

Katedra Chemii Leków
Akademii Medycznej w Lublinie

Stanisław ZARĘBA

Fenoloazooksadiazole jako czynniki chelatujące. Część II*.
Właściwości analityczne
2-amino-5-(2',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,3,4-oksadiazolu
(AODAR)

Phenolazooxadiazoles as Chelating Agents. Part II** . Analytical Properties
of 2-Amino-5-(2',4'-dihydroxyphenylazo-1')-1,3,4-oxadiazole (AODAR)

W poprzedniej publikacji opisano metodę otrzymywania i właściwości chelato-
twórcze 2-amino-5-(2'-hydroksynaftyloazo-1')-1,3,4-oksadiazolu (AODAN) [1].
Kontynuując pracę nad analitycznym zastosowaniem nowych chelatotwórczych
barwników azowych z pięcioczłonowym układem heterocyklicznym do oznaczania
kationów (występujących jako mikroelementy [2] lub składniki leków [3]) au-
tor przedstawia wyniki badań nie opisanego dotąd związku 2-amino-5-(2',4'-
dihydroksyfenyloazo-1')-1,3,4-oksadiazolu (AODAR).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki, roztwory i aparatura. Stosowano odczynniki czda produkcji:
Merck (BRD), BDH (U.K), POCh (Polska). Podstawowe roztwory barwnika (me-

* Część I: *Ann. UMCS, Sec. AA*, 41, 127 (1986).

** Part I: *Ibid.*

tanolowe z 1% DMF) o stężeniu $c = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ otrzymano przez rozpuszczenie odważki związku w dimetyloformamidzie i uzupełnienie metanolem do odpowiedniej objętości. Zastosowano roztwory wodne soli metali o stężeniu $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; roztwory soli Fe^{2+} stabilizowano dodatkiem kwasu askorbinowego (0,1 g/100 ml roztworu).

Stosowano roztwory buforowe octanowe wg Walpoola o pH 2,7–6,5, boranowe wg Michaelisa o pH 7,3–12,3. Pomiary absorbancji wykonano spektrofotometrem firmy Spektromom 195 D (Budapest) z kiuwetami kwarcowymi 10 mm, a pH zmierzono pehametrem firmy Meratronik typ N 517 z elektrodą kombinowaną (szklano-kalomelową) ERH-111 firmy Hydromet.

Tab. 1. Barwa produktów reakcji AODAR z jonami metali

Jon metalu	pH środowiska	Barwa kompleksu	Barwa odczynnika przy pH
Co^{2+}	2,70– 3,40	żółtobrunatna	2,70–3,60
	3,60– 4,40	brunatna	
	4,60– 5,60	brunatnoczerwona	żółta
	6,63–12,30	czerwonobrunatna	
Ni^{2+}	2,70– 3,40	pomarańczowożółta	4,60–5,60
	3,60–12,30	czerwonopomarańczowa	
Fe^{2+}	2,70– 3,40	żółta	ciemnożółta
	3,60– 4,40	ciemnożółta	
	4,60–11,10	czerwonobrunatna	6,63–9,30
	11,50–12,30	pomarańczowa	
Fe^{3+}	2,70– 3,40	pomarańczowobrunatna	pomarańczowożółta
	3,60– 5,60	brunatnoczerwona	
	6,63–11,10	czerwonobrunatna	
	11,50–12,30	pomarańczowa	
In^{3+}	2,70– 3,60	pomarańczowożółta	pomarańczowa
	4,60– 6,63	pomarańczowa	
	7,63– 9,30	czerwonopomarańczowa	
	10,00–11,10	pomarańczowoczerwona	
	11,50–12,30	pomarańczowa	

2-Amino-5-(2',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,3,4-oksadiazol (AODAR)

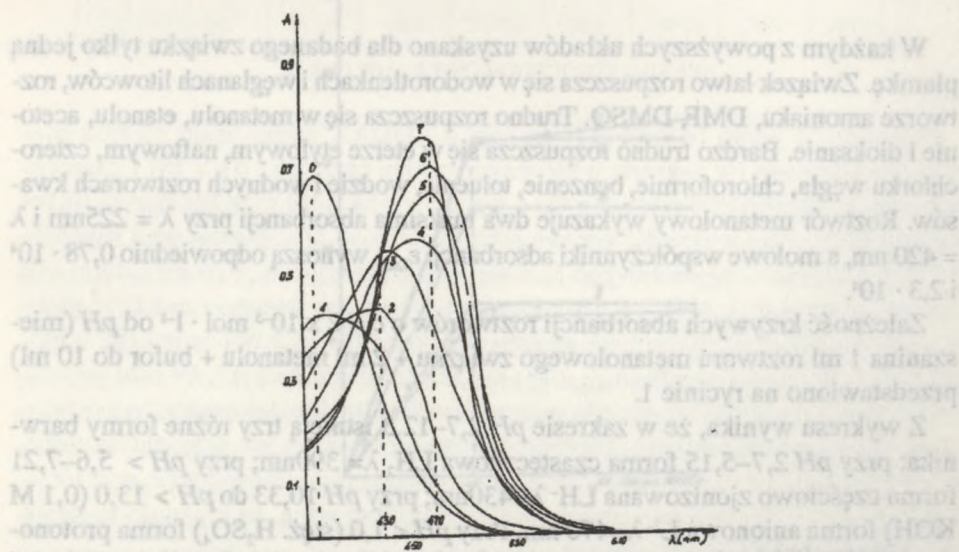
0,3 g AODAR (13,56% wydajności teoretycznej) otrzymano z 2,5-diamino-1,3,4-oksadiazolu [4, 5] w sposób podany w poprzedniej publikacji [1]. Temperatura topnienia ciemnoczerwono-brunatnego, bezpostaciowego związku wynosi 266–267°C, a *pH* nasyconego roztworu wodno-metanolowego (2:1) – 5,05.

Analiza:

Dla związku $C_8H_7N_5O_3$ obliczono : 56,47%C, 3,554%H; 27,44%N;
oznaczono: 56,51%C, 3,360%H; 27,65%N.

Budowę związku potwierdzono analizą IR (w KBr), przy czym okazało się, że odpowiednim ugrupowaniem atomów w cząsteczce można przypisać drgania leżące w odpowiednich pasmach absorpcji. Swobodna grupa OH wykazuje drgania rozciągające (ν) w paśmie 3420, 3400 cm^{-1} , biorąc udział w wiązaniu wodorowym 3300, 3210, 3180 cm^{-1} , $\nu C-O$ 1320 cm^{-1} , a drgania skracające δ (ip) 1480 i 1095 cm^{-1} . Drgania rozciągające (ν) $-CH-$ 3085 cm^{-1} , a drgania δ (ip) $-CH-$ 1170, 1095, 1010 cm^{-1} ; δ (op) $-CH-$ 845 i 800 cm^{-1} $\nu C=C$ 1715, 1705, 1695, 1610, 1480 cm^{-1} δ (op) $C=C$ 965, 905, 740, 715 cm^{-1} .

Drgania rozciągające νNH_2 leżą w paśmie 3420, 3400, 3300, 3230, 3210, 3180, 3130 cm^{-1} , a skracające δ 1585 cm^{-1} $\nu N=N$ 1395 cm^{-1} , $\nu C-N$ 1320 cm^{-1} , $\nu C-N(-C=N-N=C-)$ 1585, 1230, 1225 cm^{-1} ; $\nu-C-O-C-$ p. het. 1325 cm^{-1}



Ryc. 1. Krzywe absorbancji AODAR w zależności od długości fali i *pH* roztworu. Stężenie AODAR $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$; 0 – *pH* 1 (stęż. H_2SO_4); 1 – *pH* = 2,70; 2 – *pH* = 6,30; 3 – *pH* = 7,21; 4 – *pH* = 10,33; 5 – *pH* = 11,49; 6 – *pH* = 12,30; 7 – *pH* 13 (0,1 N KOH)

Czystość badanego związku potwierdzono metodą chromatografii cienkowarstwowej stosując gotowe płytki RP-2 lub żel silanizowany 60H (E. Merck). W drugim przypadku płytki szklane pokryto pastą sorbcyjną uzyskaną przez zmieszanie 25 g adsorbentu z 50 ml mieszaniny metanolu z wodą (3:20).

Płytki z 0,25 mm warstwą adsorbentu suszono na powietrzu. Chromatogramy rozwijano techniką pionową (RP-2) lub poziomą w komorach „Sandwicz”, stosując jako fazę ruchomą mieszaninę:

Faza I

6 ml metanolu, 1 ml acetonitrylu, 3 ml buforu fosforanowego o pH 7,5. Wartość R_F związku AODAR w tym układzie na płytkach RP-2 wynosi 0,83.

Faza II

6 ml metanolu, 1 ml acetonitrylu, 3 ml buforu fosforanowego pH 3,0. Wartość R_F w tym układzie na płytce RP-2 wynosi 0,82.

Faza III

6 ml metanolu, 1 ml acetonitrylu, 3 ml buforu fosforanowego pH 3,0 z dodatkiem 0,2% bromku tetrametyloamoniowego. Wartość R_F w tym układzie na płytce RP-2 wynosi 0,44,

Faza IV

6 ml metanolu, 1 ml acetonitrylu, 3 ml buforu fosforanowego pH 3,6 z 0,5% dodatkiem sterinolu. Wartość R_F w tym układzie i na żelu silanizowanym wynosi 0,62.

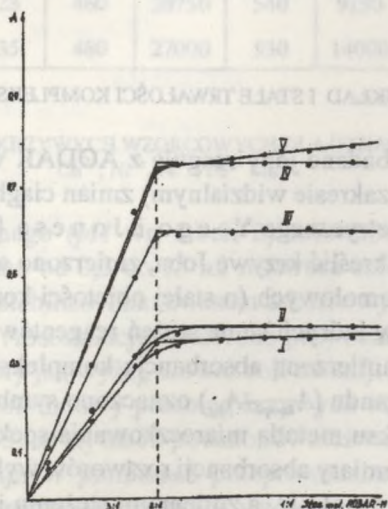
W każdym z powyższych układów uzyskano dla badanego związku tylko jedną plamkę. Związek łatwo rozpuszcza się w wodorotlenkach i węglanach litowców, roztworze amoniaku, DMF, DMSO. Trudno rozpuszcza się w metanolu, etanolu, acetonie i dioksanie. Bardzo trudno rozpuszcza się w eterze etylowym, naftowym, czterochlorku węgla, chloroformie, benzenie, toluenie, wodzie i wodnych roztworach kwasów. Roztwór metanolowy wykazuje dwa maksima absorbancji przy $\lambda = 225\text{nm}$ i $\lambda = 420\text{ nm}$, a molowe współczynniki adsorbancji $\epsilon_{\lambda_{max}}$ wynoszą odpowiednio $0,78 \cdot 10^4$ i $2,3 \cdot 10^4$.

Zależność krzywych absorbancji roztworów o $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ od pH (mieszanina 1 ml roztworu metanolowego związku + 2 ml metanolu + bufor do 10 ml) przedstawiono na rycinie 1.

Z wykresu wynika, że w zakresie pH 2,7–12,3 istnieją trzy różne formy barwnika: przy pH 2,7–5,15 forma cząsteczkowa LH_2 $\lambda = 390\text{nm}$; przy $pH > 5,6$ –7,21 forma częściowo zjonizowana LH^- $\lambda = 430\text{nm}$; przy pH 10,33 do $pH > 13,0$ (0,1 M KOH) forma anionowa L^{2-} $\lambda = 470\text{ nm}$. Przy $pH < 1,0$ (stęż. H_2SO_4) forma protonowa LH_3^+ $\lambda = 385\text{ nm}$. Stałe dysocjacji oznaczone (przy stałej sile jonowej równej 0,1; KNO_3) metodą spektrofotometryczną [6] $pK_1 = 7,67 \pm 0,1$ i $pK_2 = 11,47 \pm 0,3$



Ryc. 2. Krzywe Joba dla stężeń $L+M$ $c=1 \cdot 10^{-4}$ mol \cdot l $^{-1}$ i układu: I AODAR—Fe $^{2+}$ pH=8,35 = 530; II AODAR—Ni pH=9,23 =510; III AODAR—Fe $^{3+}$ pH=9,23 =540; IV AODAR—Co pH=9,23 =510; V AODAR—In $^{3+}$ pH=8,35 =530



Ryc. 3. Krzywe miareczkowania spektrofotometrycznego $c_L = \text{const} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ mol \cdot l $^{-1}$; $c_M = 2 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5}$ mol \cdot l $^{-1}$: I AODAR—Fe $^{3+}$ pH=9,23 = 540; II AODAR—Fe $^{2+}$ pH=8,35 =530; III AODAR—Co pH=9,23 =510; IV AODAR—Ni pH=9,23 =510; V AODAR—In $^{3+}$ pH=8,35 =530

oraz miareczkowania potencjometrycznego [7] $pK_1=7,27 \pm 0,15$, a $pK_2= 11,10 \pm 0,2$.

REAKCJE JAKOŚCIOWE AODAR Z JONAMI METALI

1 ml metanolowego roztworu barwnika o $c = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mieszało z 1 ml roztworu soli metalu o tym samym stężeniu oraz 2 ml buforu (pH 2,70–12,30). Barwę utworzonego chelatu porównywano z barwą roztworu, w którym roztwór soli metalu zastąpiono wodą. W ten sposób przebadano reakcje z jonami Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} . Wyraźną zmianę zabarwienia roztworu w stosunku do barwy roztworu wzorcowego obserwowano dla jonów Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , In^{3+} , Fe^{3+} . Wyniki reakcji przedstawiono w tabeli 1.

Zakwaszenie ($pH < 2,0$) lub zalkalizowanie ($pH > 12,0$) mieszaniny poreakcyjnej powoduje rozkład kompleksu do żółtego barwnika (środowisko kwasowe) lub pomarańczowego anionu (środowisko zasadowe). Rozkład utworzonych kompleksów następuje pod wpływem EDTA, CN^- , 8-hydroksychinolin, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Jony S^{2-} rozkładają połączenie AODAR z Fe^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ i jony cytrynianowe połączenie AODAR z Co^{2+} , a kwas aminoctowy chelat z In^{3+} . Połączenia chelatowe AODAR z badanymi jonami metali nie ekstrahują się rozpuszczalnikami organicznymi.

SKŁAD I STAŁE TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW

Stosunek, w jakim badane jony reagują z AODAR wyznaczono metodą spektrofotometryczną (w zakresie widzialnym) zmian ciągłych J o b a [8] i miareczkowania spektrofotometrycznego Y o e g o i J o n e s a [9] przy zmiennym stężeniu metanolu. Aby wykreślić krzywe J o b a, zmierzono absorbancję serii zbuforowanych roztworów izomolowych (o stałej objętości końcowej 20 ml i stałej sile jonowej równej 0,1), w których suma stężeń reagentów wynosiła $c=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Różnicę między zamierzoną absorbancją kompleksu, a obliczoną dla odpowiedniego stężenia ligandu ($A_{\text{komp}} - A_{\text{lig}}$) oznaczono symbolem A^* . W celu wyznaczenia składu kompleksu metodą miareczkowania spektrofotometrycznego (stosunków molowych) pomiary absorbancji roztworów wykonano przy stałym stężeniu AODAR $c=4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a zmiennym stężeniu jonów metali $c_M=2 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Zgodne (wg obu metod) wyniki wskazują, że stosunki molowe wynoszą AODAR: M=2:1 (Ryc. 2 i 3).

Do oznaczenia stałych trwałości posłużono się opracowaną przez J o b a [8] metodą **serii nieekwimolowych** z zastosowaniem do obliczeń wzoru przysto-

sowanego do kompleksów jednordzeniowych [10]. Stężenia roztworów soli metali były stałe we wszystkich seriach i wynosiły $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a AODAR zmienne od $c = 1 \times 10^{-4}$ do $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Pomiary absorbancji wykonano przy optymalnym pH , analitycznej długości fali i stałej sile jonowej równej 0,1. Długość fali (λ_{maks}), przy której występuje największa absorbancja kompleksu, molowe współczynniki absorbancji ($\epsilon_{\lambda_{maks}}$), analityczna długość fali (λ_{anal}), współczynnik absorbancji dla tej długości fali ($\epsilon_{\lambda_{anal}}$), współczynniki absorbancji ligandu przy analitycznej długości fali kompleksu oraz wyniki oznaczeń stałych trwałości kompleksów wyrażone $\log K$ zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Analityczna charakterystyka kompleksów AODAR

Kompleks	Opt. pH	λ_{maks} [nm]	$\epsilon_{\lambda_{maks}}$	λ_{anal} [nm]	$\epsilon_{\lambda_{anal}}$	ϵ_L przy λ_{anal} kom- pleksu	$\log K$
(AODAR) ₂ Co ²⁺	9,23	470	24250	510	18400	8900	10,179
(AODAR) ₂ Ni ²⁺	9,23	480	26400	510	19000	8900	9,650
(AODAR) ₂ Fe ²⁺	8,35	460	19750	530	10000	5600	8,792
(AODAR) ₂ Fe ³⁺	9,23	460	20750	540	9150	5100	9,372
(AODAR) ₂ In ³⁺	8,35	480	27000	530	14000	5600	10,003

PRZYGOTOWANIE KRZYWYCH WZORCOWYCH DLA OZNACZENIA JONÓW

Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ i In³⁺

Do 24 ml zbuforowanego (pH wg tabeli 2) roztworu AODAR o stężeniu $c=2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dodawano od 0,5 do 15 ml roztworu soli metali o tym samym stężeniu (sole żelaza Fe²⁺ stabilizowano kwasem askorbowym), uzupełniano wodę redestylowaną do 50 ml. Absorbancję oznaczano przy analitycznej długości fali, wobec odnośnika (roztwory jak wyżej, ale bez soli metali). Zależność absorbancji od stężenia wykazuje prostoliniowy przebieg krzywych wzorcowych w zakresie stężeń podanych w tabeli 3. W tej tabeli podano również współczynnik korelacji i wartości równania regresji. W pomiarach przeprowadzonych w takich samych warunkach, jak przy wyznaczaniu krzywych wzorcowych z ok. $2 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ oznaczanego jonu metalu, i z dodatkiem odpowiedniego „ubocznego” jonu kompleksującego, stwierdzono, że oznaczeniom nie przeszkadzają (przy oznaczaniu wymienionych jonów metali) ani 500 razy wyższe stężenie halogenków (Cl, F, Br, J), azotanów, siarczanów, fosforanów, boranów, winianów, szczawianów, TEA,

tiosiarczanów (z wyjątkiem połączenia z Co), ani 300 razy wyższe stężenie cytrynianów (z wyjątkiem połączeń z Fe^{2+} i Co^{2+}), kwasu aminooctowego (z wyjątkiem In^{3+}), jonów siarczkowych S^{2-} (z wyjątkiem połączeń Fe^{3+} , Co^{2+} , In^{3+}). Oznaczeń nie można wykonać dla EDTA, CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 8-hydroksychinoliny. Oznaczeniom nie przeszkadza ani 200 razy wyższe stężenie jonów Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , ani 50 razy wyższe stężenie Mn^{2+} i Tl^{3+} . Oznaczeń nie można wykonać dla jonów, które z badanym związkami tworzą barwne chelaty oraz Sn^{2+} .

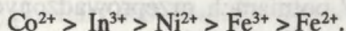
Tab. 3. Ocena statystyczna kolorymetrycznej metody oznaczenia jonów metali

Barwnik	Oznaczany jon metalu	Zakres stężeń [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Współczynnik korelacji (r)	Równanie regresji ($y=a\cdot x\pm b$)
AODAR	Co^{2+}	0,05–2,84	0,991	$0,220\cdot x-0,022$
	Ni^{2+}	0,05–2,82	0,998	$0,260\cdot x-0,032$
	Fe^{2+}	0,05–3,70	1,000	$0,176\cdot x-0,004$
	Fe^{3+}	0,05–3,35	0,968	$0,123\cdot x-0,029$
	In^{3+}	0,05–5,05	0,980	$0,307\cdot x-0,063$

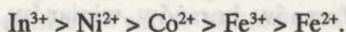
DYSKUSJA

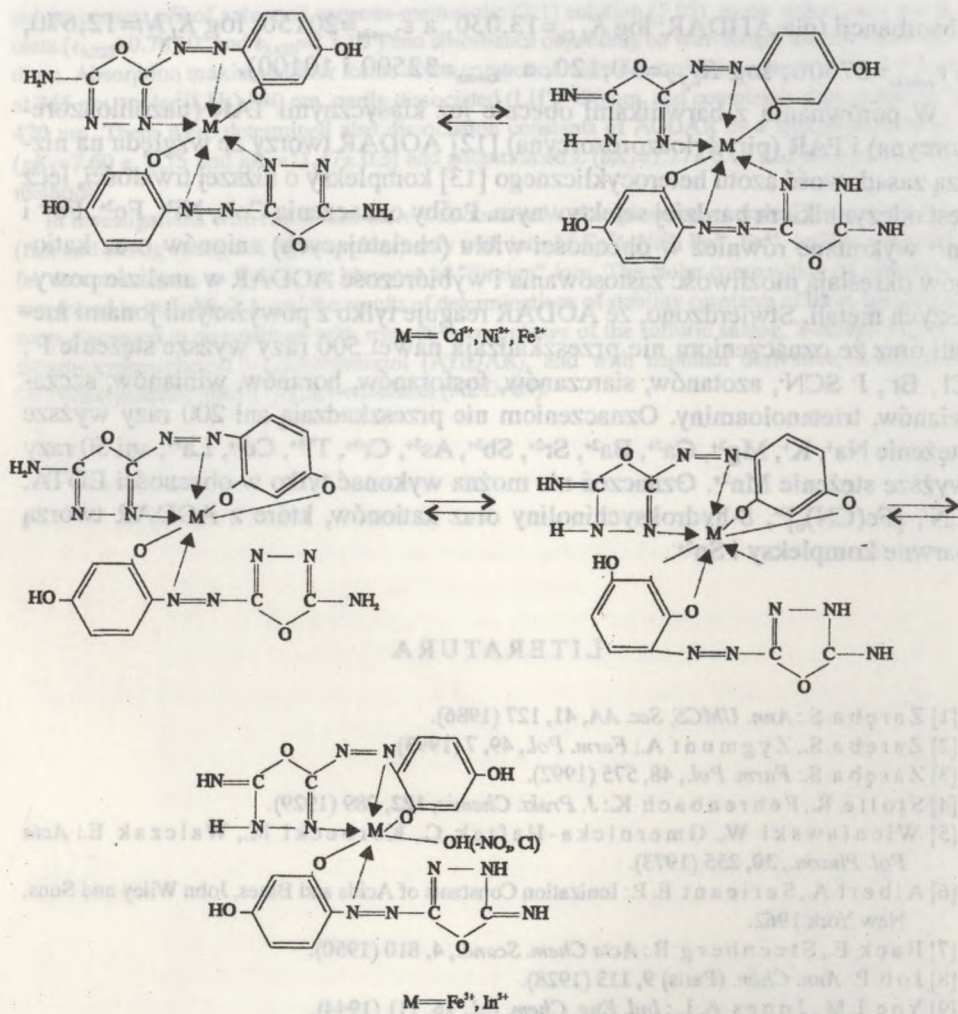
W niniejszej pracy przedstawiono warunki syntezy nowego barwnika 2-amino-5--(2',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,3,4-oksadiazolu (AODAR) oraz własności fizykochemiczne i chelatotwórcze. Przebadano reakcję chelatowania z 25 kationami w środowisku kwasowym i zasadowym. Zmianę barwy zaobserwowano z jonami Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} i In^{3+} . Rozpuszczalne barwne kompleksy nie ekstrahują się rozpuszczalnikami organicznymi. Utworzone kompleksy mają skład L:M 2:1 i ich prawdopodobną strukturę można przedstawić, jak na schemacie (s. 181).

Trwałość badanych kompleksów AODAR można uszeregować następująco:



Biorąc pod uwagę wartości $\epsilon_{\lambda_{\text{maks}}}$ czułość reakcji kompleksowania badanych jonów z AODAR można uszeregować następująco:





W porównaniu z AODAN (aminooksadiazoliloazonaftolem) [1] AODAR nie tworzy połączeń chelatowych z Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} i Bi^{3+} , natomiast tworzy połączenia z Fe^{3+} i In^{3+} . Kompleksy AODAR z Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} są mniej trwałe, lecz mają wyższe współczynniki absorpcji niż odpowiednie połączenia AODAN (dla AODAN: $\log K_{L,\text{Co}} = 12,371$, a $\epsilon_{\lambda_{\text{maks}}} = 11075$ i 11750 ; $\log K_{L,\text{Ni}} = 12,41$, a $\epsilon_{\lambda_{\text{maks}}} = 19000$ i 19375 ; $\log K_{L,\text{Fe}^{2+}} = 11,433$, a $\epsilon_{\lambda_{\text{maks}}} = 11625$).

AODAR tworzy również słabsze kompleksy z wymienionymi wyżej metalami w porównaniu ze związkiem, który zamiast tlenu w pięcioczłonowym pierścieniu heterocyklicznym ma siarkę, czyli ATIDAR (2-amino-5-(2',4'-dihydroksyfenyloazo-1')-1,3,4-tiadiazol [11] i połączenia te mają wyższy molowy współczynnik

absorbancji (dla ATIDAR: $\log K_{L,Co} = 13,030$, a $\epsilon_{\lambda_{maks}} = 20150$; $\log K_{L,Ni} = 12,670$, a $\epsilon_{\lambda_{maks}} = 27600$; $\log K_{L,Fe} = 10,120$, a $\epsilon_{\lambda_{maks}} = 32500$ i 10100).

W porównaniu z barwnikami obecnie już klasycznymi TAR (tiazoliloazorezorcyna) i PAR (pirydyloazorezorcyna) [12] AODAR tworzy ze względu na niższą zasadowość azotu heterocyklicznego [13] kompleksy o niższej trwałości, lecz jest odczynnikiem bardziej selektywnym. Próby oznaczenia Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} i In^{3+} wykonane również w obecności wielu (chelatujących) anionów oraz kationów określają możliwość zastosowania i wybiórczość AODAR w analizie powyższych metali. Stwierdzono, że AODAR reaguje tylko z powyższymi jonami metali oraz że oznaczeniom nie przeszkadzają nawet 500 razy wyższe stężenie F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , azotanów, siarczanów, fosforanów, boranów, winianów, szczawianów, trietanolaminy. Oznaczeniom nie przeszkadzają ani 200 razy wyższe stężenie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} , Cr^{3+} , Tl^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , ani 50 razy wyższe stężenie Mn^{2+} . Oznaczeń nie można wykonać tylko w obecności EDTA, CN^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, 8-hydroksychinoliny oraz kationów, które z AODAR tworzą barwne kompleksy i Sn^{2+} .

LITERATURA

- [1] Zaręba S.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, **41**, 127 (1986).
- [2] Zaręba S., Zygmunt A.: *Farm. Pol.*, **49**, 7 (1993).
- [3] Zaręba S.: *Farm. Pol.*, **48**, 575 (1992).
- [4] Stolle R., Fehrenbach K.: *J. Prakt. Chemie*, **122**, 289 (1929).
- [5] Wieniawski W., Gmernicka-Haftek C., Korbecki M., Walczak E.: *Acta Pol. Pharm.*, **30**, 255 (1973).
- [6] Albert A., Serieant E. P.: *Ionization Constants of Acids and Bases*, John Wiley and Sons, New York 1962.
- [7] Back E., Steenberg B.: *Acta Chem. Scand.*, **4**, 810 (1950).
- [8] Job P.: *Ann. Chim. (Paris)* **9**, 113 (1928).
- [9] Yoe I. M., Jones A. L.: *Ind. Eng. Chem. Ed.*, **16**, 111 (1944).
- [10] Sommer L.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **22**, 414 (1957).
- [11] Domagalina E., Zaręba S.: *Chem. Anal.*, **21**, 411 (1976).
- [12] Sillén L. G., Martel A. E. (red.): *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. The Chemical Society, Burlington House, London 1971.
- [13] Pollard F. H., Nickless G., Jenkins H.: *Proc. Intern. Symp. Birmingham Univ.*, **160** (1963).

SUMMARY

There was developed a method of obtaining a new complex-forming compound, 2-amino-5-(2',4'-dihydroxyphenylaso-1'')-1,3,4-oxadiazole (AODAR). There were determined physicochemi-

cal properties: pH of saturated aqueous-methanolic (2:1) solution (5.05), molar absorbance coefficient ($\epsilon_{\lambda 225}=0.78 \cdot 10^4$ and $\epsilon_{\lambda 220}=2.3 \cdot 10^4$) and absorbance depending on wavelength and pH of the medium. Absorption maxima of four forms of the compound were determined: protonated form (LH_3^+) at 385 nm, molar (LH_2) 390 nm, partly dissociated (LH^+) 430 nm, and completely dissociated (L^2-) 470 nm. There were determined also dissociation constants of AODAR by a spectrophotometric ($pK_1=7.60 \pm 0.15$ and $pK_2=11.47 \pm 0.3$) and potentiometric ($pK_1=7.27 \pm 0.15$ and $pK_2=11.10 \pm 0.2$) methods.

In investigations with metal ions there was observed a precipitateless complex-forming reaction (fast and strong change of ligand colour) only with ions of Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $In(III)$, applicable for determinations, as well in the presence of "foreign" ions. The molar composition of complexes was found to be $L:M=2:1$, and the results of determinations of stability constants of these complexes were discussed in comparison with respective complexes of the sulfuric analog, 2-amino-5-(2',4'-dihydroxyphenylazo-1')-1,3,4-thiadiazol (ATIDAR), and with naphthol derivative, 2-amino-5-(2'-hydroxynaphthylazo-1')-1,3,4-oxadiazol (ADDAN).

absorption maxima at 282 nm. There were determined also the molar absorptivity coefficients of the complexes of AODAR with Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Cu³⁺, Zn³⁺, Cd³⁺, Pb³⁺, Mn³⁺, Ba³⁺, Sr³⁺, Ca³⁺, Mg³⁺, Na³⁺, K³⁺, NH₄³⁺, Fe⁴⁺, Co⁴⁺, Ni⁴⁺, Cu⁴⁺, Zn⁴⁺, Cd⁴⁺, Pb⁴⁺, Mn⁴⁺, Ba⁴⁺, Sr⁴⁺, Ca⁴⁺, Mg⁴⁺, Na⁴⁺, K⁴⁺, NH₄⁴⁺. The molar absorptivity coefficients of the complexes of AODAR with Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na²⁺, K²⁺, NH₄²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Cu³⁺, Zn³⁺, Cd³⁺, Pb³⁺, Mn³⁺, Ba³⁺, Sr³⁺, Ca³⁺, Mg³⁺, Na³⁺, K³⁺, NH₄³⁺, Fe⁴⁺, Co⁴⁺, Ni⁴⁺, Cu⁴⁺, Zn⁴⁺, Cd⁴⁺, Pb⁴⁺, Mn⁴⁺, Ba⁴⁺, Sr⁴⁺, Ca⁴⁺, Mg⁴⁺, Na⁴⁺, K⁴⁺, NH₄⁴⁺ were determined at 282 nm. The molar absorptivity coefficients of the complexes of AODAR with Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na²⁺, K²⁺, NH₄²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Cu³⁺, Zn³⁺, Cd³⁺, Pb³⁺, Mn³⁺, Ba³⁺, Sr³⁺, Ca³⁺, Mg³⁺, Na³⁺, K³⁺, NH₄³⁺, Fe⁴⁺, Co⁴⁺, Ni⁴⁺, Cu⁴⁺, Zn⁴⁺, Cd⁴⁺, Pb⁴⁺, Mn⁴⁺, Ba⁴⁺, Sr⁴⁺, Ca⁴⁺, Mg⁴⁺, Na⁴⁺, K⁴⁺, NH₄⁴⁺ were determined at 282 nm.

In the investigation with iron there was observed a complex-forming reaction (fast and strong change of light density) only with ions of Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁴⁺, Fe⁵⁺. The molar absorptivity coefficients of the complexes of AODAR with Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁴⁺, Fe⁵⁺ were found to be 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹, 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹, 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹, 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹ respectively. The molar absorptivity coefficients of the complexes of AODAR with Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁴⁺, Fe⁵⁺ were found to be 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹, 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹, 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹, 1.14 x 10⁴ l·mol⁻¹·cm⁻¹ respectively.

Zakwaszenie ($pH < 2.0$) lub alkaliczowanie ($pH > 12.0$) mieszaniny poroalko-
nej powoduje rozkład kompleksu w stałego barwnika (zawieszki kwasowe) lub
pomarańczowego anionu (zawieszki zasadowe). Rozkład utworzonych komple-
ksów następuje pod wpływem EDTA, CN⁻, 8-hydroksychinolina, [Fe(CN)₆]⁴⁻.

Jony S²⁻ rozkładają potężnie AODAR z Fe²⁺, Co²⁺, In³⁺; S₂O₃²⁻ i jony cytrynia-
nowe połączenie AODAR z Co²⁺, a kwas aminooctowy chelat z In³⁺. Połączenia
chelatowe AODAR z badanymi jonami metali nie chelatują się z rozpuszczalnika-
mi organicznymi.

STRESZCZENIE

Stosunek, w jakim badane jony reagują z AODAR wyznaczono metodą spe-
ktrofotometryczną (w zakresie widzialnym) zmian ciągłych Joba [8] i mierecz-
kowania spektrofotometrycznego Yooego i Jonesa [9] przy zmiennym stę-
żeniu metanolu. Aby wykreślić krzywe Joba, zmierzono absorbancję serii zbufo-
ranych mieszanek homopolarycznych (o stałej objętości końcowej 20 ml i stałej sile
jonowej równej 0,1), w których suma stężeń reagentów wynosiła 1×10^{-4} mol ·
l⁻¹. Różnice między zamierzoną absorbancją kompleksu, a obserwowaną odpo-
wiedzielnego stężenia reagentów.

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład 275 egz. + 25 nadb. aut., ark. wyd. 11, ark. druk. 14
Papier druk. sat. kl. III, B1, 70 g. Oddano do składania w czerwcu 1994 r.,
podpisano do druku w kwietniu 1995 r., wydrukowano w maju 1995 r.

Tłoczono w Oficynie Drukarskiej UMCS w Lublinie

107

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN – POLONIA

VOL. XLIV/XLV

SECTIO AA

1989/1990

10. E. Pa w ł o w s k a, M. J a n c z e w s k i: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. LXVI. Kwasy 2,4-dibromofenylo-sulfinylooctowe i ich niektóre pochodne
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part LXVI. 2,4-Dibromophenylsulfinylacetic Acide and Some of Their Derivatives
11. T. J a b ł o Ń s k a - P i k u s: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. Kwasy 2-(2'-metylobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne. III.
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. 2-(2'-Methylbenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives. Part III.
12. M. J a n c z e w s k i, S. R a d k i e w i c z: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. III. Kwasy 2-2'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part III. 2-(2'-Nitrobenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives
13. E. Pa w ł o w s k a, M. J a n c z e w s k i, S. G r z e g ó r s k i: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. LXVII. Kwasy 3,4-dibromofenylo-sulfinylooctowe i ich niektóre pochodne
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part LXVII. 3,4-Dibromophenylsulfinylacetic Acids and Some of Their Derivatives
14. M. J a n c z e w s k i, J. B i s k u p, S. G r z e g ó r s k i: Wpływ budowy cząsteczkowej na właściwości optyczne układów sulfotlenkowych. IV. Kwasy 3-(4'-nitrobenzylsulfinylo)benzoesowe i ich niektóre pochodne
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulfoxide Systems. Part IV. 3-(4'-Nitrobenzylsulfinyl)benzoic Acids and Some of Their Derivatives

Biblioteka Uniwersytetu
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

4051

46/47

CZASOPISMA
1991/1992

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
WYDAWNICTWO

Pl. M. Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE