

УДК 543.4:535.6

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ХЛОРИДОВ 6,7-ДИГИДРОКСИБЕНЗОПИРИЛИЯ В РАСТВОРАХ

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

(Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра
аналитической химии; *e-mail: denis270892@yandex.ru)

Цветометрическим методом изучены кислотно-основные равновесия в растворах ряда производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия и определены соответствующие константы ионизации их функциональных групп. Предложены вероятные схемы равновесий и диаграммы распределения ионно-молекулярных форм реагентов в зависимости от рН среды. Показано, что методом цветотрии можно определять константы протонирования и гидроксирования красителей. Установлена их связь с зарядами на атомах кислорода и 2-С-атомах бензопиранольного цикла.

Ключевые слова: химическая цветотрия, спектрофототрия, кислотно-основные равновесия, константы ионизации.

Хлориды 2,4-замещенных 6,7- и 7,8-дигидроксибензопирилиевых оснований, называемые *о*-диоксихроменоломи (ДОХ) используются в практике химического анализа в качестве реагентов для спектрофотометрического определения ионов ряда поливалентных металлов [1, 2]. Изучению кислотно-основных свойств ДОХ в растворах посвящены работы [3, 4], где показано, что методом спектрофототрии невозможно охарактеризовать все функциональные группы ДОХ соответствующими величинами констант ионизации (*pK*), а следовательно, нельзя подробно описать состояние этих реагентов в растворах. Вместе с тем ДОХ являются интересными объектами для изучения возможностей метода химической цветотрии при исследовании равновесных процессов в растворах. В работах [3, 4] высказано предположение, что для ДОХ характерно наложение прототропных равновесий на процессы ионизации, а кроме того, на основании структуры красителя сделано предположение о возможности их гидроксирования. Известно [5–10], что метод химической цветотрии позволяет проследить тонкие различия кислотно-основных характеристик близких по свойствам функциональных групп окрашенных органических соединений. При этом метод позволяет избежать погрешностей, связанных с неправильным выбором участков спектра поглощения органического реагента при наложении на процессы диссоциации таутомерных равновесий, а следовательно, имеет преимущество перед классическими инструментальными методами исследова-

ния равновесий в растворах. Дальнейшее изучение возможностей и ограничений цветотрии в исследованиях протолитических равновесий в растворах окрашенных соединений остается актуальной задачей [11].

Настоящая работа посвящена детальному изучению равновесных процессов в водных растворах ряда производных хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия методом химической цветотрии и определению соответствующих значений *pK* в широком диапазоне кислотности среды.

Экспериментальная часть

Путем конденсации эквимольных количеств пирогаллола А с соответствующими β-дикетонами (ацетилацетоном, бензоилацетоном, *о*-гидроксибензоилацетоном и дибензоилметаном) в уксуснокислой среде в присутствии хлороводорода синтезировали следующие хлориды (схема 1):

6,7-дигидрокси-2,4-диметилбензопирилия (ДМДОХ),

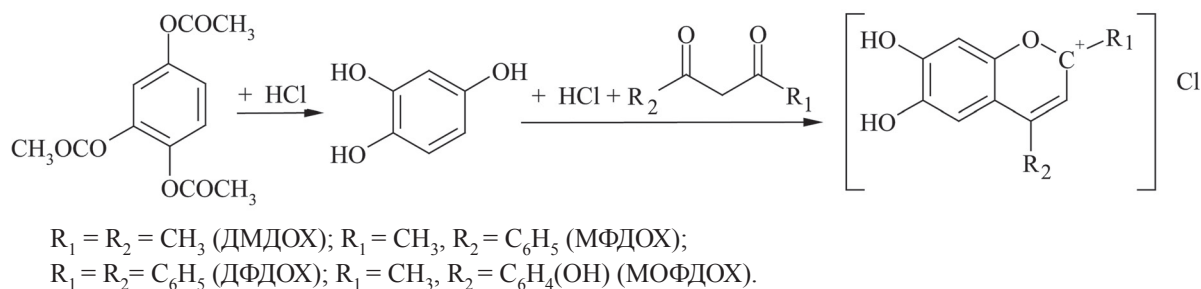
6,7-дигидрокси-2-метил-4-фенил-бензопирилия (МФДОХ),

6,7-дигидрокси-2-метил-4-(2'-гидроксифенил) бензопирилия (МОФДОХ),

6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия (ДФДОХ).

Чистоту синтезированных соединений устанавливали методом тонкослойной хроматографии, а структуру подтверждали методами ИК- и масс-спектрометрии.

Схема 1



Кислотно-основные равновесия в водных растворах ДОХ изучали цветометрическим и спектрофотометрическим методами. Исходные растворы красителей с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готовили путем растворения точной навески в дистиллированной воде (ДМДОХ) и этаноле (МФДОХ, МОФДОХ, ДФДОХ). Растворы с меньшей концентрацией готовили путем разбавления исходного раствора дистиллированной водой непосредственно перед использованием. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «СФ-56» (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380–780 нм. Для определения pK в мерные колбы вносили по 5 мл раствора красителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В каждом образце создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне pH 1–14 (с шагом в 1 ед.). При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений pK дискретность изменения pH уменьшали до 0,05 единицы кислотности. В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами серной кислоты и гидроксида натрия, pH контролировали с помощью стеклянного электрода «ЭСЛ-63-07» в паре с хлорсеребряным электродом сравнения «ЭВЛ-1М3» на иономере «И-160», откалиброванном по стандартным буферным растворам. Использовали следующие цветометрические функции: L , A , B – координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S); удельное цветовое различие (SCD). Необходимые цветометрические функции исследуемых растворов получали на основании координат цвета, рассчитанных по зарегистрированным спектрам светопоглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величину SCD определяли по формуле:

$$SCD = \Delta S / \Delta pH,$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1 , S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

Обсуждение результатов

Полученный массив спектрофотометрических данных позволил вычислить цветометрические функции растворов ДОХ при разной кислотности среды. Зависимость изменения величины удельного различия цвета (SCD) растворов красителей от pH среды приведена на рис. 1, где показано, что кривые имеют по пять четко дифференцированных максимумов, соответствующих ряду кислотно-основных равновесий. Исключение составляет МОФДОХ (рис. 1, б), для которого на цветометрической кривой появляется еще один максимум, отвечающий диссоциации гидроксильной группы фенильного заместителя. На оси абсцисс каждому максимуму соответствует значение pH , численно равное величине pK соответствующего процесса. Определенные нами константы ионизации обобщены в таблице. Следует отметить, что асимметричность пиков на цветометрических кривых может указывать на существование в растворе ДОХ таутомерных равновесий.

Как видно из таблицы, метод цветометрии позволяет зафиксировать все кислотно-основные процессы в водных растворах ДОХ и описать их соответствующими константами равновесия. Следует отметить, что авторам [3, 4] спектрофотометрически удалось определить лишь несколько величин pK ДОХ: ДМДОХ (3,90), МФДОХ (3,51; 9,57) и ДФДОХ (2,72; 8,57). Вероятно, определены величины констант гидроксирования (pK_T) и, как подчеркнуто авторами [3, 4], «общая» константа, характеризующая ряд последовательных равновесий в растворах ДОХ. Анализ представленных данных позволяет заключить, что цветометрически определенные значения pK_T удовлетворительно коррелируют с литературными данными, а величины «общих» констант лежат между соответствующими значениями $pK_{\text{анг.}}$ и $pK_{6-\text{ОН}}$ (таблица).

По результатам квантово-химических расчетов (программа HyperChem Pro 6) полуэмпирическим методом CNDO установлено, что наибольший

Константы ионизации диоксихроменолов ($n = 3$; $P = 0,95$)

Реагент	pK_{Π}	pK_{Γ}	$pK_{2\text{-OH}}$	$pK_{\text{анг.}}$	$pK_{6\text{-OH}}$	$pK_{2'\text{-OH}}$
ДМДОХ	$2,5 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,1$	—
МФДОХ	$2,2 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,2$	—
ДФДОХ	$1,4 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$	—
МОФДОХ	$2,6 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,2$

О б о з н а ч е н и я: pK_{Π} — константа протонирования, pK_{Γ} — константа гидроксирования, $pK_{2\text{-OH}}$ — константа ионизации 2-ОН-группы псевдооснования, $pK_{\text{анг.}}$ — константа диссоциации псевдооснования, константа ионизации 6-ОН-группы, $pK_{2'\text{-OH}}$ — константа ионизации фенильного гидроксила.

отрицательный заряд сосредоточен на гетероциклическом атоме кислорода бензопирилиевого фрагмента и, вероятно, именно он протонируется в сильно кислой среде. В молекулах ДОХ положительный заряд делокализован по ароматическому кольцу, однако рассчитано, что несколько больший положительный заряд сосредоточен на атоме углерода в положении 2 и небезосновательно сделать предположение о возможном гидроксировании красителя в этом положении. Выявлено также, что соответствующие значения констант протонирования (pK_{Π}) и гидроксирования (pK_{Γ}) закономерно изменяются в зависимости от величины заряда гетероциклического кислорода и 2-С-атомов бензопирилиевого фрагмента (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что представленные зависимости стремятся к прямолинейным ($R^2 = 0,90\text{--}0,95$), что косвенно может указывать на правильность полученных величин pK_{Π} и pK_{Γ} и пригодность метода цветотрии для исследования кислотно-

основных равновесий в растворах красителей в случае наложения процессов прототропии и гидроксирования на равновесие протолиза.

На основании экспериментальных цветотрических и спектрофотометрических данных, а также квантово-химических расчетов можно предложить общую схему кислотно-основных и таутомерных равновесий в растворах ДОХ (схема 2).

Согласно приведенной схеме, в кислой среде происходит протонирование гетероциклического кислорода с образованием формы I. При повышении pH среды происходит гидроксирование ДОХ (II) с образованием псевдооснования (III). В дальнейшем протекает диссоциация гидроксильной группы в положении 2 с образованием формы IV. Следует отметить, что равновесие между формами III и IV обратимо при изменении pH среды. Далее наиболее вероятным процессом представляется отщепление гидроксильной группы, сопровождающееся таутомеризацией, с

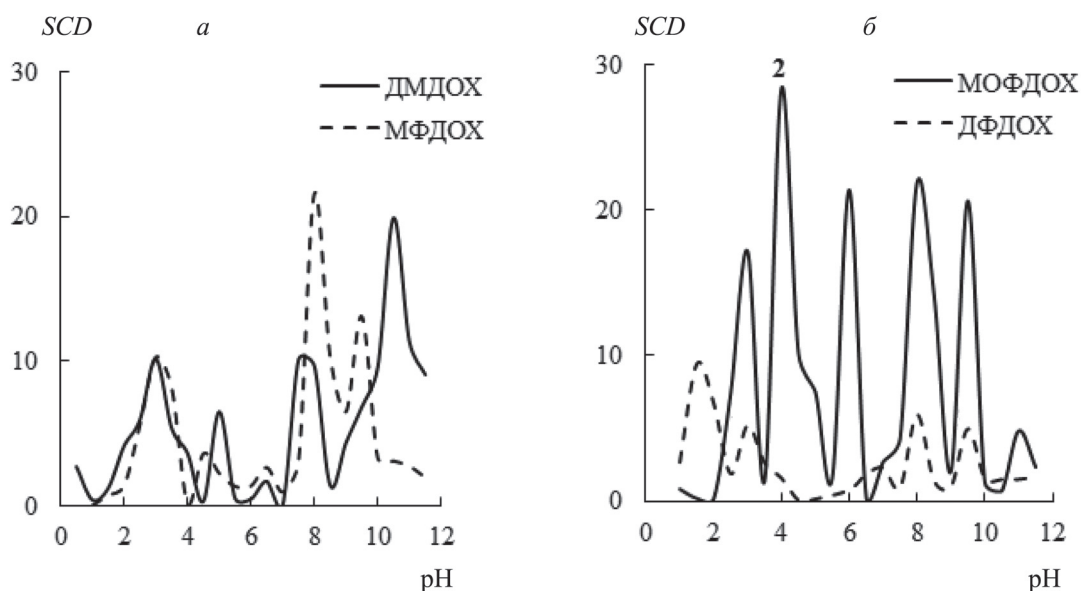


Рис. 1. Зависимость величины удельного различия цвета растворов реагентов от кислотности среды: а — ДМДОХ и МФДОХ; б — МОФДОХ и ДФДОХ

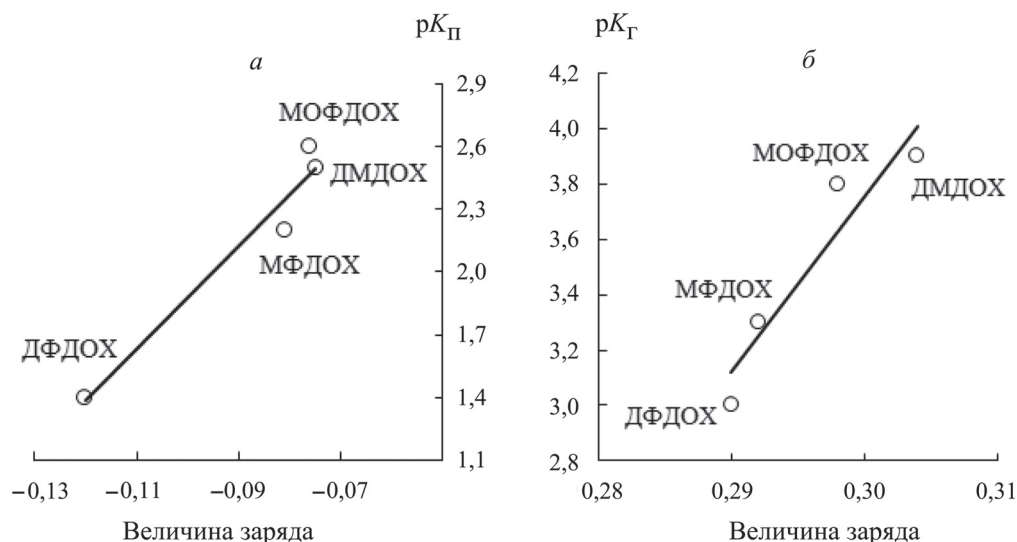
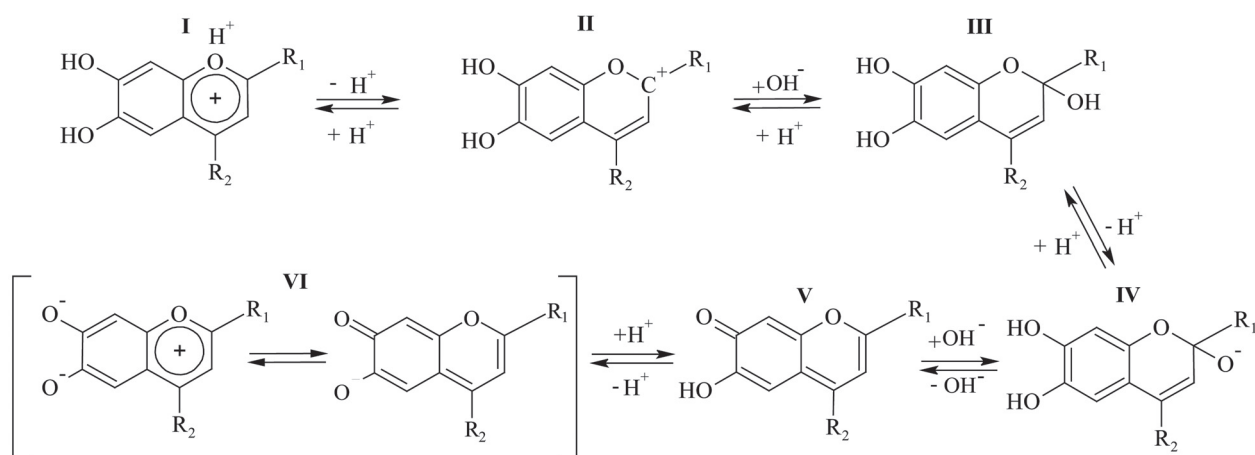


Рис. 2. Зависимость величин констант протонирования (а) и гидроксирования (б) от величины заряда на атомах кислорода и 2-С-бензопиранольного фрагмента

Схема 2



образованием энергетически более выгодной формы ангидрооснования ($pK_{анг.}$) V [12]. Повышение pH приводит к ионизации ангидрооснования и образованию смеси таутомеров VI.

В случае МОФДОХ схема равновесий несколько усложняется в связи с появлением формы VII в результате диссоциации группы 2'-ОН фенильного заместителя. На основании предложенных схем кислотно-основных равновесий и установленных величин pK нами построены диаграммы распределения для равновесных форм ДОХ (рис. 3).

Как видно из рис. 3, в диапазоне pH 6–11 существуют три равновесные формы ДОХ, а процессы диссоциации отягощены наложением таутомерных равновесий, что усложняет определение соответствующих pK классическими инструмен-

тальными методами. В случае МФДОХ (рис. 3, б) и ДФДОХ (рис. 3, в) равновесные формы накладываются друг на друга несколько меньше, чем для ДМДОХ (рис. 3, а), что, вероятно, позволило авторам работ [3, 4] предположить существование ряда последовательных равновесий в растворах ДОХ, однако спектрофотометрически удалось определить только pK_I и «общую» константу.

В результате данной работы на примере ряда производных 6,7-дигидроксобензопирилия показано, что наложение таутомерных равновесий на протолитические и гидролитические процессы в растворах не является препятствием для изучения последних методом цветотрии. Установлено, что химическая цветотрия позволяет определять величины констант гидроксирования

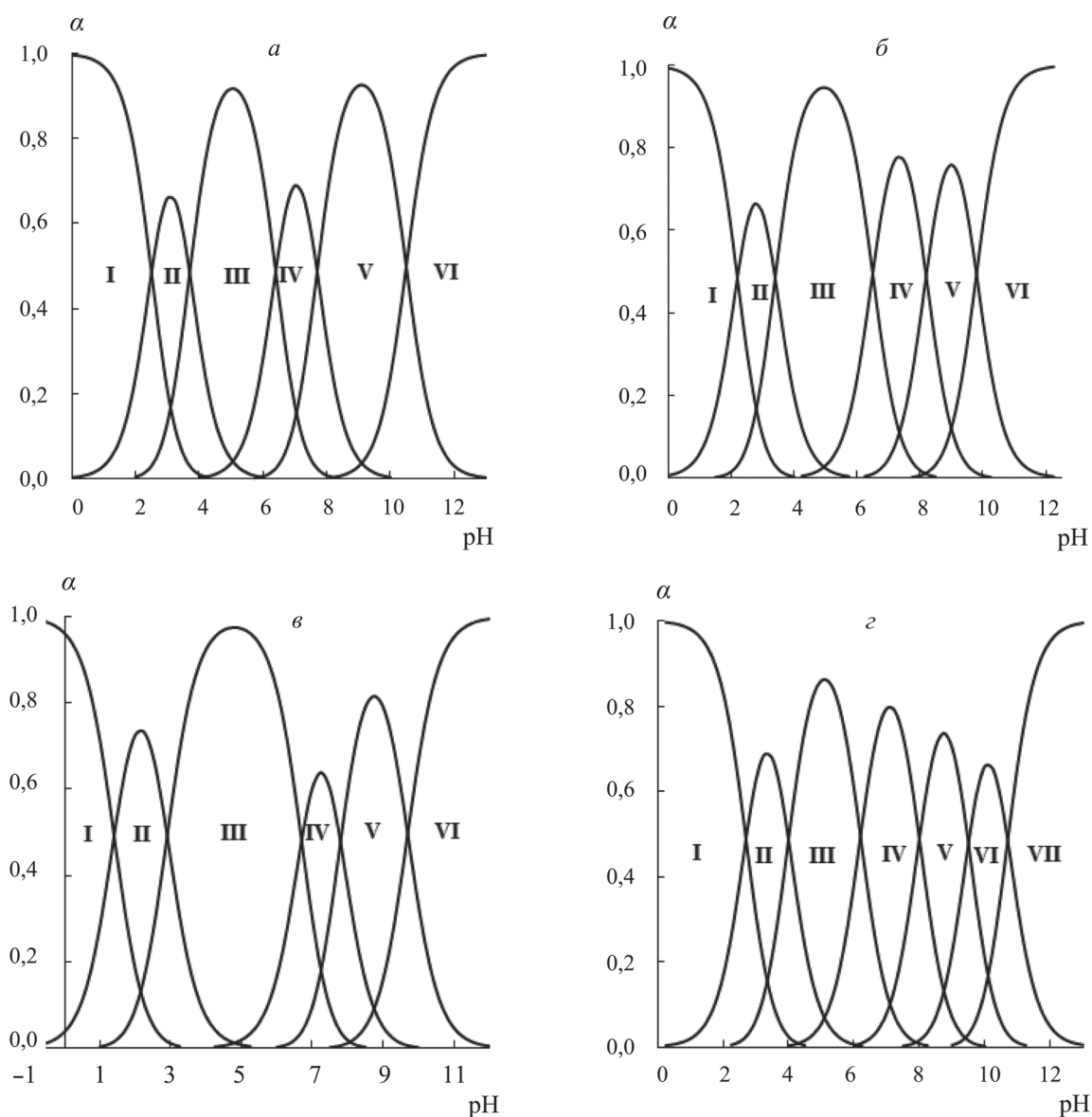


Рис. 3. Диаграммы распределения равновесных форм 6,7-диоксихроменолов: *a* – ДМДОХ; *б* – МФДОХ; *в* – ДФДОХ; *г* – МОФДОХ

красителей и фиксировать таутомерные равновесия некоторых ионно-молекулярных форм. Отмечены преимущества использования величин

цветометрических функций в качестве аналитического сигнала при исследовании кислотно-основных равновесий в растворах красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М., 1962.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М., 1976.
3. Оленович Н.Л., Базилевич А.А., Назаренко В.А., Танцюра Г.Ф. // ЖАХ. 1975. Т. 30. С. 1611.
4. Оленович Н.Л., Галанец З.Г., Танцюра Г.Ф., Менищикова О.П. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. С. 1327.
5. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 1187.
6. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. P. 357.
7. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. // Методы и объекты хим. анализа. 2014. Т. 9. С. 4.
8. Chebotarev A.N., Snigur D.V. // J. of Anal. Chem. 2015. Vol. 70. P. 55.
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. С. 627.
10. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2010. Vol. 65. P. 370.
11. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. // J. of Anal. Chem. 2015. Vol. 70. P. 1165.
12. Грекова И.М., Базилевич А.А. // Журн. физ. хим. 1978. Т. 52. С. 1388.

THE INVESTIGATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF SOME 6,7-DIHYDROXYBENZOPYRYLIUM CHLORIDES IN SOLUTIONS BY CHEMICAL CHROMATICITY METHOD

D.V. Snigur*, A.N. Chebotarev, K.V. Bevziuk

(Department of analytical chemistry, Odessa I.I. Mechnikov National University;

**e-mail: denis270892@yandex.ru)*

The acid-base equilibria of some 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides derivatives in solutions have been studied by the chemical chromaticity method and the corresponding ionization constants of their functional groups have been determined. The equilibria schemes and diagrams of the distribution of ion-molecular forms of the reagent from the medium acidity have been proposed. It is shown that the chemical chromaticity method gives the possibility to determine the constants of protonation and hydroxylation of the dyes, as well as their connection with the charges on the atoms of oxygen and 2-C atoms of benzopyrylium cycle.

Key words: chemical chromaticity method, spectrophotometry, acid-base equilibrium, constants of ionization.

Сведения об авторах: *Снигур Денис Васильевич* – аспирант кафедры аналитической химии ОНУ им. И.И. Мечникова (denis270892@yandex.ru); *Чеботарёв Александр Николаевич* – зав. кафедрой аналитической химии ОНУ им. И.И. Мечникова, доцент, канд. хим. наук (alexch@ukr.net); *Бевзюк Екатерина Викторовна* – аспирант кафедры аналитической химии ОНУ им. И.И. Мечникова (bevziuk.kateryna@gmail.com).