

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF AMINOMETHYLATED ALIZARINE DERIVATIVES

M. Degtev, Doctor of Chemistry, Full Professor,
Head of a Chair

N. Dudukalov, Postgraduate student
O. Popova, Postgraduate student
Perm State University, Russia

Physical and chemical properties of 1,2-dioxianthraquinone aminomethylated derivatives are studied, including the structure reagents, their solubility, acid-base and complexing properties with the ions of Sc(III), Y(III), La(III), Sm(III), Ce(III), Th(IV), Zr(IV).

Keywords: 1,2-dioxianthraquinone, alizarine derivatives, complexation, ions of metals, instability constants, correlation.

Conference participants, National championship in scientific analytics

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛИЗАРИНА

Дегтев М.И., д-р хим. наук, проф.
Дудукалов Н.В., аспирант
Попова О.Н., аспирант

Пермский государственный национальный
исследовательский университет, Россия

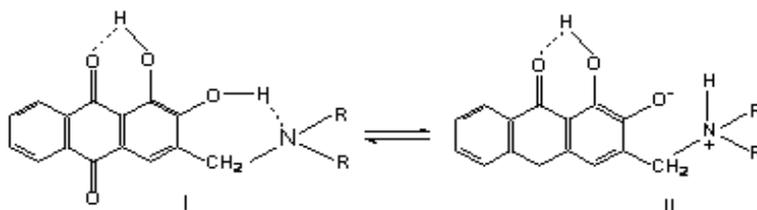
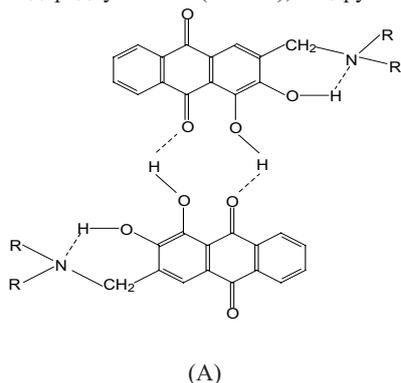
Исследованы физико-химические свойства аминометилированных производных 1,2-диоксиантрахинона, включая строение реагентов, их растворимость, кислотно-основные и комплексообразующие свойства с ионами Sc(III), Y(III), La(III), Sm(III), Ce(III), Th(IV), Zr(IV).

Ключевые слова: 1,2-диоксиантрахинон, производные ализарина, комплексообразование, ионы металлов, константы нестойкости, корреляция.

Участники конференции, Национального первенства по научной аналитике

Исследованы физико-химические свойства 1,2-диокси-3,3-диметиламинометилантрахинона (ДМАА) и его аналогов: -3,3-диэтиламинометилантрахинона (ДЭАА) и -3,3-дибутиламинометилантрахинона (ДБАА). Показано, что все соединения обладают амфотерными свойствами. Растворимость (S) их в щелочах значительно выше, чем в кислотах, а в органических растворителях S повышается с ростом цепи алифатического амина, например, для CCl_4 она составляет, (г/л): ДМАА (0,58) < ДЭАА (0,60) < ДБАА (0,78).

Структура полученных соединений подтверждена ИК и ПМР спектрами. Наиболее характеристическими в ИК спектрах антрахинонов являются полосы валентных колебаний карбонильных групп, лежащих в области 1625–1680 cm^{-1} . Положение этих полос зависит от заместителей, например OH-групп, образующих, с одной стороны, с карбонильной группой (α -оксигруппа) внутримолекулярную водородную связь (ВМВС), а с другой



(β -оксигруппа) возможно такую же связь с электронодонорным атомом аминного азота.

Положение полос CO-группы одинаково для ДЭАА, ДМАА и ДБАА. Из представленного ниже строения полученных соединений и литературных данных можно допустить образование внутримолекулярных хелатных циклов (I) с вовлеченными для этих целей гидроксильными группами или биполярными ионами (II).

Исследования электронных спектров поглощения, снятых в этаноле и гексане, подтвердили эффекты внутримолекулярного влияния. Из спектров поглощения в этаноле следует, что в ДЭАА исчезает полоса при $\lambda = 225$ нм и наблюдается расщепление полосы $\lambda = 250$ нм, связанное с батохромным смещением максимума поглощения на 20 нм, которое возрастает с увеличением длины алкильного радикала вторичного амина. В видимой области спектра полоса поглощения $\lambda = 438$ нм (1,2-диоксиантрахинон – ДА) также батохромно смещается у ДЭАА и других соединений на 90

нм. В спектрах ДЭАА в CCl_4 появляется полоса поглощения при $\lambda = 305$ –307 нм, интенсивность которой растет от ДМАА к ДБАА. То есть, аминометилированные производные ализарина (АМПА) ведут себя аналогично β -замещенным антрахинонам. Появление полос в интервале $\lambda = 270$ –280 нм и $\lambda = 470$ –500 нм можно объяснить образованием ВМВС (I) или межмолекулярных (А) водородных связей в молекулах реагента.

Все АМПА являются слабыми органическими кислотами, диссоциация которых протекает ступенчато. Депротонизация аминометилированных производных ализарина в кислых растворах не сопровождается изменением окраски, поскольку не затрагивает π -электронную систему антрахинона. Депротонизация заместителей, входящих в π -электронную систему ДА, приводит к батохромному смещению максимума светопоглощения реагента. Ниже приведена схема кислотной диссоциации АМПА.

Согласно схеме, только депрото-

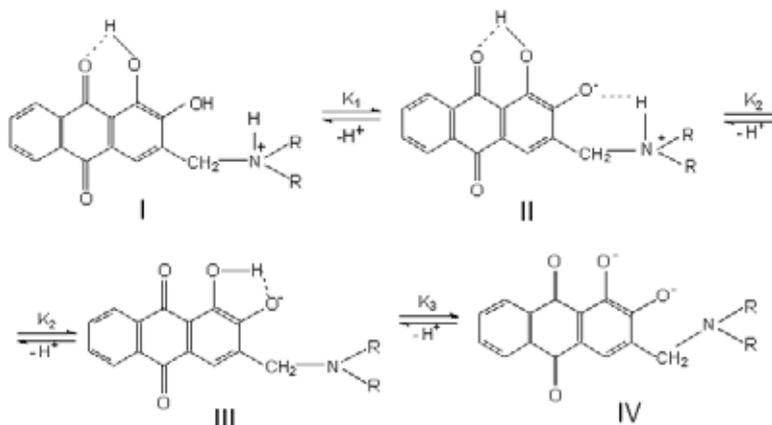
низация по третьей ступени сопровождается изменением окраски растворов реагентов и их оптических характеристик. На кривых светопоглощения наблюдается три максимума, при этом константы аминотилрованных производных ализарина мало отличаются друг от друга: ДА – $pK_1 = 3,30$; $pK_2 = 9,63$; ДМАА – $pK_1 = 4,44$; $pK_2 = 9,02$; $pK_3 = 10,48$; ДЭАА – $pK_1 = 4,46$; $pK_2 = 9,12$; $pK_3 = 11,25$; ДБАА – $pK_1 = 4,57$; $pK_2 = 9,31$; $pK_3 = 11,30$.

Сравнение полученных данных с константами диссоциации ДА показывает, что введение аминалкихльных или аминацильных групп в молекулу реагента приводит к повышению основности и появлению соответствующих констант с pK 10,48–11,25. Кроме того, помимо образования ВМВС α -гидроксогруппы с карбонильным кислородом, возникает водородная связь β -гидроксогруппы с гетероатомом азота.

Спектры поглощения ДМАА, ДЭАА, ДБАА сняты в интервале рН от 2,0 до 10,0 в области 340–750 нм, $C(R) = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $L = 2$ см. В качестве примера приведены спектры поглощения ДЭАА.

Как следует из рисунка, в интервале рН 2,0–4,0 на кривых светопоглощения ДЭАА имеет место максимум при $\lambda = 400$ –420 нм, и раствор окрашен в желтый цвет. Повышение рН > 4,0 приводит к батохромному сдвигу максимума светопоглощения на ≈ 110 нм и при рН > 5,0 доминируют в равной степени формы (III) и (IV) с максимумом светопоглощения при $\lambda = 490$ –520 нм, имеющие красно-малиновую окраску.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что введение алифатических аминов с алкильными ра-



дикалами C_3H_7 и C_4H_9 , по-видимому, увеличит оптическую плотность последних в кислых и щелочных растворах. Этому способствует увеличение (+) индукционного эффекта в молекуле производных ализарина. Вместе с этим можно допустить, что реагент с радикалом C_4H_9 будет оптимальным для АМПА, поскольку дальнейшее увеличение алкильной цепи будет нивелировать индукционный эффект в соединении.

Полученные соединения были исследованы в качестве комплексообразующих реагентов с высокозарядными ионами металлов. В мерные колбы вместимостью 25 мл вводили 10^{-3} моль/л раствора соли выше перечисленных ионов металлов, буферный раствор, 0,5%-ный раствор желатина в качестве стабилизатора, двойной избыток раствора реагента, соблюдая соотношение $R : Me = 2$, и дистиллированной водой доводили до метки. После перемешивания смесь выдерживали 5–7 мин при температуре 296–298 К и измеряли оптическую плотность окрашенных растворов в кюветах $L = 2$ см на Unicо-1201 на фоне раствора реагента.

Комплексообразование реагентов

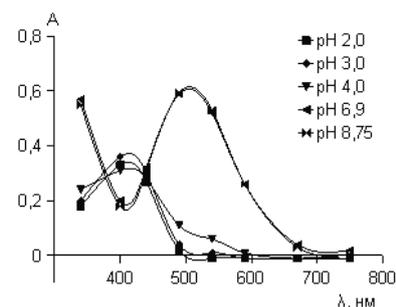


Рис.1. Спектры поглощения ДЭАА в зависимости от длины волны λ и рН среды, $L = 2$ см

с высокозарядными ионами изучено в интервале рН 1,5–10,0. Необходимое значение рН поддерживали ацетатно-буферными растворами, а также растворами $CH_3COONa - HCl$ или $CH_3COONa - NaOH$.

Установлено, что максимальный выход по комплексам наблюдается для Sc, Th, Zr в области рН 2,0–4,0; La, Sm, Ce – 6,0–8,0; Y – 5,0–6,0. При этом оптимальное поглощение комплексов Sc, Zr проявляется при $\lambda_{max} = 515$ –520 нм; Th – 540 нм; La, Sm, Ce – 600–610 нм; Y – 590 нм. Для всех комплексов найдено отношение реагент : ион металла, равное 2 : 1. Определены константы нестойкости $K_{нест}$ и коэффициенты молярного поглощения ком-

Табл.1.

Спектрофотометрические характеристики комплексов ионов металлов с N,N-дибутиламинометил-1,2-диоксидантрахином

Характеристики	Ион металла						
	Y	Sc	La	Sm	Ce	Th	Zr
pH_{opt}	5,2-6,0	2,8-3,0	6,5-6,8	7,0-7,1	7,0-7,1	1,2-3,0	2,6-3,5
λ_{max}, nm	590	515-520	610	600	610	540	520
A_{opt}	0,82	0,92	0,86	0,44	0,50	0,50	0,46
$R : Me$	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1	2 : 1
$K_{нест}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
ϵ	10880	12300	11560	10300	10860	8400	8100

плексов. По значениям $K_{\text{нест}}$ реагенты расположены в последовательности: ДБАА > ДЭАА > ДМАА. Их значения для реагента ДБАА и другие количественные характеристики приведены в таблице.

Приведенные сведения (табл.) позволили выявить удовлетворительную корреляцию между ионными радиуса-

ми катионов металлов и константами нестойкости их комплексов на примере реагента ДБАА.

Information about authors:

1. Michail Degtev - Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of a Chair, Perm State University,

address: Russia, Perm city; e-mail: popovaolgakm@yandex.ru

2. Nikolay Dudukalov - Postgraduate student, Perm State University, address: Russia, Perm city; e-mail: dnv87@mail.ru

3. Olga Popova - Postgraduate student, Perm State University, address: Russia, Perm city; e-mail: popovaolgakm@yandex.ru



INTERNATIONAL ACADEMY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION



International Academy of Science and Higher Education (IASHE, London, UK) is a scientific and educational organization that combines sectoral public activities with the implementation of commercial programs designed to promote the development of science and education as well as to create and implement innovations in various spheres of public life.

Activity of the Academy is concentrated on promoting of the scientific creativity and increasing the significance of the global science through consolidation of the international scientific society, implementation of massive innovational scientific-educational projects

While carrying out its core activities the Academy also implements effective programs in other areas of social life, directly related to the dynamics of development of civilized international scientific and educational processes in Europe and in global community.

Issues of the IASHE are distributed across Europe and America, widely presented in catalogues of biggest scientific and public libraries of the United Kingdom.

Scientific digests of the GISAP project are available for acquaintance and purchase via such world famous book-trading resources as amazon.com and bookdepository.co.uk.

www: <http://iashe.eu>

e-mail: office@iashe.eu

phone: +44 (20) 328999494