

Stanisław ZARĘBA

2-Fenolazoimidazole jako czynniki chelatujące. Część III. Badania analityczne hydroksykarbometoksyfenyloazoimidazolu (IASM) i kwasu imidazoliloazohydroksyfenyloarsonowego (IARS)

2-фенил-азо-имидазолы как реактивы комплексообразующие. Часть III. Аналитические исследования гидроксикарбометоксифенилазоимидазола (ЯСМ) и имидазололилоазогидрокси фениларсиновой кислоты (ЯРС)

2-Phenolazoimidazole as Chelating Agents. Part III. Analytical Investigations of Hydroxycarbometoxyphenylazoimidazole (IASM) and Imidazolylazohydroxyphenylarsonic Acid (IARS)

W poprzednich pracach opisano metody otrzymywania i własności chelatotwórcze barwników azowych szeregu benzoimidazolu, naftolozobenzimidazolu (BIAN) [1], pirokatechinoazo- i rezorcynoazobenzimidazolu (BIAP, BIAR, BIAREZ- β) [2]. Kontynuując badania nad szeregiem imidazolu, przedstawiam obecnie wyniki dotyczące dwóch nowych, nie opisanych dotąd, pochodnych: 2-(2'-hydroksy-3'-karbometoksyfenyloazo-1')-imidazolu (IASM) i kwasu 3-(imidazoloazo-2')-4-hydroksyfenyloarsonowego (IARS).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

ODCZYNNIKI, ROZTWORY I APARATURA

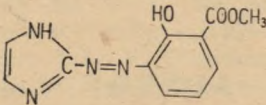
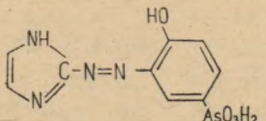
Stosowano odczynniki cz.d.a. produkcji POCh i Merck. Podstawowe roztwory metanolowe barwników o stężeniu $6 \times 10^{-4} M$, podstawowe wodne roztwory azotanów, siarczanów, chlorków lub octanów metali o stężeniu $c = 4,0 \times 10^{-4} M$ (sole żelazawe z 2% dodatkiem kwasu askorbowego), bufory octanowe o pH 2,7—6,5 wg Walpoola i boranowe o pH 7,2—12,2

wg Michaelisa. Pehametr PHM 22 firmy Radiometer-Copenhagen; elektroda szklana typu G-202 C i kalomelowa typu K-401. Spektrofotometr Spektromom 201, prod. węgierskiej, kiuwety szklane 10 mm.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA BARWNIKÓW

Odważono 1,67 g estru metylowego kwasu 3-aminosalicylowego lub 2,75 g kwasu 3-acetyloamino-4-hydroksyfenyloarsonowego, dodano 15 cm³ 5% kwasu solnego (kwas 3-acetyloamino-4-hydroksyfenyloarsonowy gotowano 10 min. — hydroliza grupy acetyloaminowej) i oziębiono do temp. 0°C. Następnie wkraplano, energicznie mieszając, 0,7 g NaNO₂ rozpuszczonego w 10 cm³ wody destylowanej, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej od 0 do +5°C. Po 1 godz. mieszania dodano 2 g mocznika w celu rozłożenia nadmiaru kwasu azotawego. Tak przygotowaną sól dwuazoniową wkraplano, ciągle mieszając, do 1 g imidazolu rozpuszczonego w 10 cm³ 20% roztworu wodorotlenku sodowego, utrzymując przy ciągłym mieszananiu temp. 0—+5°C. Po wkropleniu soli dwuazoniowej roztwór mieszano jeszcze przez 1 godz., a następnie wytrącono osad barwnika 10% roztworem kwasu solnego i odsączono. Barwnik odmyto wodą destylowaną i po wysuszeniu przekrystalizowano z metanolu z dodatkiem węgla aktywnego (IASM); IARS oczyszczono przez kilkakrotne rozpuszczenie w 5% roztworze wodorotlenku sodowego i wytrącenie 25% roztworem kwasu solnego. Wydajność związków wynosi 17—19%. Oba barwniki rozpuszczają się dobrze w zimnym DMF, wodorotlenkach i węglanach litowców, NH₃. Słabo rozpuszczają się w zimnym acetonie, metanolu, etanolu, dioksanie, alkoholu n-amylowym. JASM dobrze rozpuszcza się w

Tab. 1. Dane

Związek	Wzór, masa cząsteczkowa	Temp. topn. °C	Postać
IASM	 <chem>C11H10N4O3</chem> m.cz. 246,23	180—2 z rozkładem	ciemno- czerwone bryłki
IARS	 <chem>C9H9N4O4As</chem> m.cz. 312,12	rozkład bez stopie- nia przy ok. 140	czerwon- -brunatny osad bez- postaciowy

a) metodą spektrofotometryczną, b) metodą potencjometryczną.

wymienionych rozpuszczalnikach na gorąco. Nie rozpuszczają się w octanie etylu, chloroformie, czterochlorku węgla, eterze etylowym i naftowym, benzenie, toluenie, heksanie, wodzie i wodnych roztworach kwasów. Wodne nasycone roztwory wykazują odczyn kwaśny, pH JASM 5,77, IARS 3,65.

Dane fizykochemiczne otrzymanych związków, w tym wyniki analizy widmowej roztworów metanolowych oraz wartości stałych dysocjacji grup $-OH$ i $-AsO_3H_2$ wyznaczonych metodą spektrofotometryczną [3] w roztworze metanolowo-wodnym (1:9) ($\mu=0,1$) oraz potencjometryczną [4] w roztworze wodno-dioksanowym (1:1), przedstawiono w tab. 1 (sposób wykonania oznaczeń podano uprzednio [5]).

REAKCJE JAKOŚCIOWE BARWNIKÓW Z JONAMI METALI

Barwę kompleksu utworzonego po zmieszaniu 1 cm^3 roztworu metanolowego barwnika ($C=4,0 \times 10^{-4}M$), 1 cm^3 roztworu soli metalu o tym samym stężeniu i 2 cm^3 buforu ($pH=2,7-12,2$) porównywano z barwą roztworu barwnika nie zawierającego jonów metali. Wśród przebadanych jonów Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , szybką i wyraźną zmianę zabarwienia roztworu w stosunku do barwnika nie skompleksowanego obserwowano dla jonów: Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} . Wyniki przedstawiono w tab. 2. Pozostałe kationy reagowały bardzo słabo lub w ogóle nie dawały reakcji z badanymi barwnikami. Silne zakwaszenie lub zalkalizowanie badanych roztworów, dodatek EDTA, CN^- , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, S^{2-} powoduje

fizykochemiczne związków

Analiza elementarna			λ_{max} nm	$\epsilon_{\lambda,max}$	pK ₁	pK ₂	pK ₃
C %	H %	N %					
53,66	4,09	22,75	400	15 700	a) 9,38 ± 0,2	—	—
53,79	4,38	22,65			b) 8,91 ± 0,1	—	—
34,63	2,91	17,95	420	10 000	6,02 ± 0,3	8,53 ± 0,25	10,50 ± 0,3
34,59	3,14	17,59			5,36 ± 0,2	8,11 ± 0,05	10,11 ± 0,04

rozkład utworzonych kompleksów. Trójetanoloamina (TEA), fosforany, szczawiany, cytryniany, powodują rozkład kompleksów IASM-Me. Tio-siarczany, tiocyjaniany powodują rozkład kompleksów IARS-Hg²⁺, TEA kompleksów IARS z Cu²⁺, Pb²⁺ oraz fluorki kompleksu IARS z Cu²⁺. Z wybranych do badań ilościowych kompleksów IASM z jonami Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺ oraz IARS z jonami Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ i Fe³⁺ przeprowadzono próby ekstrakcji i stwierdzono, że wyżej wymienione kompleksy nie ekstrahują się rozpuszczalnikami organicznymi.

Tab. 2. Barwa produktów reakcji

Barwnik	Jon metalu	pH reakcji	Barwa kompleksu	Barwa barwnika
IASM	Cd ²⁺	4,40—12,06	pomarańczowa	pH=2,7—9,23
	Co ²⁺	6,30—12,06	niebieska	jasnożółta
	Cu ²⁺	2,70—12,06	fioletowa	
	Ni ²⁺	4,40—12,06	czerwonopomarańczowa	pH=10,33—11,48
	Pb ²⁺	7,60—12,06	czerwona	ciemnożółta
	Mn ²⁺	8,30—11,50	czerwonopomarańczowa	
	Zn ²⁺	7,60—11,50	pomarańczowa	pH=11,74—12,06
	Fe ²⁺	4,40—10,33	pomarańczowobrunatna	pomarańczowa
	Fe ³⁺	5,40—11,50	pomarańczowoczerwona	
	Bi ³⁺	2,70—7,60	pomarańczowoczerwona	
IARS	Cd ²⁺	5,40—11,50	czerwonofioletowa	
	Co ²⁺	5,40—11,99	niebieska	pH=2,70—6,30
	Cu ²⁺	3,60—11,50	fioletowoniebieska	żółta
	Ni ²⁺	4,40—11,50	fioletowa	
	Pb ²⁺	6,30—11,99	czerwonofioletowa	pH=7,25—10,33
	Mn ²⁺	7,25—11,99	czerwonofioletowa	różowoczerwona
	Zn ²⁺	6,30—11,99	czerwonofioletowa	
	Hg ²⁺	8,27—11,99	czerwonofioletowa	pH=11,48—12,06
	Fe ²⁺	8,27—10,33	szaroróżowa	czerwonofioletowa
	Fe ³⁺	6,30—11,50	fioletowoniebieska	
Bi ³⁺	2,70—11,99	fioletowoniebieska		

SKŁAD I STAŁE DYSOCJACJI KOMPLEKSÓW

Do wyznaczenia stosunku, w jakim wybrane jony Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ i Fe³⁺, Bi³⁺ reagują w środowisku (metanolo-wodnym 1:1), słabo kwaśnym lub zasadowym przy stałej sile jonowej $\mu=0,1$ (1 M KNO₃) z ligandami, a także do oznaczenia stałych dysocjacji kompleksów zastosowano metodę spektrofotometryczną. Pomiary absorbancji przeprowadzono według opisu podanego w poprzedniej publikacji [6].

W oznaczeniach składu, według metody zmian ciągłych Joba [7] w każdej próbie o objętości końcowej 20 cm³ suma stężeń reagentów wynosiła $1,0 \times 10^{-4}$ M i $2,0 \times 10^{-4}$ M. Otrzymane wyniki potwierdzono miareczkowaniem spektrofotometrycznym Yoego i Jonesa [8] (stałe

stężenie ligandów $C=9,6 \times 10^{-5}$ i $1,0 \times 10^{-4}$ i zmienne stężenia jonów metali $C_{Me}=2,0 \times 10^{-6}$ — $1,2 \times 10^{-4}$ M).

W oznaczeniach stałych dysocjacji, według nieekwimolowej metody Joba z zastosowaniem do obliczeń wzoru przystosowanego do kompleksów jednordzeniowych [9], stężenia roztworów soli metali były stałe we wszystkich seriach i wynosiły $C=1,0 \times 10^{-4}$ M, a stężenia ligandów zmieniały się od $2,0 \times 10^{-4}$ M do $6,0 \times 10^{-4}$ M.

Zgodne, według obu metod (zmian ciągłych Joba i stosunków molowych Yoego i Jonesa), wyniki wykazały, że stosunki molowe L:Me wynoszą niezależnie od użytego ligandu 2:1, a L:Cu 1:1. Optymalne pH tworzenia się kompleksów, długość fali (λ_{max}), przy której występuje największa absorpcja kompleksu, molowy współczynnik absorpcji ($\epsilon_{\lambda_{max}}$), analityczna długość fali ($\lambda_{anal.}$), oraz wyniki oznaczeń stałych trwałości kompleksów (lg K) zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Dane widmowe oraz stałe trwałości kompleksów

Kompleks	pH	λ_{max} nm	$\epsilon_{\lambda_{max}}$	λ_{anal} nm	lg K
(IASM) ₂ Co	9,23	580	11000	590	9,765
(IASM)Cu	9,23	400 540	5525 6775	590	3,577
(IASM) ₂ Zn	9,23	390 510	5850 10750	580	7,017
(IASM) ₂ Pb	9,23	400 540	5625 13450	570	7,675
(IASM) ₂ Fe ²⁺	8,27	510 740	7625 5785	740	7,018
(IASM) ₂ Fe ³⁺	9,23	480	10625	600	9,317
(IASM) ₂ Bi	8,27	510	9375	580	7,600
(IARS) ₂ Co	9,23	580	6950	600	9,837
(IARS) ₂ Cu	9,23	410 550	3725 10075	580	5,356
(IARS) ₂ Cd	10,33	510	9825	580	8,339
(IARS) ₂ Ni	9,23	530	10475	580	10,116
(IARS) ₂ Fe ²⁺	6,30	480 700	8600 3600	700	8,623
(IARS) ₂ Fe ³⁺	9,23	510	8400	580	12,175

KRZYWE WZORCOWE KOLORYMETRYCZNEGO OZNACZANIA JONÓW
Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺

Do 25 cm³ zbuforowanego roztworu ligandu (pH wg tab. 3) o stężeniu $2,0 \times 10^{-4}$ M dodawano 0,5—13,0 cm³ roztworu oznaczanego jonu o tym samym stężeniu co ligand i uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 50 cm³. Pomiar absorpcji wykonano przy analitycznej długości fali (tab. 3) wobec odnośnika (roztwór jak wyżej, ale bez soli metalu). Krzy-

we kalibracyjne wykazały prostoliniowy przebieg w zakresie stężeń: 0,06—2,46 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Co^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} ; 0,06—3,14 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Zn^{2+} i 0,06—10,00 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pb^{2+} , Bi^{3+} (przy pomocy IASM) oraz 0,06—2,00 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Fe^{2+} , 0,06—2,70 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Co^{2+} , Ni^{2+} i Fe^{3+} ; 0,06—4,00 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Cd^{2+} (przy pomocy IARS).

WPLYW OBCYCH JONÓW NA WYNIKI OZNACZEŃ

W badaniach przeprowadzonych w takich samych warunkach jak przy wyznaczaniu krzywych kalibracji z ok. 1,5—2,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ oznaczanego metalu, a dla Pb i Bi ok. 7,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ i z dodatkiem jonu obcego stwierdzono, że oznaczeniom (we wszystkich przypadkach) nie przeszkadza nawet 100-krotnie wyższe stężenie: halogenków, azotanów, siarczanów, cytrynianów, szczawianów, kwasu askorbowego, tiosiarczanów, rodanków oraz Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , 5-krotne Ag^+ , Tl^+ , Cr^{3+} . Oznaczeń nie można wykonać wobec: EDTA, CN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, S^{2-} , innych metali, które z powyższymi barwnikami tworzą barwne kompleksy oraz Hg^+ i Sn^{2+} , a w przypadku zastosowania do oznaczeń IASM przeszkadzają: TEA, cytryniany, szczawiany, fosforany. TEA przeszkadza również w oznaczeniu Pb^{2+} przy pomocy IARS. Ewentualne tworzenie się wodorotlenków metali eliminowano dodatkiem cytrynianu sodowego, winianu sodowego, fluorku lub TEA.

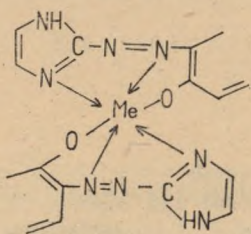
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Opisano metodę otrzymywania hydroksykarbometoksyfenyloazoimidazolu (IASM) i kwasu imidazoliloazohydroksyfenyloarsonowego (IARS) i podano ich właściwości chelatotwórcze. Spośród 23 badanych kationów zmianę barwy ligandów w środowisku kwaśnym lub zasadowym zaobserwowano z Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} , Bi^{3+} . Utworzone rozpuszczalne kompleksy mają skład L:Me 2:1, z wyjątkiem kompleksów miedziowych, w których stosunek L:Cu wynosi 1:1.

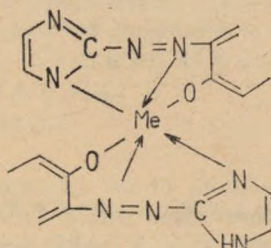
Biorąc pod uwagę średnie wartości $\epsilon_{\lambda, \text{max}}$, można stwierdzić, że IASM jest czulszym ligandem od IARS, lecz tworzy słabsze kompleksy. Większą trwałość kompleksów z IARS można tłumaczyć obecnością kwasowej grupy arsonowej w pozycji meta do grupy azowej. Ogólnie stwierdzono, że najtrwalsze, lecz mało selektywne połączenia chelatowe, podobnie jak z benzoimidazoloazofenolami [1, 2], powstają z Fe^{3+} , a najsłabsze z Cu^{2+} . Trwałość kompleksów można uszeregować następująco: Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . Wyniki te sugerują udział słabo kwasowej grupy iminowej w wiązaniu metalu (co sugerowano w poprzedniej

publikacji [1]), w nieco trwalszym od L_2Fe^{+2} (wzór a) kompleksie L_2Fe^{3+} (wzór b) i najsłabszym LCu (wzór c).

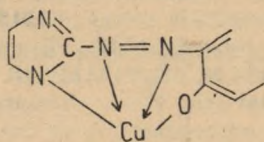
Oznaczenia jonów Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} , Bi^{3+} , wykonane również wobec innych kompleksotwórczych anionów i niektórych kationów, wskazują na przydatność tych ligandów w oznaczeniach powyższych metali.



a) $Me=Co, Ni, Fe^{2+}, Cd, Zn, Pb$



b) $Me=Fe^{3+}, Bi$



c)

PIŚMIENICTWO

1. Domagalina E., Zaręba S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **34**, 141—149 (1979).
2. Zaręba S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin sectio D (w druku).
3. Albert A., Sergeant E.: Konstanty jonizacji kwasów i osnowanij (tłumaczenie z ang.), Moskwa 1964.
4. Back E., Steenberg B.: Acta Chem. Scand. **4**, 810 (1950).
5. Domagalina E., Zaręba S.: Chemia Anal. **21**, 105 (1976).
6. Domagalina E., Zaręba S.: *ibid.*, **21**, 411 (1976).
7. Job P.: Compt. rend. **180**, 928 (1925); Ann. Chim. (Paris) **9**, 113 (1928).
8. Yoe J. H., Jones A. L.: Ind. End. Chem. Anal. Ed. **16**, 111 (1944).
9. Sommer L.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **22**, 414, 453 (1957).

РЕЗЮМЕ

Разработано условия синтеза 2 новых соединений: 2-(2'-гидрокси-3'-карбометоксифенилазо-1')-имидазола (ЯСМ) и 3-(имидазолоазо-2')-4-гидроксифенилоарсоновой (ЯРС) кислоты и определено физико-химические свойства этих соединений, между прочим молловой коэффициент абсорбции ($\epsilon_{\lambda, \max} \text{ЯСМ} = 15\,700$, $\text{ЯРС} = 10\,000$), и постоянные дисоциации (ЯСМ pK_1 спектрофотометрическим ме-

тодом $=9,38 \pm 0,2$, потенциметрическим $=8,91 \pm 0,1$; ЯРС спектрофотометрическим методом $pK_1=6,02 \pm 0,3$, $pK_2=8,55 \pm 0,25$, $pK_3=10,50 \pm 0,3$, потенциметрическим $pK_1=5,36 \pm 0,2$, $pK_2=8,11 \pm 0,05$, $pK_3=10,11 \pm 0,04$).

В исследованиях с металлами подтверждено безосадочную реакцию комплексования пригодную для использования в обозначениях количества ионов Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и Bi^{3+} при помощи ЯСМ и ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cd^{2+} , при помощи ЯРС, тоже в присутствии чужих ионов. Определено состав этих комплексов L:Me 2:1, с исключением L:Cu 1:1 и постоянные их прочности представлено в аспекте структуры лиганда и металла.

SUMMARY

Synthesis conditions of the following two compounds were worked out: 2-(2'-hydroxy-3'-carbomethoxyphenylazo-1')-imidazole (IASM) and 3-(imidazoloazo-2')-4-hydroxyphenylarsonic acid (IARS) and physico-chemical characteristics of compounds were determined, such as molar absorbance coefficient ($\epsilon_{\lambda, \max}$ IASM=15 700, IARS=10 000) and dissociation constants (IASM pK_1 with spectrophotometric method $=9,38 \pm 0,2$, with potentiometric method $=8,91 \pm 0,1$; IARS pK_1 with spectrophotometric method $=6,02 \pm 0,3$, $pK_2=8,53 \pm 0,25$, $pK_3=10,50 \pm 0,3$, with potentiometric method $pK_1=5,36 \pm 0,2$, $pK_2=8,11 \pm 0,05$, $pK_3=10,11 \pm 0,04$).

In investigations with metal ions the complexing reaction was stated, which could be used for determining microquantities of Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} and Bi^{3+} ions with IASM and Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} and Cd^{2+} ions with IARS also in the presence of foreign ions. Composition of these complexes was found to be L:Me 2:1 with the exception of L:Cu 1:1, and their stability constants were discussed in the aspect of ligand and metal structure.