

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

**ВЛИЯНИЕ pH И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И ТАУТОМЕРНЫЕ СВОЙСТВА
НЕКОТОРЫХ МОНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

квалификационной работы магистра

Студента II курса 251 группы
направления 040401 Химия

Института химии

Таджиева Тимура Юсуфовича

Научный руководитель, заслуженный

деятель науки РФ, д.х.н., профессор _____ С. Н. Штыков

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент _____ Т. Ю. Русанова

Саратов 2016 год

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Азосоединения широко используют в качестве комплексообразующих реагентов практически во всех методах химического анализа (титриметрическом, фотометрическом, люминесцентном, атомно-абсорбционном, вольтамперометрическом), в концентрировании и разделении (экстракции, различных видах жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе), 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 и физико-химические свойства, является азо-хинонгидазонная таутомерия. Анализ литературы показал, что у большинства азосоединений электронные спектры поглощения таутомеров сильно перекрываются, т.е. плохо разрешены, а таутомерное равновесие малоподвижно, что затрудняет получение необходимой реакционноспособной формы аналитического реагента. Известно, что соотношение концентраций таутомерных форм в растворе зависит от строения молекулы, природы ароматического кольца, природы и положения заместителей, концентрации самого вещества, а также ряда внешних факторов (рН, температура), среди которых основная роль, несомненно, принадлежит растворителю.

Новым фактором, описанным всего в нескольких работах, является влияние на таутомерию азосоединений мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Систематические исследования таутомерии азосоединений в мицеллярных и других организованных средах отсутствуют, что не позволяет установить факторы, определяющие конечный аналитический эффект реакций с участием азосоединений.

Цель работы состояла в оценке влияния заместителей, рН и поверхностно-активных веществ на протолитические и таутомерные свойства азосоединений класса 1-(фенилазо)-4-нафтолов и 1-(фенилазо)-2-нафтолов.

Объекты и методы исследования. В работе исследованы 1 реагент группы 1-(фенилазо)-4-нафтолов (ФАН и ФАНС)) и 3 реагента группы 1-(фенилазо)-2-нафтолов (судан 1, магнезон ХС (МХС) и мордант синий 9). ФАНС синтезирован ранее на кафедре аналитической химии и химической экологии СГУ.

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV-1800 фирмы «Shimadzu», Япония в кварцевых кюветах толщиной 1 см («Shimadzu»). Значение pH контролировали на иономере марки Mettler Toledo с универсальным электродом.

Исходные растворы реагентов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением точной навески в соотношении 1:1 дистиллированной воды и 95%-ного этанола при нагревании. Рабочие растворы реагентов готовили разбавлением исходного раствора водой непосредственно перед употреблением.

Методика приготовления универсальной буферной смеси для определения протолитических свойств азосоединений и расчет рК

Универсальная буферная смесь. Приготовили раствор смеси фосфорной, уксусной и борной кислот, 0,04 М в отношении каждой из них. Для получения буферного раствора желаемого значения pH к 25 мл указанной смеси приливали указанный объем 0,2 н. раствора NaOH.

На другой день значения pH контролировали на pH-метре. После снятия спектров поглощения реагента на спектрофотометре значения pH каждого раствора снова измеряли на pH-метре. Константу диссоциации реагентов рассчитывали по формуле (1):

$$pK = pH + \lg \left(\frac{A_{\lambda_1}^{R^-} - A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_1} - A_{\lambda_1}^{HR}} \right)$$

где: A_{λ_1} – оптическая плотность смеси форм при длине волны;

$A_{\lambda_1}^{R^-}$ и $A_{\lambda_1}^{HR}$ – оптические плотности диссоциированной и недиссоциированной форм реагента при указанной длине волны, соответственно.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность применения азосоединений в химическом анализе, существование таутомерии в их растворах и возможность модификации с помощью ПАВ.

В главе 1 представлен обзор литературы о факторах, влияющих на таутомерию азосоединений, также влияние полярности растворителя и влияние ПАВ на свойства азосоединений.

В главе 2 описаны объекты и методы исследования, приведена методика приготовления универсальной буферной смеси для изучения протолитических свойств, также методика расчета констант диссоциации.

В главе 3 рассмотрены спектральные характеристики и результаты изучения протолитических свойств трех азосоединений (морданта синего 9, МХС и ФАНС), показано сравнения влияния органических растворителей (этанол и ДМФА) и их природы на таутомерию ФАНС и судана 1. Также рассмотрено влияние на спектры поглощения и таутомерию ФАНС и судана 1 ионных и мицеллярных концентраций катионных ПАВ (цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) и цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ)) на спектры реагента при разных значениях pH.

Протолитические свойства морданта синего 9 МХС и их взаимодействие с катионными ПАВ

У морданта синего 9 одинаковая фенольная diazosоставляющая с МХС, а азосоставляющие у них отличаются: 2-нафтол у МХС и 1-нафтол у морданта синего 9. Спектры поглощения морданта при разных кислотностях среды приведены на рис.1, а влияние катионного ПАВ (ЦПХ) на рис. 2. Для сравнения на рис. 3 приведены спектры поглощения МХС, имеющего другую структуру, в присутствии того же катионного ПАВ, из которых видно, что структура реагента (в данном случае даже только азосоставляющей) оказывает определяющее влияние на спектры продукта взаимодействия с ионами и мицеллами ПАВ.

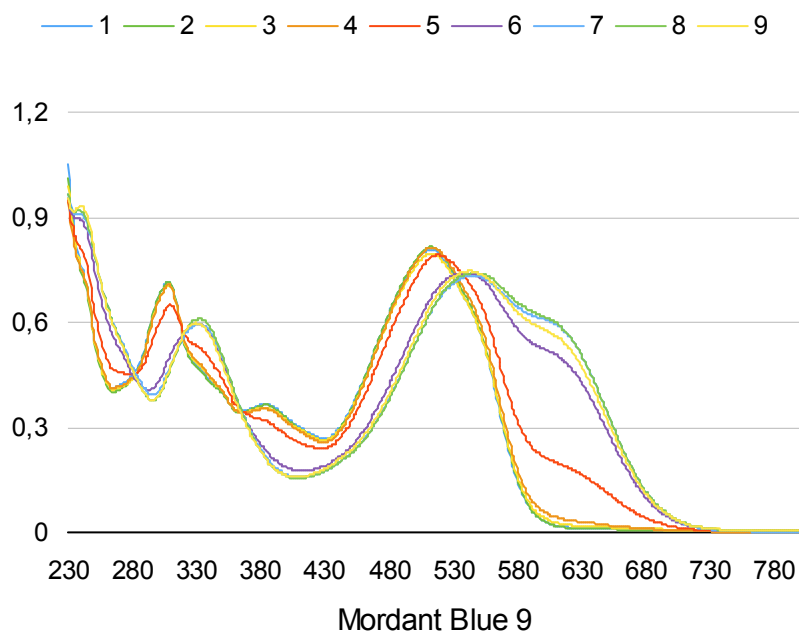


Рис. 1. Спектры поглощения мордант синего 9 при различных рН среды

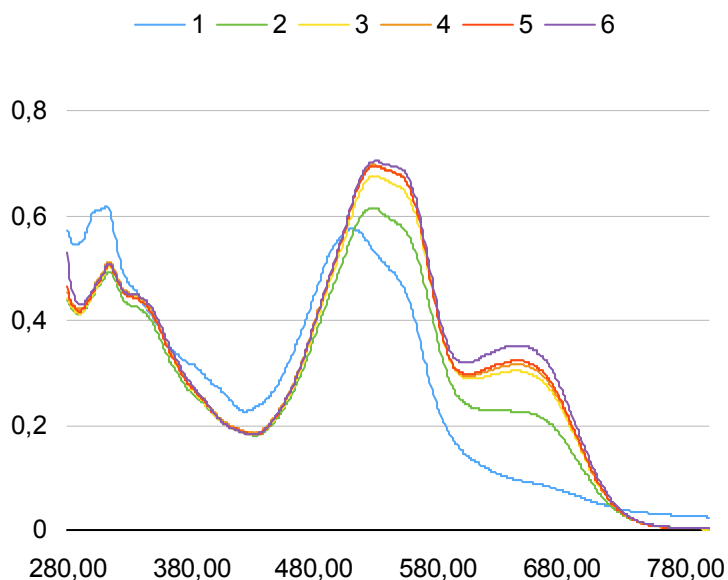


Рис. 2. Влияние ЦПХ на спектры поглощения мордант синего 9.

Сравнение влияния этанола и ДМФА на таутомерию Судана 1, ФАН и ФАНС

В данном разделе оценивали влияние типа азосоединения 1-(фенилазо)-2-нафтола (на примере судана 1 (рис.3)), 1-(фенилазо)-4-нафтола (на примере ФАН и ФАНС, рис. 4 и 5) и влияния заместителя при сравнении ФАН и ФАНС.

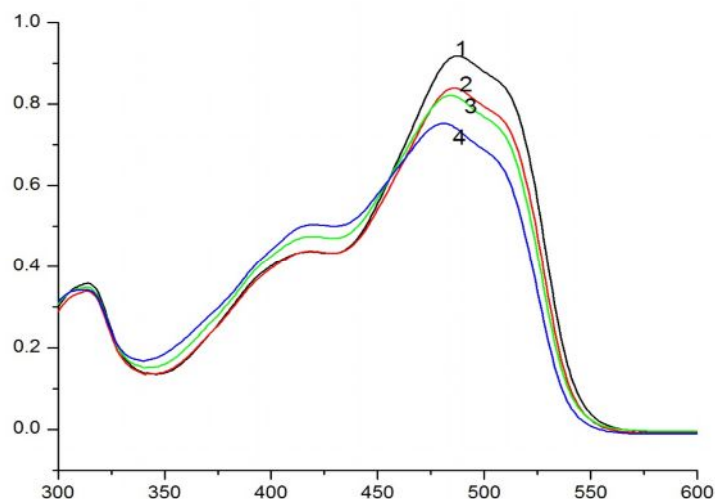


Рис. 3. Спектры поглощения Судана 1 при разных соотношениях этанола и воды $C_{\text{Судан}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ М}$ $C_{\text{эт}}$ (об.%): 1- 40, 2 – 60, 3 – 80, 4 –95 .

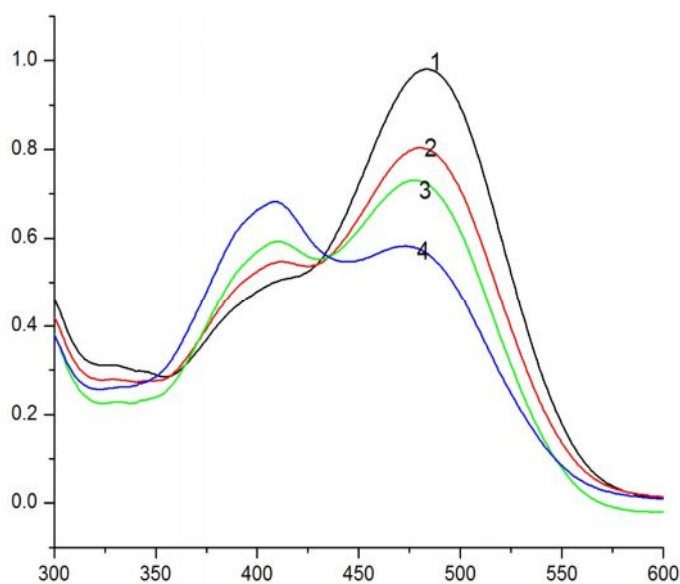


Рис. 4. Спектры поглощения ФАН при разных соотношениях этанола и воды $C_{\text{ФАН}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ М}$ $C_{\text{эт}}$ (об.%): 1- 40, 2 – 60, 3 – 80, 4 –95 .

Видно, что в случае ФАН, относящегося к 1-(фенилазо)-4-нафтолам, таутомерное равновесие значительно более подвижно, чем у судана 1, относящегося к 1-(фенилазо)-2-нафтолам. Таким образом, положение ОН-группы оказывает определяющее влияние на подвижность таутомерного равновесия.

Еще более сильное влияние, как видно из рис.5 на примере ФАНС, оказывает присутствие заместителя в *o*-положении к ОН-группе. ФАНС отличается от ФАН лишь присутствием сульфогруппы в *o*-положении к ОН-группе нафтола, но азо-хинонгидазонное равновесие стало необычайно подвижным, что может быть связано с возникновением водородной связи между ОН-группой и сульфогруппой. Уменьшение полярности среды привело к переходу полярного хинонгидазонного таутомера к менее полярному азотаутомеру.

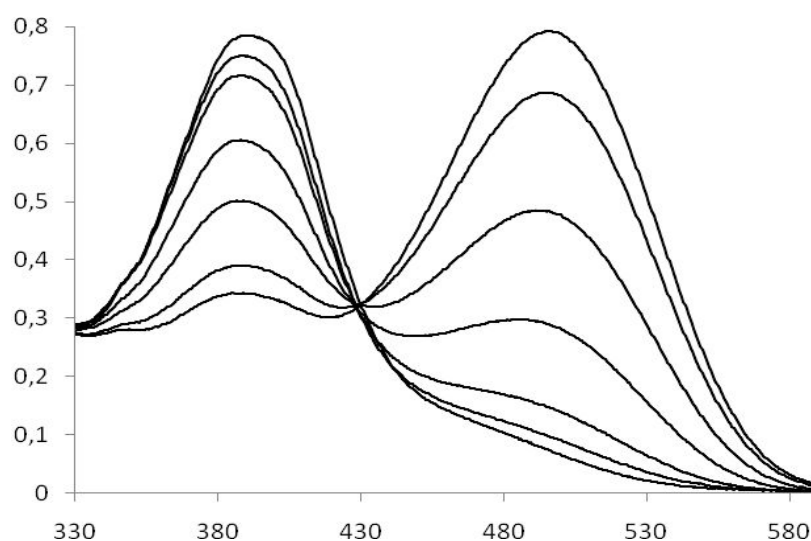


Рис. 5. Спектры поглощения ФАНС в водно-этанольных средах. $C_R = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; C_{EtOH} , об. % : 1 – 2,5; 2 – 10; 3 – 22; 4– 33,2; 5–52; 6 – 72; 7- 96.

Влияние ПАВ на спектры ФАН и ФАНС

Отличием растворов ПАВ от органических растворителей является то, что изменение свойств среды происходит не во всей массе раствора, а только в микроокружении частицы органического реагента, связанной с противоионом ПАВ в ионный ассоциат или солюбилизированной в мицелле, т.е. *локально*. Таким образом, характерной чертой растворов исследуемых ПАВ, определяющей их уникальную и универсальную природу, является сочетание высокой полярности основной массы водного раствора с пониженной

полярностью микроокружения растворенной частицы реагента. В связи с этим использование растворов поверхностно-активных веществ является, наряду с органическими растворителями, еще одним эффективным приемом регулирования свойств реакционной среды и, следовательно, таутомерного равновесия. Данное предположение находит полное подтверждение из спектров ФАНС, солюбилизованного в мицеллах неионного ПАВ тритона X-100 Рис. 6). Фактически, как и при замене этанола водой, при увеличении концентрации тритона X-100 и увеличении концентрации солюбилизованного реагента, произошло почти полное смещение равновесия от азохинонгидразонного таутомера к менее полярному азотаутомеру ФАНС.

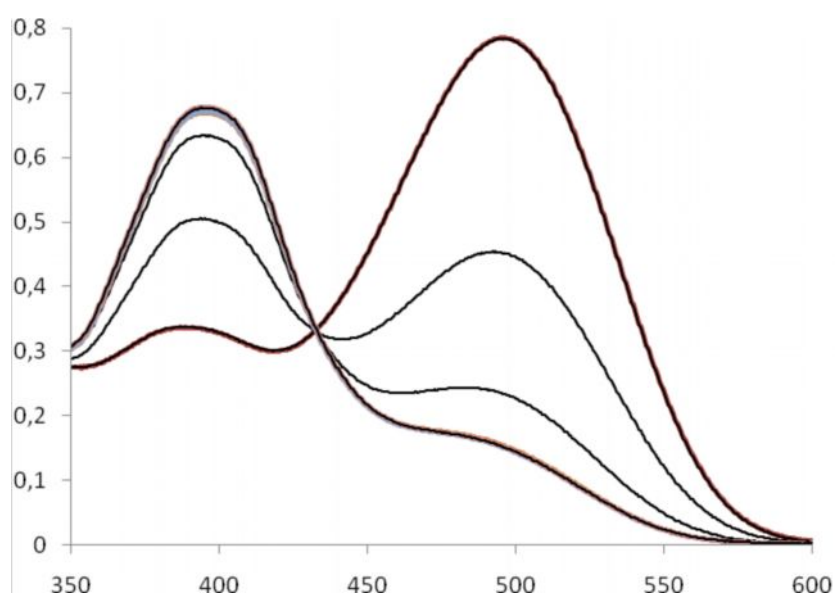


Рис. 6. Спектры поглощения ФАНС с растворах TX-100 (навеска в вода-этанол (1:1)) $C_R = 5,2 \cdot 10^{-5}$ М; C_{EtOH} , (об. %) 1 – 2,5; $C_{TX-100} \cdot 10^3$ М: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 5,0; 6 – 7,0; 7 – 8,0; 8 – 9,48;

Более сложное влияние оказывают катионные ПАВ. При их концентрации в растворе менее критической концентрации мицеллообразования (ККМ) сначала образуются гидрофобно-гидратированные ионные ассоциаты с катионными ПАВ по сульфогруппе бензольного кольца которые стабилизируют азоформу фенилазонафта за счет локального уменьшения полярности среды в микроокружении. Далее, при появлении мицелл (выше ККМ) протекает солюбилизация ионного ассоциата, по типу

мицелл неионного ПАВ. Наиболее ярко описанные эффекты видны на примере взаимодействия ФАНС с цетилпиридинием (рис. 7).

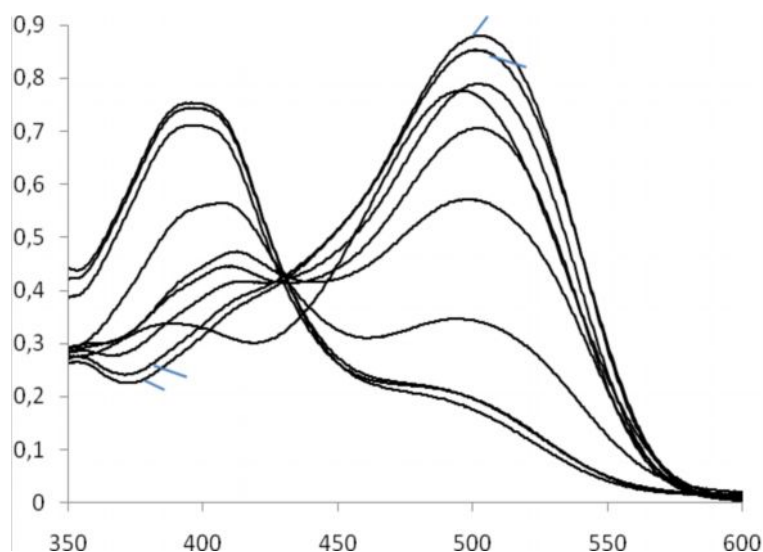


Рис. 6. Спектры поглощения ФАНС с ЦПХ (навеска в вода-этанол (1:1));

$C_R = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; C_{EtOH} , (об. % 1 – 2,5); $C_{\text{ЦПХ}} \cdot 10^3 \text{ M}$: 1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,12; 4 – 0,6; 5 – 1,2; 6 – 6,0; 7 – 9,48; 8 – 40,0; 9 – 50,0; 10 – 80,0; pH: 1 – 6,82

В таблице суммированы максимумы спектров поглощения азо- и гидратаутомеров трех реагентов в разных средах: воде, этаноле и мицеллах некоторых ПАВ. Её анализ позволяет сделать следующие заключения:

- наименьшая разность между максимумами таутомеров наблюдается для Судана 1 ($\Delta\lambda=63 \text{ nm}$), относящегося к 1-(фенилазо)-2-нафтолам; переход к 1-(фенилазо)-4-нафтолу сопровождается увеличением $\Delta\lambda$ до 76 nm, а к ФАНС до 107 nm;

- таутомерное равновесие от гидрато к азотаутомеру в случае Судана 1 при переходе от воды к этанолу и ДМФА сдвигается незначительно, однако существенно сдвигается для ФАН, но наиболее полный переход наблюдается для ФАНС, причем в ДМФА, имеющего больший дипольный момент, сдвиг сильнее, чем в этаноле; таким образом на сдвиг влияет не только уменьшение диэлектрической проницаемости среды, но и больший дипольный момент протонного ДМФА, который, вероятно, образует межмолекулярную

Таблица. Максимумы поглощения азо- и гидразо-форм (фенилазо)-нафтолов

Среда	ФАНС		ФАН		Судан	
	азо	х/г	азо	х/г	азо	х/г
Вода	388 плечо	495 (107 нм)	408 плечо	484 (76 нм)	420 плечо	483 (63 нм)
Этанол	388	495 плечо	409	484 плечо	420 плечо	483 (63)
ДМФА	395	499 (104 нм)	410	485 плечо	428	477 (49)
ТХ-100	396	497 (101 нм)	409 плечо	484	420 плечо	483 (63)
Бридж -35	396	497 (101 нм)	-	-	-	-
ЦПХ	395 плечо	505 (110 нм)	409	495 (86 нм)		

водородную связь с гидроксигруппой реагентов;

- изменения в спектрах таутомеров при солюбилизации реагентов в мицеллах неионных ПАВ подобны таковым при переходе от воды к органическому растворителю, т.е. связаны с уменьшением полярности среды в их микроокружении;

- взаимодействие с мицеллами катионных ПАВ вызывают немного большие изменения, чем в мицеллах неионных ПАВ, вероятно за счет действия электростатического фактора положительно заряженной поверхности мицелл.

Выводы

1. Проанализированы данные литературы по влиянию различных факторов, а также поверхностно-активных веществ на спектры поглощения, кислотно-основные и комплексообразующие свойства азосоединений. Показано, что взаимодействие азосоединений с катионными поверхностно-активными веществами изменяет их свойства и способность к комплексообразованию.
2. Изучены протолитические свойства азосоединения Мордант синего 9, определена константа диссоциации гидроксигруппы бензольного кольца реагента. Изучено влияние двух катионных поверхностно-активных веществ — хлорида цетилпиридиния и бромида цетилтриметиламмония — на спектры поглощения реагента. Показано, что образование ионных ассоциатов с катионными ПАВ или солюбилизация реагента в их мицеллах приводит к батохромному смещению в спектре реагента, величина которого зависит от природы поверхностно-активного вещества.
3. Изучены протолитические свойства Магnezона ХС и влияние хлорида цетилпиридиния и бромида цетилтриметиламмония — на спектры поглощения реагента. Показано, что величина батохромного сдвига в спектре при образовании ионных ассоциатов и солюбилизации в мицеллах также зависит от природы катионного поверхностно-активного вещества. Изменения в спектрах магнезона ХС при взаимодействии с КПАВ более значительны, чем для мордант синего 9.
4. Изучено влияние органических растворителей и ПАВ на спектры поглощения и таутомерию 1-(фенилазо)-2-нафтолов и 1-(фенилазо)-4-нафтолов. Показано, что замена воды этанолом или диметилформамидом незначительно увеличивает содержание азоформы Судана 1, относящегося к 1-(фенилазо)-2-нафтолам и сильно сдвигает это равновесие у 1-(фенилазо)-4-нафтолов. При добавлении ДМФА сдвиг равновесия в сторону азоформы.