

ИНТЕРАКЦИЈА НА АНЈОНРАДИКАЛОТ НА 1,8-ДИХИДРОКСИ-9,10-АНТРАХИНО- НОТ СО ЛИТИУМОВИ НАТЈОНИ ВО ДИМЕТИЛФОРМАМИД

И. Пилјац*, Б. Топузовски**, Б. Јорданоски**

*Прехрамбено-биотехнолошки факултет, Загреб

**Институт за хемија, Природно-математички факултет

Пошт. фах 162, 91 000 Скопје

Со употреба на оптички транспарентна танкослојна ќелија (ОТТ) со златна минимрежа одреден е составот и константата на стабилност на едноелектронскиот редукционен продукт на 1,8-дихидрокси-9,10-антрахинонот со Li^+ во раствор на N,N-диметилформамид.

ВОВЕД

Откако Kuwana, Darlington и Leedy/1/, ја вовеле електродата направена од стакло привлечено со калај оксид како транспарентна работна електрода за контролирање на електрохемиските реакции, оптичките транспарентни танкослојни електроди и ќелии наоѓаат сè поширока примена/2/.

Особено се покажа користна употребата на ОТТ, конструирана со златна минимрежа/3/, во истовремените кулометриски и спектрофотометриски испитувања.

И. Пилјац со соработниците/4/ користат ОТТ со златна минимрежа при испитување на комплексите на продуктите на едно и двоелектронската редукција на 1-хидрокси-9,10-антрахинонот со Li^+ во диметилформамид.

Во овој труд е претставена модифицирана ОТТ, која беше употребена при определувањето на составот и константата на стабилност на Li^+ комплексот со едноелектронскиот продукт на 1,8-дихидрокси-9,10-антрахинонот, воедно и апсорпционите спектри на анјонрадикалот на 1,8-дихидрокси-9,10-антрахинонот заедно со апсорпционите спектри на комплексот со Li^+ во видливиот дел на спектарот.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

ХЕМИНАЛИИ: Литиум перхлоратот го синтетизиравме со неутрализација на литиум хидроксид со концентрирана HClO_4 . Продуктот го прекристализиравме два пати од редестилирана вода и го сушевме во вакуум на 333 K над P_2O_5 .

N,N-диметилформаидот го дестилиравме при намален притисок, отнако ќе го пропуштевме низ колона со активан алуминиум оксид. Свежо дестилираниот диметилформаид имаше специфична спроводливост помала од $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ на 292 K.

1,8-дихидрокси-9,10-антрахинонот го прочистивме со сублимација. Тетраетиламониум перхлоратот (TEAP) го синтетизиравме од тетраетиламониум хидроксид и концентрирана HClO_4 . Кристалите ги сушевме на 333 K над P_2O_5 .

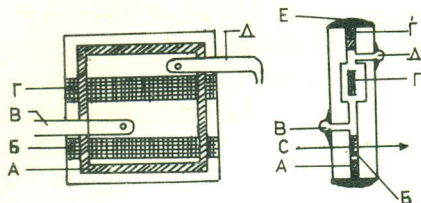
АПАРАТУРА И ПРОЦЕДУРА: Електрохемиското генерирање на анјонрадикалот на **1,8**-дихидрокси-9,10-антрахинонот го вршевме на $-0,750 \text{ V}$, со електрохемиска апаратура конструирана на база на оперативски засилувачи. Апсорпционите спектри ги регистриравме со спектрофотометар "Unicam" SP 1800. Сите испитувани раствори беа со константна концентрација на **1,8**-дихидрокси-9,10-антрахинонот ($0,005 \text{ mol/dm}^3$), променлива концентрација на Li^+ и константна јонска сила од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ одржувана со TEAP.

На Сл.1, е претставена OTTR која овозможува добра контрола на потенцијалот на работната електрода и работа со мал волумен.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

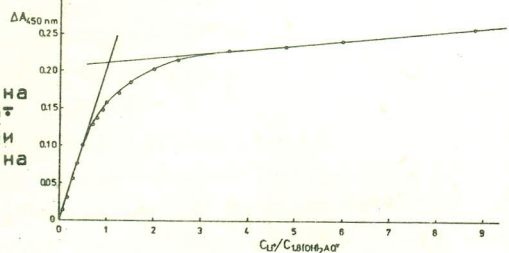
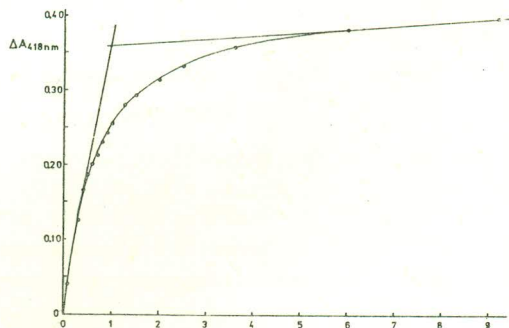
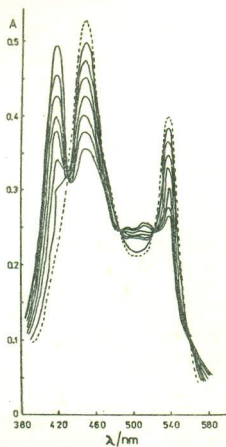
На Сл.2, дадени се апсорпционите спектри на анјонрадикалот на **1,8**-дихидрокси-9,10-антрахинонот при константна концентрација од $0,005 \text{ mol/dm}^3$ и променлива концентрација на Li^+ . Од Сл.2, се забележува постоење на изобестички точки што означува дека само еден комплекс е присутен во сите раствори во испитуваното концентрационо подрачје на Li^+ .

На Сл.3, дадени се апсорбанциите на 418 и 450 nm (корегирани за апсорбанцијата на слободниот радикал) во зависност од мол-



Сл.1. Оптички транспарентна танкослојна ќелија

А-тефлонски одвојувач, Б-работна електрода од златна минимрежа, В-довод на раствор и контакт со референтната електрода, Г-помошна електрода, Д-одвод на растворот, Е-"Термонос" восок, С-светлински пат



Сл.2. Апсорпциони спектри на $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ $1,8(\text{OH})_2\text{AQ}^+$ (испрекината линија) и при променлива концентрација на Li^+ (полни линии)

Сл.3. Апсорбанцијата како функција на молскиот однос $C_{\text{Li}^+}/C_{1,8(\text{OH})_2\text{AQ}^+}$

скиот однос $C_{Li^+}/C_{1,8(OH)_2AQ^{\cdot-}}$, од каде се забележува дека составот на комплексот на анјонрадикалот на 1,8-дихидрокси-9,10-антрахинонот со Li^+ е 1:1, односно $Li^+(1,8(OH)_2AQ^{\cdot-})$. Со примена на методот на Harvey-Manning/5/ определените вредности на константата на стабилност на литиумовиот комплекс за двете бранови должини е:

на 418 nm, $\beta_1 = 970 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$; на 450 nm, $\beta_1 = 1057 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$

$$\log \frac{\beta_1}{\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3} = 2,98$$

$$\log \frac{\beta_1}{\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3} = 3,02$$

Според тоа, определените вредности на константата на стабилност е во добра согласност за двете бранови должини, а употребата на ОТТР е многу корисна во испитувањето на составот и стабилноста на комплексите во раствор. ОТТР особено се згодни за испитување на интеранцијата на металните јони со лиганди кои се продукт на електродната реакција.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kuwana, R. K. Darlington, D. W. Leedy, *Anal. Chem.*, **36**, 2023 (1964).
2. A. T. Hubbard, F. C. Anson, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, 1970
3. R. W. Murray, W. R. Heineman, G. W. O'Dom, *Anal. Chem.*, **39**, 1666 (1967).
4. I. Piljac, M. Tkalčec, B. Grabarić, *Anal. Chem.*, **47**, 1369 (1975).
5. A. E. Harvey, D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).

ABSTRACT

INTERACTION OF THE ANION RADICAL OF 1,8-DIHYDROXY-9,10-ANTRAQUINONE WITH Li^+ IN DIMETHYLFORMAMID

I. Piljac*, B. Topuzovski**, B. Jordanoski**

*Faculty of Bio-technology, Zagreb

**Institute of Chemistry, Faculty of Science,

POB 162, 91 000 Skopje

Using an Optically Thin-Layer Cell with a gold minigrid Composition and Stability Constant of the reduction product of 1,8-dihydroxy-9,10-antraquinone with Li^+ in N,N-dimethylformamide solution was determined.