

## НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.772.2+543.4

ББК 24.23.4

*Ф. Н. Бочарников,  
В. И. Летунов,  
А. С. Лозовская*

### Фенилариламино-4-антипирилметаны как аналитические реагенты

Изучены свойства фенилариламино-4-антипирилметанов: растворимость в воде и кислых водных растворах, в некоторых органических растворителях,  $pK_a$  для воды, константы распределения в системе «хлороформ-вода». На примере фенилпиридиламино-4-антипирилметана показано, что этот класс соединений обладает свойствами аналитических экстракционных реагентов с достаточно высокой избирательностью,  $Au^{3+}$  извлекается в хлороформ данным соединением при двукратной экстракции на 99,9 %, для оптической плотности экстрактов закон Бугера-Бера соблюдается в области концентраций 5–40 мкг/мл. Общий вывод: соединения перспективны для изучения в качестве аналитических экстракционных реагентов.

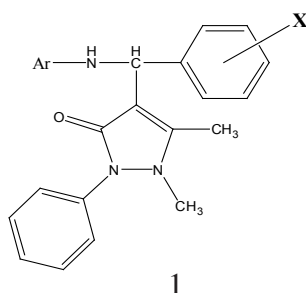
**Ключевые слова:** фенилариламино-4-антипирилметан, растворимость, основность, экстракция, аналитический реагент.

*F. N. Bocharnikov,  
V. I. Letunov,  
A. S. Losovskya*

### Phenylpyridilylamino-4-Antipyrimethan as Analytic Reagents

The properties of some arylarylamino-4-antipyrimethanes such as solubility in water and acidic solutions, in some organic solvents,  $pK_a$  in water, constants of distribution in system «chloroform-water» have been studied. It was found out that phenylpyridilylamino-4-antipyrimethan has analytical extractive properties and these properties are characteristic of another arylarylamino-4-antipyrimethanes. 99,9 %  $Au^{3+}$  was extracted in chloroform with this compound. The study of the analytical properties has shown that compounds can be used as extraction and photometric analytical agents.

**Key words:** phenylpyridilylamino-4-antipyrimethan solubility, basicity, solvent extraction, analytical reagent.



В аналитической химии продолжается исследование новых органических соединений, проявляющих свойства аналитических реагентов с целью поиска более совершенных, расширения ассортимента применяемых. Поэтому, синтезировав ряд новых производных антипирина общей формулы (1), где Ar = фенил, 4-толил, 2-метоксифенил и 2-пиридил, X = H, p-Cl, m-Cl, p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub> и, предполагая, что благодаря наличию антипирильного радикала они могут проявлять, как известные диантипирилметаны, свойства аналитических экстракционных реагентов, исследовали некоторые физические свойства, способность извлекать катионы металлов в органическую фазу, основность,

спектральные характеристики соединений и экстрактов катионов металлов этими соединениями. Итак, целью настоящей работы явилось исследовать, насколько соединения этого нового класса органических веществ перспективны для дальнейшего изучения в качестве аналитических экстракционных реагентов.

**Материалы и методы.** Для исследования были взяты соединения этого типа, в которых  $Ag =$  фенил (фениланилино-4-антипириметан (ФААМ)), 4-толил (фенилтолиламино-4-антипириметан (ФТАМ)), 2-метоксифенил (фенил-2-метоксифениламино-4-антипириметан (ФМАМ)) и 2-пиридил (фенил-2-аминопиридил-4-антипириметан (ФПАМ)). Соединения были синтезированы по ранее разработанным методикам [1; 2; 3; 4]. Очищали синтезированные соединения 2-3-кратной перекристаллизацией из спирта. Чистоту контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на силуфоле. В качестве элюента применяли смесь спирта с толуолом, взятых в соотношении 4:1.

Была изучена растворимость соединений в ряде растворителей. Методика работы: готовили насыщенные растворы веществ (ФПАМ, ФМАМ, ФТАМ, ФААМ) в различных растворителях (использовали: хлороформ, дихлорэтан, бутанол-1, бензол марки ЧДА, спирт-ректификат, воду дистиллированную), отфильтровывали нерастворившуюся часть вещества, отбирали 5 мл отфильтрованного раствора и помещали в предварительно пронумерованные и доведенные до постоянной массы бюксы, растворитель упаривали, остаток высушивали и, доводя до постоянной массы, находили массу сухого остатка. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость фенилариламино-4-антипириметанов в разных растворителях при 20 °С, г/100 мл

Растворитель	Растворимость г / 100 мл			
	ФПАМ	ФМАМ	ФТАМ	ФААМ
Хлороформ	5,354 ± 0,160	12,144 ± 0,164	16,005 ± 0,180	10,800 ± 0,124
Дихлорэтан	1,969 ± 0,059	9,9 ± 0,297	6,84 ± 0,205	3,239 ± 0,097
Этанол	1,423 ± 0,042	0,379 ± 0,011	0,280 ± 0,008	0,206 ± 0,006
Бутанол	0,728 ± 0,021	0,06 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,156 ± 0,004
Бензол	1,720 ± 0,051	0,33 ± 0,009	0,130 ± 0,003	0,466 ± 0,013
Вода	0,034 ± 0,001	0,079 ± 0,002	0,053 ± 0,001	0,100 ± 0,003

Было установлено, что в кислотах растворимость увеличивается, поэтому аналогичным образом определяли растворимость веществ в растворах соляной кислоты. Результаты представлены графически на рис 1.

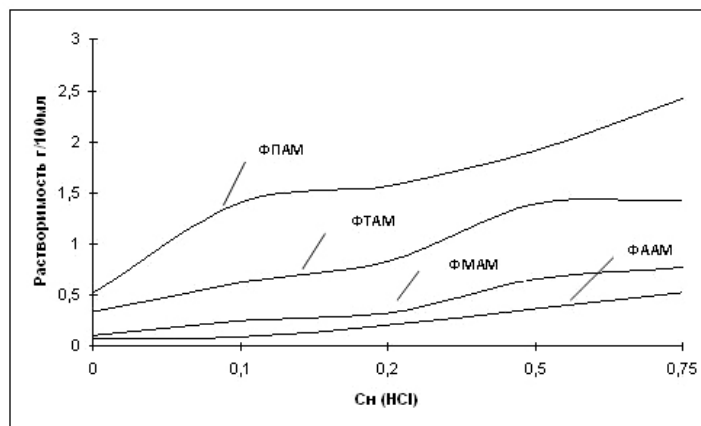


Рис. 1. Зависимость растворимости соединений от кислотности раствора

Константы распределения веществ в системе «хлороформ–вода» рассчитывали, используя полученные нами данные по растворимости соединений в хлороформе и воде (результаты представлены в табл. 2).

Таблица 2

**Константы распределения фенилариламино-4-антипирилметанов  
в системе «хлороформ – вода»**

<i>Реагент</i>	<i>Константа распределения (K)</i>
ФТАМ	301
ФПАМ	157
ФМАМ	153
ФААМ	108

Как видно из рис. 1, растворимость веществ в кислотных растворах различна. Мы это связываем с различной основностью соединений, а так как последняя влияет на способность образовывать комплексы с катионами металлов, изучили основность этих соединений. Из табл. 1 видно, что соединения плохо растворимы в воде, поэтому основность соединений находили методом неводного титрования (растворитель–смесь хлороформа с ацетонитрилом в соотношении (4:1), титрант – 0,1М HClO<sub>4</sub> в диоксане). Потенциометрическим титрованием с применением рН-метра, настроенного на шкалу милливольт, находили потенциалы полунейтрализации и пересчитывали найденные потенциалы полунейтрализации на рКа для водной среды, используя линейную зависимость потенциалов полунейтрализации в данном растворителе и рКа (H<sub>2</sub>O), приведенную в работе [5]. Для этих пересчетов в качестве стандарта использовали рКа(H<sub>2</sub>O) дифенилгуанидина и найденный для него потенциал полунейтрализации в данном растворителе. Между рКа (H<sub>2</sub>O) и ΔE<sub>1/2</sub> в неводных растворителях наблюдается линейная зависимость с tg угла наклона выражающей ее прямой, равного 62 градусам. Это позволило, используя в качестве стандартного основания дифенилгуанидин, по нижеприведенной формуле рассчитать рКа (H<sub>2</sub>O) этих соединений.

$$pKa(H_2O) = 10,12 - (E_{1/2} - E_{1/2}^0)/62,$$

где: 10,12 – рКа (H<sub>2</sub>O) дифенилгуанидина;

E<sub>1/2</sub> – потенциал полунейтрализации дефинилгуанидина в данном растворителе, равный 347±1 мВ;

E<sub>1/2</sub> – потенциалы полунейтрализации изученных соединений.

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Значения рКа некоторых фенилариламино-4-антипирилметанов**

<i>Соединение</i>	<i>pKa(H<sub>2</sub>O)(1)</i>	<i>pKa(H<sub>2</sub>O)(2)</i>	<i>pKa(H<sub>2</sub>O)(3)</i>
ФМАМ	1,6 ± 0,017	0,4 ± 0,004	–
ФААМ	2,2 ± 0,024	1,5 ± 0,018	–
ФТАМ	2,2 ± 0,024	3,8 ± 0,045	–
ФПАМ	3,2 ± 0,036	6,0 ± 0,072	7,7 ± 0,092

Чтобы определить, будут ли данные соединения образовывать извлекающиеся в хлороформ ионные ассоциаты или внутрикомплексные соединения с катионами металлов, изучали, встряхивая в делительной воронке водные растворы солей металлов с концентрацией 0,1 н, содержащие и создающие среду анионы с концентрацией 0,3н, с хлороформными растворами соединений с концентрацией 10<sup>-4</sup>М при температуре 20 2<sup>o</sup>С. Далее изучали УФ-спектры полученных хлороформных экстрактов. В УФ-спектрах хлороформных экстрактов в случае образования реагентами с катионами металлов ионных ассоциатов или внутрикомплексных соединений наблюдали появление дополнительных полос поглощения (табл. 4).

$\lambda$  max в УФ-спектрах поглощения экстрактов комплексов ФПАМ с катионами металлов ( $\lambda$  max, D) при концентрации реагента  $10^{-4}$  М

Среды Катионы	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SCN <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> - COO <sup>-</sup>	CCl <sub>3</sub> - COO <sup>-</sup>
Al <sup>3+</sup>	—	—	$\lambda=340$ ; D=0,08	—	—	—	—	—	—	—
Cd <sup>2+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\lambda=330$ ; D=0,06
Sm <sup>3+</sup>	$\lambda=320$ ; D=0,13	$\lambda=320$ ; D=0,15	$\lambda=360$ ; D=0,07	—	—	$\lambda=330$ ; D=0,17	—	—	$\lambda=330$ ; D=0,27	$\lambda=330$ ; D=0,07
Er <sup>3+</sup>	—	—	$\lambda=340$ ; D=0,07	$\lambda=300$ ; D=0,48	—	—	—	$\lambda=310$ ; D=0,35	$\lambda=320$ ; D=0,4	$\lambda=320$ ; D=0,52
Tm <sup>3+</sup>	—	$\lambda=320$ ; D=0,07	$\lambda=340$ ; D=0,09	$\lambda=330$ ; D=0,29	$\lambda=320$ ; D=0,1	$\lambda=330$ ; D=0,3	$\lambda=330$ ; D=0,25	$\lambda=320$ ; D=0,25	$\lambda=330$ ; D=0,18	$\lambda=330$ ; D=0,35
Lu <sup>3+</sup>	$\lambda=330$ ; D=0,09	$\lambda=330$ ; D=0,09	$\lambda=340$ ; D=0,23	—	$\lambda=320$ ; D=0,17	$\lambda=330$ ; D=0,11	—	—	—	—
Au <sup>3+</sup>	—	$\lambda=390$ ; D=0,13	$\lambda=300$ ; D=0,54	$\lambda=320$ ; D=0,24	$\lambda=325$ ; D=1,95	—	$\lambda=340$ ; D=0,08	—	—	—
Pb <sup>2+</sup>	—	$\lambda=350$ ; D=0,13	$\lambda=360$ ; D=0,13 $\lambda=510$ ; D=0,15	—	—	—	—	—	—	—
Bi <sup>3+</sup>	—	$\lambda=360$ ; D=0,11	$\lambda=360$ ; D=0,08 $\lambda=520$ ; D=0,08	—	—	—	—	—	—	—
La <sup>3+</sup>	—	$\lambda=360$ ; D=0,1	$\lambda=340$ ; D=0,18	—	—	$\lambda=330$ ; D=0,48	—	—	$\lambda=340$ ; D=0,16	$\lambda=340$ ; D=0,06
Gd <sup>3+</sup>	—	—	$\lambda=330$ ; D=0,34	—	$\lambda=330$ ; D=0,29	$\lambda=340$ ; D=0,07	$\lambda=340$ ; D=0,06	—	—	—
Tb <sup>3+</sup>	$\lambda=340$ ; D=0,16	—	$\lambda=330$ ; D=0,35	$\lambda=350$ ; D=0,25	$\lambda=330$ ; D=0,21	—	$\lambda=340$ ; D=0,07	—	$\lambda=330$ ; D=0,54	$\lambda=330$ ; D=0,35
Ho <sup>3+</sup>	$\lambda=330$ ; D=0,21	$\lambda=340$ ; D=0,15	$\lambda=340$ ; D=0,11	$\lambda=340$ ; D=0,13	$\lambda=340$ ; D=0,1	$\lambda=330$ ; D=0,46	$\lambda=340$ ; D=0,32	—	$\lambda=340$ ; D=0,18	$\lambda=340$ ; D=0,16
Fe <sup>3+</sup>	$\lambda=580$ ; D=0,09	—	—	$\lambda=540$ ; D=0,08	$\lambda=520$ ; D=0,07	—	$\lambda=550$ ; D=0,06	—	—	$\lambda=540$ ; D=0,09
Fe <sup>2+</sup>	—	$\lambda=550$ ; D=0,12	$\lambda=530$ ; D=0,16	—	$\lambda=550$ ; D=0,13	—	—	—	—	—
Cu <sup>+2</sup>	—	—	$\lambda=500$ ; D=0,1	—	$\lambda=550$ ; D=0,02	—	—	—	$\lambda=560$ ; D=0,03	—
Mo <sup>+6</sup>	—	—	$\lambda=360$ ; D=0,31	—	—	$\lambda=440$ ; D=0,42	—	—	$\lambda=440$ ; D=0,06	—

Экстракционную способность соединений изучали на примере соединения ФПАМ. Осуществляя экстракцию по вышеуказанной методике, на атомно-абсорбционном спектрофотометре («Simadzu AA6200») определяли концентрацию металлов в водной и органической фазе и рассчитывали степень экстракции.

**Результаты и их обсуждение.** Представленные в табл. 1 данные по растворимости изученных соединений свидетельствуют о том, что все вещества группы фенилариламино-4-антипириметанов трудно растворимы в воде, но хорошо растворимы в хлороформе, что

важно для экстракционных реагентов. Возможность их применения в качестве экстракционных реагентов подтверждается высокими значениями констант распределения этих соединений в системе хлороформ-вода (рассчитанные константы распределения приведены в табл. 2), а также высокой экстрагирующей способностью, найденной для ФПФМ.

При изучении растворимости в водных растворах кислот пришли к выводу, что их растворимость вполне согласуется с их строением – все они имеют два общих для всех соединений центра основности:  $C=O$  в антипирильном радикале (для антипирина характерно протонирование по карбонильной группе) и вторичную аминогруппу. В дополнение к этим особенностям, в ФПАМ имеется гетероатом азота пиридинового цикла, также обладающий основными свойствами (третий центр основности).

Неводным титрованием установлено, что основность соединений различна, число  $pK_a$  соответствует количеству центров основности.  $pK_a$ , значения которых не сильно отличаются друг от друга, должны характеризовать основность антипирильного радикала, на основность которого структурные различия должны оказывать наименьшее влияние. В случае ФПАМ значение 3,2 мы относим к основности  $C=O$ , 6 вторичной аминогруппе, а самое большое 7,7 – к основности гетероатома пиридинового цикла.

При изучении УФ спектров хлороформных экстрактов реагентов группы фенилариламино-4-антипирилметанов с некоторыми катионами металлов нашли, что наиболее интересным является ФПАМ. В частности с  $Au^{3+}$  в роданидной среде он образует комплекс, поглощающий в иной по сравнению с самим реагентом области (рис. 2), с достаточно высоким значением  $\epsilon$  (19500).

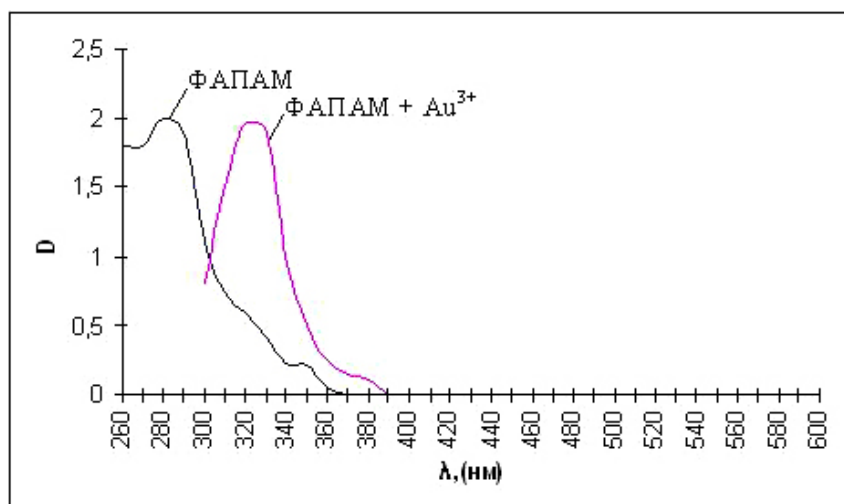


Рис. 2. УФ-спектр ФПАМ и его комплекса с золотом

На основании этого была определена возможность экстракционно-фотометрического определения  $Au^{3+}$  с помощью данного реагента. Найдены оптимальные условия определения  $Au^{3+}$ , это: кислотность водной фазы – 0,4н, концентрация тиоцианатных анионов 0,4н, концентрация реагента в хлороформе не менее 0,08М при содержании золота в водном растворе в пределах 5-40 мкг/мл. При этом извлечение золота составляло 94 % при однократной и 99,9 % при двукратной экстракции. Для указанных пределов содержания золота наблюдается хорошее соблюдение закона Бугера-Бера. Не мешают определению Ag, Bi, Pb, а также железо и медь в концентрации 0,1 н и меньше при определении золота в концентрации до 40 мкг /мл.

Таким образом, изученные фенилариламино-4-антипирилметаны обладают свойствами экстракционных аналитических реагентов, в ряде случаев с достаточно высокой извлекающей способностью и избирательностью. Данный тип соединений перспективен для дальнейшего изучения в качестве аналитических реагентов.

Список литературы

1. Летунов В. И., Солдатова Н. П. // Химия гетероциклических соединений. 1987. № 8. С. 1077.
2. Самойлова И. В., Летунов В. И. // Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии: материалы XII Междунар. конф. по производству и применению химических реактивов и реагентов «РЕАКТИВ-99». Вып. 2. Уфа: Реактив, 1999. С. 92.
3. Летунов В. И., Блохина Л. В., Крюков А. В. // Новые химические технологии: производство и применение. Пенза, 2002. С. 76.
4. Летунов В. И., Бочарников Ф. Н., Крюков А. В., Тхор Т. Г. // Фенил–2-метоксифениламино–4–антипирилметан: синтез изучение комплексообразования // Уч. зап. ЗИП СибУПК. 2003. Вып. 4. С. 326.
5. Крешков А. П., Быкова Н. А., Казарян Н. А. Кислотно основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.

УДК 581.48(571.14)

ББК 2.28.28.5.41.3

**Л. В. Буглова,  
О. В. Кузнецова,  
Я. Г. Некрашевич**

**Биологические особенности семян некоторых видов *Trollius L.* и *Paeonia L.***

---

Изучены морфометрические показатели и сроки прорастания семян у шести видов *Trollius L.* и двух видов *Paeonia L.* В работе сопоставляется зависимость всхожести семян от их морфометрических показателей для ряда видов пионов и купальниц, ранее относимых к одному семейству. Описаны типы покоя семян. Выявлена зависимость сроков прорастания от такой характеристики, как отношения размеров зародыша к размерам семени у видов *Trollius*. Выявлена существенная разнокачественность семян по срокам прорастания у видов *T. pumilus* и *T. ledebourii*. Для последнего вида зарегистрировано отсутствие органического покоя.

**Ключевые слова:** прорастание семян, зародыш, пион, купальница.

---

**L. V. Buglova,  
O. V. Kuznetsova,  
Y. G. Nekrashevich**

**Biological Peculiarities of Seeds in Some Species of *Trollius L.* and *Paeonia L.***

---

The morphometric parameters of seeds from six species of *Trollius L.* and two types of *Paeonia L.* were studied. We studied the dependence of seed germination on their morphometric parameters for several species of peony flowers and globe-flowers, which used to be considered as belonging to the same family *Ranunculaceae* earlier. The terms of seed germination were determined. Resting period types were described to reveal the dependence of seed germination terms on the germ size in *Trollius*. For *Trollius ledebourii* seeds the absence organic rest was recorded.

**Key words:** seed germination, the germ, peony flower, globe-flower.

---

Род Купальница – *Trollius L.* (купальница) (сем. *Ranunculaceae* Juss.) включает, по мнению ряда авторов [4, с. 248; 26, с. 1], около 30 видов, большинство из которых произрастает в труднодоступных областях Северного полушария.

Род Пион – *Paeonia L.* (сем. *Paeoniaceae* Rudolphi) насчитывает 32 вида, встречающихся преимущественно в северном полушарии [28]. На территории России, согласно исследованиям ряда авторов [17, с. 70], произрастает 12 видов пионов. Многие представители этих родов – ценные лекарственные, медоносные и декоративные растения [5, с. 340; 18, с. 82]; некоторые виды относятся к числу редких и исчезающих [19, с. 224; 21, с. 408].