

Instytut Chemii Podstawowych Akademii Medycznej w Lublinie
Zakład Chemii Organicznej
Kierownik: doc. dr Tadeusz Bany

Tadeusz BANY, Maria SANTUS

**O reakcjach 3,4-dwupodstawionych
pochodnych układu 1,2,4-triazolotiolu-5 z jonami niektórych metali**

О реакциях 3,4-дизамещенных производных системы 1,2,4-триазолтиола-5
с ионами некоторых металлов

The Reactions of 3,4-Disubstituted Derivatives of 1,2,4-Triazolthiol-5 with some
Metallic Ions

Jednym z głównych kierunków rozwoju nowoczesnej chemii analitycznej jest coraz powszechniejsze stosowanie odczynników organicznych do wykrywania i oznaczania ilościowego związków nieorganicznych. Odczynniki organiczne stosowane do strącania osadów mają na ogół znaczny ciężar cząsteczkowy, zawartość oznaczanego pierwiastka stanowi w ważonym osadzie niewielką część. Dzięki niskim współczynnikom przeliczeniowym zwiększa się dokładność oznaczeń wagowych. W przypadku analitycznego wykorzystania heterocyklicznych tioli w wiązaniu metalu poza grupą tiolową uczestniczą często heteroatomy z pierścienia, wskutek czego powstają trwałe kompleksy chelatowe. Do znanych i opisanych w literaturze pięciocłonowych heterocyklicznych tioli, posiadających własności kompleksotwórcze, należą pochodne tetrazolu [1, 2] oraz szereg 1,3,4-tiadiazoli zawierających 1 lub 2 grupy tiolowe [3, 4, 5, 6, 7]. W piśmiennictwie nie znaleźliśmy prac donoszących o kompleksotwórczych własnościach pochodnych 1,2,4-triazolu.

Przedmiotem niniejszej pracy było zbadanie reakcji nowych, otrzymanych przez nas związków: 3,4-dwupodstawionych pochodnych układu 1,2,4-triazolotiolu-5 z jonami niektórych metali, ustalenie składu powstających połączeń oraz ustalenie, czy zmiana podstawnika R— w pozycji 3 ma wpływ na czułość i selektywność reakcji z metalami. Związki: 3-me-

tylo-4- α -pirydylo-1,2,4-triazolotiol-5 (MPTT), 3-benzylo-4- α -pirydylo-1,2,4-triazolotiol-5 (BPTT), 3-laurylo-4- α -pirydylo-1,2,4-triazolotiol-5 (LPTT) otrzymaliśmy w reakcjach odpowiednich chlorowodorków amidrazonów [8, 9] z izotiocyjanianem α -pirydylowym [10]. Otrzymane związki scharakteryzowaliśmy danymi analizy elementarnej oraz przeprowadzając je w pochodne S-2,4-dwunitrofenylowe. Wyzaczyliśmy również krzywe absorpcji tych związków w nadfiolecie i podczerwieni.

Dodanie do roztworów soli metali: Ag(I), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Bi(III), Zn(II), Fe(III), Co(III), Co(II), Ni(II), Cd(II), roztworów badanych tioli powoduje wytrącenie osadu lub zabarwienie roztworu. Osady powstałe w wyniku tych reakcji różnią się barwą i właściwościami. Skład połączeń wyznaczaliśmy metodą zmian ciągłych, mierząc ciężar osadu [11]. Zbadaliśmy również ilościowo rozpuszczalność wytrąconych osadów i zależność rozpuszczalności od składu roztworu.

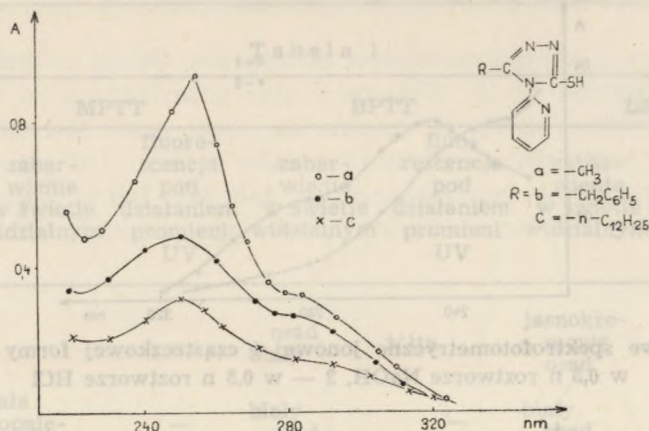
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

3-metylo-4- α -pirydylo-1,2,4-triazolotiol-5 (MPTT); 3-benzylo-4- α -pirydylo-1,2,4-triazolotiol-5 (BPTT); 3-laurylo-4- α -pirydylo-1,2,4-triazolotiol-5 (LPTT). Sole metali i rozpuszczalniki organiczne o czystości cz.d.a. Woda podwójnie destylowana. Spektrofotometr VSU2-P firmy Zeiss, kiuwety kwarcowe 1 cm. Pehametr Ridan typ PCR-68B. Wszystkie pomiary wykonano w temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

1. Pomiar absorpcji w zakresie nadfioletu i podczerwieni

W celu potwierdzenia budowy otrzymanych związków wyznaczaliśmy ich widma IR w wypraskach z bromku potasu w stosunku ilościowym 1,7 mg odczynnika na 300 mg KBr. Analiza widma w podczerwieni wykazała obecność jonu tioureidowego $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \text{C}-\text{S}$ 1590 cm^{-1} . Wykonaliśmy również widmo w nadfiolecie dla roztworów w absolutnym etanolu o stężeniu $5 \cdot 10^{-5}$ M. Badane związki wykazują absorpcję w zakresie krótkofalowym 220—320 nm. Widma absorpcji tych związków są bardzo podobne, posiadają maksimum przy $\lambda = 250\text{—}255\text{ nm}$. Wpływ podstawnika w pozycji 3 pierścienia triazolowego na przebieg krzywych uwidacznia się jedynie w zmianach intensywności maksimum absorpcji (ryc. 1).



Ryc. 1. Krzywe spektrofotometryczne związków; a — MPTT, b — BPTT, c — LPTT, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M w etanolu abs.

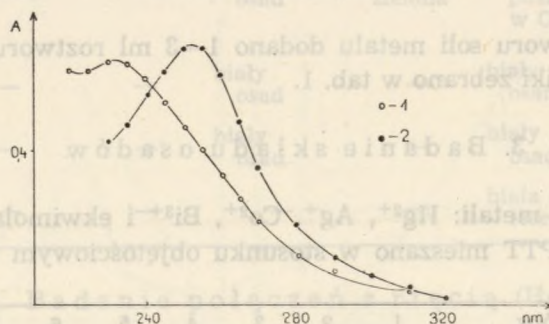
Współczynniki ekstynkcji molowej:

MPTT — przy $\lambda = 255$ nm — 19 000;

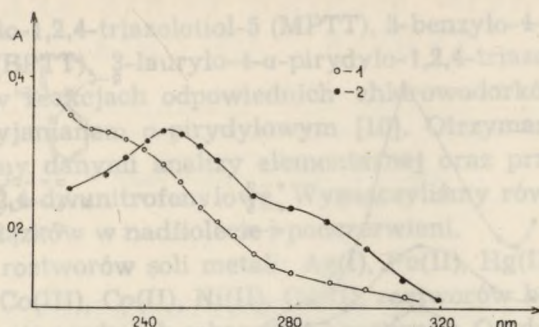
BPTT — przy $\lambda = 250$ nm — 9 500;

LPTT — przy $\lambda = 250$ nm — 5 800.

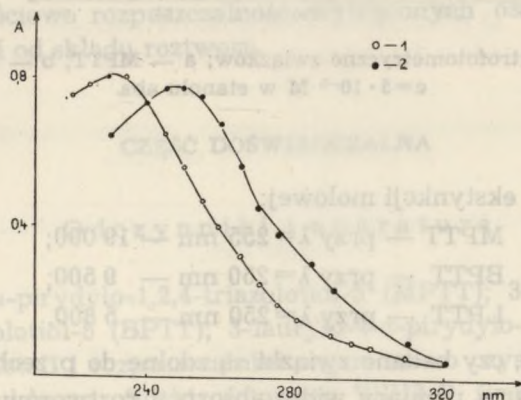
Aby stwierdzić, czy badane związki są zdolne do przechodzenia w stan jonowy, wykonaliśmy pomiary widm absorpcji roztworów tych związków w rozpuszczalnikach polarnych przy różnych kwasowościach badanych roztworów. Gdy związek badany ma charakter kwaśny, wtedy jego widmo w środowisku alkalicznym ulega przesunięciu w kierunku fal krótszych [12]. Pozytywne wyniki tych oznaczeń przedstawiają ryc. 2, 3 i 4.



Ryc. 2. Krzywe spektrofotometryczne jonowej i cząsteczkowej formy MPTT; 1 — w 0,5 n roztworze NaOH, 2 — w 0,5 n roztworze HCl



Ryc. 3. Krzywe spektrofotometryczne jonowej i cząsteczkowej formy BPTT; 1 — w 0,5 n roztworze NaOH, 2 — w 0,5 n roztworze HCl



Ryc. 4. Krzywe spektrofotometryczne jonowej i cząsteczkowej formy LPTT; 1 — w 0,5 n roztworze NaOH, 2 — w rozpuszczalniku obojętnym (zwykle nie rozpuszcza się w kwasach)

2. Reakcje jakościowe badanych związków z jonami metali

Do 1 ml roztworu soli metalu dodano 1—3 ml roztworu soli sodowej odczynnika. Wyniki zebrano w tab. 1.

3. Badanie składu osadów

Roztwory soli metali: Hg^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Bi^{3+} i ekwimolarne roztwory MPTT, BPTT, LPTT mieszano w stosunku objętościowym wg schematu:

Nr próby	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ml roztworu Me^{n+}	2	2,5	3	3,3	4	5	6	7	8
ml roztworu odczynnika	8	7,5	7	6,7	6	5	4	3	2

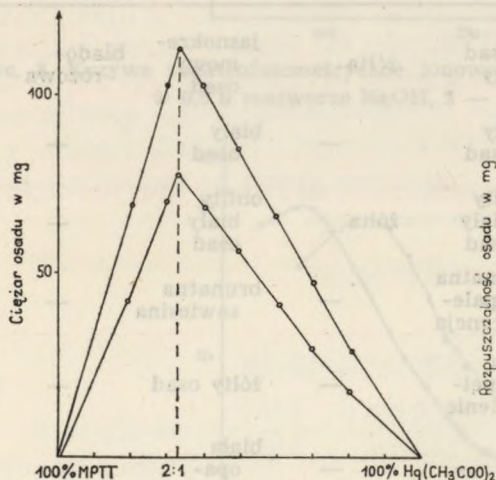
Tabela 1

Jony metali	MPTT		BPTT		LPTT	
	zabarwienie w świetle widzialnym	fluorescencja pod działaniem promieni UV	zabarwienie w świetle widzialnym	fluorescencja pod działaniem promieni UV	zabarwienie w świetle widzialnym	fluorescencja pod działaniem promieni UV
Ag ⁺	—	—	osad biały	żółta	jasnokremowy osad	bladoróżowa
Pb ²⁺	biała opalescencja	—	biały osad	—	biały osad	—
Hg ²⁺	obfity biały osad	jasno-żółta	obfity biały osad	żółta	obfity biały osad	—
Cu ²⁺	ciemno-zielone	—	brunatna opalescencja	—	brunatna zawiesina	—
Bi ³⁺	—	—	żółte zmętnienie	—	żółty osad	—
Zn ²⁺	—	—	—	—	biała opalescencja	—
Fe ³⁺	—	—	—	—	kremowy osad	—
Ce ³⁺	—	—	—	—	biała opalescencja	—
Co ²⁺	fioletowe	—	wrzosowy osad	żółto-zielona	fioletowy osad rozpuszcz. w CCl ₄	—
Ni ²⁺	—	—	biały osad	—	biały osad	—
Cd ²⁺	—	—	biały osad	—	biały osad	—
Cr ³⁺	—	—	—	—	biała opalescencja	—

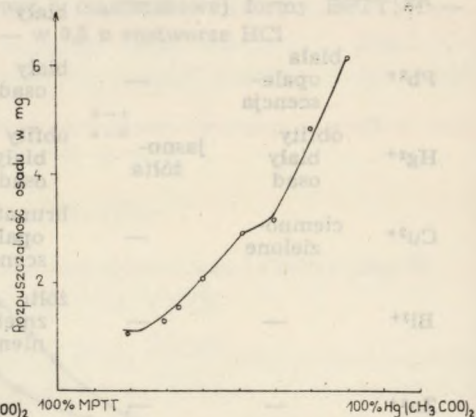
3.1. Badanie połączeń z rtęcią (Hg²⁺)

Wytrącanie osadu (przepis ogólny): Do każdej próby zawierającej octan rtęciowy dodano 30 ml wody i stężonego roztworu amoniaku do reakcji alkalicznej wobec fenoloftaleiny, ogrzano na łaźni wodnej

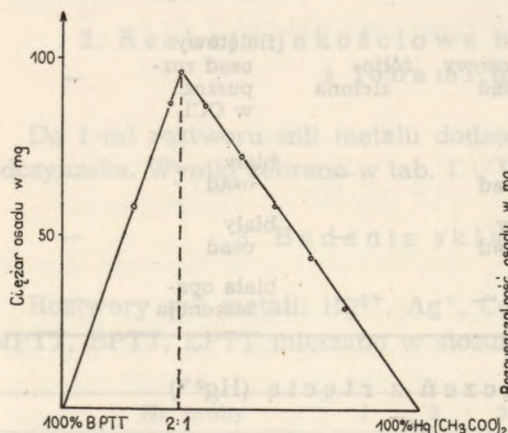
do 60° i powoli wkroplono roztwór odczynnika. Całość uzupełniono gorącą wodą do objętości 50 ml. Wytrącony osad pozostawiono na wrzącej łaźni wodnej 20 min., a następnie sączono na gorąco przez filtr G3. Osad prze-myto 0,5 M roztworem amoniaku i suszono w temp. 110° do stałego cięża-ru. Uzyskane wyniki zilustrowano ryc.: 5ab, 6ab, 7ab w postaci zależności: ciężar osadu = f (składu roztworu) oraz rozpuszczalność osadu = f (składu roztworu).



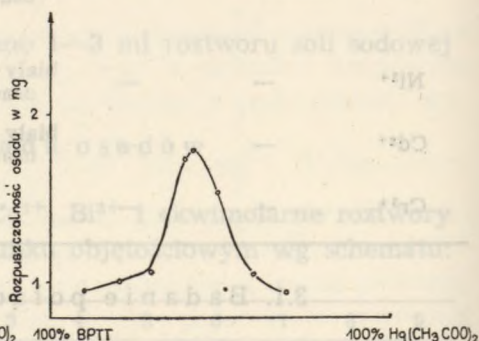
Ryc. 5a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Hg—MPTT



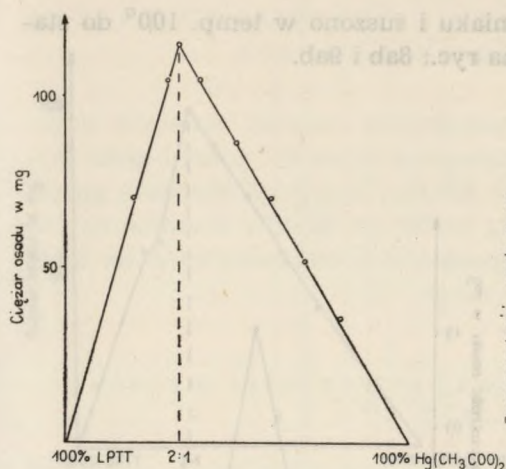
Ryc. 5b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu ($\text{Hg}(\text{MPTT})_2$) od składu roztworu



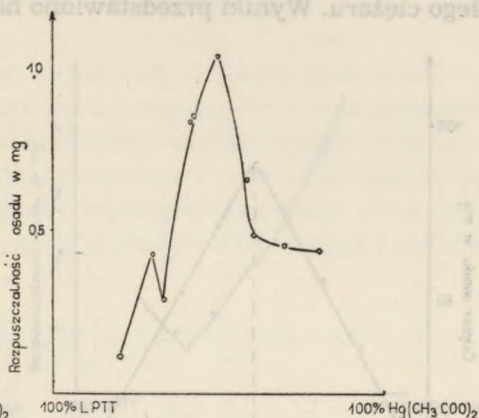
Ryc. 6a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Hg—BPTT



Ryc. 6b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu $\text{Hg}(\text{BPTT})_2$ od składu roztworu



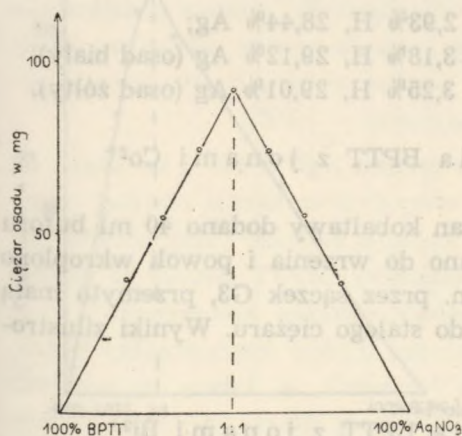
Ryc. 7a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Hg—LPTT



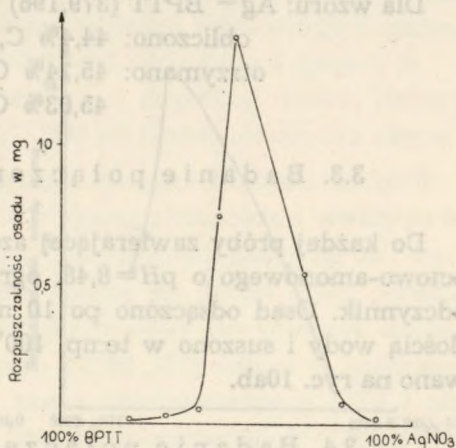
Ryc. 7b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu $\text{Hg}(\text{LPTT})_2$ od składu roztworu

3.2. Badanie połączeń ze srebrem (Ag^+)

Wytrącanie osadu (przepis ogólny): Do każdej próby zawierającej azotan srebra dodano 30 ml wody, 4 ml lodowatego kwasu octowego i stężonego amoniaku do reakcji alkalicznej wobec fenoloftaleiny. Roztwór ogrzano na łaźni wodnej do 50° , wkroplono roztwór odczynnika i uzupełniono wodą do 50 ml. Wytrącony osad odsączono po 5 min. przez filtr

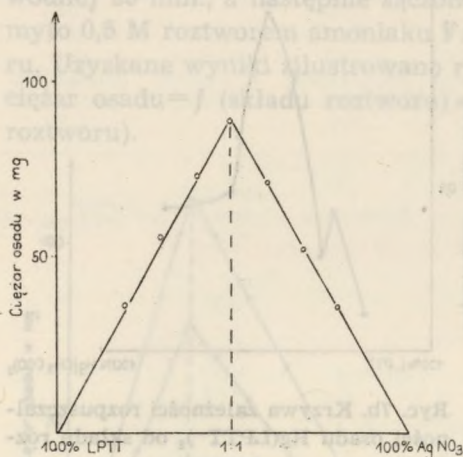


Ryc. 8a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Ag—BPTT

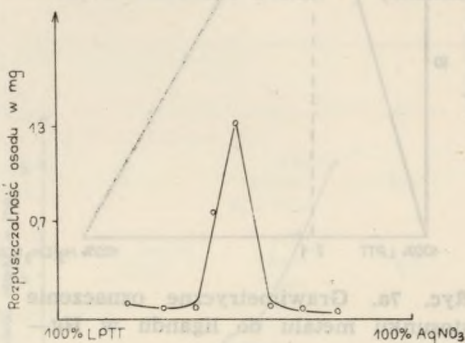


Ryc. 8b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu $\text{Ag}(\text{BPTT})^-$ od składu roztworu

G3, przemyto 0,5 M roztworem amoniaku i suszono w temp. 100° do stałego ciężaru. Wyniki przedstawiono na ryc.: 8ab i 9ab.



Ryc. 9a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Ag—LPTT



Ryc. 9b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu Ag(LPTT-) od składu roztworu

Biały osad połączenia Ag—BPTT pod wpływem acetonu zabarwia się na kolor intensywnie żółty, przy czym t.t. nie zmienia się i wynosi w obu przypadkach $240-241^{\circ}$. Dokładna analiza wskazuje, że skład połączenia nie uległ zmianie.

Analiza:

Dla wzoru: Ag—BPTT (379,196)

obliczono: 44,4% C, 2,93% H, 28,44% Ag;

otrzymano: 45,14% C, 3,18% H, 29,12% Ag (osad biały);

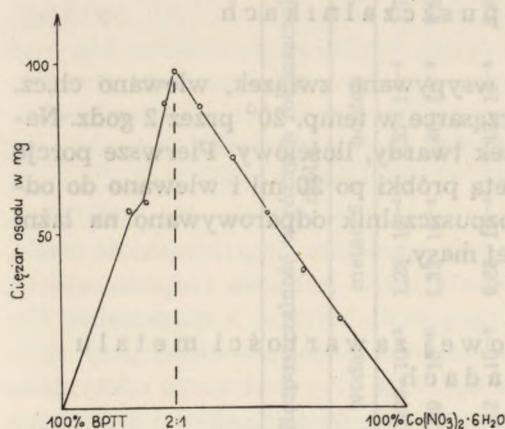
45,03% C, 3,25% H, 29,01% Ag (osad żółty).

3.3. Badanie połączenia BPTT z jonami Co^{2+}

Do każdej próby zawierającej azotan kobaltawy dodano 40 ml buforu octowo-amonowego o $\text{pH}=8,48$, ogrzano do wrzenia i powoli wkroplono odczynnik. Osad odsączono po 10 min. przez sączek G3, przemyto małą ilością wody i suszono w temp. 100° do stałego ciężaru. Wyniki zilustrowano na ryc. 10ab.

3.4. Badanie połączenia LPTT z jonami Bi^{3+}

Do każdej próby zawierającej azotan bizmutawy dodano 40 ml wody, ogrzano do temp. 50° , wkroplono powoli roztwór odczynnika. Powstaje in-

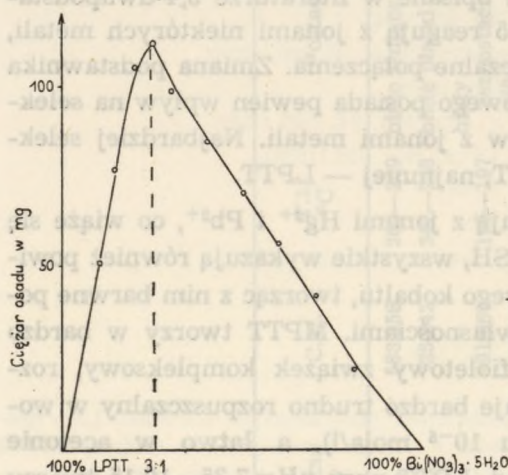


Ryc. 10a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Co—BPTT

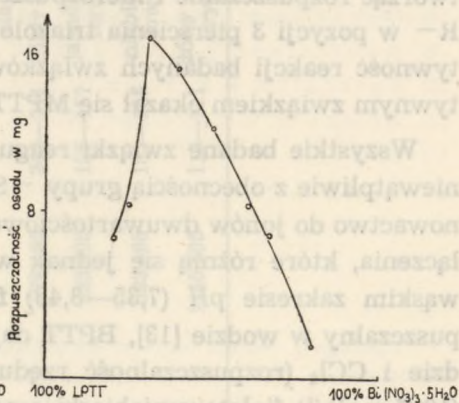


Ryc. 10b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu $\text{Co}(\text{BPTT})_2$ od składu roztworu

tensywnie żółte zmętnienie, przechodzące w jasnożółty, serowaty osad, który odsączono przez sączek G3 i przemyto małą ilością wody. Suszono w temp. 50° do stałego ciężaru. Wyniki przedstawiono na ryc. 11ab.



Ryc. 11a. Grawimetryczne oznaczenie stosunku metalu do ligandu w Bi—LPTT



Ryc. 11b. Krzywa zależności rozpuszczalności osadu $\text{Bi}(\text{LPTT})_3$ od składu roztworu

4. Oznaczanie ilościowej rozpuszczalności osadów w różnych rozpuszczalnikach

Do kolb miarowych na 100 ml wsypywano związek, wlewano ch.cz. rozpuszczalnik i wytrząsano na wytrząsarce w temp. 20° przez 2 godz. Następnie roztwory sączono przez sączek twardy, ilościowy. Pierwsze porcje przesącza odrzucano. Pobierano pipetą próbki po 20 ml i wlewano do odważonych naczynek wagowych. Rozpuszczalnik odparowywano na łaźni wodnej i suszono pozostałość do stałej masy.

5. Oznaczenie procentowej zawartości metalu w osadach

Odwagę badanego osadu rozpuszczono w 65% HNO_3 i ogrzewano. Po odbarwieniu się roztworu dodano 33% wody utlenionej i tak długo ogrzewano aż przestały wydzielać się banieczki gazu. Zawartość kolby rozcieńczono i oziębiono. Rtęć oznaczono jako HgS , srebro w postaci chlorku srebra, kobalt oznaczono wg metody Mayra i Feigla za pomocą α -nitrozo- β -naftolu, bizmut jako BiPO_4 . Wszystkie wyniki zebrano w tab. 2.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Otrzymane przez nas nowe, nie opisane w literaturze 3,4-dwupodstawione pochodne 1,2,4-triazolotolu-5 reagują z jonami niektórych metali, tworząc rozpuszczalne i nierozpuszczalne połączenia. Zmiana podstawnika R— w pozycji 3 pierścienia triazolowego posiada pewien wpływ na selektywność reakcji badanych związków z jonami metali. Najbardziej selektywnym związkiem okazał się MPTT, najmniej — LPTT.

Wszystkie badane związki reagują z jonami Hg^{2+} i Pb^{2+} , co wiąże się niewątpliwie z obecnością grupy —SH, wszystkie wykazują również powinowactwo do jonów dwuwartościowego kobaltu, tworząc z nim barwne połączenia, które różnią się jednak własnościami. MPTT tworzy w bardzo wąskim zakresie pH (7,35—8,48) fioletowy związek kompleksowy, rozpuszczalny w wodzie [13], BPTT daje bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie i CCl_4 (rozpuszczalność rzędu 10^{-5} mola/l), a łatwo w acetonie (10^{-2} mola/l) fioletowoniebieski osad, LPTT przy pH=7,35—10,15 tworzy z jonami Co^{2+} fioletowy związek nierozpuszczalny w wodzie, bardzo łatwo rozpuszczalny w CCl_4 . BPTT reaguje również z jonami Ag^+ , Cd^{2+} , Ni^{2+} , a LPTT dodatkowo jeszcze z jonami Zn^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , z którymi nie reagu-

Tabela 2

Wzory sumaryczne osadów	C.cz.	T.t. °C	Postać	Obliczona zawartość metalów %	Znaleziona zawartość metalów %	Rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach mol/l			
						woda	metanol	acetone	CCl ₄
Hg(MPTT) ₂	583,058	268—269	białe lśniące igły	34,40	34,22	1,029 · 10 ⁻⁵	1,28 · 10 ⁻⁴	2,57 · 10 ⁻⁵	1,71 · 10 ⁻⁵
Hg(BPTT) ₂	785,242	247—248	białe płatki	27,28	27,02	1,09 · 10 ⁻⁵	1,32 · 10 ⁻⁴	2,86 · 10 ⁻⁵	9,52 · 10 ⁻⁶
Hg(LPTT)	891,660	195—197	biały bezpociągowy osad	22,49	22,18	1,12 · 10 ⁻⁵	9,65 · 10 ⁻⁵	4,48 · 10 ⁻⁵	5,61 · 10 ⁻⁶
Ag(BPTT)	379,196	240—241	biały osad	28,44	99,01	2,11 · 10 ⁻⁵	1,76 · 10 ⁻⁴	1,32 · 10 ⁻⁵	5,80 · 10 ⁻⁵
Ag(LPTT)	453,405	155—157	jasnokremowy serowaty osad	23,79	23,99	6,62 · 10 ⁻⁵	2,32 · 10 ⁻⁴	1,14 · 10 ⁻³	2,74 · 10 ⁻²
Co(BPTT) ₂	583,585	153—155	niebieskofiole- tawy osad	9,92	10,64	5,89 · 10 ⁻⁵	2,59 · 10 ⁻⁴	2,45 · 10 ⁻²	6,40 · 10 ⁻⁵
Bi(LPTT) ₃	1245,585	110—111	żółty drobno- krystaliczny	16,78	16,19	2,41 · 10 ⁻⁵	1,91 · 10 ⁻⁴	3,54 · 10 ⁻⁴	4,89 · 10 ⁻⁴

je MPTT. Badanie rozpuszczalności produktów reakcji otrzymanych tioli z jonami: Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} w różnych rozpuszczalnikach wykazało, że wytrącające się osady są wystarczająco trudno rozpuszczalne, aby wymienione tiole mogły być zastosowane do oznaczeń grawimetrycznych. Przenawia za tym również dosyć duża selektywność tych odczynników.

Analizując zależność rozpuszczalności osadów od składu roztworu na przykładzie połączeń z rtęcią, widać, że własności osadów zmieniają się wraz ze zmianą podstawnika. W przypadku połączenia $\text{Hg}-(\text{MPTT})_2$ nadmiar jonu koordynowanego wyraźnie zmniejsza rozpuszczalność osadu, dodanie natomiast nadmiaru jonu centralnego zwiększa rozpuszczalność, prawdopodobnie powstają wówczas połączenia bardziej rozpuszczalne. Połączenie $\text{Hg}-(\text{BPTT})_2$ wykazuje maksimum rozpuszczalności przy składzie 3 : 2, rozpuszczalność osadu zmniejsza się przy nadmiarze odczynnika lub nadmiarze jonu centralnego. Maksimum rozpuszczalności połączenia $\text{Hg}-(\text{LPTT})_2$ przypada przy składzie 1 : 1, minimum przy składzie 1 : 2.

PIŚMIENNICTWO

1. Dieterle W., Becher H. J.: Z. anal. Chem. **176**, 118, (1960).
2. Moore C. E., Robinson T. A.: Anal. Chim. Acta **23**, 533 (1960).
3. Domagalina E., Przyborowski L.: Z. anal. Chem. **207**, 411 (1965).
4. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.: Z. anal. Chem. **154**, 262 (1957); *ibid.* **155**, 1, 7 (1957); *ibid.* **156**, 103 (1957).
5. Majumdar A. K., Singh B. R.: Z. anal. Chem. **154**, 413 (1957); *ibid.* **155**, 81, 86, 166 (1957); *ibid.* **156**, 265 (1957); *ibid.* **161**, 81 (1958); *ibid.* **193**, 33 (1963).
6. Stantschoff P.: Z. anal. Chem. **220**, 33 (1966).
7. Gregorowicz Z., Klima Z.: Roczniki Chem. **44**, 503 (1970).
8. Oberhummer W.: Monatsh. **63**, 285 (1933).
9. Kauffmann T., Spaude E., Wolf D.: Ber. **97**, 3436 (1964).
10. Fairfull S. E. S., Peak D. A.: J. Chem. Soc. 796 (1955).
11. Asmus E.: Z. anal. Chem. **210**, 401 (1965).
12. Bugaj P. M.: Ж. О. Х. **26**, 2648 (1956).
13. Bany T., Santus M.: Acta Polon. Pharm. (w druku 1974).

РЕЗЮМЕ

Проведен синтез новых 3,4-дизамещенных производных системы 1,2,4-триазолтиола-5. Дан спектр этих соединений в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра. Исследованы реакции этих соединений с ионами некоторых металлов. Состав соединений с ионами: Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} был определен методом постоянных изменений со взвешиванием осадка.

Проведен также количественный анализ растворимости осадка и определена зависимость растворимости осадка от состава раствора.

SUMMARY

Now synthesised 3,4-disubstituted derivatives of 1,2,4-triazolothiol-5, characterised by means of the analysis of their IR and UV spectra, were studied for their ability to form the chelats with Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} and Bi^{3+} ions.

The composition of these compounds was determined with the methods of continuous changes — i.e. measuring the weight of the precipitate. An attempt was also made to investigate the quantitative solubility of the obtained precipitates and a relationship between the precipitate solubility and the composition of the solution.

Tadeusz BANY, Maria DOBOSZ

Cyanoetylowanie i aminometylowanie 1,2,4-triazolu

Исследование и аминометилирование 1,2,4-триазола

Cyanoethylation and Aminomethylation 1,2,4-Triazole

Opierając się na doniesieniach z piśmiennictwa 1,2,4-triazol o wzorze:



w zależności od typu przeprowadzonej reakcji może dawać N_1 -pochodne i C-pochodne.

W wyniku działania na 1,2,4-triazol chlorekami alkilowymi w środowisku alkalicznym powstają odpowiednie N_1 -pochodne [1, 2].



Reakcje acylowania, zarówno z chlorekami kwasowymi, jak i z bezwodnikami, prowadzą również do powstania N_1 -pochodnych [3, 4].

