

УДК 547.636.3

ХИМИЯ

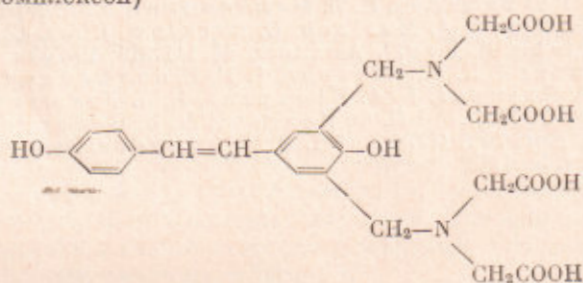
В. Я. ТЕМКИНА, Н. М. ДЯТЛОВА, Г. Ф. ЯРОШЕНКО, М. Н. РУСИНА,
Л. М. ТИМАКОВА, Р. П. ЛАСТОВСКИЙ

НОВЫЕ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСОНЫ В РЯДУ СТИЛЬБЕНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 4 III 1970)

Комплексоны, содержащие высокосопряженные системы связей, представляют весьма обособленную группу лигандов, процесс взаимодействия которых с определенными катионами сопровождается изменением электронного состояния системы молекулы и приводит к изменению интенсивности флуоресценции. На этом основано применение этих соединений в качестве флуориметрических реагентов или металлофлуоресцентных индикаторов (¹⁻³).

Настоящее сообщение посвящено синтезу и изучению нового комплексона, в молекулу которого включена высокосопряженная система стильбена 3,5-бис-(N,N-ди-(карбоксиметил)-аминометил)-4,4'-диоксистильбен (оксистильбенкомплексон)



Наличие в молекуле комплексона двух иминодиацетатных группировок с высокоосновным атомом азота и фенольной оксигруппы, способной участвовать в координации как в протонированной, так и в депротонированной форме (^{6, 7}), должно было обеспечить образование прочных комплексов в широкой области значений pH.

Синтез комплексона осуществлялся взаимодействием фенола с хлоральгидратом, восстановлением полученного диоксидифенилтрихлорэтана до диоксистильбена и конденсацией последнего с иминодиуксусной кислотой и формальдегидом.

Для выяснения строения комплексона была проведена его окислительная деструкция по двойной связи щелочным раствором перманганата калия. Реакция азосочетания продуктов окисления с диазораствором *n*-нитроанилина привела к получению красного красителя, идентичного по элементарному составу и спектрам поглощения продукту азосочетания *n*-оксибензойной кислоты с нитробензолдиазонием. Образование в результате окисления комплексона *n*-оксибензойной кислоты может свидетельствовать либо о его несимметричном строении, либо о более глубоком окислении реагента с отщеплением метилиминодиуксусных группировок. В пользу первого предположения свидетельствует тот факт, что при окислении в аналогичных условиях специально синтезированного тетразамещенного производного *n*-диоксистильбена *n*-оксибензойная кислота не

образуется. Образование несимметричного продукта конденсации при проведении реакции Манниха логично объяснить увеличением электронной плотности у углеродного атома в положении 5 после вхождения первой метилениминодиацетатной группы, вследствие ее положительного индукционного эффекта.

Исследование процесса диссоциации и комплексообразующих свойств диоксистиленкомплексона проводилось методами потенциометрического и высокочастотного титрования, и.к. спектроскопии.

Потенциометрическим методом (рис. 1) из уравнений материального баланса и электронейтральности определены значения констант диссоциации: $pK_1 = 2,62$; $pK_2 = 3,83$; $pK_3 = 7,96$; $pK_4 = 9,18$; $pK_5 = 10,52$; $pK_6 = 11,0$.

Для решения вопроса о последовательности диссоциации функциональных групп комплексона были сняты и.к. спектры водных растворов комплексона при различных значениях pH, отвечающих преимущественному существованию определенных анионных форм (H_4L^{2-} pH 5,5; H_3L^{3-} pH 8,5; H_2L^{4-} pH 9,7; HL^{5-} pH 10,9; L^{6-} pH 12). Из-за близости последних двух констант диссоциации (K_5 и K_6) получить спектр формы HL^{5-} без примеси L^{6-} не удалось.

Наличие в спектре H_4L^{2-} интенсивной полосы 1405 см^{-1} , не изменяющей своей интенсивности в спектрах всех остальных форм, относящейся к валентным симметричным колебаниям ионизированных карбоксильных групп $\nu_s\text{COO}^-$, и полосы 1360 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям связей $\tilde{N}-H$, свидетельствует о диттеринной структуре комплексона ($^{8-10}$).

Заметное снижение интенсивности полосы 1360 см^{-1} в спектре H_3L^{3-}

по сравнению с H_4L^{2-} и отсутствие ее в спектре H_2L^{4-} указывает на тот факт, что при переходе от формы H_4L^{2-} к H_3L^{3-} и от H_3L^{3-} к H_2L^{4-} оттитровываются бетаиновые протоны. В спектре формы HL^{5-} появляется интенсивная полоса в области 1290 см^{-1} , являющаяся признаком образования фенолята (11). В спектре L^{6-} интенсивность полосы 1290 см^{-1} возрастает, что свидетельствует о диссоциации второй оксигруппы.

Таким образом, первые две константы можно отнести к диссоциации карбоксильных групп, K_3 и K_4 — к отщеплению бетаиновых протонов, K_5 и K_6 — к диссоциации гидроксильных групп.

Из двух гидроксильных групп первой диссоциирует, по всей вероятности, группа в положении — 4' (4'-ОН). Несколько повышенное значение pK ее диссоциации по сравнению с фенолом ($pK = 10$) является следствием положительного индукционного влияния кислорода 4-ОН, про-

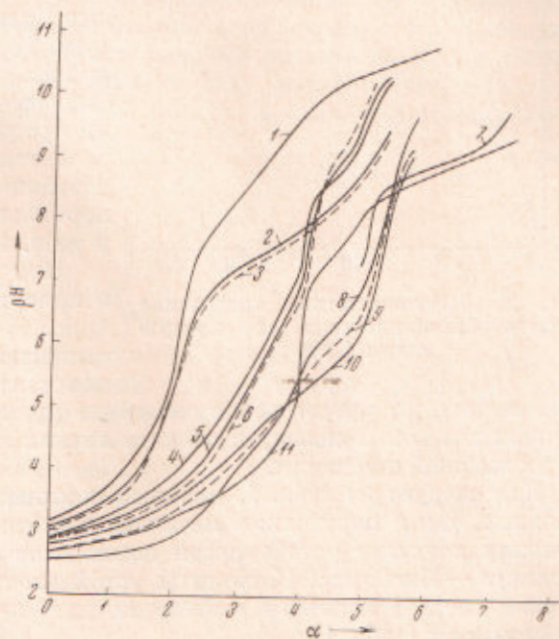


Рис. 1. Нейтрализация $1 \cdot 10^{-3} M$ раствора оксистиленкомплексона (1) и в присутствии $2 \cdot 10^{-3} M Mg^{2+}$ (2), $2 \cdot 10^{-3} M Ca^{2+}$ (3), $1 \cdot 10^{-3} M Co^{2+}$ (4), $1 \cdot 10^{-3} M Ni^{2+}$ (5), $1 \cdot 10^{-3} M Cu^{2+}$ (6), $3 \cdot 10^{-3} M Ni^{2+}$ (7), $2 \cdot 10^{-3} M Cu^{2+}$ (8), $2 \cdot 10^{-3} M Ni^{2+}$ (9), $2 \cdot 10^{-3} M Co^{2+}$ (10); нейтрализация $5 \cdot 10^{-4} M$ раствора комплексона в присутствии $1 \cdot 10^{-3} M Sc^{3+}$ (11)

тон которого связан водородной связью с двумя атомами азота. Константа диссоциации 4-ОН ($pK_5 = 11$) хорошо совпадает с pK диссоциации гидроксила в *n*-крезолметилениминодиуксусной кислоте ($pK = 11,04$)⁽⁶⁾. Значительное различие между pK_3 и pK_4 (7,96 и 9,18) является дополнительным подтверждением несимметричного строения комплексона.

Взаимодействие оксистербенкомплексона с катионами металлов было изучено на примере щелочноземельных, переходных и редкоземельных элементов. Титрование в присутствии избытка катиона (рис. 1) показало,

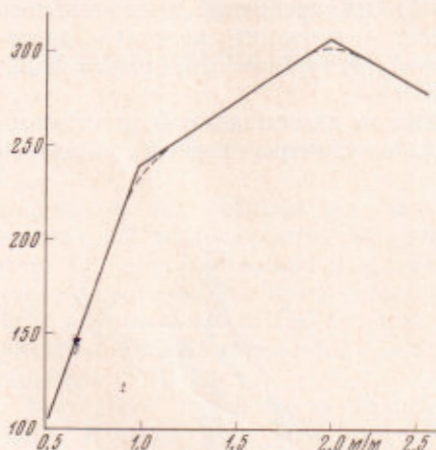


Рис. 2. Высокочастотное титрование оксистербенкомплексона в присутствии Cu^{2+}

что максимальное число вытесняющихся при комплексобразовании протонов—5, что согласуется с предложенной формулой комплексона. Анализ кривых потенциометрического титрования с различным соотношением металл : лиганд (рис. 1) и данные высокочастотного титрования (рис. 2) свидетельствуют о том, что во всех случаях образуются комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1, разной степени протонизации.

Вычисленные значения констант устойчивости протонированных и нормальных комплексов приведены в табл. 1.

При титровании комплексона в присутствии р.з.э., In^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} (рис. 1) образующиеся комплексы выпадают в осадок, в связи с чем константы их устойчивости не были

рассчитаны, но значительное смещение кривой (по сравнению с кривой титрования комплексона) в область низких значений рН свидетельствует об их высокой прочности.

Как следует из табл. 1, прочные комплексы образуют как щелочноземельные, так и переходные металлы, для которых последовательность изменения констант устойчивости комплексов подчиняется закономерности Ирвинга — Вильямса. Константы устойчивости комплексов состава 1 : 1 близки соответствующим величинам для *n*-крезолметилениминодиуксусной кислоты (табл. 1).

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости комплексов

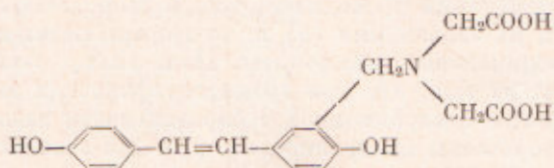
Катион	Оксистербенкомплексон					<i>n</i> -Крезолметилениминодиуксусная к-та ⁽⁶⁾	
	MH_2L	MH_2L	MHL	M_2H_2L	M_2HL	MHL	ML
Ca^{2+}	3,01	7,23	8,78		14,18	3,0	
Mg^{2+}	2,41	6,90	7,23		13,94	2,5	
Sr^{2+}	—	4,74	6,24		11,86	2,9	
Co^{+}	7,54	10,8	16,10	18,08	22,90	7,47	12,65
Ni^{2+}	7,90	11,6	15,92	19,69	23,90	8,74	12,78
Cu^{2+}	8,44	12,8	17,49	21,36	25,30	10,34	14,52
Zn^{+}	6,24	10,68	16,17	19,24	23,48	8,05	13,10

Следует отметить, что разница в константах устойчивости комплексов MH_2L и MHL для переходных металлов составляет $\sim 4-5$ лог. ед., в то время как константы образования комплексов MHL *n*-крезолметилениминодиуксусной кислоты равны $\sim 8-10$ лог. ед. Отсюда можно сделать вывод, что координационная способность второй иминодиацетатной группы в ком-

плексе 2 : 1 используется не полностью и во внутреннюю сферу моноядерного комплекса может входить второй катион.

Изучение влияния катионов на флуоресценцию оксистерильбенкомплексона в широком интервале значений pH (1—12) показало, что в области свечения самого реагента (pH 4—12) наблюдается практически полное гашение флуоресценции в присутствии Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} и частичное гашение в присутствии Mn^{2+} и Pb^{2+} . Заслуживает внимание обнаруженное возникновение флуоресценции в области слабого собственного свечения реагента в присутствии ряда легкогидролизующихся элементов Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} . Возникновение свечения связано, вероятно, с образованием хелатного узла с участием кислорода оксигруппы, что обеспечивает жесткость системы и предотвращает безызлучательное рассеивание энергии при вращении иминодиацетатной группы.

По данным обследования флуоресценции в присутствии различных количеств металла изменение флуоресценции обусловлено образованием комплекса состава 1:1. Связывание второго иона металла с образованием биядерного комплекса сопровождается лишь незначительным дальнейшим изменением флуоресценции. В связи с этим нам казалось интересным синтезировать соединение, содержащее одну метилениминодиацетатную группу:



Металлофлуоресцентные свойства этого реагента оказались аналогичными оксистерильбенкомплексону, однако степень гашения несколько ниже. Очевидно, вторая метилениминодиацетатная группировка оказывает определенное стабилизирующее действие, что отмечалось и ранее при изучении аналогичных производных бензола⁽¹²⁾.

Оксистерильбенкомплексон может быть использован в качестве люминесцентного металлдиандатора при комплексонометрическом титровании ряда катионов, а также в качестве реагента для флуориметрического определения Sc^{3+} .

Институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ
Москва

Поступило
21 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Kögbl, F. Vydra, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 23, 622 (1958). ² G. Kirkbright, W. Stephen, Anal. chim. acta, 28, 327 (1963). ³ С. У. Крейнгольд, Е. А. Божевольнов и др., ЖАХ, 18, 1356 (1963). ⁴ В. Я. Темкина, Е. А. Божевольнов и др., там же, 22, 1830 (1967). ⁵ В. Я. Темкина, Н. М. Дятлова и др., там же, 24, 240 (1969). ⁶ В. Я. Темкина, Н. М. Дятлова и др., ДАН, 180, 127 (1968). ⁷ В. Я. Темкина, Н. М. Дятлова и др., ЖНХ, 13, 1570 (1968). ⁸ К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, 1966, стр. 274. ⁹ Н. М. Дятлова, Б. В. Жаданов, В. В. Медвицев, Тр. Всесоюз. п.-и. инст. хим. реактивов, 30, 299 (1967). ¹⁰ Б. В. Жаданов, А. В. Рарякин, Биофизика, 12, 6, 1084 (1967). ¹¹ F. S. Parker, D. M. Kirschenbaum, J. Phys. Chem. 63, 2342 (1959). ¹² G. Schwarsenbach, G. Anderegg, R. Sallmann, Helv. chim. acta, 35, 735 (1952).