

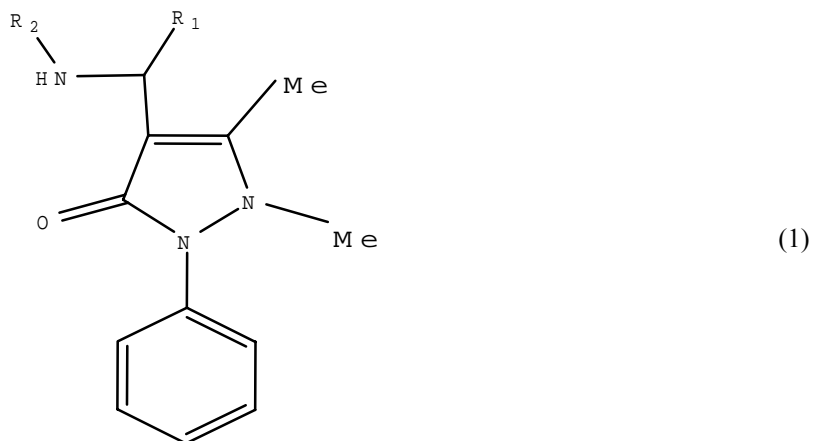
УДК 543.7 547.7 547.8

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
ФЕНИЛ-2-МЕТОКСИФЕНИЛАМИНО-4-АНТИПИРИЛМЕТАНА (ФФАМ)**

А.Н.Батырев, В.Ю.Томских*

Синтезировано новое соединение фенил-2-метоксифениламино-4-антипирилметан. Изучена его комплексообразующая способность. Было установлено, что данное соединение обладает свойствами экстракционного реагента.

На кафедре химии ЧитГТУ осуществляется синтез производных антипирина. Из литературы известно, что эти соединения могут быть использованы в качестве аналитических реагентов [1-3]. Это связано с высокой комплексообразующей способностью антипирина и его производных [4]. Одним из классов производных антипирина, применяемых как комплексообразователи, являются продукты аминоалкилирования антипирина солями шиффовых оснований. Их общая формула:



Настоящая работа посвящена изучению одного из таких производных антипирина - фенил-2-метоксифениламино-4-антипирилметана, в котором R₂=2-метоксифенил, а R₁=фенил. Исходными веществами для его синтеза служат о-анизидин, бензальдегид и антипирин. Синтез состоит из двух этапов – конденсация бензальдегида с о-анизидином и реакция полученного продукта с антипирином. Одним из достоинств данного вещества считается сравнительно простой его синтез, высокие (почти количественные) выходы на обеих стадиях синтеза, почти полное отсутствие побочных реакций, что позволяет получать очень чистый продукт. Для получения продукта достаточно высокой степени чистоты достаточно дважды перекристаллизовать его из этанола.

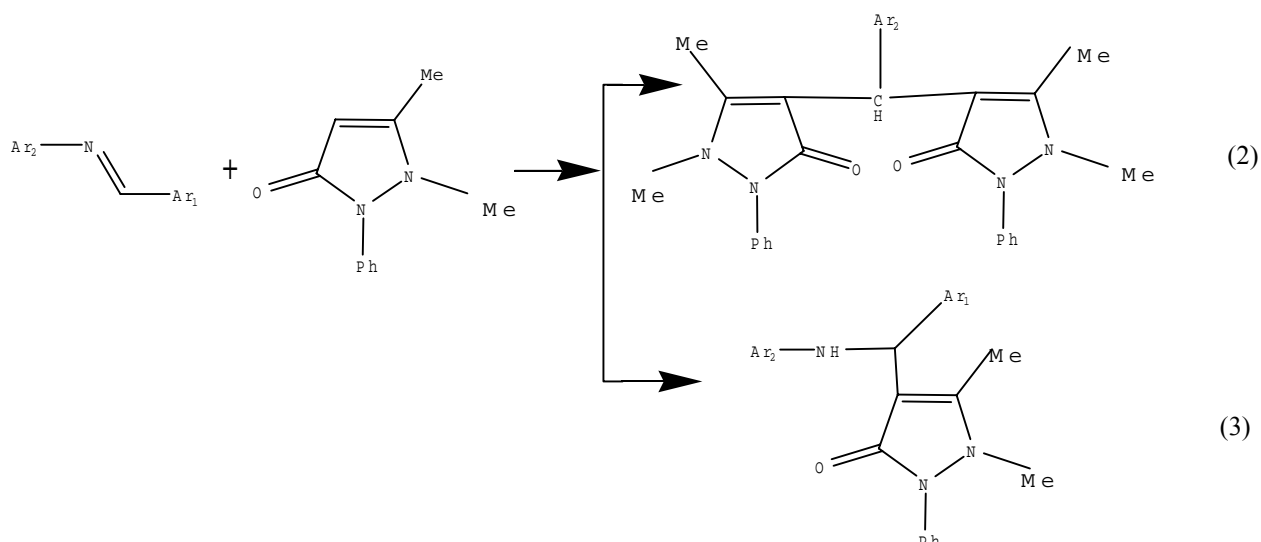
Для проведения первой стадии синтеза, конденсации бензальдегида и о-анизидина сливают их спиртовые растворы в эквимолярных количествах. Образующийся белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и перекристаллизовывают из этанола.

Реакция Шиффа основания с антипирином

Реакция идет в условиях кислотного катализа в среде 1-бутанола или 2-бутанола.

Ранее подобного рода синтезы проводились в среде этилового спирта и при нагревании, но в этих условиях реакция идет в двух направлениях [5]:

* © А.Н.Батырев, В.Ю.Томских, Читинский Государственный университет, 2004.



Позднее было найдено, что если реакцию проводить в среде средних спиртов (лучше всего бутиловых) и при комнатной температуре, то соединение (2) практически не образуется [6].

Строение полученного соединения доказано элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами: ИК спектры содержат полосы при 3400 и 1650 см⁻¹, что свидетельствует о наличии NH и C=O группы, в ПМР спектре имеются сигналы с химическим сдвигом 3.772(с), 2.365(с), 3.027(с), 5.56-5.52(д) м.д. Три первых относятся к сигналам протонов метильных групп метокси- и антипирильного радикалов, последний – к сигналу метиновой группы.

Молекула фенил-2-метоксифениламино-4-антипирилметана имеет в своем составе атом азота и атом кислорода, являющиеся потенциальными комплексообразующими центрами.

Целью нашей работы было исследование комплексообразующей способности ФФАМ. Поскольку данное соединение нерастворимо в воде, мы изучали его хлороформные растворы. На данном этапе были исследованы соли металлов II группы Периодической системы элементов (ПС). Необходимо было выяснить, с какими катионами ФФАМ образует комплексы. Из литературы известно, что у применяемых в фотометрических методах органических реагентов в результате комплексообразования происходят изменения в УФ-спектрах [7]. То есть изменения в УФ-спектрах могут служить показателем образования веществом комплекса.

Исходя из таких представлений, мы изучали комплексообразование с катионами II группы ПС, сопоставляя УФ-спектры растворов вещества до и после взаимодействия с солями металлов. При этом было найдено, что в спектрах полученных экстрактов для всех изученных катионов наблюдаются изменения. Наиболее существенные изменения в спектре вещества после взаимодействия с солями металлов наблюдаются для кадмия и ртути в иодидной среде.

В табл. 1 и на рис. 1 и 2 представлены спектры полученных экстрактов.

Таблица 1

Катион	λ max	D
ФФАМ	295	1.9
Zn	365	0,291
Cd	365	1,65
Hg	335	0,73
Ba	345	0,277
Be	325	0,42
Ca	350	0,391
Mg	360	0,506
Sr	365	0,383

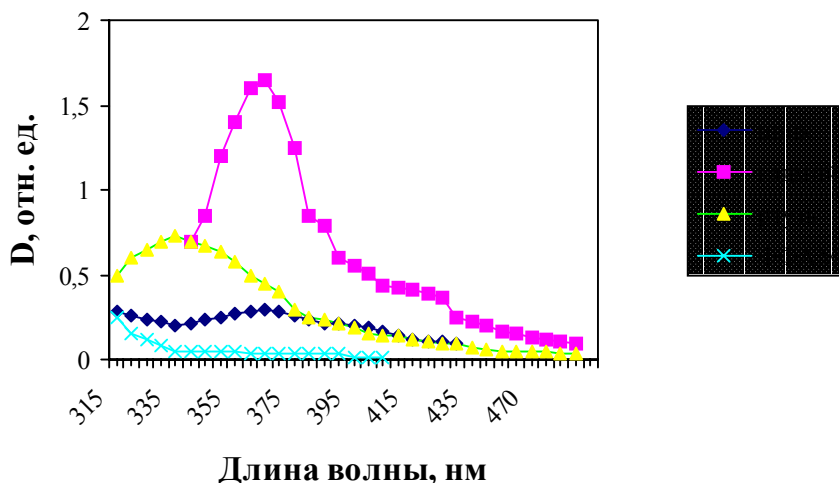


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов ФФАМ с металлами II В группы ПС

Как видно из рис. 1, реагент (ФФАМ) перестаёт поглощать уже с 320 нм, экстракты солей металлов, наоборот, в области 320-420 нм имеют дополнительную полосу поглощения. Наиболее интенсивна полоса экстракта соли ртути ($D=0,73$) и кадмия ($D=1,65$) (табл.1).

Интенсивность поглощения как известно в соответствии с законом Ламберта-Бугера Бера зависит от двух факторов: величины коэффициента молярного поглощения и концентрации поглощающего вещества. У нас причиной как слабого в случае Zn, Ba, Ca, Mg, Be, Sr, Ba, так и сильного в случае Hg и Cd может быть низкая концентрация комплексов первых, т.е. слабая их экстракция, и высокая – вторых. Поэтому дополнительно изучили, как извлекаются из йодидной среды Hg, Cd, Zn. Результаты представлены в табл. 2. Сильное поглощение в случае Cd и Hg связано с высоким процентом извлечения этих катионов.

Как видно из рис. 1, при концентрации комплексов (степень извлечения одинаковая) поглощательная способность комплекса Cd выше, и далее решили продолжить работу с этим элементом. Изменяя концентрации кислоты, йодид-катиона, реагента, нашли оптимальные условия для извлечения Cd: при концентрации соли Cd 0,1 н и менее, кислотность среды не менее 0,06 моль-экв/л, йодида – 0,1 моль-экв/л, реагента – 0,1 моль/л. В этих условиях извлекается 68% катиона. Трёхкратной экстракцией удаётся извлечь 97% кадмия, т.е. 4-5 – кратной экстракцией можно добиться практически полного извлечения кадмия и, работая с этим экстрактом, производить его количественное определение либо фотометрически, либо титриметрически.

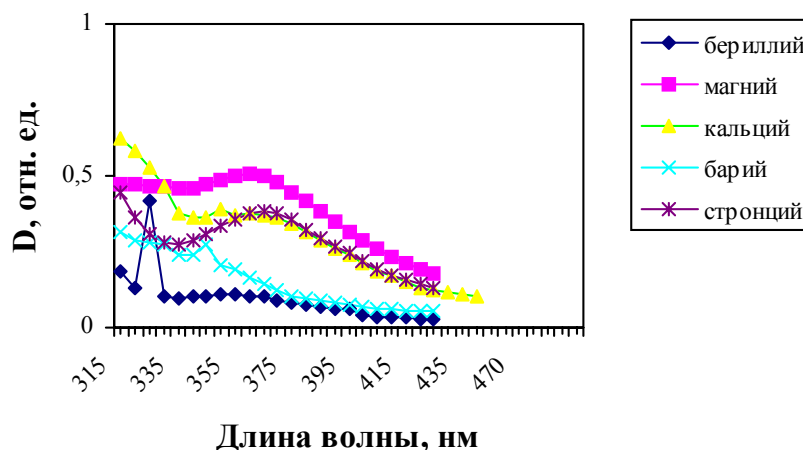


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов ФФАМ с металлами II А группы ПС

Таблица 2

Среда	Процент извлечения, %		
	Кадмий	Ртуть	Цинк
Йодид	68	68	0

Бромид	0	68	0
Сульфат	0	0	0
Ацетат	0	33	0
Трихлорацетат	0	52	0
Перхлорат	0	0	0
Фосфат	0	5	0
Роданид	25	0	9,1
Нитрит	0	57	0
Хлорид	50	0	5,5

Выводы

1. ФФАМ обладает свойствами экстракционного реагента.
2. Может быть использован для извлечения и концентрирования солей кадмия из водных растворов.
3. С его использованием в качестве экстракционного реагента могут быть разработаны методы количественного определения кадмия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. №805508 Арил-2-оксиэтил-4-антипирилметаны в качестве экстракционных реагентов для солей металлов/ В.И. Летунов, Б.И. Петров, М. А. Хорькова, Г.М. Шестокова, 1981
2. А. с. №837031 4-антипирилари-4-1,2,3-триазоалиламинометан в качестве экстрактов никеля/ В.И. Летунов, Б.И. Петров, Э.Т. Бобовская, В.И. Скальская, 1981.
3. Летунов В.И. Аминоалкилирование антипирина солями шиффовых оснований. Тезисы докл. – энергетика в современном мире / В.И.Летунов, Д.А.Никитин, А.Ф.Медведев, А.А. Миронов. // Межрег. научн.-практ. конф.: Тез. Докл.- Чита, 2001. - С. 123-128.
4. Диантипирин и его гомологи как аналитические реагенты// Уч. Зап. Пермского университета. – 1974. - №354.- 280 с.
5. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия/ А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий.- М.: Химия, 1990.

**SYNTHESIS OF PHENYL - 2-METOXIPHENYLAMINO-4-ANTIPYRILMETAN (PPAM)
COMPLEX FORMATION ABILITY**

A.N. Batyrev, V.Y. Tomskih

New compound phenyl - 2-metoxiphenylamino-4-antipyrilmetan was synthesized. It's complex formation ability was investigated. It was established, that this compound has a good extraction solvent.