

УДК 543-43:547.632.3

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ ТА ПРОТОЛІТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НІТРОПОХІДНИХ СУЛЬФОФТАЛЕЇНОВИХ БАРВНИКІВ

Фершал М.В. Студеняк Я.І. Ляшин Я.Є.

*Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46*

Сульфопфталейнові барвники (СФБ) широко використовуються на практиці в якості кислотно-основних індикаторів, завдяки високій контрастності переходу забарвлення ( $\Delta\lambda > 100$  нм), відносній доступності та розчинності [1].

Завдяки таким властивостям сульфопфталейнів, вони можуть стати корисними і в якості активних речовин оптичних сенсорів, чому і присвячено ряд робіт [2,3,4]. На відміну від алкіл- та галогензаміщених сульфопфталейнів до нітропохідних приділялась незначна увага, хоча відомі особливості поведінки замісника нітро-групи як сильного акцептора [5]. В зв'язку з цим метою роботи стали синтез нітропохідних сульфопфталейнів і дослідження їх спектрофотометричних та протолітичних характеристик.

### Експериментальна частина

Для синтезу використовували такі сульфопфталейнові барвники: феноловий червоний, хлорфеноловий червоний, бромфеноловий червоний та крезоловий червоний марки "ч.д.а." "Реахим" 1970-1982 р.р. випуску без попередньої очистки. Льодяну оцтову кислоту "х.ч." ОО "АБС-хим" 2002 р., азотну кислоту "ч.". Кислотність середовища створювали 0,2 М аміачно-ацетатними буферними розчинами (рН 3-6; 8-10) та відповідними розчинами КОН та  $H_2SO_4$ . Контроль рН середовища здійснювали за допомогою приладу рН-150 із скляним електродом.

Синтез барвників проводили в конічній колбі з магнітною мішалкою за такою методикою:

а) 0,002 моль вихідного барвника (крезоловий червоний, хлорфеноловий червоний, феноловий червоний, бромфеноловий червоний) розчиняли в льодяній оцтовій кислоті об'ємом 25 мл при нагріванні. Після охолодження додавали чотириократний надлишок концентрованої нітратної кислоти та витримували 1 добу при перемішуванні. Барвник, що не розчинився відфільтровували. Виділення продукту проводили додаванням дистильованої води до фільтрату. Продукт відфільтровували, промивали невеликою кількістю дистильованої води і сушили при кімнатній температурі. Вихід становить 80 %.

б) 0,009 моль вихідного барвника (фенолового червоного) заливали 50 мл льодяної оцтової кислоти додавали чотириократний надлишок концентрованої азотної кислоти. Суспензію перемішували на протязі 5 годин після чого нагрівали до 50°C. Суспензію залишили стояти на 12 год. Продукт, що виділився відфільтровували, промивали невеликою кількістю дистильованої води і сушили на повітрі при кімнатній температурі. Вихід становить 70 %.

Вихідні розчини барвників готували шляхом розчинення їх точних наважок у дистильованій воді з добавкою луку.

Чистоту барвників перевіряли методом ТШХ на пластинках "Silyfol UV254" та "Сорбфіл".

Спектри світлопоглинання барвників реєстрували на спектрофотометрах СФ-18 "Ломо" та "SPEKOL-11" в кварцевих кюветах товщиною 1 см. Реєстрацію спектрів в УФ області проводили на спектрофотометрі СФ-46 в кварцевих кюветах товщиною 1 см.

### Отримані результати та їх обговорення

Для дослідження протолітичних характеристик готували серію дослідів, в яких, при постійній концентрації барвника та іонній силі розчину створювали певне рН середовища і реєстрували спектри світлопоглинання. Як приклад на Рис.1 приведено спектри світлопоглинання барвника нітробромфенолового червоного в залежності від рН середовища.

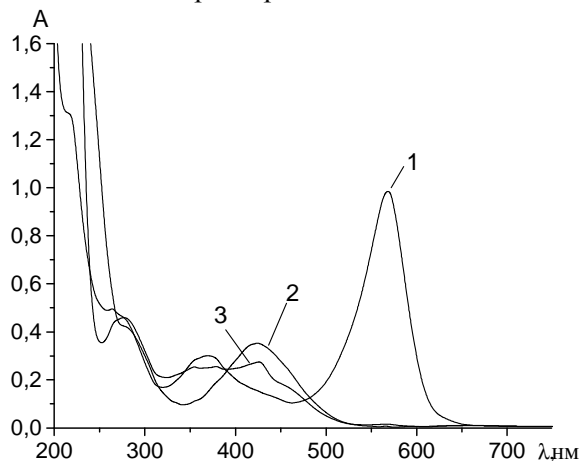
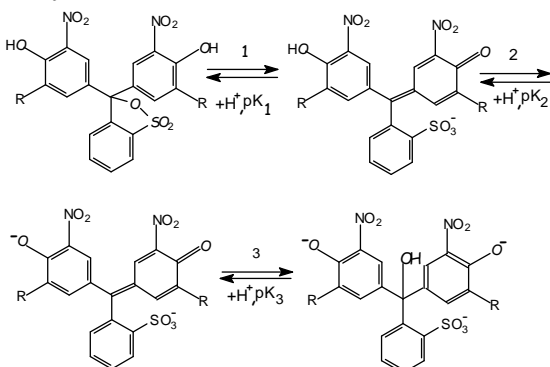


Рис.1. Спектри світлопоглинання НБФЧ при різному рН середовища зняті на спектрофотометрі СФ-46:  
1- рН=5,5 ; 2- 0,2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 3- 1 М  $\text{KOH}$ ;  
 $C_R=1,32 \cdot 10^{-4}$  М;  $l=1$  см

Як можна побачити із рисунку, в дослідженому діапазоні рН, барвник перебуває принаймні в трьох формах, які відрізняються формою і положенням максимумів поглинання. Схему імовірних протолітичних перетворень можна зобразити наступним чином :



В роботі досліджувалися найбільш цікаві для практики процеси, що характеризуються значеннями  $pK_2$  та  $pK_3$ .

Слід відмітити незвичну поведінку нітрозаміщених барвників порівняно з не заміщеними барвниками, яка виражається в переході барвників в іншу форму у лужній області рН. Тобто інтенсивно забарвлені форми барвників існують у розчинах, що обмежуються відповідними значеннями рН (рис.2).

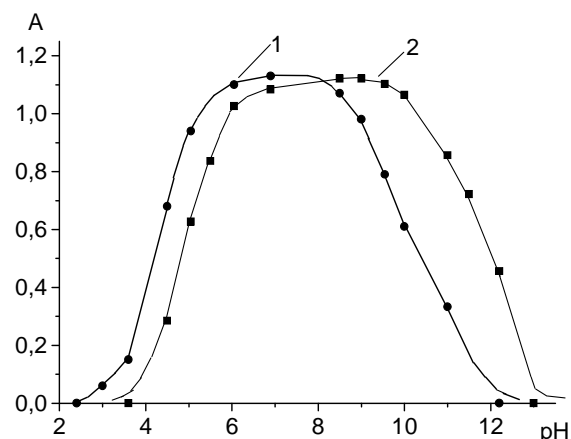


Рис.2. Залежність оптичної густини НСФБ від рН середовища: 1-НХФЧ; 2-НКЧ

Обробку отриманих результатів здійснювали білогарифмічним методом згідно[6]. Результати графічного методу приведені на Рис.3.

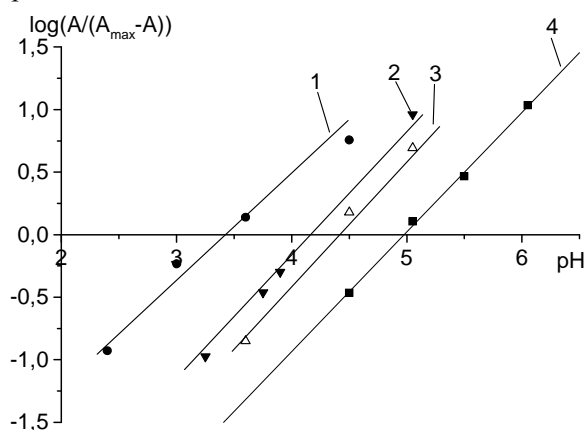


Рис. 3. Результати білогарифмічного методу визначення  $pK_2$  для НСФБ: 1-НХФЧ; 2-НБФЧ; 3-НФЧ; 4-НКЧ.

Тангенс кута нахилу лежить в межах  $1 \pm 0,1$ , що відповідає процесу за участю одного протону. Основні спектрофотометричні та

протолітичні характеристики нітропохідних сульфоталеїнових барвників приведені в таблиці 1.

При визначенні значень  $pK_3$  була помічена порівняно невисока швидкість обезбарвлення НСФБ в лужній області рН, що свідчить про особливий механізм протолітичного процесу. Для його дослідження було знято кінетичні криві при різних, фіксованих за допомогою буферних розчинів, значеннях рН. Як приклад на Рис.4 приведено вплив часу витримування НФЧ в буферних розчинах на оптичну густину  $R^{2-}$  форми.

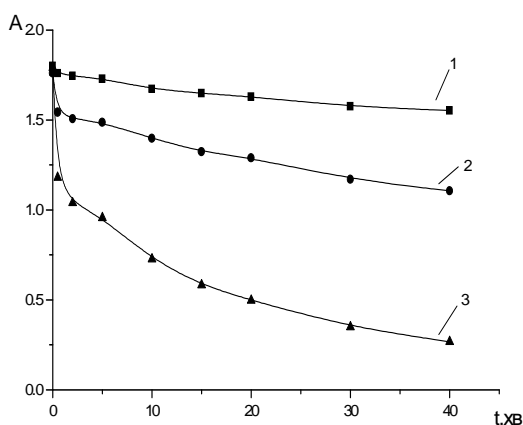


Рис.4 Кінетика гідролізу НФЧ при різному рН середовища: 1-рН=9,9; 2-рН=10,95; 3- 0,1 М КОН

Таким чином, існує принципова можливість використання відповідних барвників для візуального контролю і підтримування рН середовища в певних межах. Введення нітрогруп в молекули сульфоталеїнових барвників призводить до гіпохромного зсуву  $\lambda_{max}$  забарвленої форми  $R^{2-}$  в середньому на 10 нм, та до зменшення значення  $pK_2$  в середньому на 2 одиниці (Рис.5)[1].

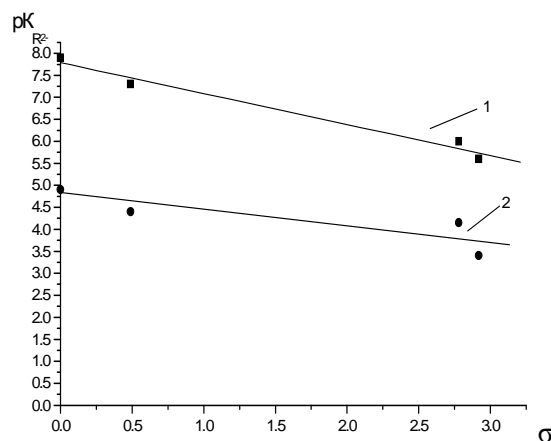


Рис.5. Вплив природи замісників (параметр Тафта) на  $pK_2$  незаміщених (1) та нітропохідних СФБ

Таблиця.1.

Протолітичні та спектрофотометричні характеристик НСФБ

Абревіатура	Замісник -R	$\lambda_{max,R}$ , нм	$\epsilon_R \cdot 10^{-4}$	$pK_R^{2-}$ , гр/розр	$pK_R^{3-}$ , гр/розр	$\lambda_{max,R}^{2-}$ нм	$\lambda_{max,R}^{3-}$ нм	$\epsilon_R^{2-} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_R^{3-} \cdot 10^{-3}$	$t_{пл.}^{0C}$
НХ	-Cl	576	2	3,40/3,37 $\pm 0,15$	9,71/9,85 $\pm 0,16$	435	400	5,1	7,6	165-170
НВ	-B	570	3,5	4,15/4,14 $\pm 0,06$	9,51/9,53 $\pm 0,16$	432	422	14,2	13	170-175
НФ	-H	568	6,5	4,38/4,42 $\pm 0,09$	10,08/10,12 $\pm 0,12$	УФ	416	УФ	7,5	50-155
НМ	-CH <sub>3</sub>	587	1,8	4,95/4,99 $\pm 0,05$	11,75/11,80 $\pm 0,15$	430	410	14,7	9,8	80-185

### Висновки

Проведено синтез нітропохідних сульфопфталеїнових барвників в розчині та суспензії, визначено температури плавлення отриманих продуктів, вивчено їх основні протолітичні та спектрофотометричні характеристики. Запропоновано імовірну схему протолітичних перетворень. Показано практичну цінність отриманих нітропохідних СФБ. В майбутньому планується вивчення можливості використання досліджуваних барвників для виготовлення оптичних сенсорів контролю рН.

### Література

1. Бишоп Э. Индикаторы. 1 т. - М.: Мир. - 1976.
2. Dubko A. Chemical sensors: Technology and Metrology // Dissertation to getting the doctor's degree of chemistry. - Warsaw.: prace naukowe Politechniki Warszawskiej. - 2001. - 69. - P.90
3. Potyrailo R.A., Hobbs S.H., Hieffje G.M. Optical waveguide sensors in analytical chemistry: today's instrumentation, application and trends for future development. // *Frezenius J Anal.chem.* - 1998. - 362. - P.349
4. Narayanaswamy I.R., Wolfbeis O.S. Optical sensors: Industrial, Environmental and Diagnostic applications. - Berlin: Springer, 2004. - 421p.
5. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: В 4х т. Т.2. пер.с.англ. - М.: Мир, 1987. - 504.с
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. - 5е изд. перераб. - Л.: Химия, 1986. - 432 с.

## INVESTIGATION OF SPECTROFOTOMETRIC AND PROTOLYTIC CHARACTERISTICS OF NITRO DERIVATIVES OF SULPHOPHTALEINE DYES.

Fershall M.V., Studenyak Ya.I., Lyashin Ya.E.

The synthesis of nitro derivatives of sulphophtaleine dyes has been carried out. The main spectrofotometric and protolytic characteristics have been determined. Probable scheme of protolytic transformations has been offered. Practical value of obtained nitro derivatives of sulphophtaleine dyes has been showed.