

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И КОЛОРИМЕТРИИ

Д. В. Снигур*, А. Н. Чеботарёв, Е. В. Бевзюк

УДК 535.243;546.171.6

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, Украина; e-mail: denis270892@yandex.ru

(Поступила 17 июля 2017)

Методами колориметрии и спектрофотометрии с хемометрической обработкой данных изучены кислотно-основные свойства различных по структуре азокрасителей в водных растворах, а также проведен сравнительный анализ возможностей обоих методов. Установлено, что использование данных об изменении удельного цветового различия в зависимости от кислотности среды позволяет определить константы ионизации всех функциональных групп исследуемых азосоединений. Показано, что привлечение колориметрических функций ионно-молекулярных форм азосоединений в качестве аналитического сигнала позволяет получить целостную картину о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

Ключевые слова: азокрасители, колориметрия, спектрофотометрия, константы ионизации, кислотно-основные свойства.

The acid-base properties of azo dyes of different structures in aqueous solutions were studied using the methods of colorimetry and spectrophotometry with chemometric data processing. A comparative analysis of the capabilities of both methods was carried out. It was established that it is possible to determine the ionization constants of all the functional groups of the azo compounds studied using the data on the change in the specific color difference depending on the acidity of the medium. It was shown that the use of colorimetric functions of ion-molecule forms of azo-compounds as an analytical signal allows obtaining complete information of the acid-base equilibrium in a wide range of acidity.

Keywords: azo dyes, colorimetry, spectrophotometry, ionization constants, acid-base properties.

Введение. Решение прикладных задач химического анализа способствует развитию теории ионных равновесий и комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами [1]. Комплексообразование в растворах изучено достаточно полно. Предложено значительное число способов определения стехиометрии комплексов и их констант устойчивости (методы Остромысленского—Жоба, Бента—Френча, Старика—Барбанеля, Эдмондса—Бирнбаума и др.), а также установления вида и заряда координирующих ионов металла и лиганда (метод Назаренко) [2]. В свою очередь изучение кислотно-основных равновесий — важная составляющая в исследовании физико-химических и металлосвязывающих свойств органических лигандов, являющихся часто полифункциональными соединениями, в установлении механизма реакций, оптимизации условий химико-аналитических определений и планировании эксперимента с использованием процессов экстракции, ионного обмена и др. [3]. Численная характеристика кислотно-основных свойств вещества — показатель константы равновесия реакции переноса протона pK_a [4], который входит в перечень физико-химических свойств, определяющих основные фармакокинетические и фармакодинамические параметры молекул в так называемых ADME (absorption, distribution, metabolism, and excretion) исследованиях [4, 5]. Существенно, что величина pK_a определяет направление, интенсивность протолитических процессов

ACID-BASE PROPERTIES OF AZO DYES IN SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRY AND COLORIMETRY DATA

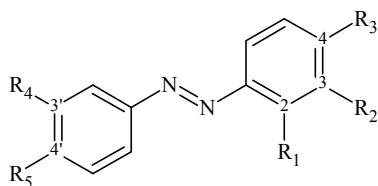
D. V. Snigur*, A. N. Chebotarev, K. V. Bevziuk (I. I. Mechnikov Odessa National University, 2 Dvorian-skaya Str., Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: denis270892@yandex.ru)

и положение кислотно-основного равновесия, а следовательно, вид, заряд и соотношение концентраций ионно-молекулярных форм вещества.

Вышеперечисленное определяет актуальность разработки и усовершенствования методов исследования кислотно-основных процессов, установления соотношения концентраций равновесных форм вещества и расчета соответствующих величин pK_a . Наряду с теоретическими методами расчета pK_a , основанными на возможностях метода QSPR (количественная взаимосвязь структура—свойство), активно развиваются экспериментальные методы определения pK_a . Современным методам исследования кислотно-основных свойств веществ характерны некоторые недостатки, в том числе особенные требования к чистоте, фото-, термо- и химической устойчивости вещества во всем диапазоне кислотности среды. Возможности классических методов определения pK_a (спектрофотометрии, потенциометрии, кондуктометрии) и недавно предложенных (капиллярного электрофореза и различных вариантов высокоэффективной жидкостной хроматографии) обсуждаются в работах [4—6]. Отметим, что физико-химические методы исследования кислотно-основных равновесий в растворах постоянно совершенствуются и модернизируются. Последнее в большей степени относится к спектроскопическим методам, особенно к спектрофотометрии в УФ и видимой областях, что обусловлено доступностью аппаратуры, простотой получения соответствующего аналитического сигнала и возможностью привлечения различных математических и хеометрических алгоритмов его обработки [7]. К перспективным методам исследования кислотно-основных равновесий следует отнести колориметрию (цветометрию). В [8—12] показано, что использование функций насыщенности цвета, а также удельного и полного цветового различия является удобным и эффективным способом определения pK_a функциональных групп органических соединений. Возможности этого метода проанализированы в обзорных работах [13, 14], а в [15] предложен простой, но недостаточно эффективный способ определения pK_a с использованием планшетного сканера и графических редакторов.

Исходя из вышеизложенного, дальнейшее исследование возможностей определения величин pK_a органических соединений с помощью колориметрических функций, рассчитанных на основе зарегистрированных электронных спектров поглощения в видимом диапазоне, представляет как практический, так и теоретический интерес. В качестве модельных объектов исследования нами выбран ряд полифункциональных азокрасителей.

Эксперимент. Растворы азокрасителей 3,4-диоксиазобензола (ДОАБ), 4'-сульфо-3,4-диоксиазобензола (СДОАБ), калькона (КЛН), 4-(2-тиазолилазо)резорцина (ТАР), 4-(2-тиазолилазо)-5-диэтил-м-аминофенола (ТААФ), тропеолина О (ТРО), тропеолина ОО (ТРОО), тропеолина ООО (ТРООО) и тропеолина Ж (ТРЖ) с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения навески вещества в 50%-ном этаноле:



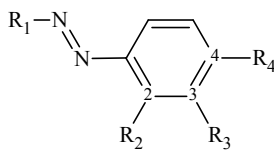
ДОАБ: $R_1=R_4=R_5=H$; $R_2=R_3=OH$

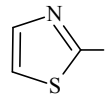
СДОАБ: $R_1=R_4=H$; $R_2=R_3=OH$; $R_5=SO_3H$

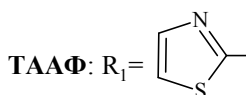
ТРО: $R_2=R_4=H$; $R_1=R_3=OH$; $R_5=SO_3H$

ТРОО: $R_1=R_2=R_4=H$; $R_3=NHC_6H_5$; $R_5=SO_3H$

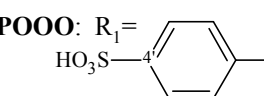
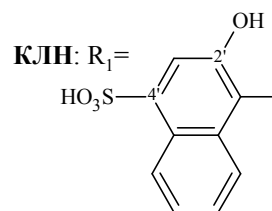
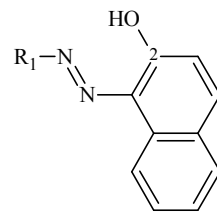
ТРЖ: $R_1=R_2=R_5=H$; $R_3=NHC_6H_5$; $R_4=SO_3H$



ТАР: $R_1=$  $R_2=R_4=OH$; $R_3=H$



$R_2=OH$; $R_3=H$; $R_4=N(C_2H_5)_2$



Кислотность создавали растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а.

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре СФ-56 в интервале 380—780 нм в термостатированных при 25 °С кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Кислотность среды контролировалась с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, откалиброванном по стандартным буферным растворам.

Для определения pK_a в ряд мерных колб вместимостью 25 мл вносили по 0.5—1.0 мл исходного раствора красителя, создавали соответствующую кислотность среды в диапазоне 5 М H_2SO_4 — pH 13 и доводили до метки. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений pK_a дискретность изменения pH уменьшали до 0.1. Использованы следующие колориметрические функции: X, Y, Z — координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B — координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (SCD). Методика расчетов подробно описана в [8]. Для определения pK_a спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обработаны в программе SpectroCalc- H_5A [16].

Порядок диссоциации функциональных групп исследуемых азосоединений теоретически прогнозировали исходя из структур их ионно-молекулярных форм с геометрией, оптимизированной методами молекулярной механики (MM+). Расчет pK_a и их отнесение к соответствующим функциональным группам в программных пакетах Marvin 5.9.1. и ACDLabs Professional 6.0 основаны на возможностях метода QSPR [17].

Результаты и их обсуждение. Спектры поглощения азосоединений на примере ДОАБ и ТААФ представлены на рис. 1. Исследование кислотно-основных равновесий в растворах азокрасителей спектрофотометрическим методом — достаточно сложная задача, поскольку протонирование/депротонирование азогруппы, как правило, не сопровождается существенным изменением спектра поглощения красителя. Определение pK_a аукохромных кислотных групп выполнить относительно просто при наличии в спектрах поглощения изобестической точки. Так, для ДОАБ (рис. 1, а) в кислой среде (pH 1—5) в спектрах поглощения наблюдается одна интенсивная полоса поглощения (ПП) с максимумом при 350 нм, а повышение pH среды приводит к батохромному сдвигу ПП до 445 нм. К тому же в спектрах поглощения (рис. 1, а) присутствует выраженная изобестическая точка при 390 нм. Существенно сложнее исследовать кислотно-основные равновесия в растворах полифункциональных и гетероциклических азокрасителей. В таких случаях наложение процессов ионизации ряда функциональных групп и таутомерии не позволяет выделить изобестические точки, а также отнести ПП к той или иной равновесной ионно-молекулярной форме. В качестве примера можно рассмотреть спектры поглощения ТААФ (рис. 1, б). В среде 5 М H_2SO_4 в спектре ТААФ присутствует одна интенсивная ПП с максимумом при 445 нм, а при pH 0.1 ее интенсивность падает и появляется вторая ПП с максимумом при 300 нм. Повышение pH приводит к исчезновению ПП при 300 нм, уменьшению интенсивности светопоглощения при 445 нм и формированию новой ПП с максимумом при 515 нм. В щелочной среде наблюдаются увеличение интенсивности и гипсохромный сдвиг ПП до 495 нм. В целом в спектрах поглощения ТААФ выраженные изобестические точки отсутствуют.

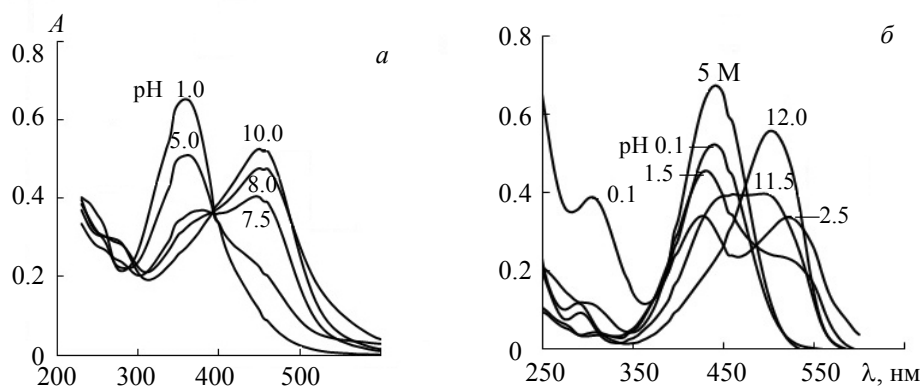


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов азокрасителей ДОАБ (а) и ТААФ (б) при различной кислотности среды

Для колориметрического определения pK_a рассчитаны значения удельного цветового различия растворов азокрасителей в зависимости от pH среды (рис. 2). Как видно, кривые $SCD = f(pH)$ для ДОАБ, СДОАБ, ТАР и ТААФ имеют четко дифференцированные пики, число которых соответствует числу функциональных групп красителей, способных к протолизу в рассматриваемом диапазоне кислотности среды. Кривые аналогичного вида получены и для остальных исследуемых красителей. Согласно рекомендациям [8, 9], значения pK_a определены как pH, соответствующие максимумам параметра SCD на кривых $SCD = f(pH)$. Следует отметить, что уширение пиков и появление плечей (рис. 2), вероятно, связаны с таутомерными равновесиями, наиболее характерными для азокрасителей, в структуре которых присутствует ОН-группа в *para*-положении к азогруппе.

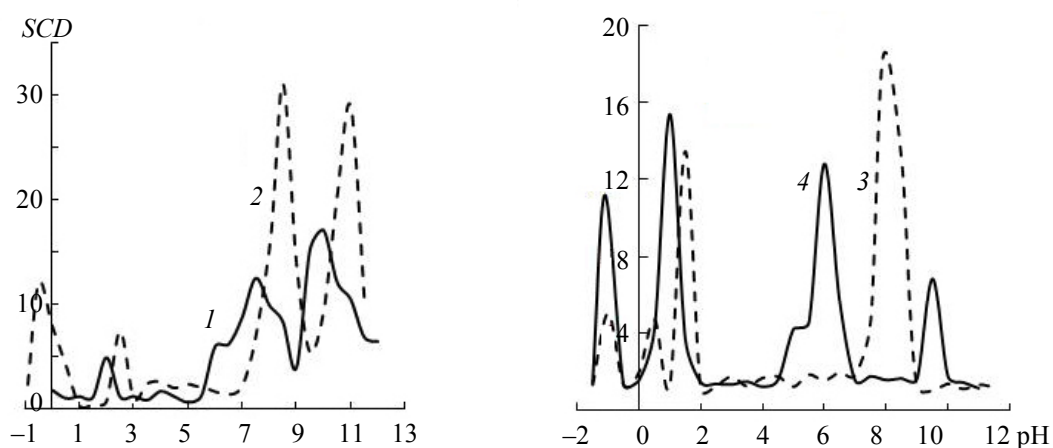


Рис. 2. Влияние pH среды на изменение удельного различия цвета растворов ДОАБ (1), СДОАБ (2), ТАР (3) и ТААФ (4)

Для подтверждения правильности определения pK_a красителей использована спектрофотометрия с итерационным алгоритмом расчета и подходы QSPR (табл. 1). Как видно из табл. 1, значения pK_a , полученные методами колориметрии и спектрофотометрии, согласуются, что указывает на их правильность. Однако спектрофотометрически не удастся определить константы диссоциации сильно-кислотных сульфогрупп и в большинстве случаев константы ионизации азогрупп. Добиться дифференцирования функциональных групп, близких по кислотно-основным характеристикам, а также зафиксировать равновесия с участием сильнокислотных сульфогрупп и определить соответствующие величины pK_a можно, используя преимущества колориметрических функций как аналитического сигнала. Так, для их расчета учитываются спектрофотометрические данные всего видимого диапазона, что исключает некорректный выбор аналитической длины волны фотометрирования при наложении таутомерных равновесий на процессы диссоциации. К тому же молярные коэффициенты колориметрических функций на 1—2 порядка превышают молярные коэффициенты поглощения [13], что, по-видимому, и позволяет фиксировать “тонкие” различия в спектральных характеристиках равновесных кислотно-основных форм. Возможности метода QSPR ограничены, хотя и дают возможность во многих случаях оценить величины pK_a , особенно сульфогрупп, что позволяет дополнительно подтвердить правильность результатов, полученных колориметрическим методом. Следует отметить, что в некоторых случаях (СДОАБ, ТАР, ТРОО, ТРООО, ТРЖ) значения pK_a , определенные методом QSPR, заметно различаются. Это вызвано несовершенством существующих алгоритмов, что неоднократно отмечалось в работах [5, 6]. Однако результаты, полученные с применением метода QSPR, позволяют корректно провести отнесение величин pK_a к соответствующим функциональным группам. Величины pK_a функциональных групп тропеолинов и ТАР, приведенные в табл. 1, удовлетворительно согласуются с указанными в справочных руководствах [18, 19].

Представляет интерес сравнить возможности колориметрии с другими методами, предложенными для определения pK_a , согласно критериям [6]. Как видно из табл. 2, существенным ограничением потенциометрического и кондуктометрического методов является применение растворов высоких концентраций, а значит, достаточного больших количеств веществ. Эти методы позволяют определять

Т а б л и ц а 1. Показатели констант ионизации азокрасителей в растворах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Краситель	Группа	Колориметрия	Спектрофотометрия	QSPR
ДОАБ	—N=N—	2.0±0.1	—	—
	3—OH	7.6±0.2	7.8±0.1	8.1
	4—OH	10.1±0.1	9.9±0.2	—
СДОАБ	4'—SO ₃ H	−0.7±0.1	—	−1.0
	—N=N—	2.5±0.2	—	—
	3—OH	8.5±0.2	8.3±0.2	8.8
	4—OH	11.2±0.1	11.1±0.1	11.7
КЛН	—SO ₃ H	−0.7±0.1	—	−0.6
	4'—N=N—	0.6±0.2	0.5±0.2	—
	o—OH	7.4±0.1	7.5±0.1	7.5
	n—OH	12.2±0.1	12.3±0.1	11.9
ТАР	—N=	−1.1±0.1	—	−1.2
	—N=N—	1.0±0.1	0.9±0.1	—
	2—OH	6.0±0.2	5.9±0.1	7.2
	4—OH	9.8±0.1	9.9±0.2	9.2
ТААФ	—N=	−1.0±0.1	−0.9±0.2	−1.1
	—N=N—	0.6±0.2	0.5±0.1	—
	4—N(C ₂ H ₅) ₂	1.5±0.1	1.6±0.1	1.7
	2—OH	7.8±0.2	7.7±0.1	7.5
ТРО	4'—SO ₃ H	−0.8±0.1	—	−0.9
	—N=N—	0.5±0.1	0.7±0.1	—
	2—OH	6.5±0.1	6.6±0.1	—
	4—OH	12.0±0.2	11.8±0.2	12.0
ТРОО	4'—SO ₃ H	−0.6±0.1	—	—
	—N=N—	0.8±0.1	0.9±0.1	0.8
	—NH—	2.0±0.1	1.9±0.1	1.3
ТРООО	4'—SO ₃ H	−0.7±0.1	—	—
	—N=N—	2.0±0.1	1.9±0.1	—
	2—OH	8.5±0.1	8.3±0.1	11.8
ТРЖ	3'—SO ₃ H	−0.8±0.1	—	−1.0
	—N=N—	0.9±0.1	1.0±0.2	—
	—NH—	2.1±0.2	2.2±0.1	1.2

pK_a в ограниченном интервале, однако они достаточно точны и просты. Аналогично можно охарактеризовать и вольт-амперометрический метод, который также позволяет оценить влияние на величины pK_a температуры (T), ионной силы (I) и органических растворителей (ϵ). Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) способствует работе с очень малыми количествами исследуемого вещества, но существенно уступает остальным методам по стоимости и сложности использования. Следует отметить, что метод капиллярного электрофореза является достаточно эффективным методом исследования протолитических свойств веществ. К его недостаткам относится невозможность определения величин pK_a функциональных групп, близких по кислотно-основным характеристикам. Недостатки расчетных способов определения величин pK_a веществ — их недостаточная точность и невозможность оценить влияние температуры, ионной силы и природы растворителя на величины pK_a . Спектрофотометрия и колориметрия не уступают методу капиллярного электрофореза, но более просты и общедоступны. К достоинствам колориметрии следует отнести возможность одновременного определения pK_a всех функциональных групп вещества, способных к протолиту, в том числе близких по кислотности, что дополнительно позволяет сократить время, затрачиваемое на полное изучение кислотно-основных свойств вещества. В целом использование значений колориметрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала дает возможность получить целостную картину о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

Т а б л и ц а 2. Сравнение достоинств (+) и недостатков (–) методов определения величин pK_a

Метод	Количество вещества	Диапазон pK_a	Точность	T, I, ε	Время/цена
Потенциометрия	--	–	+	+	++
Кондуктометрия	--	–	+	–	++
Вольт-амперометрия	–	+	+	+	+
ВЭЖХ	++	–	+	–	–
Капиллярный электрофорез	++	+	++	++	+
Расчетный/QSPR	++	++	--	--	+
Спектрофотометрия	+	+	++	++	+
Колориметрия	+	++	++	++	++

Заключение. Сравнительный анализ возможностей основных физико-химических методов и колориметрии в исследовании протолитических равновесий и определении констант ионизации в растворах показывает, что в отличие от спектрофотометрии колориметрия позволяет определить константу ионизации сульфогрупп азокрасителей, диссоциация которых, хотя мало, но влияет на величины колориметрических функций. При колориметрическом определении значений pK_a наложение таутомерных равновесий на процессы ионизации и сосуществование в узких интервалах pH нескольких ионно-молекулярных форм, способных к протолиту, не оказывают существенного влияния, а ошибка некорректного выбора длины волны фотометрирования раствора минимизирована.

- [1] В. П. Антонович, А. О. Стоянов. К вопросам истории и методологии аналитической химии, Одесса, Астропринт (2015) 57—60
- [2] М. И. Булатов, И. П. Калинин. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа, Москва, Химия (1985) 239—280
- [3] В. С. Шубина, Ю. В. Шаталин. Журн. прикл. спектр., **80**, № 5 (2013) 771—776 [V. S. Shubina, Yu. V. Shatalin. J. Appl. Spectr., **80** (2013) 761—766]
- [4] Ю. Э. Зевацкий, Д. В. Самойлов, Н. О. Мchedlov-Петросян. Журн. общ. химии, **79**, № 9 (2009) 1504—1532 [Yu. E. Zevatskii, D. V. Samoilov, N. O. Mchedlov-Petrosyan. Russ. J. Gen. Chem., **79**, N 9 (2009) 1859—1889]
- [5] Ю. Э. Зевацкий, Д. В. Самойлов. Журн. орг. химии, **47**, № 10 (2011) 1423—1444 [Yu. E. Zevatski, D. V. Samoilov. Russ. J. Org. Chem., **47**, N 10 (2011) 1445—1467]
- [6] J. Reijenga, A. Hoof, A. Loon, B. Teunissen. Anal. Chem. Ins., **8** (2013) 53—71
- [7] Y. Gonen, G. Rytwo. Anal. Chem. Ins., **4** (2009) 21—27
- [8] А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур. Журн. аналит. химии, **70**, № 1 (2015) 53—57 [A. N. Chebotarev, D. V. Snigur. J. Anal. Chem., **70**, N 1 (2015) 55—59]
- [9] В. М. Иванов, Е. М. Адамова, В. Н. Фигуровская. Журн. аналит. химии, **65**, № 5 (2010) 488—496 [V. M. Ivanov, E. M. Adamova, V. N. Figurowskaya. J. Anal. Chem., **65**, N 5 (2010) 473—481]
- [10] А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур. Журн. общ. химии, **86**, № 4 (2016) 627—633 [A. N. Chebotarev, D. V. Snigur. Russ. J. Gen. Chem. **86**, N 4 (2016) 815—820]
- [11] J. Barbosa, C. Bosch. Talanta, **38**, N 11 (1991) 1297—1302
- [12] А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур, Ю. П. Жукова, Е. В. Бевзюк, Я. И. Студеняк, Я. Р. Базель. Журн. общ. химии, **87**, № 2 (2017) 216—224 [A. N. Chebotarev, D. V. Snigur, Yu. P. Zhukova, K. V. Bevziuk, Ya. I. Studenyak, Ya. R. Bazel. Russ. J. Gen. Chem., **87**, N 2 (2017) 196—203]
- [13] В. М. Иванов, О. В. Моногарова, К. В. Осолок. Журн. аналит. химии, **70**, № 10 (2015) 1011—1025 [V. M. Ivanov, O. V. Monogorova, K. V. Oskolok. J. Anal. Chem., **70**, N 10 (2015) 1165—1178]
- [14] А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, И. С. Ефимова. Методы и объекты хим. анализа, **9**, № 1 (2014) 4—11
- [15] A. Shokrollahi, E. Zare. J. Mol. Liq., **219** (2016) 1165—1171
- [16] О. Р. Совин, I. О. Пацай. Методы и объекты хим. анализа, **7**, № 2 (2012) 74—80
- [17] K. Poy, P. Popeliet. J. Phys. Org. Chem., **22**, N 3 (2009) 186—196
- [18] R. W. Sabnis. Handbook of Acid-Base Indicators, Boca Raton, CRC Press (2008)
- [19] E. Bishop. Indicators, Pergamon Press (1972)