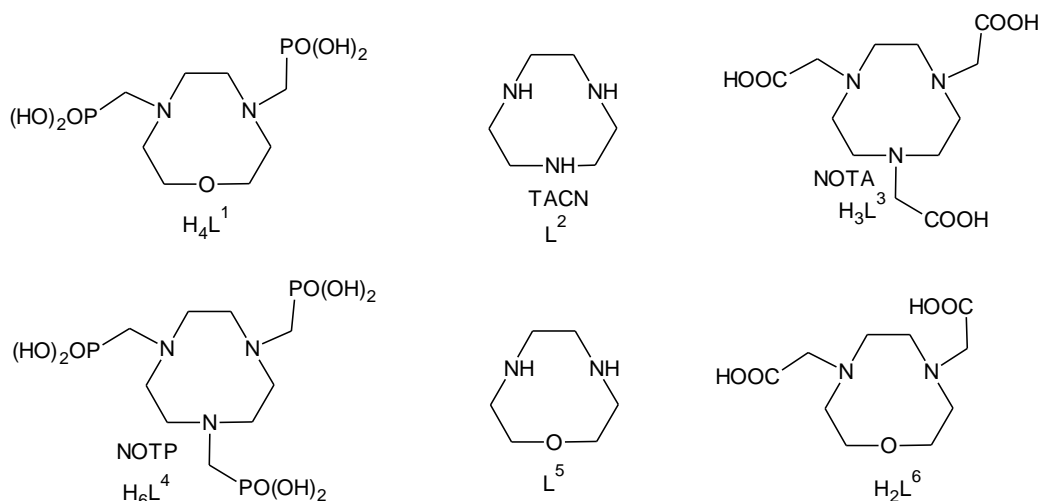


Obr. 3.2: Distribuční diagram závislosti jednotlivých forem zkoumaného ligandu v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ ($c_{\text{lig}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)

Tabulka 3.2: Konsektivní konstanty stability

	$\log K_{\text{H1}}$	$\log K_{\text{H2}}$	$\log K_{\text{H3}}$	$\log K_{\text{H4}}$	$\log K_{\text{H5}}$
H_4L^1	12,20 ^a	7,80 ^a	5,40 ^a	1,80 ^a	—
L^2	10,44 ^b	6,81 ^b	—	—	—
H_3L^3	11,60 ^b	5,70 ^b	3,17 ^b	—	—
H_6L^4	11,70 ^b	9,10 ^b	7,50 ^b	5,80 ^b	3,10 ^b
L^5	9,64 ^b	5,39 ^b	—	—	—
H_2L^6	10,57 ^b	4,02 ^b	—	—	—

^a ($I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C). ^bRef. 24



Obr. 3.1: Vzorce ligandů uvedených v **tab. 3.2** a **tab. 3.3**

Stabilita komplexů ligandu H_4L^1 s vybranými ionty kovů roste v řadě $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ga^{2+}$, což odpovídá Irvingově-Williamsově řadě. Nejstabilnější komplexy tvoří H_4L^1 s ionty Ga^{3+} , protože se jedná o iont s nejvyšším oxidačním číslem. Méně stabilní jsou pak komplexy s Cu^{2+} a Zn^{2+} , které jsou stabilizovány ligandovým polem. Nejméně stabilní jsou komplexy s Mn^{2+} , Mg^{2+} a Ca^{2+} , jejichž stabilita klesá s rostoucím poloměrem atomu. Na obr. 3.10 jsou zobrazeny titrační křivky. Je patrné, že čím stabilnější komplex, tím je komplexace posunuta kyselějšího prostředí.

Z distribučního diagramu pro systém $H_4L^1:Ca^{2+}$ (obr. 3.3) je patrné, že komplexace nastává až při pH 6. Vzniklá částice $[Ca(HL)]^-$ je však zastoupena pouze z 30 %. Při pH větším než 9 je dominantní částicí $[Ca(L)]^{2-}$, která se začíná tvořit při pH 7.

Obdobný průběh, jako u systému $H_4L^1:Ca^{2+}$, můžeme vidět i na distribučním diagramu systému $H_4L^1:Mg^{2+}$ (obr. 3.4). Komplexace zde však začíná dříve. Kolem pH 5 a částice $[Mg(HL)]^-$ je zastoupena 40 %. Při pH 11 se začíná tvořit hydroxokomplex $[Mg(L)(OH)]^{3-}$. Stejně jako u Ca^{2+} je v zásaditém pH dominantní částicí $[Mg(L)]^{2-}$.

Ke komplexaci Mn^{2+} (obr. 3.5) dochází již kolem pH 4. Částice $[Mn(HL)]^-$ je zastoupena jen ze 40 % a dominantní částicí je poté $[Mn(L)]^{2-}$ od pH 7 do pH 11, kde postupně začíná narůstat zastoupení hydroxokomplexu.

Zinečnaté ionty začínají tvořit komplexy již při pH 2 (obr. 3.6), kdy narůstá koncentrace částice $[Zn(H_2L)]$ dosahující téměř 60% zastoupení. Komplex $[Zn(HL)]^-$ začíná vznikat kolem pH 3 a dosahuje asi 70% zastoupení. Dominantní částicí v roztoku je od pH 7 do pH 11 $[Zn(L)]^{2-}$, která se tvoří od pH 7. Hydroxokomplex vzniká při pH 10.

Zastoupení měďnatých iontů je na začátku titrace, kolem pH 2, jen 10 % (obr. 3.7). Dominantní částicí při pH 2 [Cu(H₂L)], která dosahuje zastoupení až 90 %. V rozmezí pH 6 – 11 má komplex [Cu(L)]²⁻ 100% zastoupení. Hydroxokomplex vzniká při pH 11. Částice [Cu(HL)]⁻ má 60% zastoupení při pH 4,5.

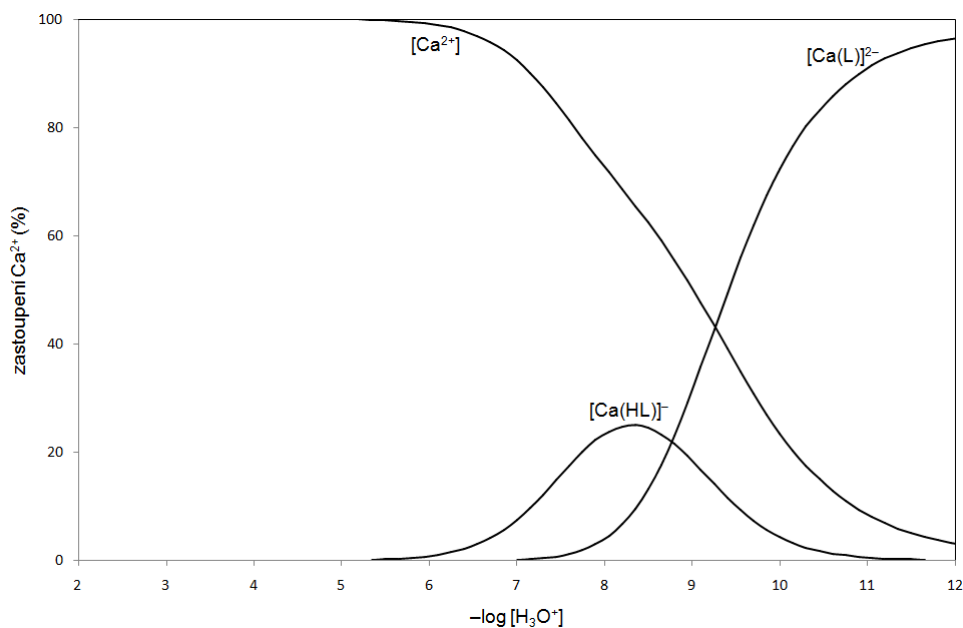
V případě iontů Ga³⁺ bylo notno použít jinou metodiku titrací. V kyselé oblasti docházelo k pomalé komplexaci, a proto byla zvolena titrace začínající v bazické oblasti, kde je gallium přítomno ve formě [Ga(OH)₄]⁻. V rozmezí pH 2 – 12 tvoří gallium se studovaným ligandem čtyři komplexní sloučeniny (obr. 3.8). Všechny dosahují vyššího než 60% zastoupení. Iont gallia je během titrace zcela zakomplexován. Pro stanovení konstanty stability je však nutné aby se v roztoku v průběhu titrace nacházel jak komplex, tak jeho disociovaná forma. V tomto případě byla konstanta stability získána díky rovnováze mezi volným ligandem a [Ga(OH)₄]⁻. Při pH 2 je v roztoku přítomna směs komplexů [Ga(H₂L)]⁺ a [Ga(HL)]. Další vznikající částicí je [Ga(L)]⁻ při pH 3. Hydroxokomplex je dominantní částicí od pH 7 do pH 9,5. Od pH 8 narůstá v roztoku koncentrace [Ga(OH)₄]⁻.

Z hodnot v tabulce 3.3 je vidět, že je jedině H₃L³ tvoří s vybranými ionty kovů, při molárním poměru L:M = 1:1, termodynamicky stabilnější komplexy. Toto je dáno celkovou bazicitou ligandů a současně přítomností různého počtu pendantních ramen.

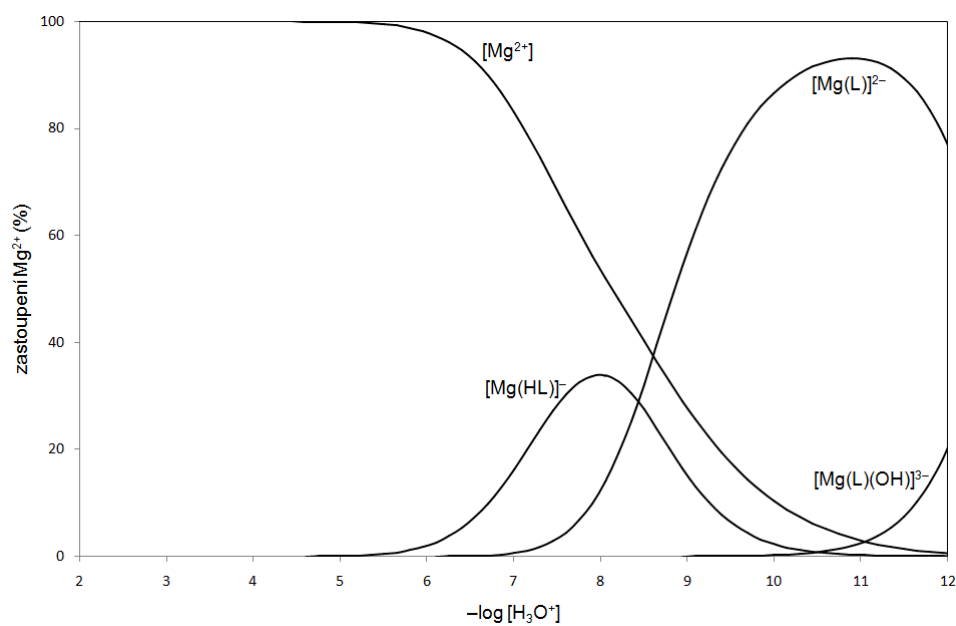
Tabulka 3.3: Konstanty stability logβ_{ML} s vybranými ionty kovů

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Ga ³⁺
H ₄ L ¹	5,85 ^a	6,61 ^a	19,51 ^a	15,06 ^a	10,49 ^a	24,47 ^a
L ²	—	—	15,40 ^b 27,40 ^{b,c}	11,50 ^b	5,80 ^b	—
H ₃ L ³	8,92 ^b	9,69 ^b	20,10 ^b	18,60 ^b	14,60 ^b	30,70 ^b
L ⁵	—	—	10,83 ^b 19,55 ^{b,c}	6,36 ^b 11,70 ^{b,c}	3,00 ^b	—
H ₂ L ⁶	5,36 ^b	3,68 ^b	13,37 ^b	12,53 ^b	7,73 ^b	—

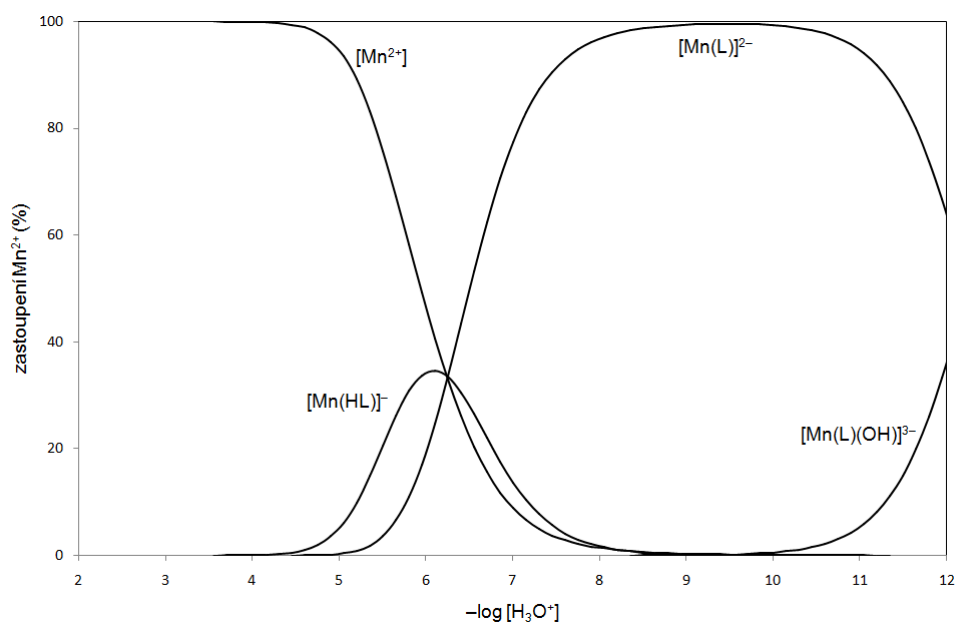
^a (I = 0,1 mol·dm⁻³ NMe₄Cl, 25°C). ^b Ref. 24. ^c logβ_{ML} pro poměr ligand:kov 2:1.



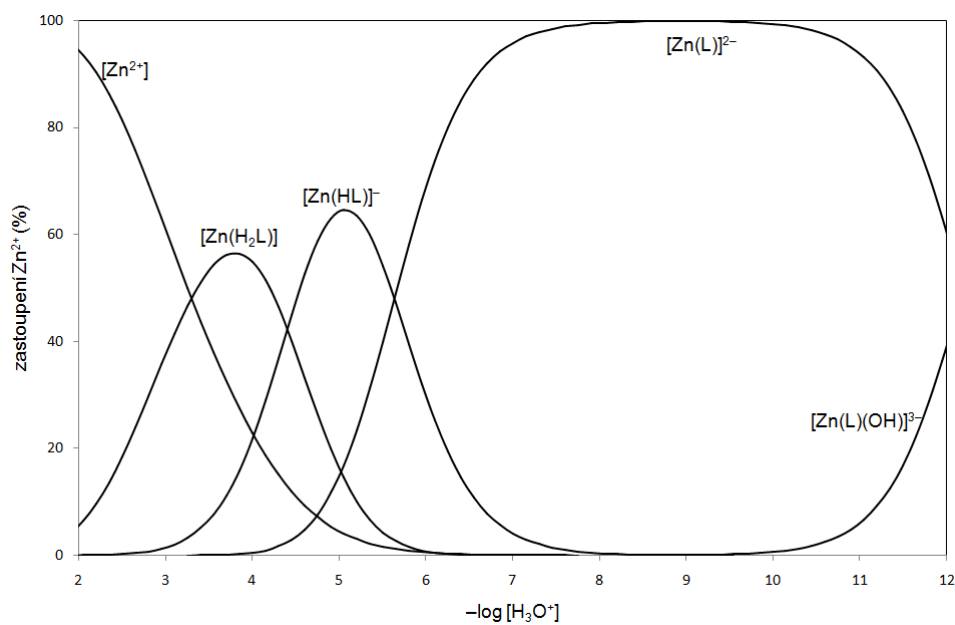
Obr. 3.3: Distribuční diagram jednotlivých forem komplexů v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pro systém $\text{H}_4\text{L}^1:\text{Ca}^{2+}$ ($c_{\text{lig}} = c_{\text{Ca}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)



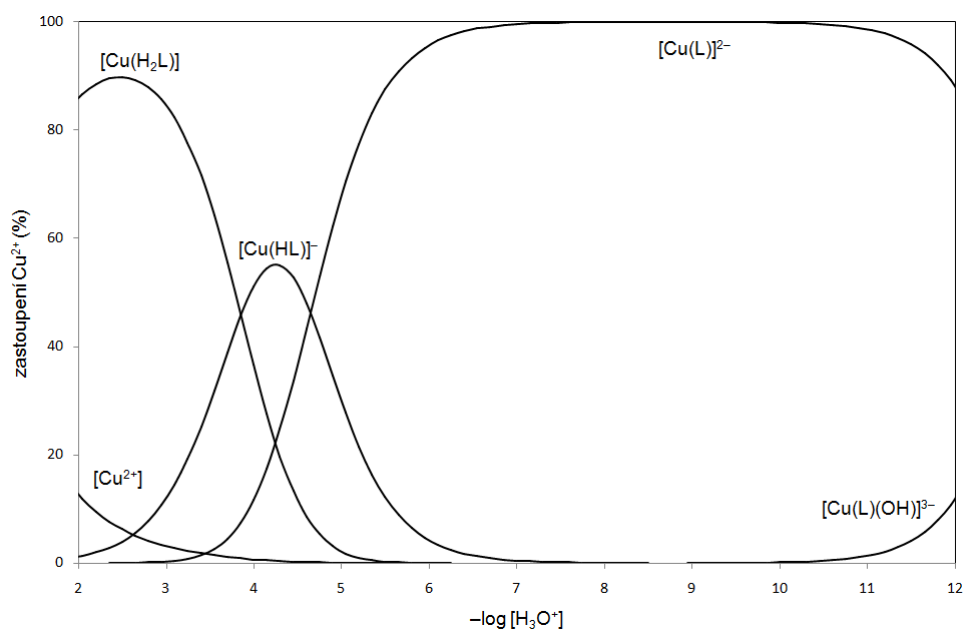
Obr. 3.4: Distribuční diagram jednotlivých forem komplexů v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pro systém $\text{H}_4\text{L}^1:\text{Mg}^{2+}$ ($c_{\text{lig}} = c_{\text{Mg}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)



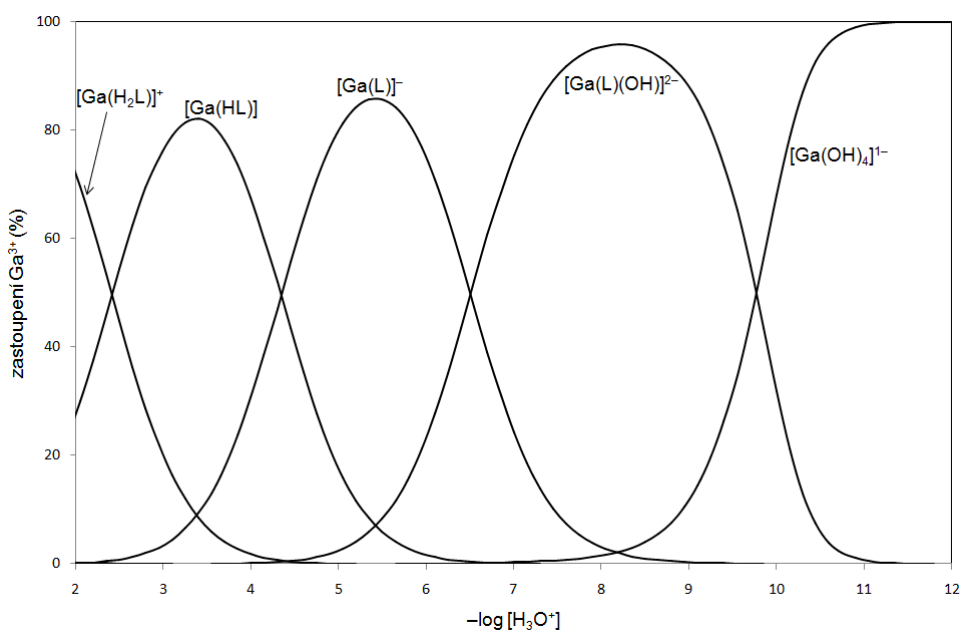
Obr. 3.5: Distribuční diagram jednotlivých forem komplexů v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pro systém $\text{H}_4\text{L}^1:\text{Mn}^{2+}$ ($c_{\text{lig}} = c_{\text{Mn}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl , 25°C)



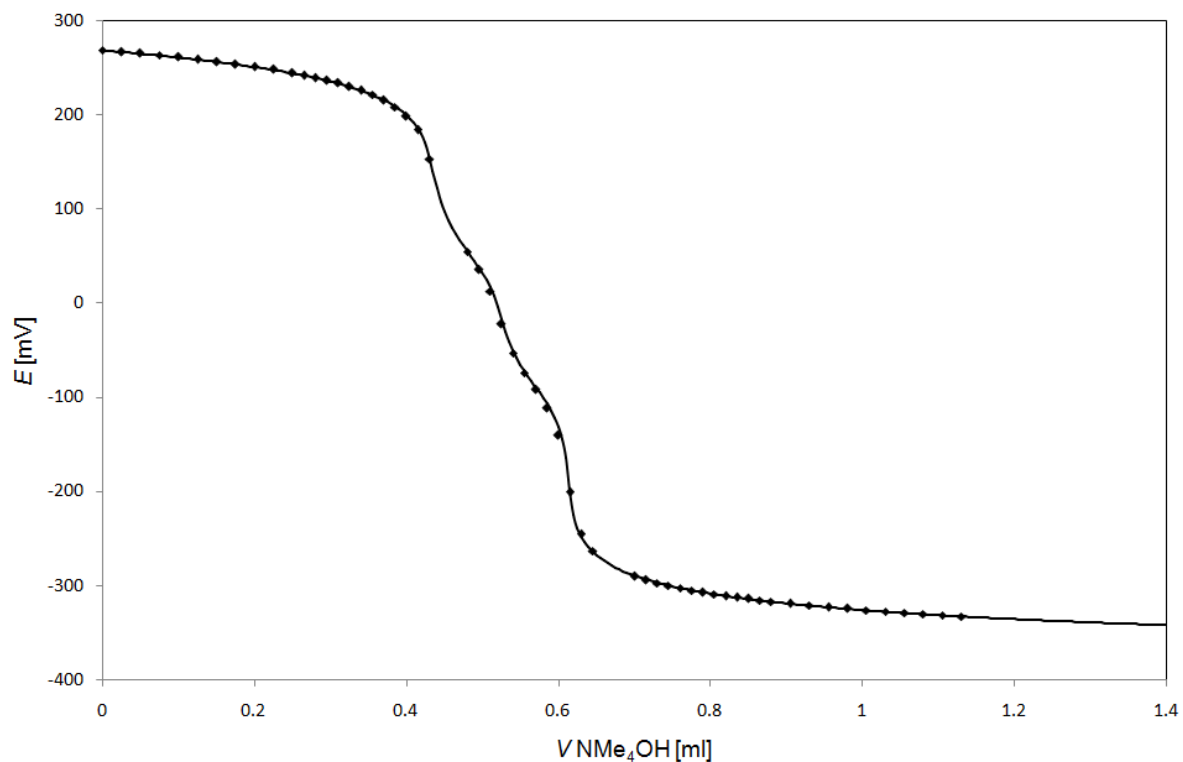
Obr. 3.6: Distribuční diagram jednotlivých forem komplexů v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pro systém $\text{H}_4\text{L}^1:\text{Zn}^{2+}$ ($c_{\text{lig}} = c_{\text{Zn}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl , 25°C)



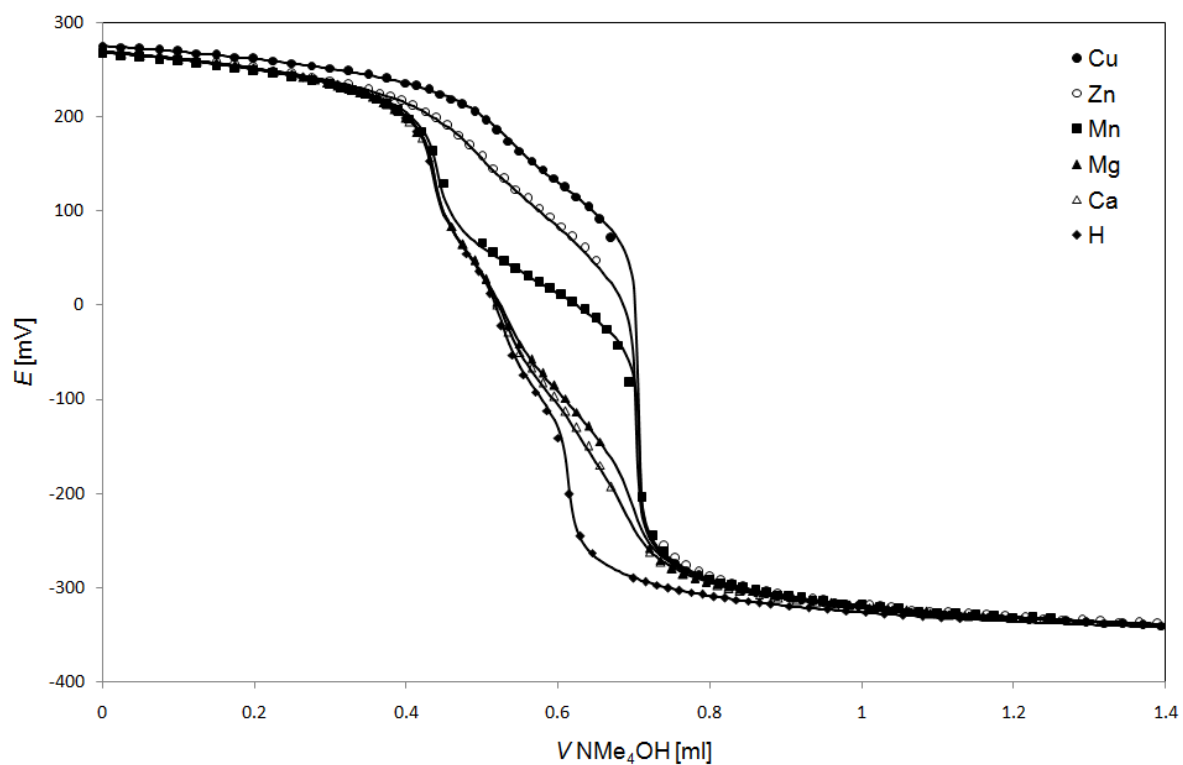
Obr. 3.7: Distribuční diagram jednotlivých forem komplexů v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pro systém $\text{H}_4\text{L}^1:\text{Cu}^{2+}$ ($c_{\text{lig}} = c_{\text{Cu}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)



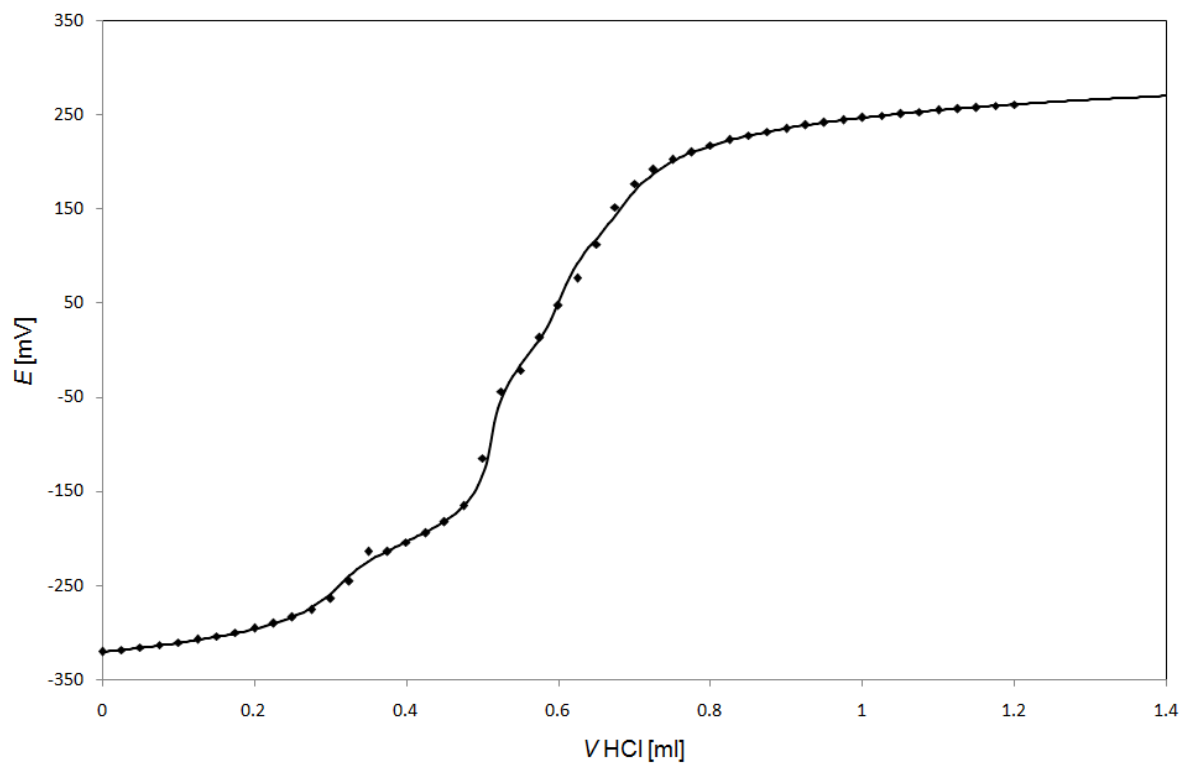
Obr. 3.8: Distribuční diagram jednotlivých forem komplexů v závislosti na $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ pro systém $\text{H}_4\text{L}^1:\text{Ga}^{3+}$ ($c_{\text{lig}} = c_{\text{Ga}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)



Obr. 3.9: Proložení experimentálních bodů teoretickou titrační křivkou pro stanovení protonizačních konstant ligandu ($c_{\text{lig}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)



Obr. 3.10: Proložení experimentálních bodů teoretickými titračními křivkami pro systémy L a L:M ($c_{\text{lig}} = c_{\text{M}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)



Obr. 3.11: Proložení experimentálních bodů teoretickou titrační křivkou pro systém L:Ga³⁺ ($c_{lig} = c_{Ga} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NMe}_4\text{Cl}$, 25°C)

4 Závěr

Potenciometrickými titracemi byly stanoveny protonizační/disociační konstanty 1-oxa-4,7-diazacyklononan-4,7-bis(methylfosfonové kyseliny). Byly stanoveny čtyři protonizační/disociační konstanty $\log K_{H1}$ (12,2), $\log K_{H2}$ (7,8), $\log K_{H3}$ (5,4) a $\log K_4$ (1,8) při $c_{\text{lig}} = 4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NMe_4Cl , 25°C .

Dále byly stanoveny hodnoty konstant stability s ionty kovů Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Ga^{3+} . Stabilita komplexů zkoumaného ligandu s těmito kovi odpovídá Irvingově-Williamsově řadě.

5 Literatura

1. Kircher, S.: *J. Chem. Educ.* **35**, 139 (1958)
2. (a) Mickey, D. C.: *J. Chem. Educ.* **58**, 257 (1981). (b) Jackson, W. G.; McKeon, J. A.; Cortez, S.: *Inorg. Chem.* **43**, 6249 (2004)
3. (a) Lukeš, I.: *Systematická anorganická chemie*. Praha, Karolinum 2009. (b) Haber, V.: *Koordinační chemie I*. 2. vyd. Praha, SPN 1990]
4. Havlíčková, J.: *Diplomová práce*, katedra anorganické chemie PČF UK (2005)]
5. Lukeš, I.; Mička, Z.: *Anorganická chemie II. (Systematická část)*. Praha, Karolinum 1998
6. Tóth, É.; Merbach, A. E.: *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*. Chichester, John Wiley & Sons 2001
7. Martell, A. E.; Motekaitis, R. J.: *Coord. Chem. Rev.* **100**, 323 (1990)
8. Kubíček, V.: *Učební text*
9. Tichý, M.: *Toxikologie pro chemiky*. 1. dotisk 2. vyd. Praha, Karolinum 2004
10. Balíková, M.: *Forenzní a klinická toxikologie*. dotisk 1. vyd. Praha, Galén 2007
11. Volkert, W. A.; Hoffman, T. J.: *Chem. Rev.* **99**, 2269 (1999)
12. Ametamey, S. M.; Honer, M.; Schubiger, P. A.: *Chem. Rev.* **108**, 1501 (2008)
13. Signore, A.; Mather, S. J.; Piaggio, G.; Malviya, G.; Dierckx, R. A.: *Chem. Rev.* **110**, 3019 (2010)
14. Terreno, E.; Delli Castelli, D.; Viale, A.; Aime, S.: *Chem. Rev.* **110**, 3019 (2010)
15. Kotek, J.; Lukeš, I.: *Chem. Listy* **104**, 1163 (2010)
16. Drahoš, B.; Kotek, J.; Hermann, P.; Lukeš, I.; Tóth, É.: *Inorg. Chem.* **49**, 3224 (2010)
17. Drahoš, B.; Kubíček, V.; Bonnet, C. S., Hermann, P.; Lukeš, I.; Tóth, É.: *Dalton Ttrans.* **40**, 1945 (2011)
18. Svobodová, I.; Havlíčková, J.; Plutnar, J.; Lubal, P.; Kotek, J.; Hermann, P.: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3577 (2009)
19. Reichert, D. E.; Hancock, R. D.; Welch, M. J.: *Inorg. Chem.* **35**, 7013 (1996)
20. Shokeen, M.; Anderson, C. J.: *Acc. Chem. Res.* **42**, 832 (2009)
21. Notni, J.; Hermann, P.; Havlíčková, J.; Kotek, J.; Kubíček, V.; Plutnar, J.; Loktionova, N.; Riss, P. J.; Rösh, F.; Lukeš, I.: *Chem. Eur. J.* **16**, 7174 (2010)
22. Kývala, M.; Lukeš, I.: *International Conference Chemometrics '95*, p. 63. Pardubice, Czech Republic, 1995
23. Baes, C. F. Jr.; Mesmer, R. E.: *The Hydrolysis of Cations*. New York, Wiley 1976

24. (a) Martell, A. E.; Smith, R. M.: *Critical Stability Constants*, Vols. **1–6**. New York, Plenum Press 1974–1989; (b) NIST Standard Reference Database 46 (Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes), Version 8.0, 2004