

О.М.Чеботарьов, К.В.Бевзюк, Д.В.Снігур

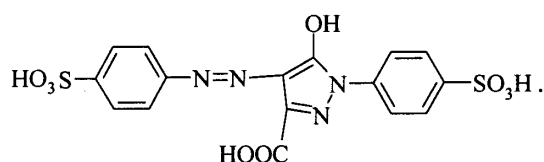
## КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 5-ГІДРОКСИ-1-(*n*-СУЛЬФОФЕНІЛ)-4-[(*n*-СУЛЬФОФЕНІЛ)-АЗО]-ПІРАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ

Методами спектрофотометрії та кольорометрії вивчено кислотно-основні властивості 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти (тартразин). Визначено константи іонізації функціональних груп тартразину в водних розчинах і в присутності поверхнево-активних речовин. Запропоновано ймовірну схему дисоціації функціональних груп і діаграму розподілу існуючих рівноважних форм у залежності від кислотності середовища. Обчислено основні спектрофотометричні та кольорометричні характеристики окремих форм реагенту.

*ВСТУП.* Азосполуки (АС) — один з найбільш важливих класів органічних сполук серед яких азобарвники (АБ) знайшли широке застосування у хімії, біології, медицині та інших галузях науки, а також у харчовій та текстильній промисловості. Особлива увага до представників АС обумовлена їх хромоформними властивостями та здатністю приймати участь майже у всіх відомих хімічних реакціях і процесах. Реакційна здатність АС пов'язана з наявністю в їх структурі азогрупи  $-N=N-$ , а також природою і положенням різних функціональних груп (ФГ):  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  тощо у структурних фрагментах молекули [1, 2]. За рахунок неподіленої пари електронів на атомах нітрогену азогрупи АБ проявляють слабкі основні властивості. З огляду на реакційну здатність інтерес викликають АС, у структурі яких є замісники кислотної природи в *орто*-положенні по відношенню до азогрупи, перетворюючись при цьому на азореагент з функціонально-аналітичною групою, що здатна до утворення стійких комплексних сполук з іонами металів циклічної структури [1, 2].

При введенні поверхнево-активних речовин (ПАР) або органічних розчинників у водні розчини АС можлива зміна кислотно-основних властивостей їх ФГ. При цьому взаємодія молекул водно-органічного середовища з азореагентами, як правило, впливає також на їх спектральні і хіміко-аналітичні характеристики [3, 4]. Одним з представників класу АС, у структурі якого в *орто*-положенні до азогрупи знаходиться  $OH$ -група, є 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонова кис-

лота (тартразин — ТАН):



Тартразин широко застосовується в якості харчової добавки (Е 102) — водорозчинного барвника жовтого кольору для фарбування безалкогольних напоїв, желе, кондитерських виробів, консервованих фруктів, овочів [5], що обумовлено його високою стійкістю забарвлення, як у твердому стані, так і у водному розчині.

Для детального вивчення та практичного використання харчових барвників і біологічно-активних добавок необхідно оперувати їх основними фізико-хімічними та хіміко-аналітичними характеристиками в розчинах різної природи. Особливо важливим є встановлення показників констант іонізації ( $pK$ ) їх ФГ, оскільки величина  $pK$  визначає можливість протікання кислотно-основних реакцій в даному середовищі, їх напрямки та інтенсивність, характер електростатичних взаємодій, а також впливає на всі транспортні властивості речовини в живих організмах [6]. Встановлення величин  $pK$  є задачею різних фізико-хімічних методів — потенціометрії, кондуктометрії, спектрофотометрії, кольорометрії та інших. Так, дослідженню протолітичних властивостей ТАН присвячено лише одну роботу [7], в якій методами капілярного електрофорезу та спектрофотометрії визначено константу іонізації для однієї з ФГ —  $pK$  9.49 та 9.40 відповідно. Авто-

рами не виконано віднесення даної рК до тієї або іншої ФГ, а також не вивчені протолітичні властивості ряду інших ФГ ТАН. Відсутність цілісних даних про кислотно-основні властивості ТАН, спектральних характеристик окремих форм реагенту в розчинах певною мірою ускладнює опис процесів його взаємодії з компонентами різних хімічних або біологічних систем.

Отже, виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає у спектрофотометричному та кольорометричному дослідженні кислотно-основних рівноваг ТАН у водному розчині і в присутності ПАР у широкому діапазоні кислотності середовища (рН 1–12) та визначенні спектрофотометричних і кольорометричних характеристик існуючих рівноважних форм.

**МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** Використовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а. Вихідний розчин ТАН з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> готували шляхом розчинення визначеної наважки АВ у дистильованій воді; вихідні розчини ПАР з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> — розчиненням відповідних наважок додецилсульфату натрію (ДДСNa), цетилпіридиній хлориду (ЦПСІ) та тритону X-100 (ТХ-100). Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної кислоти і натрій гідроксиду та контролювали за допомогою скляного електрода ЭСЛ-43-07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1М3 на іонімірі И-130, відкаліброваному за стандартними буферними розчинами.

Для визначення рК у ряд мірних колб ємністю 50 мл вносили по 10 мл розчину ТАН з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. У кожній створювали відповідну кислотність середовища в діапазоні рН 1–12 з дискретністю зміни рН 0.10 од. Іонну силу розчинів підтримували постійною на рівні 0.05 М КСІ. Електронні спектри поглинання отриманих розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ "ЛОМО-Спектр", С.-Петербург, РФ) у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см в інтервалі довжин хвиль 380–780 нм. Використовували такі кольорометричні функції (КФ):  $X, Y, Z$  — координати кольору в системі CIEXYZ;  $L, A, B$  — координати кольору в системі CIELAB; насиченість кольору ( $S$ ) і питому колірну відмінність ( $SCD$ ),

повне колірне розрізнення ( $\Delta E_{76}$ ) та показник жовтизни ( $Y_1$ ) [8–13]. Останні КФ для досліджуваних розчинів отримували виходячи з координат кольору в системі CIEXYZ, розрахованих на підставі зареєстрованих спектрів світлопоглинання за методом обраних ординат, застосовуючи базове програмне забезпечення спектрофотометра. Значення КФ  $\Delta E_{76}$  та  $Y_1$  обчислювали відповідно до рівнянь:

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2} \quad (1)$$

де  $\Delta L = L_1 - L_2$ ,  $\Delta A = A_1 - A_2$ ,  $\Delta B = B_1 - B_2$ ;  $L, A, B$  — координати кольору в системі CIELAB;

$$Y_1 = \frac{100 \cdot (1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (2)$$

де  $X, Y, Z$  — координати кольору в системі CIEXYZ. Величини  $SCD$  розчинів тартразину визначали за формулою:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH} \quad (3)$$

де  $\Delta pH = pH' - pH''$ ;  $\Delta S = |S' - S''|$ ;  $S', S''$  — насиченість кольору досліджуваних розчинів при  $pH'$  та  $pH''$  відповідно.

Кольорометричну функцію насиченості кольору обчислювали за формулою:

$$S = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (4)$$

де  $A, B$  — координати кольору в системі CIELAB.

Функцію  $S$  використовували для обчислення рК за виразом:

$$pK = pH_1 + \frac{(pH_2 - pH_1) (\Delta S'_1 - \Delta S_1)}{(\Delta S_2 - \Delta S'_2) + (\Delta S'_1 - \Delta S_1)} \quad (5)$$

де  $pH_1$  та  $pH_2$  — величини рН поблизу ймовірного значення рК;  $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S'_1, \Delta S'_2$  — зміна насиченості кольору розчину ТАН при двох різних концентраціях (1 та 2) у залежності від того, зсувається рівновага з лужного середовища в кисле або навпаки.

Розрахунки та обробку результатів проводили на створеній нами програмі "Кольорометричний калькулятор", написаній мовою С#.

В якості альтернативного методу кольорометрії застосовували спектрофотометрію із збереженням ідентичних умов експерименту. Для визначення рК спектрофотометричним методом отримані електронні спектри поглинання оброб-

ляли за допомогою програми SpectroCalc-H<sub>5</sub>A. Алгоритм розрахунку рК, заснований на методах ітерації і множинного лінійного регресійного аналізу за методом найменших квадратів, придатний для дослідження речовин навіть у разі значного перекривання смуг у спектрах поглинання окремих форм [14].

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Хромофорні властивості молекули ТАН як типового представника АБ обумовлені наявністю азогрупи, поєднаної з азоксохромоною гідроксогрупою через  $\pi$ -системи ароматичних ядер. Враховуючи негативні заряди двох зовнішньообернених сульфогруп, які відповідають тільки за розчинність ТАН у воді, світлопоглинаючу частинку можна представити у вигляді  $H_2R^{2-}$ . Нами досліджено світлопоглинання розчинів ТАН у широкому інтервалі кислотності середовища (рН 1–12) і отримані відповідні електронні спектри поглинання (рис. 1).

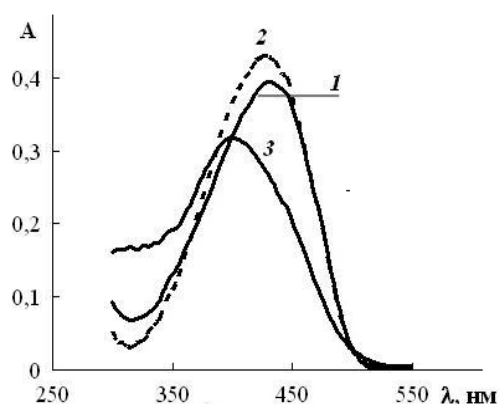


Рис. 1. Спектри світлопоглинання водного розчину тартразину: 1 — рН 1; 2 — рН 7; 3 — рН 12.  $C=2 \cdot 10^{-5}$  М.

Як видно з рис. 1 (крива 1), у кислому середовищі (рН 1) в електронному спектрі водного розчину ТАН присутня одна широка, досить інтенсивна смуга світлопоглинання з  $\lambda_{\text{макс}}=430$  нм. Підвищення кислотності до рН 7 (крива 2) приводить до незначного гіпсохромного зсуву ( $\Delta\lambda \approx 5$  нм) відносно смуги поглинання (рН 1, крива 1) та помітним гіперхромним ефектом. У лужному середовищі при рН 12 ТАН переходить в іншу кислотно-основну форму, про що свідчить гіпсохромний зсув ( $\Delta\lambda \approx 30$  нм) смуги поглинання та зниження її інтенсивності (крива 3). Для дослідження протолітичних рівноваг ТАН у розчинах отриманий масив спектрофотометричних даних опрацьовували за допомогою мето-

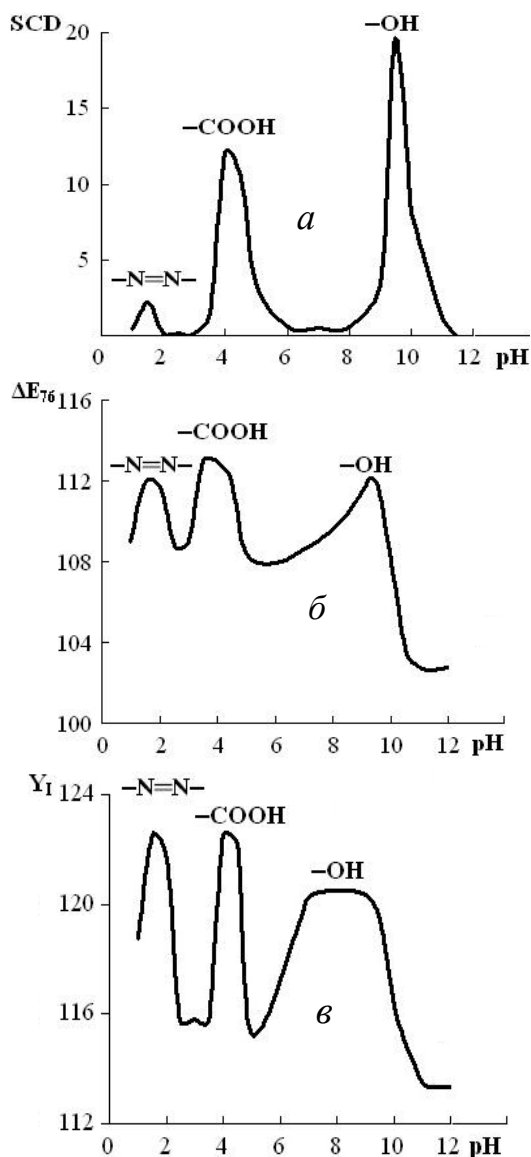


Рис. 2. Залежність величини кольориметричної функції водних розчинів тартразину від кислотності середовища: а — питома відмінність кольору; б — повне кольорне розрізнення; в — показник жовтизни.

ду кольориметрії. Залежність величини КФ розчинів ТАН від кислотності середовища (рис. 2) використовували для графічного визначення рК.

Вид представлених кривих (рис. 2) у досліджуваному діапазоні рН вказує на існування у розчині чотирьох кислотно-основних форм ТАН, які знаходяться у динамічній рівновазі в залежності від рН. Точки перелому на кривих (рис. 2) відповідають областям переходу з однієї форми

ТАН в іншу. Знаходженням абсциси кожного максимуму, згідно з рекомендаціями [8—13], одержано значення рН, яке чисельно дорівнює відповідній рК. Встановлено, що величини рК, визначені графічно за допомогою усіх трьох КФ, близькі між собою. Отримані вибірки опрацьовували методами математичної статистики [15]. Із застосуванням критерію Фішера показано, що вибірки однорідні, а за критерієм Ст'юдента доведено відсутність суттєвої різниці між вибірковими середніми, що дозволило провести метрологічну обробку об'єднаних результатів для трьох КФ (табл. 1).

З таблиці видно, що рК ТАН, встановлені з допомогою графічного і розрахункового варіантів кольорометрії та обчислені за спектрофотометричними даними, корелюють між собою. Відсутність значної різниці між величинами рК, визначеними за цими методами, доведена з використанням критерію Ст'юдента, що вказує на правильність отриманих результатів і придатність методу кольорометрії для дослідження та кількісного описання кислотно-основних властивостей органічних реагентів у розчинах.

Т а б л и ц я 1

Константи іонізації тартразину в водних розчинах ( $n=9, P=0.95$ )

Метод	рК		
	-N=N-	-COOH	-OH
Кольорометрія (графічний варіант)	1.50 ± 0.11	4.00 ± 0.12	9.50 ± 0.10
Кольорометрія (розрахунковий метод)	1.52 ± 0.13	4.10 ± 0.12	9.50 ± 0.11
Спектрофотометрія	1.51 ± 0.11	3.95 ± 0.10	9.62 ± 0.12

Авторами роботи [9] запропоновано для характеристики органічних аналітичних реагентів додатково до молярних коефіцієнтів світлопоглинання застосовувати молярні коефіцієнти кольорометричних функцій, які обчислюють, виходячи із залежностей, аналогічних закону Бугера–Ламберта–Бера, та оперувати ними в кількісному аналізі. Нами обчислені молярні коефіцієнти світлопоглинання та молярні коефіцієнти кольорометричних функцій для кожної окремої кислотно-основної форми ТАН у водних розчинах (табл. 2).

Кислотно-основні форми ТАН характери-

Т а б л и ц я 2

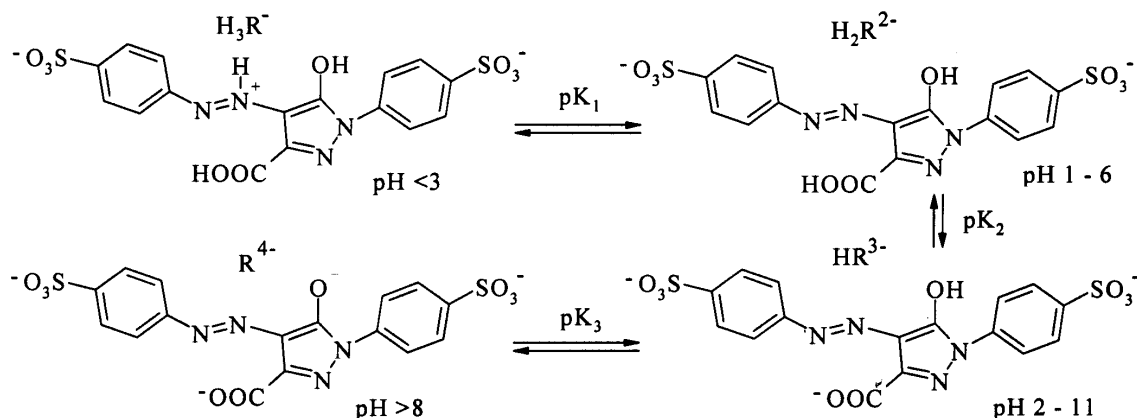
Спектрофотометричні характеристики тартразину в водних розчинах

Форма	$H_3R^- \rightleftharpoons H_2R^{2-}$	$HR^{3-}$	$R^{4-}$	
рН	> 3	1–6	2–11	< 8
$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	430	430	425	400
$\epsilon \cdot 10^{-4}$	1.9	2.0	2.1	1.5
$S \cdot 10^{-6}$	2.14	2.10	2.09	1.26
$Y_1 \cdot 10^{-7}$	1.21	1.19	1.26	1.23
$\Delta E_{76} \cdot 10^{-7}$	1.25	1.22	1.17	1.15

зуються достатньо високими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання та молярними коефіцієнтами кольорометричних функцій, які більші за відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання на 2–3 порядки (табл. 2). Така значна різниця свідчить про можливість підвищити чутливість методик кількісного аналізу та знизити нижню межу визначення без погіршення основних метрологічних характеристик.

Відомо, що для абсолютно білого тіла  $Y_1=0$ , для жовтих і червоних  $Y_1>0$ , синіх і зелених —  $Y_1<0$ . Так, розчини ТАН забарвлені у жовті кольори у широкому діапазоні рН, про що свідчить величина та знак  $Y_1$  (рис. 2,а). Близькість між собою величин  $\Delta E_{76}$  для окремих форм ТАН (рис. 2,б) вказує на відсутність значної зміни хромофорних властивостей АБ при його ступінчастій іонізації. У цілому слід констатувати, що при незмінній густині негативних зарядів на зовнішньообернених сульфогрупах у результаті протолізу ФГ молекула ТАН може існувати в чотирьох рівноважних іонних формах, згідно з представленою схемою.

На наш погляд, у достатньо кислому середовищі (рН 0–3) відбувається протонування азогрупи ( $H_3R^-$ ), яке практично не впливає на хромофорні властивості світлопоглинаючих частинок, що підтверджується сталістю значень довжин хвиль  $\lambda_{\text{макс}}=430$  нм для двох співіснуючих іонних форм ТАН:  $H_3R^-$  та  $H_2R^{2-}$  (табл. 2). В ши-



року інтервалі рН 2–11 можлива дисоціація карбоксильної групи, яка не супроводжується внутрішньомолекулярною перебудовою, з утворенням у розчині частинки складу  $HR^{3-}$ , світлопоглинальні властивості якої мало відрізняються від частинки  $H_2R^{2-}$  (табл. 2). Гіпсохромний зсув смуги поглинання ТАН в інтервалі рН 8—12 можна пояснити перерозподілом електронної густини при відщепленні протону від гідроксильної групи, яка знаходиться в *орто*-положенні до азогрупи.

Кислотно-основні форми ТАН, які існують у водному розчині, знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища і можуть бути представлені у вигляді відповідної діаграми розподілу (рис. 3).

Відомо [4], що ПАР різної природи (аніонні — АПАР, катіонні — КПАР, неіоногенні — НПАР), змінюючи макрофізичні характеристики водного середовища можуть змінювати фізико-хімічні та хіміко-аналітичні характеристики розчинених органічних реагентів. Виходячи з цього, інтерес викликає дослідження властивостей розчинів ТАН ( $2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>) в присутності ПАР у діапазоні концентрацій ( $1 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>).

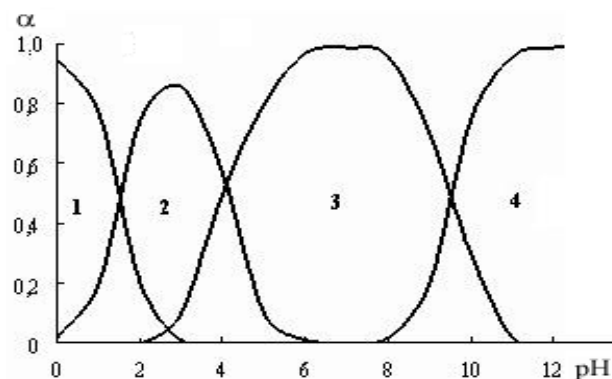


Рис. 3. Діаграма розподілу іонних форм тартразину в залежності від кислотності водних розчинів: 1 —  $H_3R^-$ ; 2 —  $H_2R^{2-}$ ; 3 —  $HR^{3-}$ ; 4 —  $R^{4-}$ .

З даних, представлених у табл. 3, видно, що введення у водний розчин ТАН органічних компонентів у вигляді відповідних АПАР (ДДСNa) та НПАР (ТХ-100), здатних до перетворення середовища, значно не впливає на константи іонізації ФГ, які близькі до їх значень у воді (табл. 1). Проте необхідно відмітити, що в присутності КПАР (ЦПСІ) значення  $pK$  зменшуються на 0.2—0.3 од., що може бути пов'язано з електро-

#### Т а б л и ц я 3

Константи іонізації тартразину в присутності ПАР ( $n=3$ ;  $P=0.95$ ;  $C_{\text{ПАР}}=6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>)

Метод ПАР	Спектрофотометрія			Кольориметрія		
	$pK_{N=N}$	$pK_{\text{COOH}}$	$pK_{\text{OH}}$	$pK_{N=N}$	$pK_{\text{COOH}}$	$pK_{\text{OH}}$
ЦПСІ	$1.31 \pm 0.11$	$3.76 \pm 0.12$	$9.23 \pm 0.12$	$1.40 \pm 0.10$	$3.75 \pm 0.12$	$9.25 \pm 0.13$
ТХ-100	$1.44 \pm 0.13$	$4.47 \pm 0.11$	$9.57 \pm 0.11$	$1.45 \pm 0.11$	$4.05 \pm 0.11$	$9.50 \pm 0.10$

статичною взаємодією між молекулою ЦПСІ та двома сульфогрупами молекули ТАН з утворенням іонного асоціату складу ТАН:ЦПСІ = 1:2. Орієнтація надлишкової кількості ПАР навколо іонної пари буде сприяти полегшенню депротонізації ФГ ТАН, що робить їх більш кислотними, а, з другого боку, подальша взаємодія катіонів ЦПСІ з карбоксильною та гідроксильною групами ТАН є стерично ускладненою. Виходячи з цього, слід констатувати, що введення в водний розчин тартразину ПАР різних типів істотно не впливає на хіміко-аналітичні характеристики окремих кислотно-основних форм ТАН.

Таким чином, у даній роботі вивчені протолітичні рівноваги і встановлені відповідні константи іонізації функціональних груп 5-гідрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти в водних розчинах та в присутності поверхнево-активних речовин. Запропоновано ймовірну схему протолізу тартразину, діаграму розподілу його кислотно-основних форм у залежності від кислотності середовища та обчислені їх спектрофотометричні та кольорометричні характеристики.

**РЕЗЮМЕ.** Методами спектрофотометрії і цветометрії изучены кислотно-основные свойства 5-гидрокси-1-(*n*-сульфофеніл)-4-[(*n*-сульфофеніл)-азо]-піразол-3-карбонової кислоти (тартразин). Определены константы ионизации функциональных групп тартразина в водных растворах и в присутствии поверхностно-активных веществ. Предложена вероятная схема диссоциации функциональных групп и диаграмма распределения существующих равновесных форм в зависимости от кислотности среды. Рассчитаны основные спектрофотометрические и цветометрические характеристики отдельных форм реагента.

**SUMMARY.** The acid-base properties of 1-(4-sulfonatophenyl)-4-(4-sulfonatophenylazo)-5-pyrazolone-3-

carboxylic acid (tartrazine) were studied by spectrophotometric and chemical chromaticity methods. Ionization constants of tartrazine functional groups were determined in aqueous solutions and in the presence of surfactants. There were proposed a probable scheme of tartrazine functional groups dissociation and the distribution diagram of its forms depending on the medium acidity. The major spectrophotometric and chromaticity characteristics of individual reagent's forms were calculated.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений. -Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2006.
2. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
3. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
4. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
5. СанПин 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. -М.: Минздрав России, 2002.
6. Азатян В.В., Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций. -М.: Черногловка, 1997.
7. Perez-Urquiza M., Beltran J.L. // J. Chromatogr. A. -2001. -**917**, № 1-2.-P. 331-336.
8. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. // Talanta. -1996. - **43**, № 8. -P. 1187-1206.
9. Иванов В.М., Кузнецова О.В. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 5. -С. 411-428.
10. Чеботарьев О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. // Методы и объекты хим. анализа. -2011. -**6**, № 4. -С. 207-213.
11. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Єфімова І.С., Бєвзюк Е.В. // Укр. хим. журн.- 2013. -**79**, № 1. -С. 18-21.
12. Чеботарев А.Н., Снігур Д.В., Гузенко Е.М. и др. // Вестн. Одесск. ун-та. Сер. Химия. -2012. -**16**, № 4. -С. 28-33.
13. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. // Там же. -2013. -**18**, № 2. -С. 35-40.
14. Совин О.Р., Пацай І.О. // Методы и объекты хим. анализа. -2012. -**7**, № 2. -С. 74-80.
15. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. -Омск: Изд-во ОмГУ, 2005.