

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Прототропные равновесия в растворах и взаимодействие с  
цетилпиридинием 1-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)-4-нафтол-3-  
карбоксикислоты**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 411 группы

Направления 04.03.01 Химия

Института химии

Биняевой Асии Ряхимжановны

Научный руководитель

Профессор, д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

С.Н. Штыков

дата, подпись

Заведующий кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

Т.Ю. Русанова

дата, подпись

Саратов 2016 год

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Азосоединения составляют около 70% всех выпускаемых в мире красителей, что обусловлено простотой их синтеза, большим разнообразием структур и цветовой гаммы, яркостью и устойчивостью окраски. В химическом анализе азосоединения широко используют в качестве комплексообразующих реагентов практически во всех методах анализа, разделения и концентрирования, а также в химических сенсорах и тест-системах как в растворе, так и на твердой поверхности. Одним из отличительных свойств аналитических реагентов ряда азосоединений, влияющих на их окраску, протолитические и комплексообразующие свойства, является азо-хинонгидазонная таутомерия.

Ранее на кафедре аналитической химии и химической экологии синтезирована серия азосоединений группы фенилазонафтолов с подвижным таутомерным равновесием [1-3]. В дополнение к ним был синтезирован еще один новый реагент, содержащий в бензольном кольце в орто-положении к азогруппе ОН-группу, способную образовывать комплексы с ионами металлов и взаимодействовать с катионными ПАВ. Сведения о физико-химических свойствах этого реагента отсутствуют.

В связи с этим **цель настоящей работы** состояла в изучении таутомерных и кислотно-основных свойств 1-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)-4-нафтол-3-карбоксикислоты, а также особенностей его взаимодействия с цетилпиридином, относящимся к катионным ПАВ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

- изучить протолитические свойства данного реагента;
- исследовать, как влияют органические растворители на таутомерные свойства реагента;
- исследовать взаимодействие реагента с катионным ПАВ - хлоридом цетилпиридиния.

**Объекты и методы исследования.** Объектом исследования явился новый азореагент 1-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)-4-нафтол-3-карбокси-кислота (ГСХ-ФАНК). Для его исследования готовили и использовали универсальные буферные растворы, этанол и диметилсульфоксид (ДМСО).

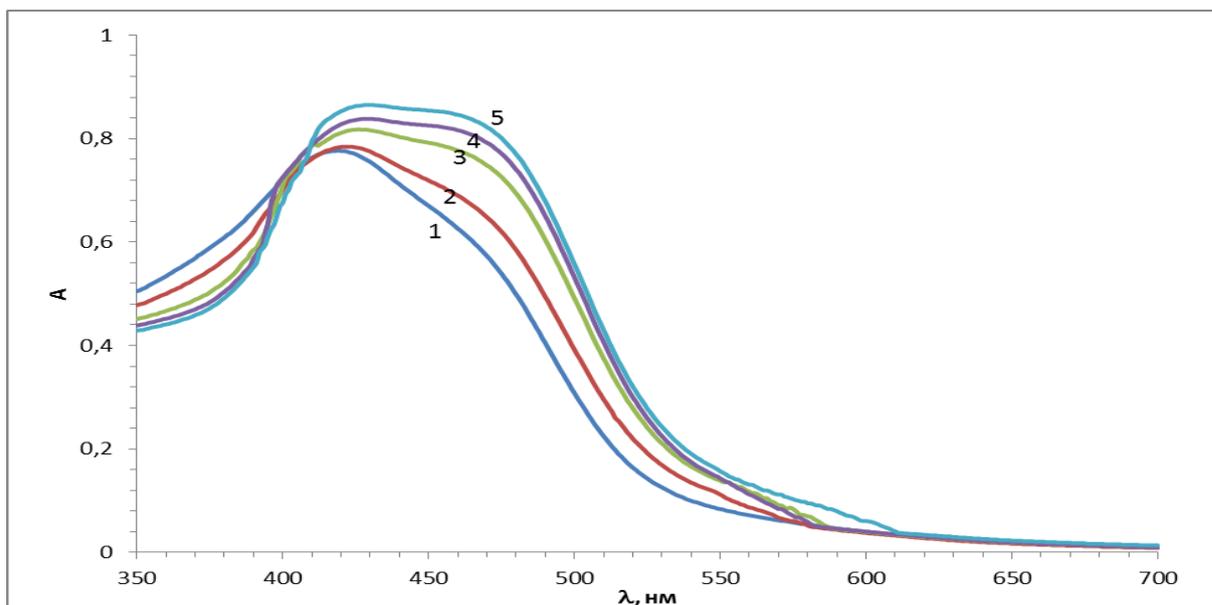
Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония. Использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см («Shimadzu»). Оптическую плотность измеряли относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Значение pH контролировали на иономере марки Mettler Toledo с универсальным электродом.

**Структура работы** включает Введение, главу 1 (Обзор литературы) «О факторах, влияющих на таутомерию фенилазонафтолов», главу 2 «Экспериментальная часть», в которой описаны объекты и методы исследования, приведена методика приготовления универсальной буферной смеси, также методика расчета констант диссоциации, главу 3 «Обсуждение результатов», в которой описаны спектральные характеристики, протолитические, таутомерные свойства ГСХ-ФАНК и результаты его взаимодействия с цетилпиридином, а также Выводы и Список использованной литературы.

**Научная новизна** работы обусловлена синтезированным на кафедре новым азосоединением, поэтому все полученные экспериментальные результаты по изучению его спектральных характеристик, протолитических и таутомерных свойств, а также результатов взаимодействия с цетилпиридином являются полностью новыми.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

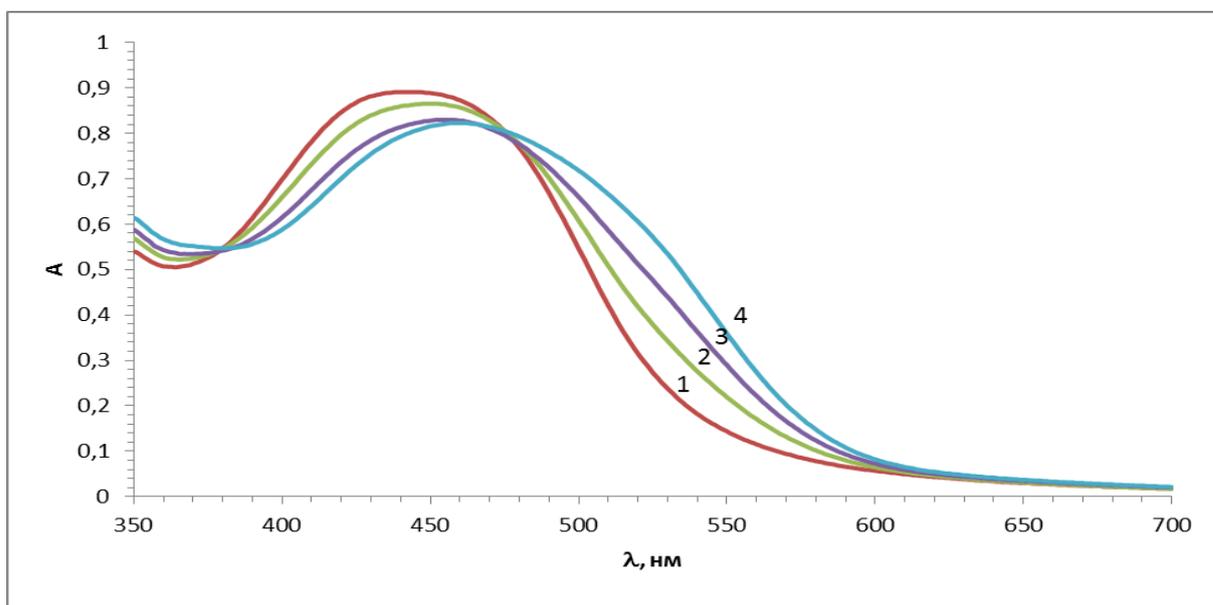
**Спектры поглощения в кислой области.** Спектр поглощения ГСХ-ФАНК в кислой среде имеет в видимой области спектра полосу поглощения с максимумом при  $\lambda = 420$  нм и плечом в области 460 нм. При увеличении рН раствора от 1.67 - 5 спектр изменяет форму: поглощение ниже 400 нм уменьшается, а в области батохромного плеча оптическая плотность растет и в спектре имеется изобестическая точка в области 400 нм. Основываясь на литературных данных о рК диссоциации карбоксильной группы в бензойной кислоте и в ФАНК-2, полученных ранее, можно сделать вывод о том, что указанные изменения связаны с диссоциацией карбоксильной группы в нафталиновом кольце, которая участвует в образовании цикла с Н-связью.



**Рис. 1.** Спектры поглощения при различных рН,  $C_{\text{ГСХ-ФАНК}} = 8.0 \times 10^{-5}$  М, рН: 1 - 1,67; 2 - 2,26; 3 - 3,01; 4 - 3,75; 5 - 4,91.

**Спектры поглощения в слабощелочной области.** Спектр поглощения ГСХ-ФАНК в интервале рН 8.0 – 10.2 снова изменяется: его максимум смещается батохромно с  $\lambda = 440$  до  $\lambda = 460$  нм. При этом также имеется изобестическая точка примерно при 475 нм. Основываясь на литературных данных на примере люмогаллиона и магнезона ХС, которые тоже имели в левой части фенильное кольцо с -ОН, -SO<sub>3</sub>H -Cl группами,

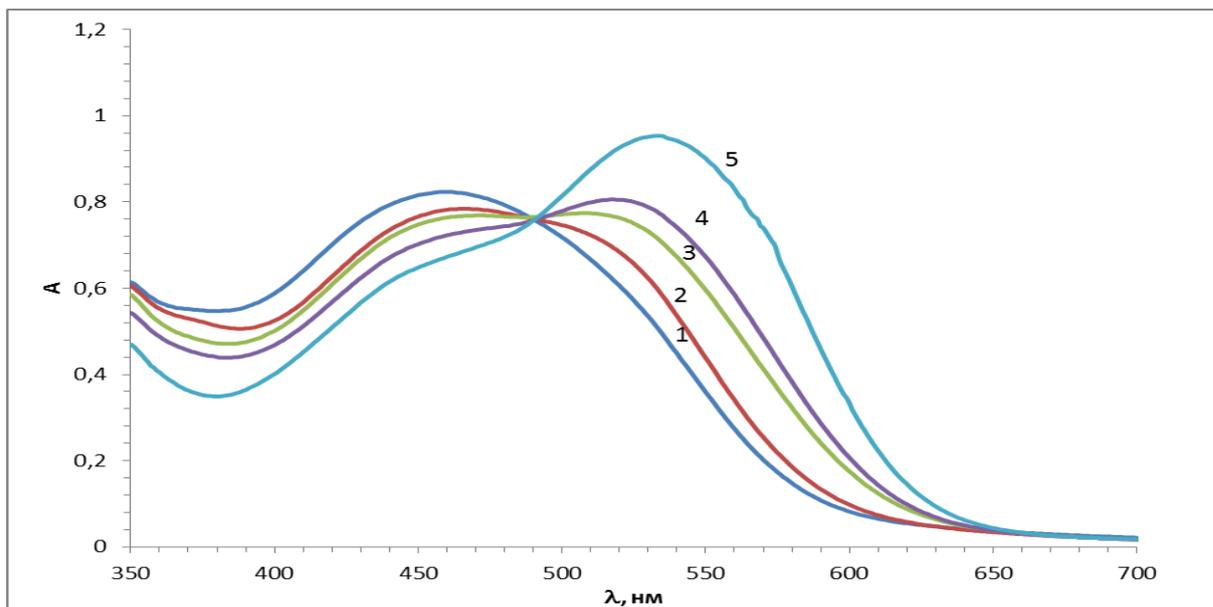
можно предположить, что данные изменения в спектре можно объяснить диссоциацией ОН-группы этого фенильного кольца. Эта диссоциация будет происходить с одновременным разрывом Н-связи этой группы с атомом азота азогруппы.



**Рис. 2.** Спектры поглощения при различных рН,  $C_{\text{ГСХ-ФАНК}} = 8.0 \times 10^{-5} \text{ М}$ , рН: 1 – 8,04; 2 – 8,79; 3 – 9,15; 4 – 10,17.

**Спектры поглощения в щелочной области.** Дальнейшее увеличение рН от 10 до 1 М раствора NaOH снова приводит к батохромному сдвигу в спектре от 460 нм к 540 нм и снова при увеличении рН раствора в спектре появляется изобестическая точка, свидетельствующая о нахождении в равновесии двух форм реагента. В данном случае, происходит диссоциация ОН-группы нафтола, участвующей в образовании цикла с Н-связью. Подобные изменения были зафиксированы ранее для родственного реагента ФАНК-2 с такими же группами в нафталиновом цикле.

В таблице приведены рассчитанные в работе константы диссоциации ГСХ-ФАНК и для сравнения литературные данные по константам диссоциации таких групп в родственных соединениях.



**Рис. 3.** Спектры поглощения при различных рН,  $C_{\text{ГСХ-ФАНК}} = 8.0 \times 10^{-5} \text{ М}$ , рН: 1 – 10,17; 2 – 11,13; 3 – 11,81; 4 – 12,18; 5 – 12,72.

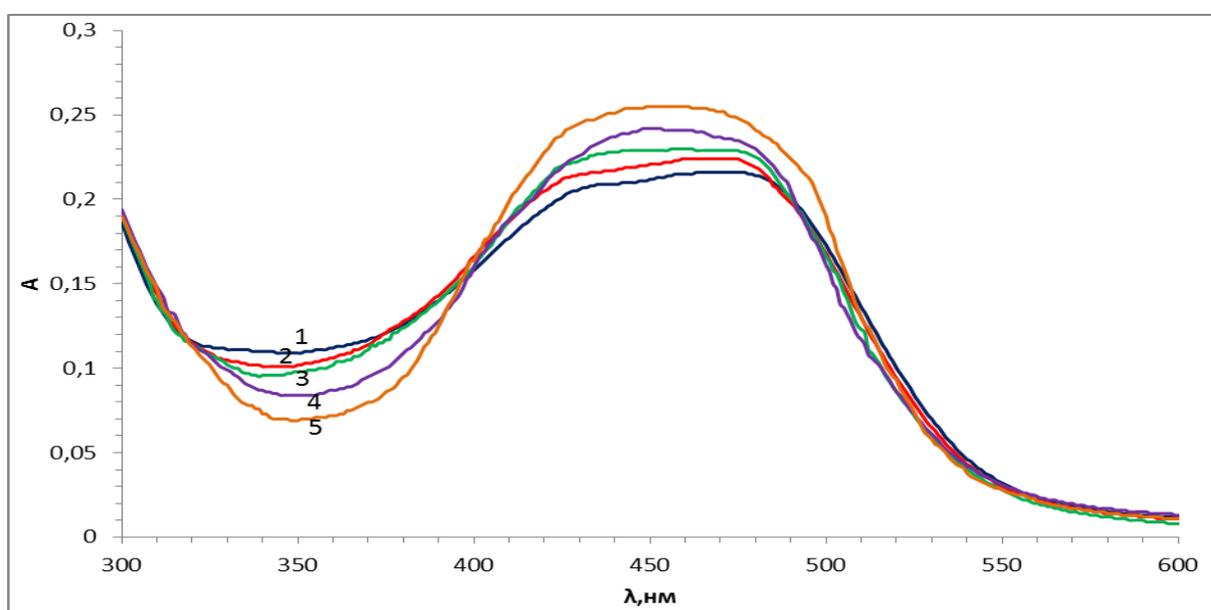
**Таблица.** Результаты расчета констант диссоциации кислотных групп ГСХ-ФАНК [1].

Соединение	Кислотная группа		
	COOH	ОН (в кольце бензола)	ОН (в кольце нафтола)
ГСХ-ФАНК	$3,7 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,2$
Нафтол-1	-	-	9,3
Бензойная кислота	4,2	-	-
Салициловая кислота	3,0	-	13,6
ФАНК-2	$3,9 \pm 0.2$	-	$11,4 \pm 0.1$

Из сравнения этих констант видно, что образование цикла с водородной связью как в салициловой кислоте, так и в ФАНК-2 приводит к небольшому усилению кислотных свойств карбоксильной группы и к значительному ослаблению кислотных свойств гидроксильной группы, Такая же закономерность наблюдалась для ГСХ-ФАНК.

Важно отметить, что значение  $pK$  диссоциации  $COOH$  – группы в ГСХ-ФАНК несколько ниже, чем для бензойной кислоты ( $pK=4,2$ ), но выше  $pK$  этой группы в салициловой кислоте ( $pK=3,0$ ). Незначительное уменьшение  $pK$  является преимуществом существования внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой нафтола и карбонильным кислородом карбоксильной группы, что облегчает диссоциацию  $COOH$ -группы в целом. Равным образом диссоциация  $COOH$ -группы упрочняет внутримолекулярную водородную связь, что отражается на  $pK$  диссоциации данной  $OH$  - группы, величина которой, равная 11.8 существенно больше, чем у нафтола ( $pK=9.34$ ).

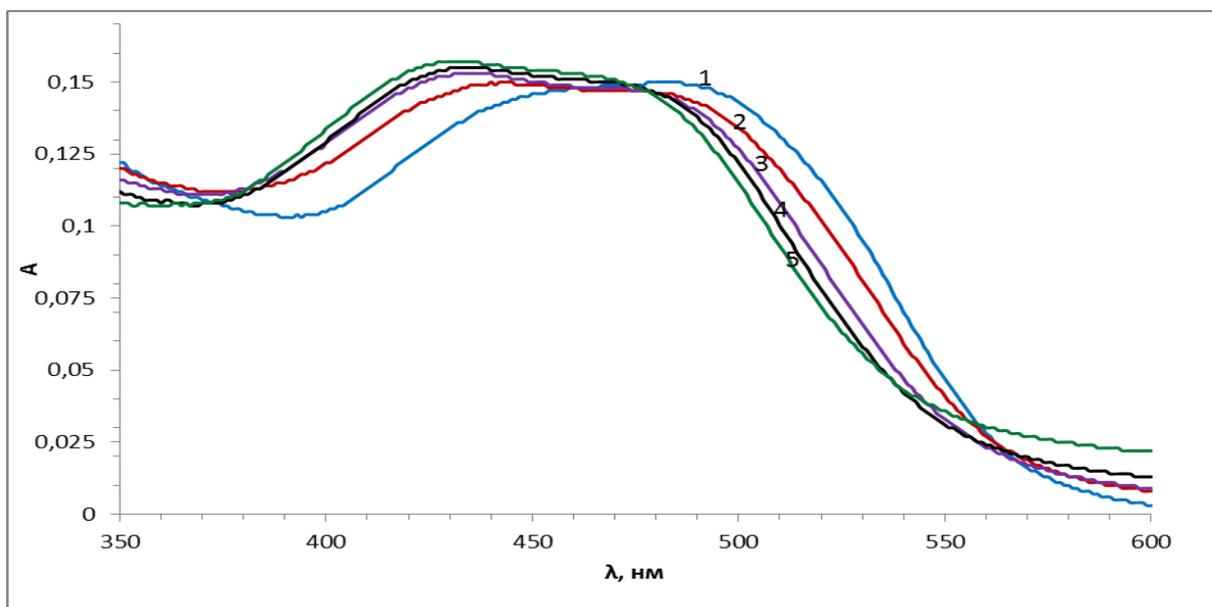
**Влияние на спектры водного раствора реагента добавок этанола и ДМСО.** Из обзора литературы следует, что уменьшение полярности среды при переходе от воды к органическим растворителям приводит к смещению таутомерного равновесия от более полярной хинонгидразонной формы к менее полярной азоформе азосоединений. Этот вывод справедлив и для серии фенилазонафтолов, к которым принадлежит ГСХ-ФАНК.



**Рис. 4.** Спектры поглощения при разных соотношениях этанола и воды  $C_{GSX-ФАНК} = 2.0 \times 10^{-5}$  М Сэт (об.%): 1- 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80

При увеличении концентрации этанола немного увеличивается оптическая плотность спектра левого гипсохромного плеча и изменения

сопровождаются наличием изобестической точки. Т.е. под влиянием этанола происходит незначительный сдвиг таутомерного равновесия в сторону азоформы.

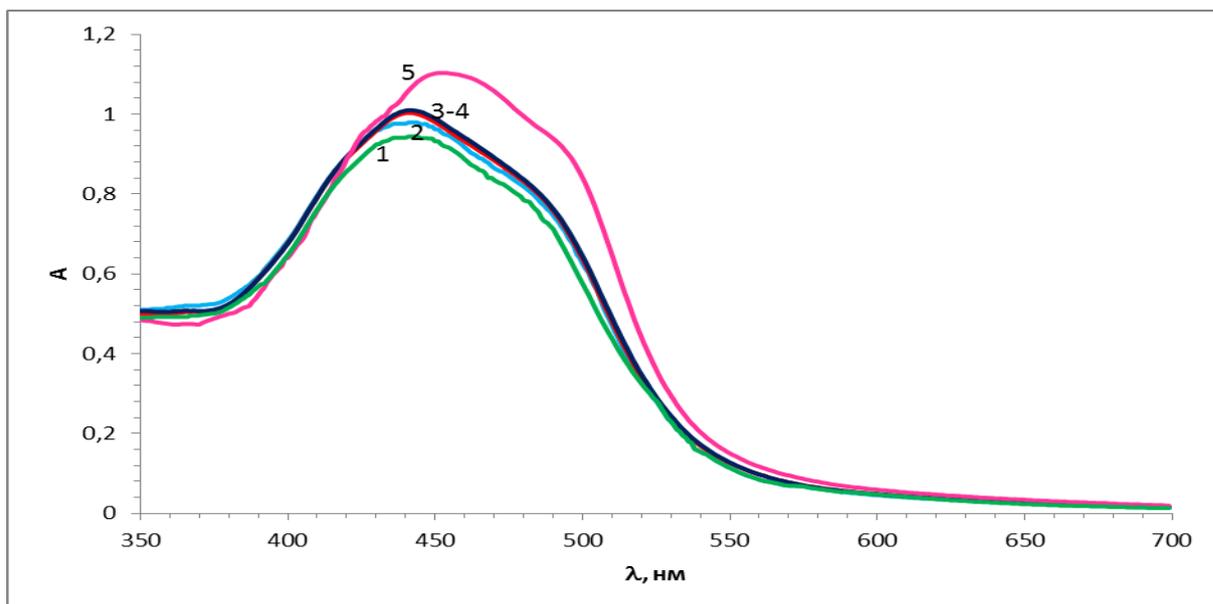


**Рис. 5.** Спектры поглощения ГСХ-ФАНК при разных соотношениях ДМСО и воды, где  $C_{\text{ГСХ-ФАНК}}=1,0 \times 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ДМСО}}$  (об.%): 1-0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 60; 5 - 80.

Как видно, более сильные изменения в таутомерном равновесии происходят при добавлении ДМСО. Это связано с тем, что ДМСО имеет большой дипольный момент и может специфически за счет водородной связи взаимодействовать с азоформой, которая содержит гидроксильную группу.

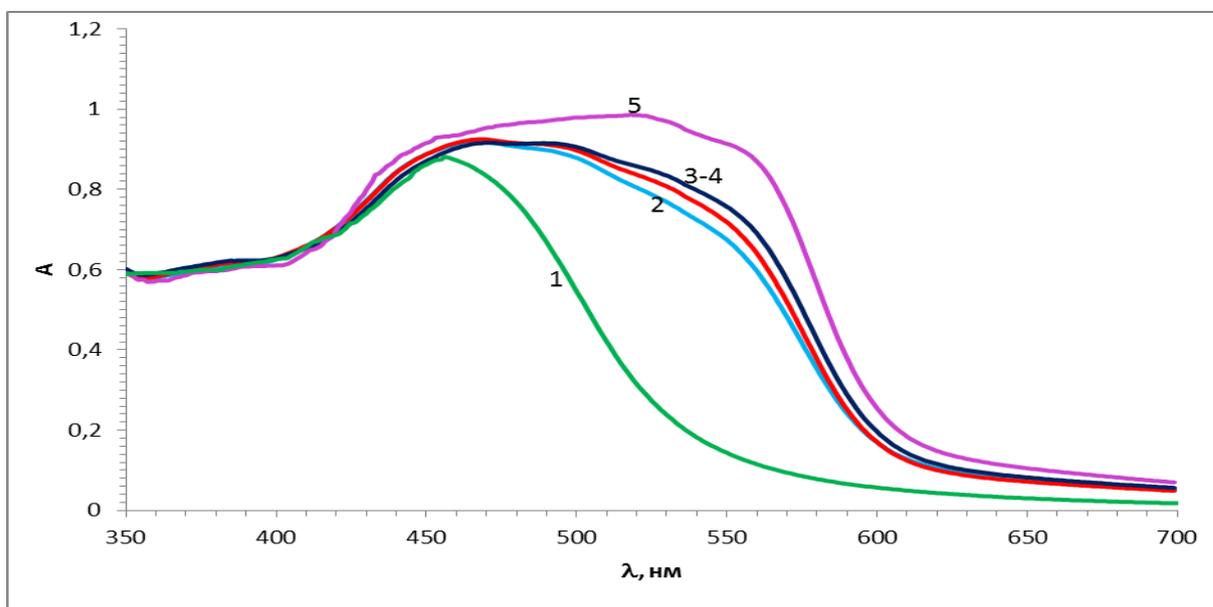
Таким образом, введение заместителей в бензольное кольцо привело к уменьшению степени сдвига гидразоформы в сторону азотаутомера по сравнению с ФАНК-2 и другими аналогами 1-(фенилазо)-4-нафтолов.

**Влияние цетилпиридиния на спектры поглощения ГСХ-ФАНК.** В кислой среде в условиях диссоциации сульфо- и карбоксильной группы при взаимодействии с ЦП наблюдаются 2 эффекта: Небольшое батохромное смещение примерно на 30 нм и небольшой гиперхромный эффект, т.е. повышение оптической плотности примерно на 20 процентов. Эти изменения аналогичны таковым для азосоединений подобно типа (люмогаллион, магнезон ХС) и связаны с образованием ионных ассоциатов



**Рис. 6.** Спектры поглощения при  $\text{pH}=3,01$ , где  $C_{\text{ГСХ-ФАНК}}=10^{-4}\text{M}$ ,  $C_{\text{ЦПХ}}$  (M): 1 – 0; 2 –  $4 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $10^{-3}$ ; 4 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $4 \cdot 10^{-3}$ .

$\text{R}^{2-} + 2\text{ЦП}^+ = \text{R}(\text{ЦП})_2$  по сульфо- и карбоксигруппе ГСХ-ФАНК (при концентрации ЦП меньше ККМ) и их сольubilизации (при концентрации ЦП выше ККМ) в мицеллах цетилпиридиния.



**Рис. 7.** Спектры поглощения ГСХ-ФАНК при  $\text{pH}=7,86$ , где  $C_{\text{ГСХ-ФАНК}}=10^{-4}\text{M}$ ,  $C_{\text{ЦПХ}}$  (M): 1 – 0; 2 –  $4 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $10^{-3}$ ; 4 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $4 \cdot 10^{-3}$ .

В щелочной среде спектр реагента резко изменяется: появляется широкая бесструктурная полоса, включающая, по-видимому, полосу ионного

ассоциата  $R(\text{ЦП})_2$  и полосу нового ионного ассоциата по ОН-группе бензольного кольца, т.е.  $R(\text{ЦП})_2 + \text{ЦП} = R(\text{ЦП})_3$  (рис.7). Сдвиг максимума поглощения составляет примерно 80 нм. Таким образом, образование гидрофобно-гидратированного ионного ассоциата  $R(\text{ЦП})_2$ , приводит к усилению кислотных свойств ОН-группы бензольного кольца и ионный ассоциат  $R(\text{ЦП})_3$  образуется более чем на единицу рН раньше рК диссоциации ОН-группы бензольного кольца.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Собрана и проанализирована литература по таутомерии фенилазонафтолов и влиянию на таутомерию этих соединений органических растворителей и мицелл катионных, анионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

2. Спектрофотометрическим методом изучено влияние кислотности среды на протолитические свойства 1-(2-гидрокси-3-сульфо-5-хлорфенилазо)-4-нафтол-3-карбоксикислоты (ГСХ-ФАНК) в интервале рН 1.67-13. Проведена оценка рК диссоциации трех кислотных групп реагента и установлены области существования отдельных ионных форм реагента.

3. На примере протонодонорного (этанол) и протонакцепторного (ДМСО) растворителей изучено влияние полярности среды на таутомерию ГСХ-ФАНК. Показано, что увеличение концентрации обоих растворителей и уменьшение полярности среды приводит к увеличению в растворе доли менее полярного азотаутомера.

4. Изучено влияние концентрации цетилпиридиния на спектры поглощения ГСХ-ФАНК-2 и показано, что взаимодействие с катионным ПАВ или солюбилизация в его мицеллах приводит как к батохромному смещению в спектрах поглощения азосоединения, так и изменению формы спектра, что может быть связано как с образованием и солюбилизацией

ионных ассоциатов  $R^{n-}(ЦП)_n^+$ , так и изменением таутомерной формы реагента.

#### Список литературы

1. Аль-Саиди М.З.Т. Таутомерия и экстракционно-фотометрическое определение фенилазонафтолов с применением смешанных мицелл поверхностно-активных веществ // Дис. канд. хим. наук. Саратов. 2016. 198 с.
2. Штыков С.Н., Окунев А.В., Сафарова М.И. Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритона X-100 // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1154–1160.
3. Аль-Саиди М.З.Т., Штыков С.Н. Синтез и спектроскопическое изучение некоторых фенилазонафтолов // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. № 1. С. 9-14.