

Zakład Chemii Ogólnej. Instytut Chemii Podstawowych. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Biliński

Diwa MISIUNA, Stanisław BILIŃSKI

**Właściwości kompleksotwórcze pochodnych aldehydowych
i acylowych hydrazonu tiazolonu-2 oraz 2-imino-3-amino-4-tiazoliny.**

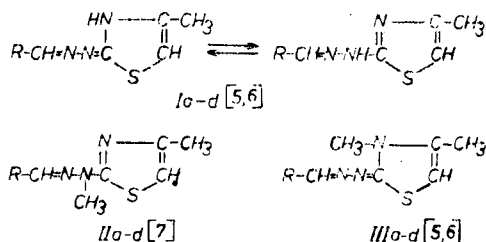
**I. Badanie reakcji [4-metylo-tiazolideno-(2)]-hydrazonów
aldehydu octowego, benzoesowego, nikotynowego i izonikotynowego
z jonami metali**

Комплексообразовательная способность альдегидных и ацильных производных гидразона тиазолон-2 и 2-имино-3-амино-4-тиазолина. I. Изучение реакции [4-метил-тиазолидено-(2)]-гидразонов уксусного, бензойного, никотинового и изоникотинового альдегида с ионами металлов

Complexing Properties of Aldehyde and Acyle Derivatives of Thiazolone-2 Hydrazone and 2-imino-3-amino-4-thiazoline. I. Examination of Reactions of [4-methyl-thiazolidene-(2)]-Hydrazones of Acetaldehyde, Benzaldehyde, Nicotinaldehyde, and Isonicotinaldehyde with Metal Ions

Od szeregu lat obiektem zainteresowań pracowników naszego Zakładu jest synteza aldehydowych i acylowych pochodnych hydrazonów 4-R₁-3-R₂ tiazolonu-2. Ustalono, że niektóre z nich mogą być przydatne do wykrywania i oznaczania mikrogramowych ilości jonów różnych metali rozdzielonych uprzednio metodą chromatografii bibułowej (1—4). Systematyczne badania równowagi kwasowo-zasadowej i właściwości kompleksotwórczych otrzymanych związków rozpoczęliśmy od szeregu aldehydowych połączeń hydrazonu 4-R₁-3-R₂-tiazolonu-2. W pracach już zakończonych dokonano analizy ich widm w nadfiolecie oraz wyznaczono stałe jonizacji (5—8).

Celem niniejszej pracy było badanie reakcji tytułowych (część I) połączeń z jonami metali.



Wszędzie: a. R=CH₃; b. R=C₆H₅; c. R=3-C₃H₄N; d. R=4-C₃H₄N.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

Roztwory badanych związków o stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ M w 40% wodnym roztworze metanolu. Roztwory wodne azotanów metali o stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ M. Kwas solny 1 M. Wodorotlenek potasu 1 M. KH₂PO₄ i Na₂HPO₄ 1/15 M. NaClO₄ 1 M. Chloroform, czterochlorek węgla, cykloheksanon i n-butanol cz.d.a. Guma arabska nr 247 „Cefarm” (1% wodny roztwór). Spektrofotometr VSU 2P. Pehametr PHM 22 (Radiometr). Aparat Cohena do elektroforezy.

Reakcje barwne związków I, II, III z jonami metali

Badanie przebiegu reakcji prowadzono w probówkach, w roztworach o pH 2--13 (co jednostkę pH). Stosowano stężenia odczynników i soli metali $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ M i mieszano w stosunku objętościowym 2:1 i 1:1. Związki typu II i III są trwałe w roztworze. Związki typu I tak w roztworach metanolowych, jak i wodnych po kilkunastu godzinach ulegają powolnemu rozkładowi.

Po powstaniu barwnych związków badano możliwość ich ekstrakcji: chloroformem, czterochlorkiem węgla, cykloheksanolem, n-butanolem. Mierzono pH roztworów związków kompleksowych i porównywano z wartościami pH roztworów reagentów. W próbach, w których wytrącały się osady, badano również możliwość stabilizacji tych związków w roztworze koloidem ochronnym.

Stwierdzono, że związki o zablokowanej strukturze tiazolowej (IIa-d) lub tiazolinowej (IIIa-d) w warunkach doświadczenia nie tworzyły barwnych połączeń z jonami metali. Nie zaobserwowano również zmian pH roztworów po zmieszaniu reagentów.

Związki typu I reagowały z małą grupą kationów: Cu(II), Ag(I), Mn(II), Fe(III), Pd(II). Tworzeniu barwnych związków towarzyszyło obniżenie

wartości *pH* roztworów średnio o dwie jednostki (w badanym zakresie stężeń). Wyniki obserwacji zebrano w tab. 1.

Tabela 1

Kation	A	B	C	D	E
Cu(II)	żółta * →	5,0	—	+	—
	czerwonobrunatna		↓	+	+
Ag(I)	żółta	3,5	↓	—	—
Mn(II)	brunatna	8,0	↓	—	+
Fe(III)	pomarańczowa →	2,5	—	+	—
	różowa zanikająca		4,0	↓	+
Pd(II)	pomarańczowa	5,0	↓	+	+

* Wobec odczynnika Ia żółty związek nie powstaje.

* In the presence of Ia yellow compound is not formed.

Objaśnienia: A — barwa związku, B — najniższe *pH* roztworu, przy którym ukazuje się zabarwienie, C — (↓) związek wytrąca się, (—) związek nie wytrąca się, D — (+) związek jest stabilizowany w roztworze koloidem ochronnym, (—) nie daje się ustabilizować, E — (+) ekstrakcja zachodzi, (—) ekstrakcja nie zachodzi.

Explanation: A — colour of compound, B — the lowest *pH* of solution at which a colour reaction appears, C — (↓) compound is precipitated, (—) compound is not precipitated, D — (+) compound is stabilized in a protective colloidal solution, (—) compound is not stabilized, E — (+) extraction takes place, (—) extraction does not take place.

Badanie kompleksów związków Ia, b, c, d z jonami Cu(II)

Związki Ib, c, d tworzą z jonami Cu(II) dwa barwne połączenia: żółte i brunatnoczerwone. W reakcji związku Ia nie zaobserwowano powstania pierwszego kompleksu. Żółto zabarwiona grupa kompleksowa powstaje w pierwszej chwili po zmieszaniu reagentów. Następnie zabarwienie jej zanika wobec powstającego brunatnoczerwonego kompleksu. Podczas elektroforezy rozcieńczonych roztworów związków kompleksowych żółty związek przemieszcza się ku katodzie, a brunatny nie ulega przemieszczeniu w polu elektrycznym. Pierwsza grupa kompleksowa jest rozpuszczalna w wodzie i nie ulega ekstrakcji w rozpuszczalnikach organicznych (chloroform, czterochlorek węgla itd.). Związek brunatnoczerwony jest trudno rozpuszczalny w wodzie, a daje się ekstrahować wymienionymi poprzednio rozpuszczalnikami organicznymi. Po ekstrakcji brunatnoczerwonego kompleksu w warstwie wodnej obserwuje się obecność żółtej grupy kompleksowej. Przy czym dla związku Ib i Ic po wysyceniu warstwy wodnej czynnikiem ekstrahującym żółty kompleks ulega wytrąceniu, a w przypadku związku Id pozostaje w roztworze.

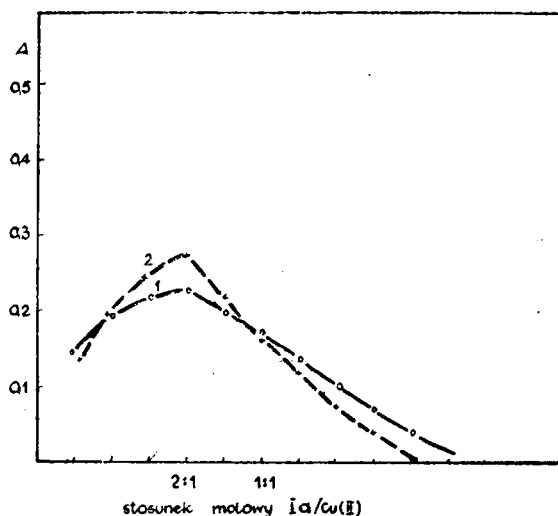
Wąski zakres pH roztworów (6,5—8,5) stosowany w badaniach kompleksów Ib, c, d z jonami Cu(II) nie pozwala na znalezienie takich wartości stężenia jonów wodorowych, w którym tworzy się jedynie pierwsza grupa kompleksowa. Przy wartościach $pH < 6,5$ cząstki odczynników ulegają protonowaniu (jak podano w pracach poprzednich, ma to miejsce w roztworach o pH 4—6,5) i tworzenie kompleksów jest niepełne bądź nie zachodzi w ogóle. W utworach o $pH > 8,5$ wytrąca się wodorotlenek miedziowy. Nie ma również takiej długości fali, przy której absorpcja pochodziłaby jedynie od pierwszej grupy kompleksowej. Z tego względu wyznaczenie składu tej grupy dla związku Ib i c stało się niemożliwe.

W przypadku związku Id, jak podano wyżej, po ekstrakcji brunatnoczerwonego kompleksu w warstwie wodnej pozostał związek żółty i nie ulegał wytrąceniu. Toteż celem wyznaczenia składu pierwszej grupy kompleksowej tego odczynnika z jonami Cu(II) przygotowano serię roztworów izomolowych przy najniższych możliwych wartościach pH roztworu. Obojętną grupę kompleksową ekstrahowano chloroformem, a warstwę wodną po ekstrakcji spektrofotometrowano przy długościach fal 380—450 nm. Krzywa 3 na ryc. 4 wskazuje na skład żółtego kompleksu Id/Cu(II) = 1/1.

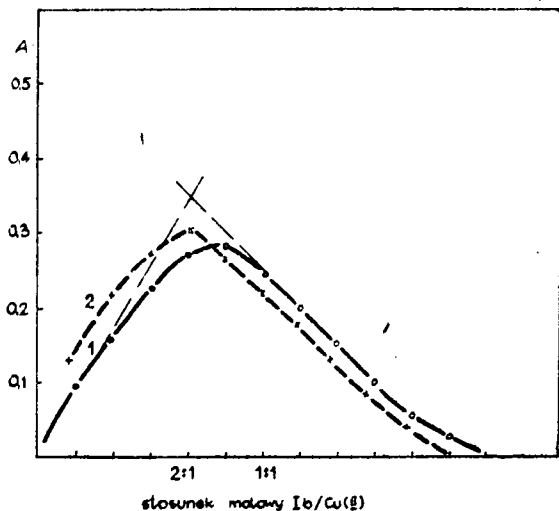
Skład drugiej grupy kompleksowej badano metodą Joba — w roztworach wodno-metanolowych wobec gumy arabskiej oraz w ekstraktach chloroformowych i cykloheksanonowych oraz metodą miareczkowania spektrofotometrycznego — w roztworach wodno-metanolowych. Serie przygotowywano dla kilku stężeń roztworów i kilku wartości pH w granicach 6,5—8,5 dla związku Ib, c, d oraz 7,2—8,5 dla związku Ia. Stężenie jonów wodorowych ustalano buforem fosforanowym bądź ługiem potasowym. W buforze octanowym lub octanowo-amonowym (NH_4OH , CH_3COOH) przy wartościach $pH > 6,5$ roztwory samych odczynników barwiły się na kolor łososiowy, przy czym intensywność barwy narastała w czasie (rozkład związków bądź przegrupowania w cząsteczce). Pomiarów absorpcji w roztworach wodnych dokonywano po 2 godz. od zmieszania reagentów, a w ekstraktach natychmiast po dokonaniu ekstrakcji.

Krzywe 1 serii izomolowych w roztworach wodnych oraz krzywe 2 w ekstraktach chloroformowych lub cykloheksanonowych ryc. 1—4 oraz krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego w roztworach wodnych ryc. 5 (krzywe 1, 2, 3, 4) wskazują na skład tej grupy kompleksowej L/Cu(II) = 2/1.

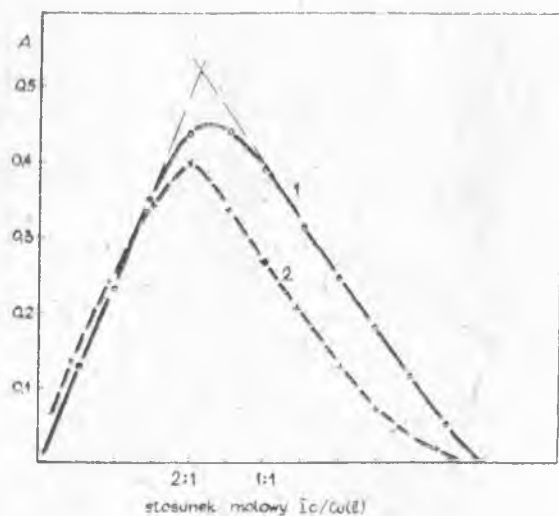
Z otrzymanych w czasie badania składu krzywych w roztworach wodno-metanolowych obliczono molowe współczynniki absorpcji i warunkowe stałe trwałości (K'). Wyniki zestawiono w tab. 2.



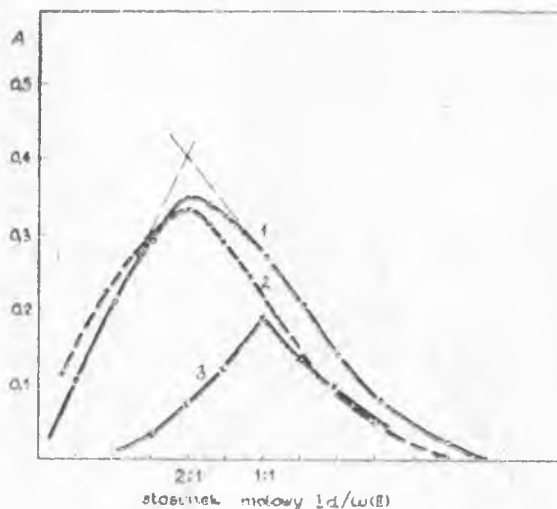
Ryc. 1. Krzywe serii izomolowych $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Ia$; 1 — 20% metanol, $pH=8,0$, $\lambda=490$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — ekstrakt w chloroformie, $\lambda=490$ nm
 Curves of isomolar series $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Ia$; 1 — 20% methanol, $pH=8,0$, $\lambda=490$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — extract in chloroform, $\lambda=490$ nm



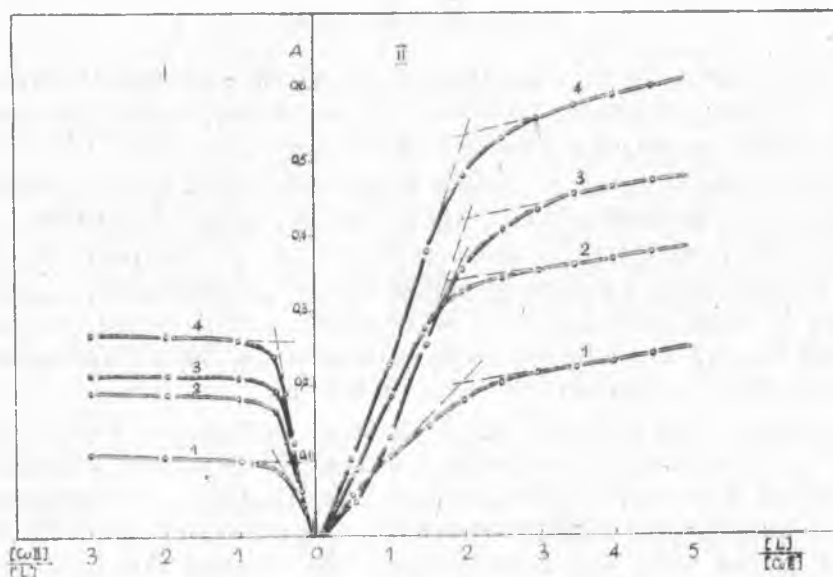
Ryc. 2. Krzywe serii izomolowych $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Ib$; 1 — 40% metanol, $pH=7,2$, $\lambda=540$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — ekstrakt w cykloheksanone, $\lambda=540$ nm
 Curves of isomolar series $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Ib$; 1 — 40% methanol, $pH=7,2$, $\lambda=540$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — extract in cyclohexanone, $\lambda=540$ nm



Ryc. 3. Krzywe serii izomolowych $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Ic$; 1 — 20% metanol, $pH=7,2$, $\lambda=520$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — ekstrakt w chloroformie, $\lambda=520$ nm
 Curves of isomolar series $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Ic$, 1 — 20% methanol, $pH=7,2$, $\lambda=520$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — extract in chloroform, $\lambda=520$ nm



Ryc. 4. Krzywe serii izomolowych $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Id$, 1 — 20% metanol, $pH=7,2$, $\lambda=520$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — ekstrakt w chloroformie, $\lambda=520$ nm, 3 — warstwa wodna po ekstrakcji chloroformem, $pH=6,8$, $\lambda=440$ nm
 Curves of isomolar series $C_{L+Cu(II)}=2,4 \cdot 10^{-4}$ M, $L=Id$; 1 — 20% methanol, $pH=7,2$, $\lambda=520$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$, 2 — extract in chloroform, $\lambda=520$ nm, 3 — water layer after chloroform extraction, $pH=6,8$, $\lambda=440$ nm



Ryc. 5. Krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego (1, 3, 4 — 20% metanol, 2 — 40% metanol); I — miareczkowanie związków Ia (1), Ib (2), Ic (3), Id (4) roztworem jonów Cu(II), $C_L=8 \cdot 10^{-5}$ M; II — miareczkowanie roztworu jonów Cu(II) odczynnikami Ia—d, $C_{Cu(II)}=8 \cdot 10^{-5}$ M; 1 — (Ia) $pH=8,0$, $\lambda=490$ nm, 2 — (Ib) $pH=7,2$, $\lambda=540$ nm, 3 — (Ic) i 4 — (Id) $pH=7,2$, $\lambda=520$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$

Curves of spectrophotometric titration (1, 3, 4 — 20% methanol, 2 — 40% methanol); I — titrations of Ia (1), Ib (2), Ic (3) and Id (4) compounds with Cu(II) ion solution; $C_L=8 \cdot 10^{-5}$ M; II — titrations of Cu(II) ions solution with Ia—d compounds $C_{Cu(II)}=8 \cdot 10^{-5}$ M; 1 — (Ia), $pH=8,0$, $\lambda=490$ nm, 2 — (Ib), $pH=7,2$, $\lambda=540$ nm, 3 — (Ic) and 4 — (Id), $pH=7,2$, $\lambda=520$ nm, $C_s=0,2$ M $NaClO_4$

Tabela 2

Związek	pH	λ_{max} nm	ϵ	K'
Ia	7,5—8,0	490	$2,2 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^7$
Ib	7,0—7,5	540	$5,0 \cdot 10^3$	—*
Ic	7,0—7,5	530	$8,6 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^8$
Id	7,0—7,5	520	$7,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^8$

* Związek Ib jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Serie izomolowe zawierały 40% metanolu. W tych warunkach kompleks Ib z jonami Cu(II) był bardzo trudny do ustabilizowania w roztworze. Mierzone wartości absorpcji w roztworach kolejnych serii, o jednakowym stężeniu kompleksu przy tych samych wartościach pH , różniły się nieco między sobą i nie mogły być podstawą do obliczania stałej trwałości.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Odczynniki typu II o zablokowanej strukturze tiazolowej i typu III o zablokowanej strukturze tiazolinowej w warunkach doświadczeń nie dały reakcji barwnych z kationami metalu.

Odczynniki typu I, w których tautomeria jest możliwa, reagowały z małą grupą kationów: Cu(II), Ag(I), Mn(II), Fe(III), Pd(II). Właściwości kompleksotwórcze tych związków związane są z możliwością odprotonowania ich cząstki. Wyznaczone poprzednio (5,6) wartości pK_{Ia-d} znajdują się w granicach 12,5—11,0. W obecności jonów metali tworzących z nimi związki kompleksowe odprotonowanie ich cząstek zachodzi przy dużo niższych wartościach pH roztworu 6,5—8,0.

Z jonami Cu(II) związki Ib, c, d tworzą czerwonobrunatne (ze związkiem Ia żółtobrunatne) kompleksy „obojętne” o stosunku L/Cu(II)=2/1 i prawdopodobnie kation kompleksowy żółty (badanie ekstrakcji powstających kompleksów i wyniki elektroforezy potwierdzają jego obecność). Skład jednak tej grupy ustalono tylko dla związku Cu-Id, w którym Id/Cu(II)=1/1.

Porównując barwy kompleksów związków Ia, b, c, d z jonami Cu(II), zakres wartości pH roztworów, w których kompleksy powstają, kształt krzywych serii izomolowych i miareczkowania spektrofotometrycznego można przypuszczać, że mechanizm tworzenia kompleksów wszystkich wymienionych odczynników jest jednakowy. Prawdopodobnie bierze w nim udział atom azotu N-3 pierścienia tiazoliny i atom azotu reszty hydrazyny. Ligandy Ia, b, c, d są dwukleszczowe.

Molowe współczynniki absorpcji „obojętnych” grup kompleksowych związków Ia—d są rzędu $2,2 \cdot 10^3$ — $8,6 \cdot 10^3$, a warunkowe stałe trwałości obliczone z krzywych Joba w roztworach wodno-metanolowych mają wartości: dla Ia $4,2 \cdot 10^7$, dla Ic $0,9 \cdot 10^8$, Id $1,2 \cdot 10^8$.

PIŚMIENICTWO

1. Krzeczowska I., Biliński S., Misiuna D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D 20, 115—122, 1965.
2. Krzeczowska I., Biliński S., Klimek J., Misiuna D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D 20, 123—128, 1965.
3. Biliński S., Misiuna D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D 25, 405—413, 1970.
4. Biliński S., Klimek J., Misiuna D.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D, 25, 415—418, 1970.
5. Biliński S., Misiuna D.: Anal. Chem. 19, 661—670, 1974.
6. Biliński S., Misiuna D.: Anal. Chem. 20, 775—784, 1975.

7. Biliński S., Bielak L., Misiuna D.: Anal. Chem. **22**, 469—475, 1977.
8. Biliński S., Misiuna D., Bielak L., Marcewicz B.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D, **32**, 221—230, 1977.

Otrzymano 19 III 1979.

РЕЗЮМЕ

[4-метил-тиазолидено-(2)]-гидразоны уксусного (Ia), бензойного (Ib), никотинового (Ic) и изоникотинового (Id) альдегида взаимодействуют с небольшой группой металлов: Cu(II), Ag(I), Mn(II), Fe(III) и Pd(II). С ионами Cu(II) образуют краснокоричневые (Ia — желтокоричневый) комплексы, труднорастворимые в воде, растворимые в органических растворителях. Соотношение реагент (Cu(II)) равно 2/1.

Молярные коэффициенты погашения комплексов в интервале $2 \cdot 10^3$ — $9 \cdot 10^3$. Устойчивость комплексов средняя.

При взаимодействии Ib, c, d с ионами Cu(II) одновременно образуется катионный комплекс (жёлтый), растворимый в воде, труднорастворимый в органических растворителях. Установлено состав для соединения Id-Cu(II); Id/Cu=1/1.

SUMMARY

[4-methyl-thiazolidene-(2)]-hydrazone of acetaldehyde (Ia), benzaldehyde (Ib), nicotinaldehyde (Ic), and isonicotinaldehyde (Id) react with a small group of metal cations: Cu(II), Ag(I), Mn(II), Fe(III), and Pd(II). With Cu(II) ions the above compounds form complexes of red-brown colour (Ia — of yellow-brown colour). Their composition is L : Cu(II)=2 : 1. They are hardly soluble in water and well soluble in organic solvents.

The mole absorption coefficients of these complexes are $2 \cdot 10^3$ — $9 \cdot 10^3$. The complexes are of medium strength.

In the reactions of Ib, Ic, Id with Cu(II) ions also the complex cation (yellow) is formed which is soluble in water and hardly soluble in organic solvents. The composition of this complex group, determined only for Id—Cu(II) compound, is Id : Cu=1 : 1.

