

SPEKTROFOTOMETRIJSKO ISPITIVANJE KOMPLEKSA TITANIL OKSALAT-MORIN U 50% V/V ETANOLU

SLAVICA BLAGOJEVIĆ, MARA ALEKSIĆ, DUŠAN MALEŠEV I

ZORICA RADOVIĆ

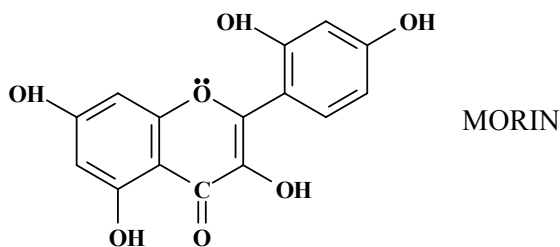
*Institut za fizičku hemiju, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Vojvode Stepe 450,
11000 Beograd, Srbija i Crna Gora*

Sastav titanil oksalat-morin kompleksa određen je spektrofotometrijskom metodom varijacija ekvimolarnih rastvora i metodom molarnih odnosa. Ispitivanje sastava i određivanje koncentracionih konstanti stabilnosti ovog kompleksa vršeni su u 50% V/V etanolu. Nađeno je da se formira kompleks $TiO(C_2O_4)_2^{2-}$: morin = 1:2. Određene su koncentracione konstante stabilnosti kompleksa: $\log \beta_2 = 5,83$ (pH = 6,0), $\log \beta_2 = 6,40$ (pH = 7,0) i $\log \beta_2 = 7,35$ (pH = 8,0).

Ključne reči: Morin, titanil oksalat, spektrofotometrijske metode.

UVODNI DEO

Flavonoidi i njihovi derivati su veoma rasprostranjeni u biljnom svetu i imaju značajno fiziološko i farmakološko dejstvo. Morin ($C_{15}H_{10}O_7$) je polihidroksilni flavonol, koji sadrži pet hidroksilnih grupa u položajima 3,5,7,2' i 4' i karbonilnu grupu u položaju 4.



Zahvaljujući ovakvoj konfiguraciji gradi obojena jedinjenja sa velikim brojem metala. Spektrofotometrijski su ispitivana kompleksna jedinjenja morina sa jonima: Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2-3), WO_4^{2-} (4), NO_2^- (5) kao i sa jonima drugih metala (6-7).

EKSPERIMENTALNI DEO

Spektrofotometrijska merenja vršena su na spektrofotometru Beckman DU-650, a merenja pH rastvora na pH-metru Radiometer pHM 28 sa kombinovanom elektrodom.

Korišćeni su sledeći reagensi: morin („Fluka AG”), $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, apsolutni etanol, HCl, NaOH, NaNO_3 (svi p.a „Merck”).

Za kalibraciju elektrode u 50% V/V etanolu, korišćen je pufer sastava: $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ćilibarna kiselina i $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ litijum-hidrogensukcinat u 50% V/V etanolu pH=5,06 (8). Jonska jačina rastvora održavana je dodatkom 2 mol dm^{-3} NaNO_3 . Sva ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi.

Osnovni rastvor morina $c_0=5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pripremljen je rastvaranjem morina u apsolutnom etanolu, a osnovni rastvor $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $c_0=5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pripremljen je rastvaranjem u destilovanoj vodi.

Merenja su vršena u 50% V/V etanolu u kome je smeša morina i $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ maksimalno rastvorljiva. Ispitivani rastvori su pripremani u odmernom sudu mešanjem odgovarajuće zapremine osnovnog rastvora morina (V_1), apsolutnog etanola (V_2), destilovane vode (V_3) i osnovnog rastvora $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (V_4). Da bi se dobila željena koncentracija morina i $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ u 50% V/V etanolu, zapremine alkoholne (V_1+V_2) i vodene faze (V_3+V_4) moraju biti jednake.

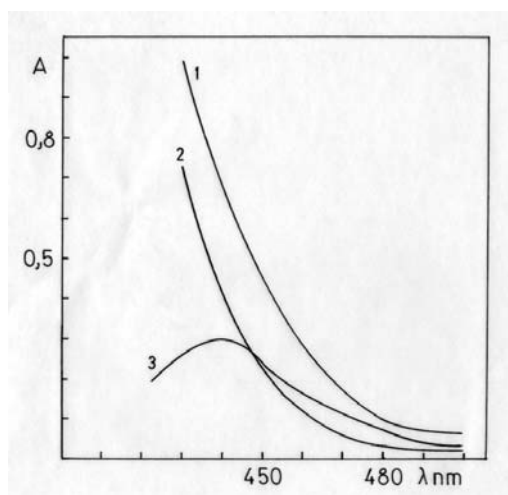
pH ispitivanih rastvora (pH=1,5 do pH=9,5) doterivan je dodavanjem malih zapremina jako koncentrovanih rastvora HNO_3 i NaOH (2 mol dm^{-3}).

REZULTATI I DISKUSIJA

Apsorpcioni spektar kompleksa

Reakcija morina i $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ anjona ispitivana je na pH=4,3 i u intervalu talasnih dužina od 350 do 550 nm. U ovoj oblasti spektra rastvor titanil oksalata neznatno apsorbuje, dok rastvor morina (Slika 1, kriva 2) pokazuje znatnu apsorpciju na talasnim dužinama manjim od 470 nm. Kriva 1 na istoj slici, predstavlja apsorpciju smeše morina i titanil-oksalatnog anjona, u kojoj je sadržaj morina 20 puta veći od $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ jona, čime se postiže maksimalan prinos nagrađenog kompleksa. Spektar nagrađenog kompleksa je dobijen matematičkim putem oduzimanjem krive morina od krive smeše. Razlika dobijenih spektara smeše i morina (kriva 1 – kriva 2) prikazana je na slici 1, krivom 3. Morin i $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ anjon obrazuju kompleks

žuto-narandžaste boje sa apsorpcionim maksimumom na 442 nm. S obzirom na znatnu apsorpciju morina u oblasti talasnih dužina ispod 460 nm, u kojoj i kompleks apsorbuje, sva dalja ispitivanja vršena su merenjem na talasnim dužinama većim od 470 nm (Slika 1).



Slika 1. Apсорpcioni spektar:

kriva 1: apсорpciona kriva smeše, $c(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-})=5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{morin}}=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, slepa proba: 50% V/V etanol.

kriva 2: apсорpciona kriva morina, $c_{\text{morin}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, slepa proba: 50% V/V etanol.

**kriva 3: kompleks, kriva 1 - kriva 2.
pH=4,3.**

Figure 1 Absorption spectra:

curve 1: absorption curve of the mixture, $c(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-})=5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{morin}}=1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, blank: 50% V/V ethanol.

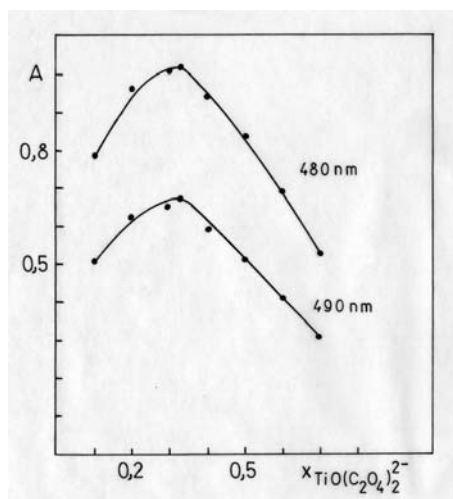
curve 2: absorption curve of morin, $c_{\text{morin}} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, blank: 50% V/V ethanol.

**curve 3: complex, curve 1 - curve 2.
pH=4,3.**

Sastav kompleksa

Sastav kompleksa je određen primenom metode varijacija ekvimolarnih rastvora (9). Rastvori su pripremljeni mešanjem rastvora $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ i morina istih početnih koncentracija ($c_0= 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Merenja su vršena na konstantnim vrednostima pH= 4,3 i na talasnim dužinama od 480 nm i 490 nm.

Kao slepe probe su korišćeni rastvori morina u 50% V/V etanolu, čije su koncentracije jednake koncentracijama morina u odgovarajućim pojedinačnim smešama. Dobijene su krive $A = f(x_{\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}})$ (Slika 2) sa maksimalnom apsorbancijom na $x_{\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}} = 0,33$ (x je molski udeo $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$), što ukazuje da se formira kompleks u kome je odnos $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ i morina 1 : 2.



Slika 2. Metoda varijacije ekvimolarnih rastvora:

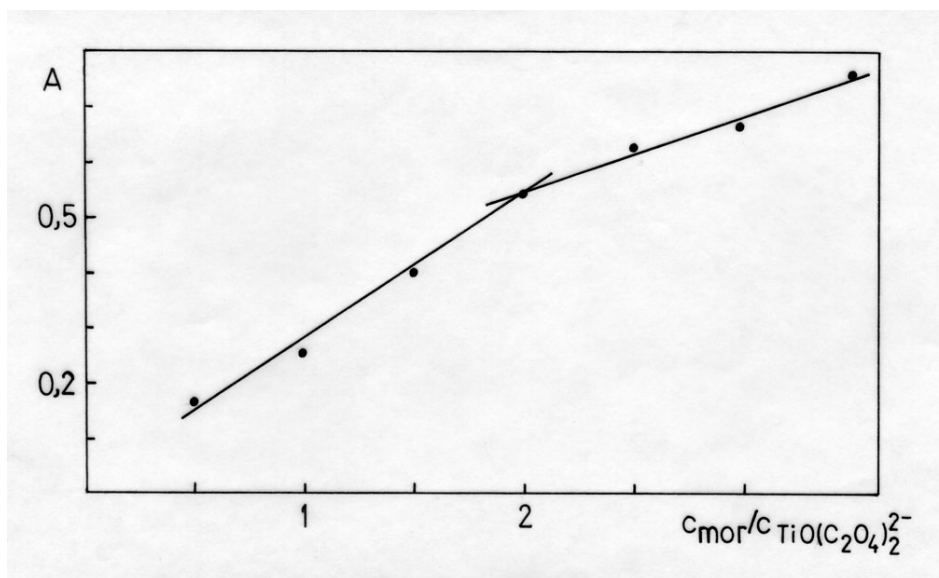
$c_0 = c_{\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}} = c_{\text{morin}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, slepa proba: morin
koncentracije kao u smešama, pH=4,3.

Figure 2. Method of variations of equimolar solutions:

$c_0 = c_{\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}} = c_{\text{morin}} = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, blank: morin of the same
concentration as in the mixtures, pH=4,3.

Sastav kompleksa je određen i pomoću metode molarnih odnosa (9,10). Pripremljeni su rastvori sa konstantnom koncentracijom $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ($5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) i različitim koncentracijama morina ($2,5 \cdot 10^{-4}$ do $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Merenja su vršena na pH=4,3 i na talasnoj dužini $\lambda=480 \text{ nm}$, pri čemu je kao slepa proba upotrebljen rastvor morina iste koncentracije kao u smešama. Rezultati merenja prikazani su na slici 3.

Dobijena prava $A = f(c_{\text{morin}} / c_{\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}})$ sa prelomnom tačkom na $c_{\text{morin}} / c_{\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}} = 2$ ukazuje na formiranje kompleksa $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-} : \text{morin} = 1:2$, čime je potvrđen sastav kompleksa određen metodom varijacija ekvimolarnih rastvora.

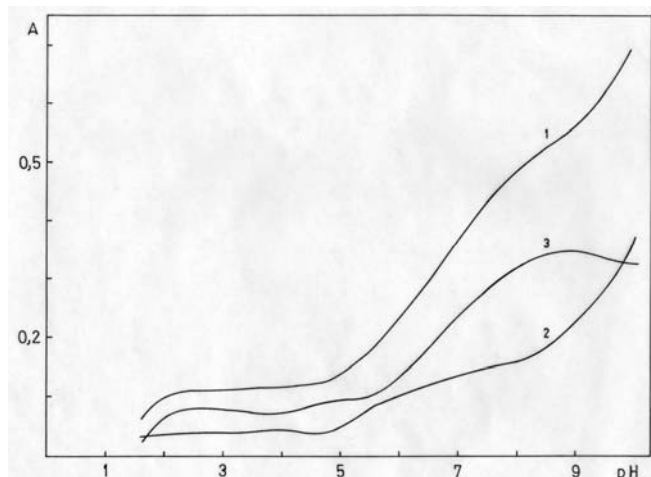


Slika 3. Metoda molarnih odnosa :
smeša $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
i morina ($2,5 \cdot 10^{-4}$ do $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$),
slepa proba: morin koncentracije kao u smešama, $\lambda = 480 \text{ nm}$,
 $\text{pH} = 4,3$.

Figure 3. Method of molar ratios :
mixture $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
and morin (from $2.5 \cdot 10^{-4}$ to $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$),
blank: morin of the same concentration as in the mixtures,
 $\lambda = 480 \text{ nm}$, $\text{pH} = 4,3$.

Konstanta stabilnosti kompleksa

Za izračunavanje konstante stabilnosti kompleksa korišćena je Bjerrum-ova metoda (11). Pri različitim pH vrednostima i jonskoj jačini ($I=0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) merene su apsorbcije smeše, koja sadrži $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ i $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ morina i apsorbcije rastvora koji sadrži $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ morina (Slika 4). Rastvor $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ pokazuje zanemarljivu apsorbciju u ispitivanoj spektralnoj oblasti, pa izmerena apsorbcija ovog rastvora nije prikazana. Kao slepa proba u oba slučaja je korišćen 50% V/V etanol. Dobijene su krive zavisnosti apsorbcije ispitivane smeše i samog morina u oblasti pH od 1,5 do 9,5 (Slika 4 krive 1 i 2). Na osnovu ovih rezultata izračunata je kriva zavisnosti apsorbcije kompleksa od pH kao $\Delta A = f(\text{pH})$ ($\Delta A = A_{\text{smeše}} - A_{\text{morin}}$). Najveća koncentracija kompleksa postoji na $\text{pH} = 9,0$. Može se pretpostaviti da je na toj vrednosti pH koncentracija kompleksa približno jednaka ukupnoj koncentraciji $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, odnosno $[\text{kompleks}] \approx [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]_0$, s obzirom da je koncentracija morina u rastvoru dvadeset puta veća od koncentracije $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Molarna apsorptivnost izračunata je iz izraza:



Slika 4. Zavisnost apsorbcije od pH:
kriva 1: smeša $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ i $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ morina
kriva 2: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ morin
kriva 3: $\Delta A = f(\text{pH})$
Slepa proba 50% V/V etanol, $\lambda = 480 \text{ nm}$.

Figure 4. Dependence of the absorbance on pH:
curve 1: mixture of $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
and $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ morin
curve 2: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ morin
curve 3: $\Delta A = f(\text{pH})$
blank: 50% V/V ethanol, $\lambda = 480 \text{ nm}$.

$$a = \frac{A_{\max}}{[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]_0}$$

pri čemu je $A_{\max} = 0,345$.

Kombinovanjem Bjerrum-ove metode, izraza za opštu koncentracionu konstantu stabilnosti kompleksa:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Kompleks}]}{[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}][\text{L}^-]^2}$$

i sledećih jednačina:

$$[\text{Kompleks}] = \frac{A}{a}$$

$$[\text{HL}]_0 = [\text{HL}] + [\text{L}^-] + 2[\text{Kompleks}]$$

$$[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]_0 = [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}] + [\text{Kompleks}]$$

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$$

u kojima je $[\text{HL}]_0$ ukupna koncentracija morina, $[\text{HL}]$ ravnotežna koncentracija morina, $[\text{L}^-]$ ravnotežna koncentracija morina u anjonskom obliku, A apsorpcija u bilo kojoj tački krive kompleksa (Slika 4), a molarna apsorptivnost ($6900 \text{ cm}^1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$) i $K_{dI} = 3,55 \cdot 10^{-6}$ (4) prva konstanta disocijacije morina u vodeno-etanolnom rastvoru, izračunate su opšte koncentracione konstante stabilnosti kompleksa na različitim pH vrednostima (Tabela I).

Tabela I Koncentracione konstante stabilnosti kompleksa

Table I The concentration stability constants of the complex

pH	$[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]$	[Kompleks]	$[\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7^-]$	$\log\beta_2$
6,0	$3,59 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-4}$	5,83
7,0	$1,64 \times 10^{-5}$	$3,36 \times 10^{-5}$	$9,07 \times 10^{-4}$	6,40
8,0	$2,61 \times 10^{-6}$	$4,74 \times 10^{-5}$	$9,02 \times 10^{-4}$	7,35

$$a_{480} = 6900 \text{ cm}^1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

Iz dobijenih rezultata vidi se da sa porastom pH raste i koncentracija morina u anjonskom obliku, a time i koncentracija kompleksa, odnosno konstanta stabilnosti kompleksa, jer morin, kao slaba kiselina, u anjonskom obliku (6,7) učestvuje u građenju kompleksa.

Upoređivanjem rezultata ispitivanja kompleksa morina sa titanil oksalatnim jonom i rezultata dobijenih prethodnim ispitivanjima kompleksa morina sa jonima drugih metala (1-5), vidi se da morin u svim navedenim slučajevima gradi komplekse istog sastava (Tabela II).

Tabela II Sastav i koncentracione konstante stabilnosti kompleksa morina sa jonima različitih metala.

Table II Composition and the concentration stability constants of complex between morin and different metal ions.

Kompleks	Sastav kompleksa	Koncentracione konstante stabilnosti kompleksa	
Cu^{2+} -morin ¹	1:2	$\log\beta_2 = 5,64$	pH=5,8
Zn^{2+} -morin ²	1:2	$\log\beta_2 = 6,68$	pH=5,5
WO_4^{2-} - morin ⁴	1:2	$\log\beta_2 = 7,07$	pH=6,0
		$\log\beta_2 = 5,17$	pH=7,0
NO_2^- -morin ⁵	1:2	$\log\beta_2 = 5,12$	pH=5,6

Analizom vrednosti koncentracionih konstanti stabilnosti kompleksa morina sa jonima metala prikazanih u Tabeli II, može se uočiti da morin gradi relativno stabilna kompleksna jedinjenja sa svim ispitivanim jonima. Izračunate vrednosti koncentracionih konstanti stabilnosti titanil oksalat – morin kompleksa su u saglasnosti sa vrednostima konstanti navedenih kompleksa morina pri datim eksperimentalnim uslovima.

ZAKLJUČAK

Dobijeni rezultati pokazuju da se u reakciji titanil oksalata i morina gradi kompleks sastava 1:2. Stabilnost titanil oksalat – morin kompleksa je ispitivana u oblasti pH od 6 do 8 i dobijeni rezultati pokazuju da se formira relativno stabilan kompleks, čije koncentracione konstante stabilnosti iznose: $\log \beta_2 = 5,83$ (pH = 6,0), $\log \beta_2 = 6,40$ (pH = 7,0) i $\log \beta_2 = 7,35$ (pH = 8,0).

Zahvalnica

Ovaj rad je delimično finansiran sredstvima sa projekta br.1458 Ministarstva za Nauku, Tehnologiju i Razvoj Republike Srbije.

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF TITANYL OXALATE-MORIN COMPLEX IN 50% V/V ETHANOL

SLAVICA BLAGOJEVIĆ, MARA ALEKSIĆ, DUŠAN MALEŠEV
AND ZORICA RADOVIĆ

*Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Vojvode Stepe 450,
11000 Belgrade, Serbia and Montenegro*

Summary

The composition of the titanyl oksalat-morin complex was determined by spectrophotometric method of variations of equimolar solutions and by the mole ratios method. The investigation of the composition and the concentration stability constant of the complex were carried out in a 50% V/V ethanol. It was found that titanyl oxalate ion and morin form 1:2 complex. The concentration stability constant of the complex, $\log\beta_2$ was calculated for the pH=6,0 (5.83), pH=7,0 (6.40) and pH=8,0 (7.35).

Key words: Morin, Titanyl oxalate, Spectrophotometric methods

Literatura

1. Radović Z, Malesev D. Ispitivanje kompleksnog jedinjenja bakar(II)-morin. Arh. farm. 1983; 33 (5): 221-226.
2. Radović Z, Malesev D. Spektrofotometrijsko ispitivanje kompleksa cink(II)-morin u vodenom-alkoholnim rastvorima. Glasnik Hem. društva 1983; 48 (11): 745-750.
3. Radović Z, Malesev D. Primena flavona za određivanje cinka(II) u cinkovoj pasti. Arh. farm. 1985; 35 (3): 89-92.
4. Malesev D, Radović Z, Jelikić-Stankov M. Investigation of tungstate-morin complex in 50% ethanol. J. Serb. Chem. Soc. 1993; 58 (7-8): 557-562.
5. Malešev D, Radović Z. Spektrofotometrijsko određivanje nitrita pomoću morina. Arh. farm. 1994; 44: 651-54.
6. Blagojević S, Malesev D, Radović Z. Spectrophotometric and pH-metric investigation of Pd(II)-morin complex in 70% ethanolic solution. Arh. farm. 1999; 5-6: 387-96.
7. Radović Z, Malesev D. Über barium-morin-komplexe. Pharmazie 1988; 43: 135.
8. Perin D, Dempsey B. Buffers for pH and metal ion control. London: Chapman and Hall, 1973: 89.
9. Obradović M, Veselinović D, Đurđević P. Fizičko-hemijske metode ispitivanja ravnoteža u kompleksirajućim sredinama: Fizički fakultet Niš, Fakultet za fizičku hemiju Beograd, 1996: 103-108.
10. Yoe H, Jones AL, Colometric determination of iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate. Ind. Engl. Chem., Anal. Ed. 1944; 16: 111-115.
11. Inczedy J. Analytical Applications of Complex Equilibria. New York: Horwood and Wiley, 1976, p. 141.