

Instytut Analizy i Technologii Farmaceutycznej Akad. Med. w Lublinie
Zakład Chemii Farmaceutycznej

Eugenia DOMAGALINA, Stanisław ZARĘBA

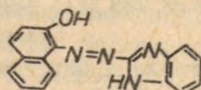
**2-Fenoloazoimidazole jako czynniki chelatujące. Część I.
Badania analityczne 2-(2-hydroksynaftylazo-1)-benzoimidazolu (BIAN-u)**

2-Фенолазоимидазолы как комплексообразующее средство. Часть I. Аналитические исследования 2-(2-гидрокси-нафтилозо-1)-бензимидазол (БИАН)

2-Phenolazoimidazole as Chelating Agents. Part I.
Analytical Studies of 2-(2-Hydroxynaphthylazo-1)-Benzimidazol (BIAN)

W odróżnieniu od szeroko opracowanych analitycznie o-fenolowych 4-aryloazoimidazoli i 2-aryloazoimidazoli [1-3], tworzących trwałe chelaty z dwuwartościowymi jonami Co, Ni, Cu, Ca, Zn, Cd, Pb, Bi³⁺ i stosowanych jako indykatory w miareczkowaniu wersenianem jonów Ni i Cu (potwierdzono też słabszy od grupy fenolowej udział pirolopodobnej grupy NH imidazolu w wiązaniu metalu), brak jest prac dotyczących wykorzystania azobenzoimidazoli jako reagentów analitycznych. Niektóre z tych związków, jak 1- i 2-alkilo-5-naftoloazobenzoimidazole oraz ich analogi 7-pirazolinoazowe stosowano jako barwniki do tkanin nylonowych [4], natomiast niefenolowe 2-aryloazobenzoimidazole w postaci IV-rzędowych metylochloorków zespolonych z ZnCl₂ [5] i kompleksy 2-naftoloazowe z Co²⁺ (L : C = 2 : 1) używane były jako barwniki dyspersyjne do włókien polimerycznych [6].

W świetle powyższych danych literaturowych celowe wydaje się przeprowadzenie szerszych badań nad ewentualną przydatnością oznaczania metali za pomocą związków tytułowych, z których 2-(2-hydroksynaftylazo-1)-benzoimidazol o proponowanej nazwie skrótovej BIAN jest przedstawicielem kompleksotwórczych połączeń tej grupy.



Według cytowanej wyżej pozycji [6], związek ten otrzymano z 2-hydrazynobenzimidazolu i 1,2-naftochinonu lub β -naftolu wobec K₂S₂O₈ jako czynnika oksydacyjnego. W niniejszej pracy, wychodząc z 2-aminobenzimidazolu o guanidynowej strukturze czas-

teczki, nie ulegającej dwuazowaniu w rozcieńczonych kwasach, proces ten przeprowadzono w 70% H_2SO_4 , uzyskując po sprzęgnięciu z β -naftolem żądany produkt.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i roztwory

Stosowano odczynniki cz. d. a. produkcji POCh i Merck oraz następujące roztwory: podstawowy $2 \cdot 10^{-4}$ M roztwór dioksanowy BIAN-u, podstawowe wodne roztwory azotanów, siarczanów lub chlorków metali o tym samym stężeniu (sole żelazawe z 2% dodatkiem kwasu askorbowego), bufony octanowe o pH 2,7–6,5 i boranowe o pH 7,5–12,2, wodę redestylowaną.

Aparatura

Pehametr 22 firmy Radiometr – Copenhagen; elektroda szklana typ G200B i kalomelowa nasycona typ K401 (do wzorcowania pehametru używano buforu firmy Radiometr, rozcieńczonego 25-krotnie wodą lub roztworem woda–dioksan 1:1, stosowanym w oznaczeniach); spektrofotometr Spectromom 201, prod. węgierskiej; kiuwety 10 mm.

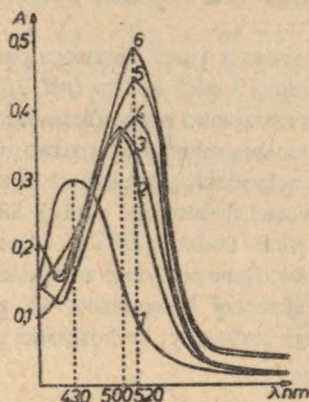
Synteza i charakterystyka BIAN-u

Oziębiony roztwór 0,7 g $NaNO_2$ w 23 cm^3 70% H_2SO_4 wkroplono przy mechanicznym mieszaniu do 1,34 g otrzymanego z o-fenylenodwuaminy i bromocyjanu 2-amino-benzoimidazolu [7] w 15 cm^3 dwumetyloformamidu (DMF). Utrzymując temperaturę reakcji w granicach 0–5°C dodano do wytrąconej soli dwuazoniowej 1 g mocznika i wkraplano roztwór 1,44 g β -naftolu w 15 cm^3 DMF. Po dodaniu 60 g octanu sodowego, rozpuszczonego w 100 cm^3 wody, mieszaninę reakcyjną pozostawiono w lodówce do następnego dnia. Barwnik odsączono, odmyto wodą i po wysuszeniu rozpuszczono go w absol. etanolu, oczyszczono za pomocą węgla aktywnego i poddano krystalizacji. Otrzymano 0,50 g (17,5%) czystego związku w formie czerwonych igieł, topiących się w 357–8° z rozkł.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{17}H_{12}N_4O$ (m.c. 288,31) – obliczono: 70,82% C, 4,19% H, 19,43% N;
otrzymano: 71,15% C, 4,18% H, 19,63% N.

Związek rozpuszcza się dobrze w dioksanie, alkoholu amylovym (AmOH), DMF, rozcieńczonym NaOH, gorącym EtOH, trudno w benzenie, $CHCl_3$, eterze etylowym i naftowym, rozcieńczonych kwasach mineralnych, nie rozpuszcza się w wodzie. Maksimum absorpcji roztworu dioksanowego $\lambda_{maks.} = 490$ nm, molowy współczynnik absorbcji $\epsilon_{\lambda_{maks.}} = 2,1 \cdot 10^4$ $cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot dm^3$. Zależność absorbcji od pH roztworu



Rys. 1. Zależność absorbancji BIAN-u od *pH* roztworu; 1 – 0,1 N HCl; 2 – *pH* 2,90; 3 – *pH* 5,60; 4 – *pH* 8,47; 5 – *pH* 10,60; 6 – *pH* 12,20

o stężeniu $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M (1 dm³ roztworu podstawowego + 4 cm³ dioksanu + bufor do 10 dm³) przedstawiono na ryc. 1. Z wykresu wynika istnienie trzech różnie absorbujących form barwnika:

- 1) 0,1 N HCl, forma kationu LH⁺, barwa żółta;
- 2) *pH* 2,90–5,60, forma obojętna LH, barwa pomarańczowa;
- 3) *pH* 8,47–12,20, forma zdysocjowana L⁻, barwa czerwona.

Oznaczenie stałej dysocjacji BIAN-u

Metoda spektrofotometryczna. Pomiary absorbancji roztworów termostawianych w $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ o $c = 2 \cdot 10^{-5}$ M w zakresie *pH* 5,60–12,20 (1–2 jednostek z dokładnością 0,05–0,1) przeprowadzono przy sile jonowej $\mu = 0,1$, ustalonej za pomocą 1 M KNO₃ i przy analitycznej długości fali $\lambda = 520$ nm, odpowiadającej λ_{maks} . całkowite zdysocjowanej formie barwnika. Z obliczenia, przeprowadzonego jak w pracy [8], stała dysocjacji $pK = 9,62 \pm 0,15$.

Metoda potencjometryczna. a. 10^{-4} mola BIAN-u rozpuszczono w 25 cm³ dioksanu, dodano 19 cm³ wody, 5 cm³ 1 M KNO₃ i miareczkowano 0,1 N KOH, dodając każdą porcję titranta po uzyskaniu stanu równowagowego, określanego pehametrycznie. b. Do 10^{-4} mola BIAN-u, rozpuszczonego w 25 cm³ dioksanu, dodano ekwimolową ilość 0,1 N KOH z 10% nadmiarem, 5 cm³ 1 M KNO₃ oraz wody do łącznej objętości 49 cm³ i miareczkowano 0,1 N HCl.

Do obliczeń adaptowano metodę uwzględniającą obszar całkowitej dysocjacji słabego elektrolitu [8, 9]. Ze średnich wyników obu oznaczeń, tj. kwasowej formy BIAN-u i jego soli monopotasowej, uzyskano wartość $pK = 10,43 \pm 0,1$.

Reakcje jakościowe BIAN-u z jonami metali

Barwę kompleksu utworzonego z 1 cm³ roztworu podstawowego BIAN-u 1 cm³ soli metalu o tym samym stężeniu i 2 cm³ buforu (pH 2,7–12,2) porównywano z barwą wzorca, w którym sól metalu zastąpiono wodą. Zachodzącą reakcję kompleksowania, wyrażającą się szybką i trwałą zmianą zabarwienia roztworu wzorca obserwowano dla Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ i Fe³⁺ we wszystkich przypadkach w zakresie pH 7,1–10,1 (BIAN-Ni wytrąca się stopniowo w postaci fioletowego osadu). Silne zakwaszenie lub zalkalizowanie środowiska reakcji, a także dodatek EDTA, cyjanków, żelazo- i żelazicyjanoków powoduje rozkład kompleksów. Dane powyższe zestawiono w tab. 1.

Przeprowadzone próby ekstrakcji kompleksów za pomocą AmOH, CHCl₃, eteru etylowego i octanu etylowego wykazały, że ilościowo przechodzi do AmOH BIAN-Co i BIAN-Ni.

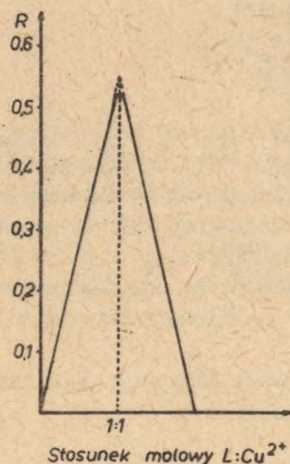
Skład i stałe dysocjacji kompleksów

Do wyznaczenia stosunku, w jakim jony badane reagują z ligandem, zastosowano metody spektrofotometryczne (zakres widzialny): zmian ciągłych Joba [10] oraz stosunków molowych przy zmiennym stężeniu metalu [11]. W celu wykreślenia krzywych Joba serię roztworów izomolowych przygotowano tak, aby w każdej próbie zbuforowanej o stałej objętości końcowej 20 cm³ suma stężeń reagentów wynosiła 1 · 10⁻⁴ mola.

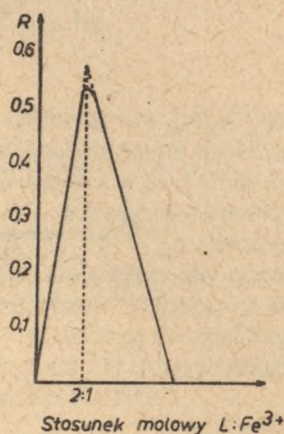
Tab. 1. Reakcje jakościowe BIAN-u z jonami metali

Jon metalu	pH roztworu	Barwa roztworu	
		wzorca	kompleksu
-	2,7	żółta	-
	3,6–4,6	pomarańczowa	-
	3,6–12,2	czerwona	-
Co ²⁺	2,7–3,6	-	żółtozielona
	4,6–10,1	-	zielona
	10,6–12,2	czerwona	-
Ni ²⁺	2,7–10,1	-	fioletowa
	10,6–12,2	czerwona	-
Cu ²⁺	2,7–12,2	-	fioletowo-niebieska
Fe ²⁺	2,7–6,2	-	różowoszara
	7,1–10,1	-	szarofioletowa
	10,6–12,2	czerwona	-
Fe ³⁺	2,7–3,6	-	różowoszara
	4,6–12,2	-	szarofioletowa

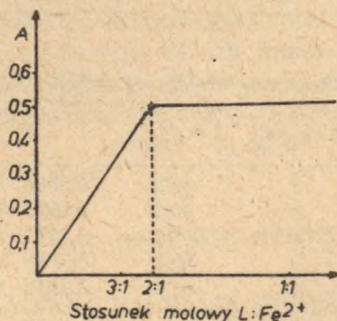
Różnicę ze zmierzonej absorbancji kompleksów i obliczonej dla ligandu ($A_{\text{kompl.}} - A_L$) oznaczono symbolem R . Aby wykreślić krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego, pomiary absorbancji kompleksów przeprowadzono przy stałym stężeniu BIAN-u ($c = 8 \cdot 10^{-5}$ mola dla L-Co i $5 \cdot 10^{-5}$ mola dla reakcji chelatowania pozostałych metali), a zmiennych stężeniach jonów metali $c_M = 2 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5}$ mola. Zgodne (według obu metod) wyniki wykazują, że stosunki molowe L-Co, L-Ni, L-Fe (II i III) wynoszą 2 : 1, a L-Cu 1 : 1. Przykładowo przedstawiono je na ryc. 2-4.



Ryc. 2. Krzywa zmian ciągłych Joba dla układu BIAN-Cu; $\lambda_{\text{anal.}} = 610$ nm, pH 9,22



Ryc. 3. Krzywa zmian ciągłych Joba dla układu BIAN-Fe(III); $\lambda_{\text{anal.}} = 600$ nm, pH 9,22



Ryc. 4. Krzywa miareczkowania spektrofotometrycznego BIAN-Fe(II); $\lambda_{\text{anal.}} = 600$ nm, pH 9,22

Pomiary wykonywano przy stałej sile jonowej $\mu = 0,1$, optymalnym pH 9,22, określonym z krzywych absorbancji kompleksów (ekwimolowych roztworów reagentów) w zakresie pH 6,2–10,1 i analitycznej dla danego kompleksu długości fali. Wyznaczano ją z największej różnicy $A_{\text{kompl.}} - A_L$, tj. absorbancji zbuforowanych roztworów kompleksów L–M lub ekstraktu w przypadku L–Ni ($c_M = 4 \cdot 10^{-5} M$) i zbuforowanego roztworu ligandu ($c_L = 2 \cdot 10^{-5} M$).

Oznaczenia stałych dysocjacji kompleksów wykonano według spektrofotometrycznej metody Joba serii nieekwimolowych z wykorzystaniem wzoru przytłoczonego do układów jednorodzeniowych [12, 13]:

$$K^d = \frac{c_M^n p^{n-1} [(p+n)x - n]^{n+1}}{[n - (1+n)x] (p-1)^n}$$

w którym $p = c_L/c_M$; n = liczba ligandów w kompleksie; $x = c_M/c_L + c_M = x_{\text{maks}}$. Pomiary absorbancji przeprowadzono przy stałej sile jonowej $\mu = 0,1$, analitycznej długości fali i temp. $20^\circ C \pm 1^\circ$, w 5 seriach buforowanych (pH 9,22) roztwór kompleksów lub ekstraktu amylowego w przypadku L–Ni. Stężenia roztworów soli metali, stałe we wszystkich seriach wynosiły $c_M = 5 \cdot 10^{-5} M$, a zmienne stężenia BIAN-u $c_L = 1-3 \cdot 10^{-4} M$.

Charakterystykę spektrofotometryczną badanych kompleksów oraz średnie wartości ich stałych dysocjacji K^d i stałych trwałości $K = (K^d)^{-1}$, wyrażonych wartościami logarytmicznymi, zestawiono w tab. 2.

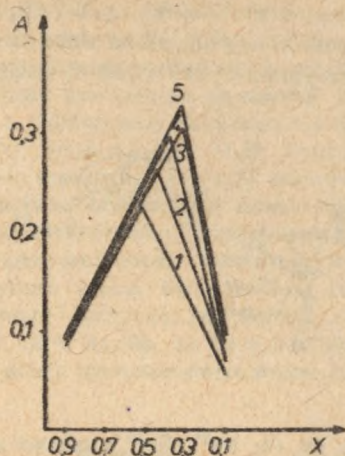
Przykładowe wyniki K^d dla $L_2Fe(II)$, według krzywych Joba z ryc. 5, zestawiono w tab. 3.

Tab. 2. Dane widmowe oraz stałe trwałości kompleksów

Kompleks	$\lambda_{\text{maks.}}$ nm	$\epsilon \lambda_{\text{maks.}}$ $cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot dm^2$	$\lambda_{\text{anal.}}$ nm	K^d	$\lg K$
$L_2Co(II)$	620	$1,1 \cdot 10^4$	620	$0,855 \cdot 10^{-9}$	$9,07 \pm 0,40$
$L_2Ni(II)$	550	$1,9 \cdot 10^4$	560	$0,275 \cdot 10^{-8}$	$8,56 \pm 0,35$
L–Cu	580	11750	610	$0,420 \cdot 10^{-8}$	$4,38 \pm 0,30$
$L_2Fe(II)$	490	16375	600	$0,187 \cdot 10^{-10}$	$10,73 \pm 0,30$
$L_2Fe(III)$	490	16375	600	$0,359 \cdot 10^{-11}$	$11,45 \pm 0,35$

Tab. 3. Oznaczenia stałej dysocjacji $BIAN_2Fe(II)$

Krzywa	$p = c_L/c_M$	$x = x_{\text{maks.}}$	K^d
1	2	0,52	$0,5818 \cdot 10^{-11}$
2	3	0,43	$0,8913 \cdot 10^{-11}$
3	4	0,37	$1,3293 \cdot 10^{-11}$
4	5	0,31	$0,3587 \cdot 10^{-11}$
5	6	0,31	$6,2014 \cdot 10^{-11}$
Średnio			$1,8725 \cdot 10^{-11}$



Ryc. 5. Krzywa Joba serii nieekwimolowych dla $c_{\text{Fe(II)}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} = \text{const.}$; $x = x_{\text{maks.}}$
 $(x_1 = 0,52; x_2 = 0,43; x_3 = 0,37; x_4 = 0,31;$
 $x_5 = 0,31)$

Oznaczenia Co, Ni, Cu, Fe(II i III)

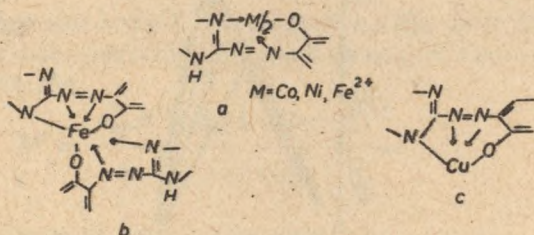
Do 25 cm^3 roztworu BIAN-u o $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ i $\text{pH } 9,22$ dodawano $0,5\text{--}13,5 \text{ cm}^3$ roztworu soli oznaczanego metalu o tym samym stężeniu i uzupełniano wodą do 50 cm^3 . W przypadku L-Ni roztwór wytrząsano z AmOH i uzupełniano tym rozpuszczalnikiem. Pomiar absorpcji wykonany przy odpowiedniej długości fali wykazały prostoliniowy przebieg krzywych w zakresie stężeń $0,06\text{--}1,3 \mu\text{g}$ metalu/ cm^3 .

W pomiarach przeprowadzanych z ok. $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ oznaczanego metalu i z dodatkiem jonu obcego stwierdzono, że oznaczeniom nie przeszkadza 100-krotnie wyższe stężenie halogenków, azotanów, siarczanów, tiosiarczanów, fosforanów, rodanków, winianów, szczawianów, cytrynianów, kwasu askorbowego oraz jonów Mg, Ca, Ba, 2-krotnie jonów Ag, Tl, Al, Sb, As czy też 1-krotnie Hg^+ i Bi. Ewentualne tworzenie się wodorotlenków eliminowano dodatkiem cytrynianu sodowego czy winianu lub fluorku, przy obecności odpowiednio Ca lub Al. Oznaczeń nie można wykonywać wobec jonów Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn i Mn^{2+} .

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W niniejszej pracy zbadano właściwości chelatotwórcze 2-(2-hydroksynaftylozo-1)-benzoimidazolu (BIAN-u). Silną i trwałą zmianę barwy ligandu w optymalnym $\text{pH } 9,22$ środowiska wodno-dioksanowego stwierdzono dla Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} . Utwo-

rozpuszczalne kompleksy mają skład L/M 2:1, z wyjątkiem L/Cu 1:1. Stałe trwałości wyrażone wartością $\lg K$ wynoszą dla L_2Co 9,07, L_2Ni 8,56, $L-Cu$ 4,38, L_2Fe^{2+} 10,73, L_2Fe^{3+} 11,45. Wyniki te sugerują udział słabo kwasowej grupy iminowej w wiązaniu metalu w nieco trwalszym od L_2Fe^{2+} (wzór a) kompleksie L_2Fe^{3+} (b) i najslabszym $L-Cu$ (c):



Oznaczenia jonów Co, Ni, Cu, Fe^{2+} i Fe^{3+} w zakresie stężeń 0,06–1,3 $\mu g/cm^3$, prowadzone również w obecności obcych anionów i kationów, określają przydatność i wybiórczość BIAN-u w analizie powyższych metali. Uzasadniają tym samym celowość stosowania układu fenoloazobenzimidazolu w analizie kolorymetrycznej metali.

PIŚMIENNICTWO

1. Yamauchi O., Tanaka H., Uno T.: Chem. Pharm. Bull. 14, 948, 952 (1966); 15, 1453 (1967) oraz Talanta 15, 177, 459, (1968).
2. Hiroko W., Genkichi N.: Japan Analyst 24, 239 (1975), wg A. A. 29, 403 (1975).
3. Hiroko W., Osamu N., Hajime T.: Bull. Chem. Soc. Japan 50, 2101 (1979), wg A. A. 34, 358 (1978).
4. Kamel M. i współprac.: Kolor. Ert. 5, 137 (1967), wg C. A. 67, 9525 (1967) oraz J. Prakt. Chem. 311, 219 (1969).
5. Hansen G., Behnert J., Bauman H.: Pat. amer. 3294777 (1966), wg C. A. 66, 5359 (1967).
6. Wunderlich H., Wolfrum G.: Pat. franc. 1442102, 1442873 (1966), wg C. A. 66, 4493, 5359 (1967).
7. Pierron P.: Ann. chim. phys. 15, 145 (1908).
8. Domagalina E., Zaręba S.: Chemia Anal. 21, 105 (1976).
9. Back E., Steenberg B.: Acta Chem. Scand. 4, 810 (1950).
10. Job P.: Comp. rend. 180, 928 (1925); Ann. Chim. (Paris) 9, 113 (1928).
11. Yoe J.H., Jones A.L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111 (1944).
12. Sommer L.: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 22, 414, 453 (1957).
13. Domagalina E., Zaręba S.: Chemia Anal. 16, 883 (1971).

РЕЗЮМЕ

Отсутствие аналитических данных относительно 2-фенолоазобензоимидазолов привело к описанию комплексообразующего средства 2-(2-гидроксиафтилазо-1)-бензоимидазола (БИАН). Большое и устойчивое изменение цвета лиганда

с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Fe (II и III) замечено в водно-диоксановой среде с оптимальным pH 9,22. Коэффициент мольной абсорбции комплексов ($\epsilon_{\lambda \text{ макс.}}$ 490—620 nm) равняется соответственно 11 000, 19 000, 11 750 и 16 375 $\text{см}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{дм}^3$.

Обозначенный, при помощи метода непрерывных изменений и спектрофотометрического титрования, состав комплексов равняется $L/M=2:1$ для кобальта, никеля и железа, для меди 1:1. Постоянные устойчивости ($\lg K$) следующие: L_2Co 9,07, L_2Ni 8,56, $L-Cu$ 4,38, L_2Fe^{2+} 10,75 и L_2Fe^{3+} 11,45. Учитывая эти данные предложено самые правдоподобные структуры для L_2M (образец а), L_2Fe^{3+} (в) и $L-Cu$ (с) для двух последних с участием слабокислой имидазоловой группы NH.

Комплексообразующий краситель Биан употреблено к спектрофотометрическому определению вышепредставленных металлов в концентрации 0,06—1,3 $\mu\text{г}/\text{см}^3$, в присутствии чужих ионов. Все анионы (за исключением CN^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, $^{4-}$, EDTA) и следующие катионы: Mg, Ca, Ba (даже в 100-кратном избытке), а также ионы Ag, Tl, Hg^+ , As, Sb, Al, Bi в 1—2-кратном избытке не мешают определению, зато не могут присутствовать ионы Pb^+ , Zn и Mn^{2+} .

SUMMARY

Considering the lack of analytical data on 2-phenolazobenzimidazole, chelating properties of 2-(2-hydroxynaphthylazo-1)-benzimidazole (BIAN) were studied. A strong and a stable colour change of ligand in water-dioxane (1:1) medium at optimum pH of 9.22 was observed with Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II) and Fe(III) ions. Molar absorptivity of the above complexes ($\epsilon_{\lambda \text{ макс.}}$ 490—620 nm) amounted to 11000, 19000, 11750, and 16375, respectively.

By the method of a continuous variation and of spectrophotometric titration, the composition of the complexes determined as the ratio L/M equals to 2:1 for cobalt, nickel, iron, and 1:1 for copper. The stability constants ($\lg K$) are as follows: 9.07 for L_2Co , 8.56 for L_2Ni , 4.38 for $L-Cu$, 10.73 for L_2Fe^{2+} , 11.45 for L_2Fe^{3+} . With respect to these data, the authors suggest as probable the structure for L_2M (formula a), L_2Fe^{3+} (b) and $L-Cu$ (c), except for the two last-mentioned with participation of a weak acidic imidazol NH group.

The chelating dye BIAN has been applied for spectrophotometric determination of the above metals in concentration range of 0.06 — 1.3 $\mu\text{г}/\text{см}^3$ in the presence of other ions. All the anions (except for CN^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, $^{4-}$, EDTA) and the following cations: Mg, Ca, Ba, (even in a 100-fold excess) as well as Ag, Tl, Hg^+ , As, Sb, Al, Bi ions in a 1-2-fold excess, do not affect those determinations, while Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn and Mn^{2+} should be excluded.

