

## Untersuchungen über Bildung von Komplexen von Arylaminanthrachinonen mit zweiwertigen Ionen von Übergangsmetallen, I. Mitt.:

Komplexe von Alizarin-cyaningrün und Alizarin-reinblau B mit Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) und Cu(II)

K. A. Idriss\*, M. M. Seleim und M. M. Khalil

Department of Chemistry, Faculty of Science, Assiut-University,  
Assiut, Ägypten

(Eingegangen 6. September 1977)

*Studies on Complex Formation by Arylaminanthraquinones With Divalent Transition Metal Ions, I. Complexes of Alizarin Cyanin Green and Alizarin Pure Blue B With Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II)*

The complexes of 1,4-di(4-methylanilino)-anthraquinone (alizarin cyanin green) and 1-amino-2-bromo-4(2-sulpho-4-methylanilino)anthraquinone (alizarin pure blue B) with Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) have been investigated and characterized on the basis of elemental analysis, conductometric, electronic and infrared spectral studies. The values of  $\log B^*$  for the different complexes are determined. I. R. spectra of the ligands in the solid chelates indicate that the bonding sites in the chelates are the  $\alpha$ -imino-nitrogen and the oxygen of its neighbouring C=O group. The chelate formation leads to proton displacement.

### Einleitung

Die Fähigkeit substituierter Anthrachinone, mit einer großen Anzahl Metallionen in verschiedenen Oxidationsstufen Komplexe zu bilden, wurde vielmals untersucht<sup>1,2</sup>. Während die meisten dieser Arbeiten an Metallkomplexen der Hydroxyanthrachinone durchgeführt wurden, liegen hingegen über die Stöchiometrie, den Aufbau und die Stabilität der Metallchelate der Amino- und Arylaminoderivate nur wenige Untersuchungen vor<sup>2</sup>. Trotz der weiten Anwendung von Alizarin-Cyaningrün (AZC) und Alizarin-Reinblau B (AZBB) als Farbstoffe und histologische Reagentien gibt es über den Aufbau und die Stabilität ihrer Komplexe mit zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle keine quantitativen Informationen. Der Zweck der

vorliegenden Arbeit ist eine Untersuchung der Frage, ob *AZC* oder *AZBB* mit Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) und Cu(II) stabile Komplexe bilden. Die Zusammensetzung und der Aufbau der gebildeten Komplexe werden auf Grund von spektralen und Leitfähigkeitsdaten untersucht.

### Experimenteller Teil

Eine  $10^{-3} M$ -Lösung von *AZC* wurde durch Auflösen der erforderlichen Menge der festen Substanz in absolutem Äthanol hergestellt, Lösungen von *AZBB* in zweimal destilliertem Wasser. Co(II), Ni(II) und Cu(II) wurden als Lösungen der Perchlorate verwendet, Fe(II)- und Mn(II)-Lösungen wurden aus analysenreinen Chloriden erhalten. Der Metallgehalt der Lösungen wurde mittels herkömmlicher Verfahren geprüft<sup>3</sup>. Pufferlösungen, bestehend aus Borsäure, Borax, Bernsteinsäure und Natriumsulfat mit einem pH-Wert von 3—9, wurden, wie von *Britton*<sup>4</sup> angegeben, hergestellt.

Die konduktometrischen Titrationen wurden unter Verwendung einer Leitfähigkeitsbrücke (PYE) und einer Leitfähigkeitszelle vom Eintauchtyp durchgeführt. Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mit einem UNICAM S. P. 8000-Spektrophotometer aufgezeichnet. Die Infrarotspektren der organischen Liganden und ihrer festen Chelate wurden mit einem Beckman-Infrarot-Spektrophotometer zwischen KBr-Plättchen aufgenommen.

### Ergebnisse und deren Besprechung

#### *Reaktionen in Lösungen*

##### I. Spektrophotometrische Messungen

###### a) Spektren der *Alizarincyaningrün-Komplexe*

Die Hauptabsorptionsbande im sichtbaren Spektrum von *AZC* liegt bei  $\lambda = 490\text{ nm}$ . Diese Bande wird beim Zufügen der Metallionen merklich nach längeren Wellen verschoben. Das Spektrum des Cu(II)-*AZC*-Chelates zeigt bei 550 und 610 nm zwei Absorptionspeaks (Abb. 1). Die letztere Bande wird bei einer Erhöhung der Konzentration des organischen Liganden deutlich bathochrom verschoben. Das Spektrum des mit Co(II), Ni(II) oder Mn(II) komplexierten Liganden hat bei 530 und bei 560—570 nm zwei Maxima (Abb. 2). Die Spektren der Fe(II)-Komplexe sind durch zwei Banden mit  $\lambda_{\max}$  bei 550 und 630 nm charakterisiert.

###### b) Spektren der *Alizarin-Reinblau B-Komplexe*

Die Bildung der *AZBB*-Komplexe ist pH-abhängig. Die Ergebnisse einer Untersuchung über den Einfluß des pH-Wertes auf die Komplexbildung mit Mn(II), Co(II), Ni(II) und Cu(II) zeigen, daß die maximale Farbentwicklung bei einem pH-Wert von 4—5,5 sowohl für den Co(II)- als auch den Ni(II)-Komplex und bei einem pH-Wert  $\approx 7,5$  für den Mn(II)- und Cu(II)-Komplex erreicht wird.

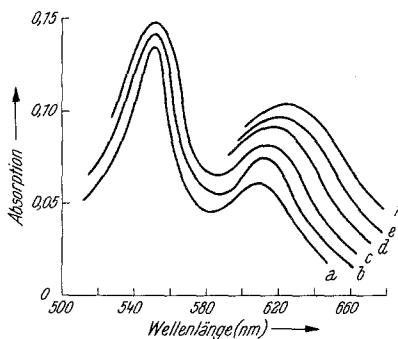


Abb. 1. Absorptionsspektren der  $AZC-Cu^{2+}$ -Komplexe:  $AZC = 2 \times 10^{-4} M$   $[Cu^{2+}] = a 0,5 \times 10^{-4} M, b 1,0 \times 10^{-4} M, c 1,5 \times 10^{-4} M, d 2,0 \times 10^{-4} M, e 2,5 \times 10^{-4} M, f 3,0 \times 10^{-4} M$

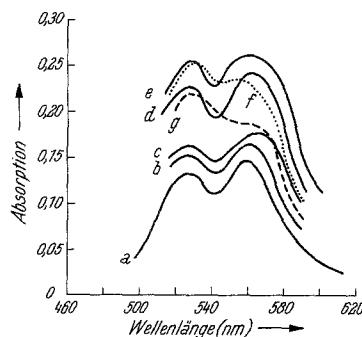


Abb. 2. Absorptionsspektren der  $AZC-Mn^{2+}$ -Komplexe:  $a 3,5 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 0,5 \times 10^{-4} M \cdot AZC$ ,  $b 3,0 \cdot 3,0 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 1,0 \times 10^{-4} M \cdot AZC$ ,  $c 2,5 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 1,5 \times 10^{-4} M \cdot AZC$ ,  $d 2,0 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 2,0 \times 10^{-4} M \cdot AZC$ ,  $e 1,6 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 2,4 \times 10^{-4} M \cdot AZC$ ,  $f 1,3 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 2,7 \times 10^{-4} M \cdot AZC$ ,  $g 0,5 \times 10^{-4} M \cdot Mn^{2+} : 3,5 \times 10^{-4} M \cdot AZC$

Die Zunahme der Absorption mit dem pH-Wert bis zum optimalen Wert ist offensichtlich einer Verschiebung der Gleichgewichtsfolge, nämlich



zugunsten des Komplexes zuzuschreiben, wobei  $HL$  das arylaminosubstituierte Anthrachinon bedeutet. Die Abnahme der Absorption ist demnach wahrscheinlich das Ergebnis der Hydrolyse des Komplexes in Medien mit einem hohen pH-Wert.

Die Spektren des mit  $Cu(II)$  oder  $Mn(II)$  komplexierten Liganden besitzen Maxima bei 430—450 nm und bei 690—700 nm (Abb. 3 A). Die

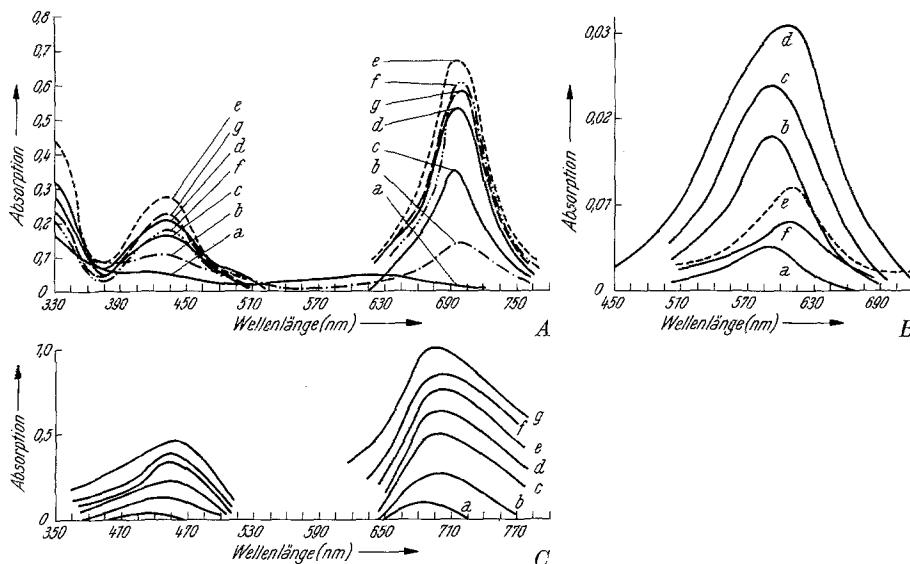


Abb. 3. A Spektren der Cu(II)-AZBB-Komplexe, B Spektren der Ni(II)-AZBB-Komplexe, C Spektren der Mn(II)-AZBB-Komplexe  
 $[M^{2+}]:[AZBB]$  a  $4,0 \times 10^{-4} M$ ; 1,3  $\times 10^{-4} M$ , b  $3,6 \times 10^{-4} M$ ; 1,8  $\times 10^{-4} M$ , c  $2,7 \times 10^{-4} M$ ; 2,7  $\times 10^{-4} M$ , d  $2,2 \times 10^{-4} M$ ; 3,1  $\times 10^{-4} M$ , e  $1,8 \times 10^{-4} M$ ; 3,6  $\times 10^{-4} M$ , f  $1,5 \times 10^{-4} M$ ; 3,8  $\times 10^{-4} M$ , g  $1,3 \times 10^{-4} M$ ; 4,0  $\times 10^{-4} M$

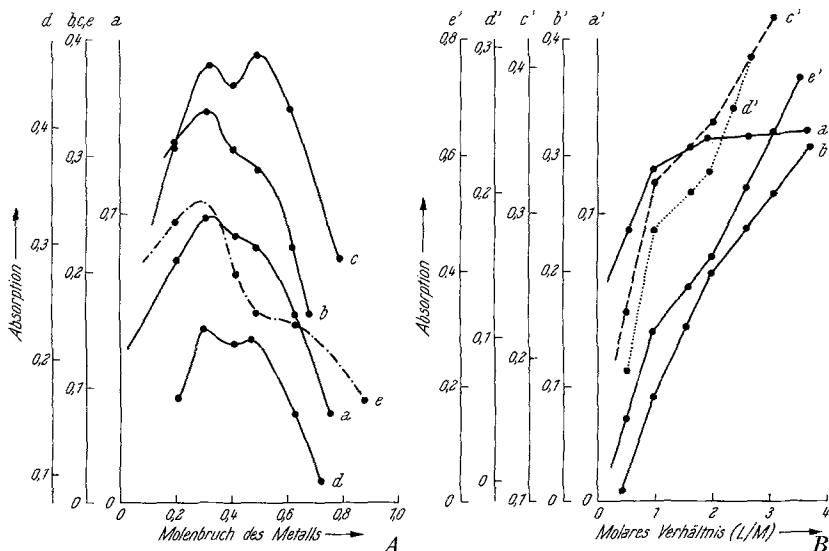


Abb. 4. Stöchiometrie der AZC-Komplexe mit Hilfe der Anwendung des Verfahrens der kontinuierlichen Veränderung A sowie des Verfahrens des molaren Verhältnisses B: a, a' Cu<sup>2+</sup>-AZC; b, b' Ni<sup>2+</sup>-AZC; c, c' Co<sup>2+</sup>-AZC; d, d' Fe<sup>2+</sup>-AZC; e, e' Mn<sup>2+</sup>-AZC

Co(II)- und Ni(II)-Komplexe zeigen ihre Hauptabsorptionsbande in der Nähe von 620 nm (Abb. 3 B).

Die sichtbaren Spektren von *AZBB* weisen eine Absorptionsbande bei etwa 580 nm innerhalb des pH-Bereiches von 3—7 auf, die beim Hinzufügen der Metallionen eine Rotverschiebung erleidet. Letztere bewirken einen erhöhten Charge-Transfer, der einen weniger kovalenten Charakter der Bindung Metall—Ligand als mit Wasserstoff bedeutet. Die beobachtete Rotverschiebung beim Erhöhen der Konzentration von *AZBB* in Lösung deutet die Existenz von mehr als einem Komplex-Typ an.

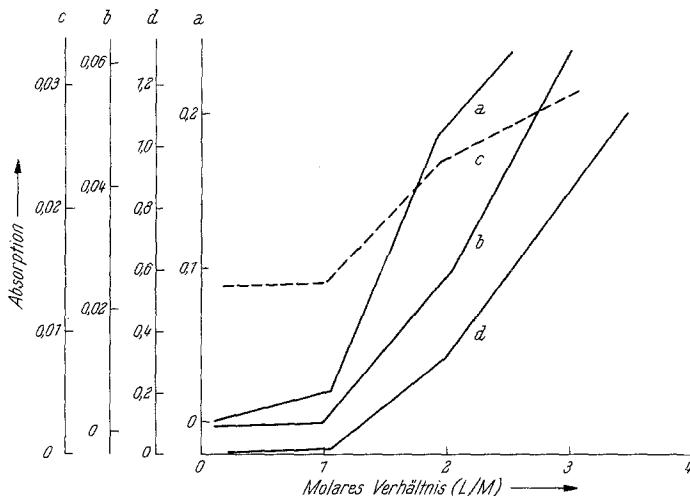


Abb. 5. Stöchiometrie der *AZBB*-Komplexe mittels Anwendung des Verfahrens des molaren Verhältnisses. *a* Cu(II)—*AZBB* ( $\lambda = 690$  nm), *b* Co(II)—*AZBB* ( $\lambda = 610$  nm), *c* Ni(II)—*AZBB* ( $\lambda = 620$  nm), *d* Mn(II)—*AZBB* ( $\lambda = 610$  nm)

## II. Stöchiometrie der Metallchelate

Die Stöchiometrie der komplexierten Liganden wurde in Lösung nach dem *Jobschen* kontinuierlichen Änderungsverfahren<sup>5</sup> sowie durch Anwendung des Molar-Verhältnis<sup>6</sup>, nach dem Geraden<sup>7</sup>, dem Neigungsverhältnis<sup>8</sup> und nach dem begrenzten logarithmischen Verfahren<sup>9</sup> bestimmt. Die Veränderung der Absorption gegen den Molenbruch der Metallionen (Fig. 4 A), sowie die graphischen Darstellungen der Absorption gegen das molare Verhältnis ( $L/M$ ) (Abb. 4 und 5) beweisen für die untersuchten Metallionen die Bildung zweier Komplextypen mit den stöchiometrischen Verhältnissen ( $M:L$ ) von 1:1 und 1:2.

*Bestimmung der scheinbaren Stabilitätskonstante*

Die scheinbare Stabilitätskonstante  $B_n$  wurde mit Hilfe von Beziehungen aus den Ergebnissen des Mol-Verhältnisses<sup>6</sup>, des Geraden-Verfahrens<sup>7</sup>, des Verfahrens der kontinuierlichen Änderung<sup>5</sup> und nach dem begrenzten logarithmischen Verfahren<sup>9</sup> ermittelt:

$$B_n = \frac{A/A_m}{(1-A/A_m)_n 2 C_{HL} n}$$

Tabelle 1. *Werte von  $\log B$  und  $-\Delta G^\circ$  für die AZC- und die AZBB-Komplexe*

Typ des Komplexes	$\log B$	$-\Delta G^\circ$ (kcal/mol)
$\text{Cu}^{2+} : \text{AZC}$	5,6	7,6
$\text{Cu}^{2+} : 2 \text{AZC}$	9,7	13,2
$\text{Co}^{2+} : \text{AZC}$	5,5	7,5
$\text{Co}^{2+} : 2 \text{AZC}$	9,8	13,3
$\text{Ni}^{2+} : \text{AZC}$	5,04	6,9
$\text{Ni}^{2+} : 2 \text{AZC}$	9,15	12,5
$\text{Fe}^{2+} : \text{AZC}$	5,34	7,3
$\text{Fe}^{2+} : 2 \text{AZC}$	9,3	12,7
$\text{Mn}^{2+} : \text{AZC}$	4,2	5,7
$\text{Mn}^{2+} : 2 \text{AZC}$	9,34	12,7
$\text{Cu}^{2+} : \text{AZBB}$	3,23	4,4
$\text{Cu}^{2+} : 2 \text{AZBB}$	9,64	13,1
$\text{Co}^{2+} : \text{AZBB}$	2,78	3,8
$\text{Co}^{2+} : 2 \text{AZBB}$	7,81	10,6
$\text{Ni}^{2+} : \text{AZBB}$	3,02	4,1
$\text{Ni}^{2+} : 2 \text{AZBB}$	7,11	9,7
$\text{Mn}^{2+} : \text{AZBB}$	2,31	3,1
$\text{Mn}^{2+} : 2 \text{AZBB}$	7,45	10,1

wobei  $A$  die Absorption,  $A_m$  die Absorption bei Sättigung,  $C_{HL}$  die Konzentration des Liganden und  $n$  die Anzahl von Liganden im Komplex bedeuten. Beim Geraden-Verfahren hat die angewandte Beziehung die Form:

$$B = (\log C_{M^{2+}} \cdot C_{HL}) / (\log A - n \log V),$$

wobei  $V$  das Volumen der Mischung und  $C_{M^{2+}}$  die Konzentration des zweiwertigen Metallions bedeuten.

Die mittleren Werte von  $\log B$  als auch die Werte von  $-\Delta G^\circ$  sind in Tab. 1 angegeben. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Komplexe von AZC eine höhere Stabilität als die von AZBB aufweisen. Die Stabilität der Cu(II)-AZBB-Komplexe ist dabei mehr oder weniger

höher als die bei den Komplexen der anderen untersuchten Metalle. Im allgemeinen lassen sich die Stabilitäten dieser Komplexe in die nachstehende Reihenfolge einordnen:

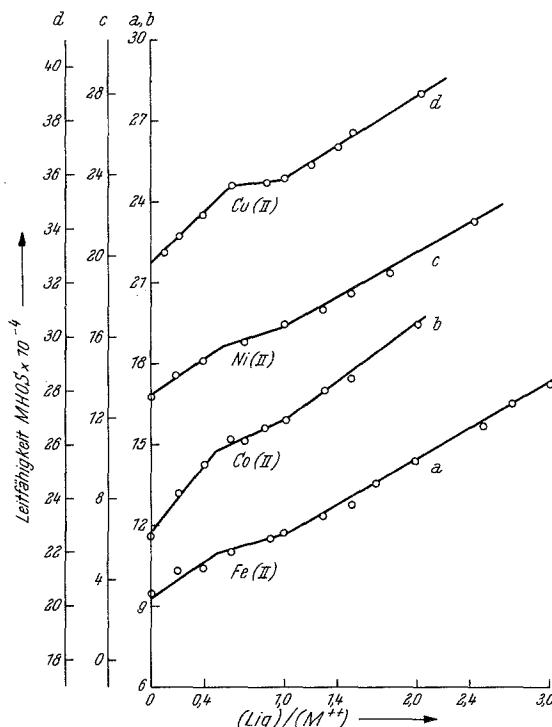
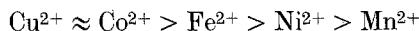


Abb. 6. AZC-Komplexe

#### Konduktometrische Messungen

$10^{-4} M$ -Lösungen vom Metallchlorid wurden mit einer  $10^{-3} M$ -Lösung von AZC bzw. AZBB titriert. Die Messungen wurden entweder in wäßrigem oder ethanolischem Medium durchgeführt. Wie in Abb. 6 gezeigt wird, zeigen die Leitfähigkeits-Kurven die Bildung von Komplexen mit den untersuchten Metallionen im molaren Verhältnis 1:1 und 1:2 an. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Reaktion zwischen den Metallionen und dem komplexierenden Liganden über die Bildung einer kovalenten Bindung mit dem Stickstoff der  $\alpha$ -Iminogruppe und der Carbonylgruppe verläuft. Die Komplexbildung

scheint von einer Loslösung des Protons vom  $\alpha$ -NH des Substituenten begleitet zu werden, wie aus dem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, wenn das Reagens zur Metallionenlösung zugefügt wird, zu folgern ist.

### *Infrarotspektren der festen Chelate*

Die Beschaffenheit der Bindung der Liganden mit den Metallionen wurde durch einen Vergleich der IR-Spektren der Liganden mit jenen der Metallchelate untersucht.

Im allgemeinen weisen die Spektren der Komplexe der zwei Reagentien mit den untersuchten Metallionen in der Umgebung von  $3500\text{ cm}^{-1}$  Banden auf, was die Zuweisung von  $\nu_{\text{NH}_2}$  bedeutet. Alle Spektren der Metallchelate zeigen eine Überschneidung von  $W_{\text{C}=\text{O}}$  mit  $W_{\text{C}=\text{C}}$  nahe bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Es wird eine Rotverschiebung von  $W_{\text{C}=\text{O}}$  festgestellt, die darauf hinweist, daß die Chinonstruktur durch die Substituenten beeinflußt wird.

Die der Carbonylgruppe bei  $1640$ — $1650\text{ cm}^{-1}$  zugeschriebene Bande in den Spektren der reinen Liganden ist, wenn die Liganden an die Metallionen gebunden werden, weniger intensiv und liegt bei niedrigeren Frequenzen ( $1600$ — $1625\text{ cm}^{-1}$ ). Dies zeigt an, daß die  $\alpha\text{-C=O-Gruppe}$  mit den Metallionen eine Bindung eingeht.

Die bei  $1470$ ,  $1360$  und  $1280\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren der freien Liganden festgestellten Banden erleiden bei der Komplexbildung mit den Metallionen eine sichtliche Rotverschiebung.

Die Bande mit der höchsten Frequenz ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ) wird  $\delta_{\text{NH}}$  zugeschrieben. Die Frequenzverschiebung dieser Bande (nach  $1430$ — $1447\text{ cm}^{-1}$ ) steht mehr oder weniger in guter Übereinstimmung mit der Veränderung der reduzierten Masse der schwingenden Atome. Die Intensität der Bande nimmt bei der Komplexbildung entsprechend der Verdrängung von einem Proton aus der NH-Gruppe auffällig ab.

Die Bande bei  $1280\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine empfindliche Veränderung und wird etwas aufgespalten und verbreitert sich insbesondere bei den Cu(II)- und Co(II)-Komplexen, was auf eine höhere Stabilität der Chelate von Cu(II) und Co(II) gegenüber jenen der anderen Metallionen hinweist.

### **Literatur**

<sup>1</sup> *I. M. Koreman und A. A. Kornakova*, Trudy Khim. Tekhnol. **1959**, 548; *K. Banerji und K. Dey*, J. Scient. Ind. Res. **20** (13), 375 (1961); *R. L. Seth und K. Dey*, J. Indian Chem. Soc. **39**, 727 (1962); *K. C. Srivastava und A. K. Dey*, Indian J. Chem. 1963, **1**, 242; *S. P. Sangal*, Microchem. J. **9**, 26 (1965); *E. A. Biryuk, V. A. Naravenko und V. A. Rovitskaya*, Zh. Analit. Khim. **23**, 1975 (1968); *H. G. R. Gillet*, C. r. hebd. Sé, Acad. Sci. **226**, 683 (1968); *K. C.*

- Srivastava und S. J. Banerji, Austral. J. Chem. **20**, 1385 (1967); J. Prakt. Chemie **38**, 327 (1968); I. M. Issa, R. M. Issa und Y. Z. Ahmed, Microchem. J. **18**, 569 (1973); I. M. Issa, R. M. Issa, A. M. Hammam und K. A. Idriss, Egypt. J. Chem. **18**, 2 (1975).
- <sup>2</sup> E. G. Kiel und P. M. Heertjes, J. Soc. Dyers Col. **79** (5), 186 (1963); K. A. Idriss, I. M. Issa und M. M. Seleim, Indian J. Chem. (im Druck); I. M. Issa, K. A. Idriss und M. M. Seleim, Mh. Chem. **108**, 1491 (1977); K. A. Idriss, I. M. Issa und M. M. Seleim, J. appl. Biotechnol., im Druck.
- <sup>3</sup> W. Scott und H. Furman, Standard Methods of Chem. Analysis, 6. Aufl. New York: Van Nostrand. 1962.
- <sup>4</sup> H. T. S. Britton, Hydrogen Ions, 4. Aufl. London: Chapman & Hall. 1952.
- <sup>5</sup> P. Job, Annali Chim. **10** (9), 113 (1928); F. G. Shirif und A. M. Awad, Inorg. Nucl. Chem. **24**, 179 (1962).
- <sup>6</sup> G. H. Yoe und A. L. Jones, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edn. **16**, 111 (1944).
- <sup>7</sup> E. Asmus, Z. Analyt. Chem. **178**, 104 (1960).
- <sup>8</sup> A. E. Harvey, und D. L. Manning, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4488 (1950).
- <sup>9</sup> A. E. Bent und C. L. French, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 5681 (1941).