Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах

А. Н. Чеботарев, И. С. Ефимова

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, 65026 Одесса, Украина; e- mail: alexch@ukr.net

Поступила: 28 января 2009 / Принята к опубликованию: 05 марта 2009

Изучены кислотно-основные равновесия 4-сульфо-2(4`-сульфонафталин-1`-азо)нафтола-1 (кармоазина) в водных и водно-органических средах. По данным спектрофотометрии, pH-метрии и цветометрии рассчитаны соответствующие константы кислотной и основной ионизации его функционально-аналитических групп. Установлено, что органические молекулы в смешанных средах оказывают заметное влияние на константу кислотной ионизации в большей степени, по сравнению с константой основной ионизации. Показано, что из числа известных редокс-металлов кармоазин реагирует с Hg^{2+}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- и Ce^{4+} согласно величине окислительно-восстановительного потенциала их редокс-пар.

Chebotarev A.N., Efimova I.S. The acid-base properties of 4-sulpho-2(4`-sulfonaphthaline-1`-azo) naphthol-1 functional analytic groups in aqueous and water-organic solutions – *The acid-base equilibria of 4-sulpho-2 (4`-sulfonaphthaline-1`-azo)naphthol-1 (karmoazin) in aqueous and water-organic media have been studied. The corresponding constants of acidic and basic ionization of its functional-analytic groups have been estimated on the basis of spectrophotometry, pH-metry and colorimetry. It was stated that organic molecules in mixed media had a greater effect on the acid ionization constant than on the base ionization constant. It was revealed that from the noted redox metals karmoazin reacted with Hg^{2+}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- and Ce^{4+} according to redox potential of their redox couples.*

Ключевые слова: *кармоазин, редокс-реагент, кислотно-основные свойства, константы ионизации, смешанные среды*

Keywords: *karmoazin, redox agent, acid-base properties, ionization constants, mixed media*

Азосоединения – один из наиболее важных классов органических соединений, нашедших широкое применение в химии, биологии, медицине, а также в различных областях промышленности [1, 2]. Особое внимание к представителям данного класса органических веществ обусловлено их хромофорными свойствами и способностью участвовать практически во всех известных химических реакциях и процессах. Реакционная способность азосоединений связана с наличием в составе их молекул азогруппы –N=N–, а также природой и положением различных заместителей (–OH, –COOH, $–NH_2$, $–SO_3$, F^-, Cl^-, и т.д.) в структурных фрагментах [3]. За счет неподеленной пары электронов на атомах азота азогруппы, азокрасители проявляют слабые основные свойства. С точки зрения реакционной способности, интерес представляют азосоединения в структуре которых, имеются заместители кислотной природы в *орто*-положении по отношению к азогруппе, образуя при этом функционально-аналитическую группу (ФАГ) амфотерного характера. Такие ФАГ с развитой системой сопряженных связей способны к образованию устойчивых комплексных соединений с ионами металлов, за счет формирования координационного узла циклической структуры [2]. При растворении азосоединений в неводных растворителях, молекулы которых различаются значениями их физико-химических характеристик, или же при введении поверхностно-активных веществ (ПАВ), наблюдаются изменения кислотно-основных равновесий ФАГ [4, 5]. При этом взаимодействие молекул среды с азореагентами, оказывает значительное влияние на их спектральные и химико-аналитические характеристики [6, 7].

Одним из представителей класса азосоединений, в структуре которого в о*рто*-положении к азогруппе находится OH-группа, является 4-сульфо-2(4‘-сульфонафталин-1‘-азо)нафтол-1 (кармоазин – КАН),

© А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова

который широко применяется в качестве красителя (Е 122) в пищевой и текстильной промышленности [8], что обусловлено его низкой токсичностью, высокой устойчивостью окраски как в твердом состоянии, так и в водном растворе. Однако, использование КАН в аналитической химии в качестве органического реагента крайне ограниченно [9, 10]. Отсутствие данных о кислотно-основных свойствах его ФАГ и в целом спектральных характеристик молекулы КАН в растворах, в значительной мере затрудняет описание процессов его взаимодействия с компонентами различных химических систем, как неорганической, так и органической природы.

Цель настоящей работы, состояла в исследовании и количественной оценке кислотно-основных равновесий 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)-нафтола-1 в водных и водно-органических растворах различной природы в зависимости от кислотности среды.

Материалы и методика исследований

Синтетический азокраситель КАН ($NaO_3SC_{10}H_6N{=}NC_{10}H_5OHSO_3Na$) – кристаллический порошок темно-красного цвета, с молекулярной массой 502 г/моль, устойчив на воздухе и мало гигроскопичен. Однако при длительном хранении (до 6 месяцев) в открытой атмосфере при относительной влажности ~80–90%, адсорбирует до 3-х молекул воды по массе, которые легко удаляются в течение одного часа при 110°С, а при 125–130°С, происходит его плавление. Полная окислительно-восстановительная деструкция начинается при ~270°С. Растворы КАН, с концентрацией $1{\cdot}10^{-2}$ моль/л готовили при комнатной температуре (18±1) растворением точной навески сухого реагента (х. ч.) в дистиллированной воде; кислотность его водных растворов, в зависимости от концентрации, находится в пределах pH 5,8–6,2.

Кислотно-основные свойства ФАГ молекулы КАН и соответствующие равновесия, исследовали спектрофотометрическим, pH-метрическим [11, 12] и цветометрическим [13] методами на спектрофотометре СФ-56 и иономере ЭВ-74 при комнатной температуре. Среди цветометрических функций, наибольшую информацию о цветовом различии окрашенных систем дает величина желтизны (*G*) и насыщенности (*S*), причем последняя функция, после определенных преобразований может быть использована для количественной оценки констант равновесия в растворах [13]. Известно, что для абсолютно белого тела *G=0,* для желтых и красных – *G*>0; синих и зеленых – *G*<0, а точки излома на кривой зависимости величины *G* от pH соответствуют областям перехода из одной формы в другую, которую рассчитывали по формуле $G{=}100(1{,}28X{-}1{,}06Z)/Y$ с использованием координат цвета *X, Y, Z* [13]. Для построения дифференциальной зависимости изменения цвета раствора реагента от кислотности среды использовали величину *SCD* (*Specific Colour Discrimination,* удельное различие цвета), которую рассчитывали по формуле $SCD = \Delta S/\Delta$ pH [14].

Предварительными опытами установлено, что значение ионной силы (I=0,1–1,0 М), не оказывает существенного влияния на спектральные характеристики водных растворов КАН, так как наблюдаемые при этом изменения интенсивности светопоглощения находятся в пределах $\Delta A{=}\pm0{,}03$.

Принимая во внимание, что кислотно-основные функции растворенных веществ, как правило, зависят от природы среды и физико-химических характеристик молекул третьего компонента, добавленного с целью преобразования среды, особый интерес представляют водно-органические (смешанные) среды. В настоящей работе, смешанные среды готовили добавлением к водным растворам КАН определенных количеств ПАВ (неионогенный – твин-80 ($C{=}1{,}5{\cdot}10^{-5}$ моль/л); анионный – тетрадецилсульфат натрия – ТДСNa ($C{=}1{\cdot}10^{-5}$ моль/л); катионный – цитилпиридиний хлорид – ЦПСl (**C**$=5{\cdot}10^{-4}$ моль/л) в концентрациях не превышающих их ККМ и не нарушающих гомогенность образующихся систем, а также добавлением диполярных растворителей (ацетонитрил – АН, диметилкетон – ДМК, диметилсульфоксид – ДМСО) в соотношении 1:1 (об. %), которые отличаются своими донорно-акцепторными свойствами [15] (табл. 1). При исследовании дифференцированного действия указанных растворителей на величину кислотной и основной констант ионизации молекул КАН в водно-органических средах, вводили соответствующие буферные смеси для поддержания заданного значения pH, сохраняя постоянным объемное соотношение вода : органический растворитель = 1:1.

Для определения констант кислотной (pK_{OH}) и основной ($pK_{N=N}$) ионизации спектрофотометрическим и цветометрическим методами, в ряд колб на 100 мл вносили 3 мл раствора КАН с концентрацией $1{\cdot}10^{-3}$ моль/л, в каждой из которых устанавливали определенное значение pH (1–13, ΔpH=1) и доводили до постоянного объема. Светопоглощение полученных растворов реагента при толщине поглощающего слоя 0,5 и 1 см, регистрировали в интервале длин волн 400–800 нм. При pH-метрических измерениях в стакан емкостью 100 мл вносили 50 мл раствора КАН, с концентрацией $1{\cdot}10^{-2}$ или $1{\cdot}10^{-1}$ моль/л и титровали 0,1 моль/л, а вблизи точки эквивалентности

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей

Название	Молярная масса, г/моль	μ	ε	DN	AN
Вода	18	1,8	78,5	18,0	54,8
Ацетонитрил	41	3,4	37,5	14,1	18,9
Диметилкетон	58	2,7	20,9	17,0	12,5
Диметилсульфоксид	78	3,9	45,0	29,8	19,3

Примечания: μ – дипольный момент; ε – диэлектрическая проницаемость; DN – донорное число; AN – акцепторное число.

0,001 моль/л растворами H_2SO_4 и NaOH, последовательно приливая по 0,1 мл и фиксируя изменения pH системы.

Результаты исследований и их обсуждение

Хромофорные свойства молекулы КАН как типичного представителя азореагента обусловлены наличием азогруппы, сопряженной с ауксохромной гидроксогруппой через π-системы ароматических ядер. Основная светопоглощающая частица может быть представлена в виде $[HR]^{2-}$, с учетом отрицательных зарядов двух внешнеобращенных сульфогрупп, которые отвечают за растворимость и не участвуют во внутримолекулярных перегруппировках, сопровождающихся изменением хромофорных свойств молекулы КАН в целом. Об этом свидетельствует одна широкая, достаточно интенсивная полоса в электронном спектре поглощения с максимумом при 530 нм (рис. 1а).

Как видно из рис. 1б, закон Бера сохраняется до концентрации $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а с ее увеличением наблюдаемая функциональная зависимость искажается, что связанно с ассоциативно-диссоциативными процессами изменяющие природу и концентрацию светопоглощающих частиц. Рассчитанное значение среднего молярного коэффициента светопоглощения, на прямолинейном участке, составляет $\varepsilon_{ср}=1{,}4 \cdot 10^4$, что свидетельствует о достаточной поглощательной способности водных растворов КАН при $\lambda_{макс}$=530 нм.

Кислотно-основные равновесия в водном растворе КАН с использованием спектрофотометрии, изучены по изменению интенсивности, максимума светопоглощения и величины желтизны *G* раствора реагента в зависимости от кислотности среды. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, формы кривых *а* и *б* существенно различаются между собой в исследуемом диапазоне pH, что несомненно связанно с протеканием протолитических равновесий с участием ФАГ реагента, отличающиеся своими кислотно-основными функциями и находящиеся в динамическом равновесии. В области I с достаточно сильной кислотностью (pH 1–2), происходит частичное протонирование азогруппы, что с одной стороны, свиде-

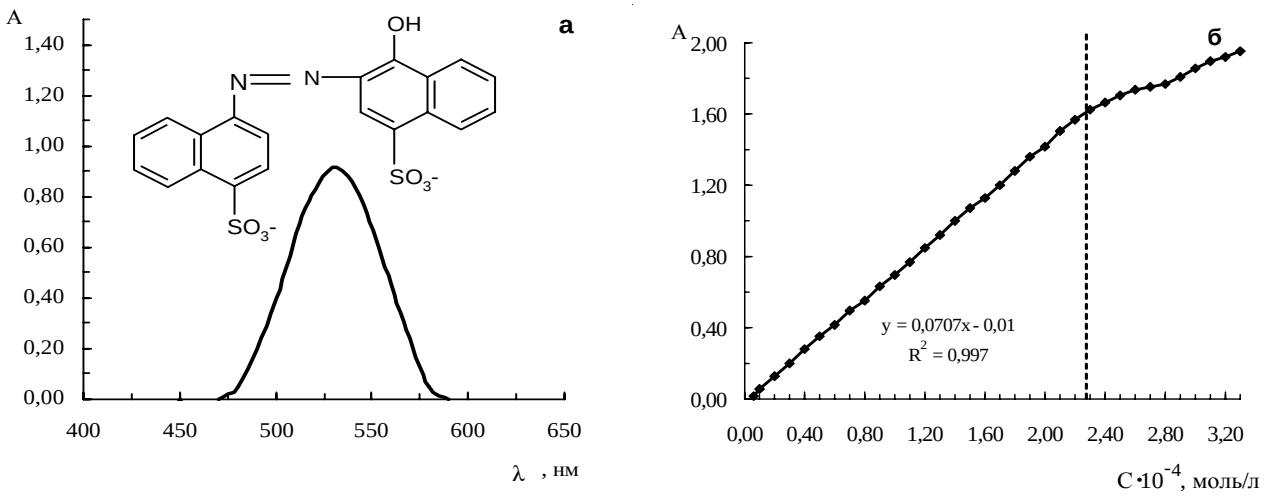


Рис. 1. Светопоглощение водного раствора КАН в зависимости от длины волны (а) и от концентрации (б). pH=6,2; *l*=0,5 см.

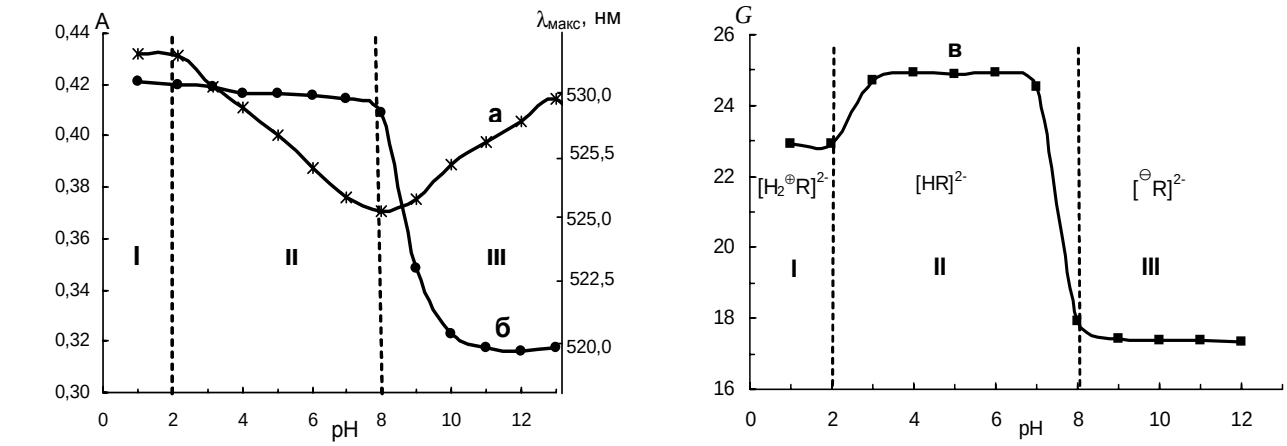
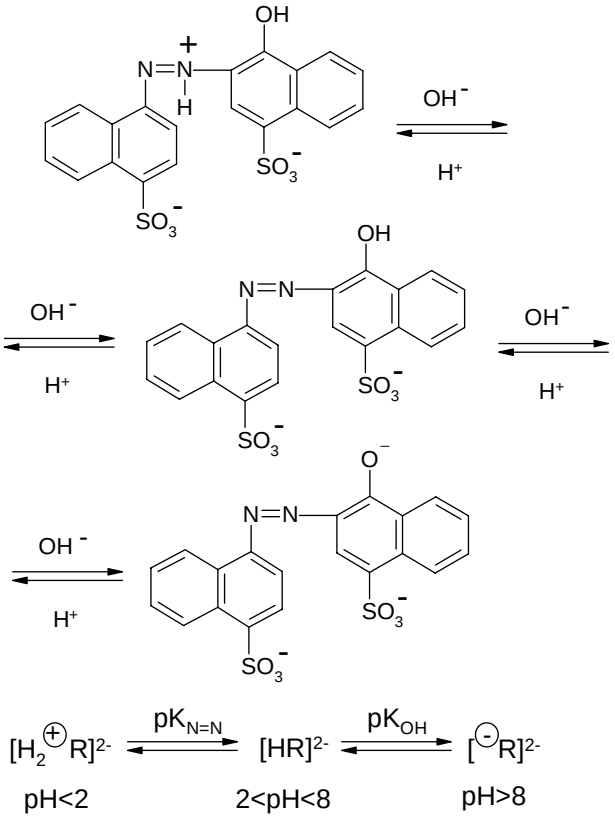


Рис. 2. Зависимость интенсивности (а), максимума (б) светопоглощения и величины желтизны (в) водного раствора КАН от кислотности среды. $C_{КАН}$=0,6·10^{-4} моль/л, *l* =0,5 см.

тельствует об ее слабой электронно-донорной способности, а с другой стороны, такое неполное протонирование азогруппы практически не влияет на хромофорные свойства светопоглощающих частиц. Это подтверждается неизменностью значений длин волн $\lambda_{макс}$=530 нм (кривая *б*) в интервале pH 1–8 охватывающие участки I и II. Причем, по нашему мнению, участок I характеризуется наличием протонированной частички состава $[H_2^{\oplus}R]^{2-}$, а участок II (pH 2–8) отвечает частицам $[HR]^{2-}$, не претерпевших внутримолекулярных изменений и как указанно выше, служат основной светопоглощающей частицей в широком диапазоне pH 1–8. В интервале pH 8–10, наблюдается заметный гипсохромный сдвиг ($\Delta\lambda$ =10 нм) поглощательной способности молекулы КАН (кривая *б*) одновременно с восстановлением значения интенсивности светопоглощения (A=0,42; кривая *а*) в области III (pH 8–13), характерной для области I (pH 1–2). С нашей точки зрения, это связано с возможностью депротонизации гидроксогруппы находящейся в *орто*-положении, с последующим нарушением степени ее сопряжения с азогруппой через π-электроны нафтолового кольца, что в свою очередь приводит к образованию формы $[^{\ominus}R]^{2-}$. Практически одинаковые значения светопоглощения в достаточно кислой (pH 1–2) и щелочной областях (pH 11–13) отвечающие процессам кислотно-основной ионизации ФАГ молекулы КАН, согласуется с известным из спектрофотометрии принципом: ионизированные молекулы обладают большей поглощательной способностью [16]. Представленная цветометрическая зависимость (кривая *в*) на рис. 2, коррелирует с данными спектрофотометрических исследований (кривые *а*, *б*). Образование трех плато, подтверждает существование трех разнозарядных форм КАН в растворе, каждая из которых характеризуется определенным значением функции G, положительные значения которой указывают на преобладание красной окраски раствора реагента в широком диапазоне pH. В целом, следует констатировать, что в результате протолиза ФАГ, молекула КАН может существовать в трех ионно-молекулярных формах, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды, при неизменной плотности отрицательных зарядов на внешнеобращенных сульфогруппах, согласно нижеприведенной схеме:



Из результатов спектрофотометрических, pH-метрических и цветометрических измерений водных растворов КАН с использованием расчетных методов [7, 11, 14], получены константы основной и кислотной ионизации ФАГ (табл. 2, рис. 3), которые положены в основу построения диаграмм распределения выявленных форм КАН (рис. 4). Как видно из дифференциальной зависимости изменения величины SCD раствора реагента от pH (рис. 3), на соответствующей кривой наблюдается два максимума отвечающие согласно [14], величинам констант основной и кислотной ионизации.

Из табл. 2. следует, что значения полученных констант ионизации исследуемого реагента спектрофотометрическим, цветометрическим и pH-метрическим методами мало отличаются, что указывает на достоверность полученных величин. Слабо выраженные кислотные свойства гидроксогруппы и основные – азогруппы, согласно значениям pK, обуславливают его определенную инертность в реакциях комплексообразования с ионами металлов, протекающих по кислотно-основному механизму в

Таблица 2. Константы ионизации ФАГ молекулы КАН в водном растворе (n=3;P=0,95)

Константа	Метод исследования		
	Спектро-фотомерия	pH-метрия	цветометрия
$pK_{N=N}$	2,02±0,03	2,04±0,02	2,00±0,10
pK_{OH}	9,25±0,03	9,22±0,02	9,20±0,10

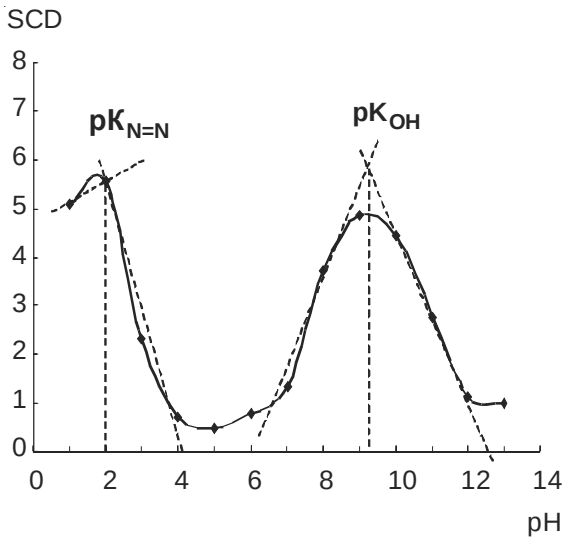


Рис. 3. Связь изменения величины удельного различия цвета водного раствора КАН с кислотностью среды. $C_{КАН}=0,6\cdot10^{-4}$ моль/л, *l* =1 см.

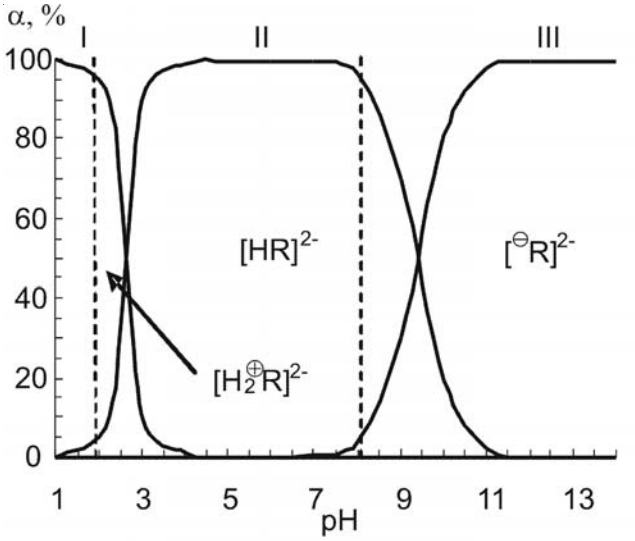


Рис. 4. Диаграмма распределения кислотно-основных форм КАН в водном растворе в зависимости от кислотности среды.

соответствии с теорией Льюиса [17]. В подтверждение этого, проведены эксперименты по исследованию взаимодействия КАН с различными катионами металлов представителями p- и d- элементов (Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}) в широком интервале pH, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании, а также в водно-органических средах разной природы. Установлено, что данный реагент не вступает в реакции комплексообразования с указанными ионами металлов, а способен взаимодействовать с металлами переменной валентности в высших степенях окисления, с последующим их связыванием в прочные комплексы с его окисленной формой. В работах [18, 19] показано, что из числа известных редокс-пар с КАН способны реагировать ионы металлов, в высших степенях окисления, согласно их величинам окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Нами определен диапазон ОВП, в пределах которого возможны окислительно-восстановительные реакции ряда редокс-пар с КАН. Из числа известных редокс-пар металлов выбраны Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 В); Hg^{2+}/Hg_2^{2+} (0,907В); VO_4^{3-}/VO^{+} (1,26 В); CrO_4^{2-}/Cr^{3+} (1,33 В); MnO_4^{-}/Mn^{2+} (1,51 В); и Ce^{4+}/Ce^{3+} (1,74 В) в связи со значительной величиной их ОВП. В процессе эксперимента установлено, что ион Fe^{3+} не вступает во взаимодействие, в широком интервале pH, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании, по всей вероятности вследствие недостаточной величины ОВП его редокс-пары. Следует отметить, что при взаимодействии ионов Hg^{2+}, VO_4^{3-} и CrO_4^{2-} с КАН, происходит окисление реагента до азоксисоединения (кармоазона) с усилением сопря-

Таблица 3. Константы ионизации ФАГ молекулы КАН в водно-органических системах (n=3; P=0,95)

№	Система H_2O-КАН-Х	Метод исследования			
		спектрофотомерия		pH-метрия	
	Х	$pK_{N=N}$±0,04	pK_{OH}±0,04	$pK_{N=N}$±0,04	pK_{OH}±0,04
1	ЦПСІ	1,97	10,90	1,97	10,90
2	Твин-80	1,93	10,33	1,96	10,30
3	ТДСNa	1,93	10,87	1,96	10,78
4	АН	1,98	11,26	1,97	11,29
5	ДМК	1,96	12,88	1,94	12,82
6	ДМСО	2,10	13,36	2,15	13,32

женности связей электроннодонорных атомов азота азогруппы и атома кислорода гидроксогруппы с π-электронами нафтолового кольца, с последующим связыванием иона металла в его восстановленной форме и, как следствие, батохромного сдвига максимума светопоглощения системы на ≈80–90 нм. Однако, в случае MnO_4^- и Ce^{4+}, характеризующиеся сравнительно большими значениями ОВП, комплексообразование сопровождается частичной деструкцией молекулы КАН по азогруппе, что в свою очередь, приводит к нарушению сопряженности связей в хромофорной группировке и, как следствие, гипсохромному сдвигу максимумов светопоглощения до 400 нм и ниже.

Результаты исследования изменения кислотно-основных свойств ФАГ реагента в зависимости от природы и физико-химических характеристик, введенных в данную химическую систему органических молекул различных классов, представлены в табл. 3.

Как видно, из данных табл. 3, введение в водный раствор КАН органического компонента способного к преобразованию среды, не оказывает значительного влияния на константу основности ($pK_{N=N}$) ФАГ, которые близки к их значениям в воде (табл. 2). Однако, следует отметить существенное увеличение значений pK_{OH}, а значит ослабление кислотных свойств ФАГ молекул КАН в водно-органических средах. Причем, наиболее заметно это проявляется в случае органических растворителей, молекулы которых отличаются донорно-акцепторными свойствами от молекул воды (табл. 1).

Если учесть, что протолиз молекул КАН в водном растворе разной кислотности осуществляется по донорно-акцепторному механизму, тогда в случае водно-органических сред необходимо учитывать взаимодействие как между молекулами воды и органического растворителя, так и молекул растворителя с растворенным веществом. Следуя данным табл. 1, наибольшим донорным числом обладают молекулы ДМСО, а акцепторным – молекулы воды, что способствует более сильным ассоциативно-диссоциативным взаимодействиям между ними. Данный конкурирующий процесс ослабляет взаимодействие воды с ФАГ реагента, что и отражается на величинах их констант ионизации, а кислотной в большей степени.

Таким образом, в данной работе изучены кислотно-основные равновесия водных растворов 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1, с использованием трех независимых методов: спектрофотометрии, pH-метрии, цветометрии. Установлены химико-аналитические характеристики реагента, а также рассчитаны константы его ионизации в водных и водно-органических средах, значения которых в разной степени коррелируют с донорно-акцепторными свойствами введенных органических молекул исследуемой химической системы. Определен диапазон ОВП, в пределах которого возможны окислительно-восстановительные реакции ряда редокс-пар с кармоазином.

Литература

1. *Резников В.А*. Химия азотсодержащих органических соединений. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун - т, 2006. – 130 с.
2. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 229 с.
3. *Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С.* Органічна хімія. Кн. 2. – Х.: Основа, 1996. – 480 с.
4. *Шаров К.С., Иванов В.М.* Кислотно-основные равновесия 3-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридина в воде и органических растворителях // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. – 2003. – 44, № 6. – С. 397–403.
5. *Фиалков Ю.А.* Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
6. *Денеш И.* Титрование в неводных средах. – М.: Мир, 1971. – 413 с.

7. *Гуляницкий А.* Реакции кислот и оснований в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 239 с.
8. *СанПин 2.3.2.1078-01.* Гигиенические требования по применению пищевых добавок. – М.: Минздрав России, 2002. – 165 с.
9. *Кравцова Н.М., Петрашень В.И.* Колориметрическое определение хрома визуальным методом с применением кармоазина // Труды Новочеркасского политехнического института им. С. Орджоникидзе. – 1956. – 41 (55). – С. 27–34.
10. *Кравцова Н.М.* Колориметрическое определение хрома кармоазиновым методом // Труды комиссии по аналитической химии. – 1958. – 8 (XI). – С. 161–167.
11. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М.: Мир, 1965. – 564 с.
12. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Моск. ун-т, 1984. – 216 с.
13. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Химическая цветометрия. Возможности метода, области измерения и перспективы // Успехи химии. – 2001. – 70, № 5. – С. 411–428.
14. *Иванов В.М., Мамедова А.М.* Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. – 2002. – 43, № 3. – С. 167–167.
15. *Москва В.В.* Растворители в органической химии // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 44–50.
16. *Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф.* Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1979. – 752 с.
17. *Кукушкин Ю.Н.* Кислоты и основания в координационной химии // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 1. – С. 28–36.
18. *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.*Особенности комплексообразования ионов ртути(II), хрома(VI), марганца(VII) и церия(IV) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 // Тез. докл. XXIII международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса. – 2007. – С. 247–248.
19. *Чеботарев А.Н., Ефимова И.С.* 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения марганца(VII) в растворе и на поверхности твердой фазы // Тез. докл. VIII Украинской конференции по аналитической химии. – Одесса. – 2008. – С. 154.