

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА 4-ЭТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Аль Азрак АБДЕЛЬКАДЕР

Университет г. Дамаска, Сирия

A fost studiat echilibrul protolitic în soluțiile de 4-etiltiosemicarbazonă a sării de sodiu a acidului 1,2-naftochinon-4-sulfonic și determinată constanta de ionizare. Rezultatele indică o scădere a proprietăților acide ale reactivului în urma introducerii substituentului cu caracter electrodonor la atomul marginal de azot.

The protolitic equilibrium in the solutions of sodium salt of 1,2-naphthaquinone 4-ethylthiosemicarbazone-4-sulphonic acid has been studied and ionisation constant determined. The results show a diminuation of the acidic properties after introduction of an electrodonor substituent to the marginal nitrogen atom.

Тиосемикарбазон 1,2 – нафтохинона (HNQT) представляет собой оригинальный реагент, предложенный в качестве лиганда для получения новых координационных соединений с ценными медико-биологическими свойствами [1], в том числе и как перспективный противораковый препарат. Образование комплексов сопровождается резким изменением цвета, что позволило использовать это свойство в аналитических целях, в качестве аналитического реагента для фотометрического определения некоторых металлов [2,3]. Разработаны методы прямого спектрофотометрического анализа содержания некоторых металлов и косвенные методы определения ряда анионов [2,3]. Последние методики основаны на использовании окрашенных комплексов в качестве металлоиндикаторов при комплексонометрическом титровании.

Существенным недостатком HNQT является плохая растворимость в воде как самого реагента, так и образующихся координационных соединений. Для обеспечения достаточной растворимости реагент был функционализирован и исследован в виде натриевой соли его 4-сульфокислоты. Подобный реагент меняет окраску не только при комплексообразовании, но и при изменении pH. В кислой среде растворы имеют желтую окраску, а в щелочной они приобретают красно-малиновый цвет. Поэтому этот реагент предложили и в качестве кислотно-основного индикатора [4]. Интервал перехода окраски определяется константой диссоциации реагента. При введении электроакцепторного фенильного радикала у четвертого концевого атома азота кислотные свойства реагента возрастают, меняется в некоторой степени стабильность комплексов и область перехода окраски кислотно-основного индикатора [5]. Целью настоящей работы было исследовать, как влияет на протолитические свойства введенный в том же положении молекулы донорный заместитель (этильная группа).

Экспериментальная часть

Органический реагент 4-этилтиосемикарбазон натриевой соли 1,2-нафтохинонсульфокислоты (Et-HNQT-4S) получали при кипячении с обратным холодильником эквимольных (10 ммоль) количеств

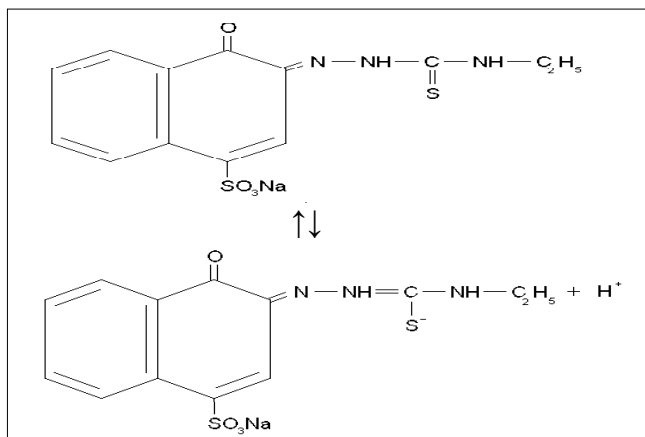


Схема основного протолитического равновесия в растворе Et-HNQT-4S (группа $-SO_3Na$ полностью ионизирована в $-SO_3^-$ и Na^+).

4-этилтиосемикарбазида натриевой соли 1,2 - нафтохинон-4-сульфокислоты в 100 мл этилового спирта в течение часа. По охлаждении раствора образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодным этанолом и эфиром. Состав продукта и его чистоту определяли методом тонкослойной хроматографии и элементным анализом на C, H, N. На схеме показано основное протолитическое равновесие в растворах Et-HNQT-4S. Константу диссоциации реагента определяли спектрофотометрически. Для достижения определенных значений pH использовали универсальные буферные растворы. Спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-48.

Обсуждение результатов

В кислой среде растворы Et-HNQT-4S имеют желтую окраску и в электронном спектре наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 460 нм (рис.1). В этих условиях pH присутствует только одна моноанионная форма, обусловленная практически полной диссоциацией

по группе $-\text{SO}_3\text{Na} \leftrightarrow -\text{SO}_3^- + \text{Na}^+$. Желтая окраска растворов сохраняется вплоть до pH 8 (рис.2). В щелочной среде растворы приобретают красно-малиновую окраску и максимум смещается при 520 нм (рис.1). В этих условиях стабилизируется дианионная форма, появляющаяся в результате таутомеризации реагента и ионизации тильной группы (см. схему). В интервале $8 < \text{pH} < 10,2$ растворы приобретают промежуточную окраску, что свидетельствует о присутствии в них обеих форм. На этом участке исследовалось изменение концентрации форм и рассчитывалась константа ионизации. Поскольку при λ_{max} дианионной формы 520 нм в достаточной мере поглощает и моноанионная форма, измерения проводились для растворов реагента концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М при 540 нм, где поглощение моноанионной формы незначительно. Изменение поглощения при $\lambda = 540$ нм в зависимости от pH представлено на рис.2. Как видно из рисунка, в области pH 8 – 12 происходит резкий скачок изменения окраски, что характерно для кислотно-основных индикаторов. Константа ионизации рассчитывалась по формуле:

$$\text{pK} = \text{pH} - \log \left[\frac{(A_{\text{см}} - A_{\text{м}})}{(A_{\text{д}} - A_{\text{см}})} \right],$$

где $A_{\text{см}}$ – поглощение растворов при данном pH; $A_{\text{м}}$ и $A_{\text{д}}$ – поглощение растворов этой же концентрации в кислой (моноанионная форма) и щелочной (дианионная форма) среде. Вычисленное по этому методу pH составляет $9,04 \pm 0,06$ и превосходит известные значения для незамещенного (8,37) и 4-фенилзамещенного (7,71) тиосемикарбазона натриевой соли 1,2-нафтохинон-4-сульфоислоты. Эти результаты дополняют приведенный в [2,3] вывод о возможности моделирования аналитических реагентов на основе тиосемикарбазида путем введения фенильного радикала в качестве заместителя при концевом атоме азота. Изменяя природу заместителя (электродонорную или электроотрицательную), можно варьировать селективность и чувствительность реакций при использовании тиосемикарбазонов в качестве реактивов для спектрофотометрических определений.

Литература:

1. Afrasiabi Z., Sinn E, Chen J. et al. // Inorg. Chim. Acta. - 2004. - V. 357. - P. 271-278.
2. Singh R.B., Garg B.S.m, Singh R.P. // Talanta. -1978. - V. 25. -P. 619-632.
3. Singh R.B., Ishii H. // Critical Revs. Analyt. Chem. -1991. -V. 22: No 5. - P. 381-409.
4. Bosch, E., Roses M. // Talanta. - 1988. - V. 35. - P. 419-422.
5. Pilipenko A.T., Tulyupa // Ukr. Khim.Zh. -1987. -V. 53. - P. 294-297.

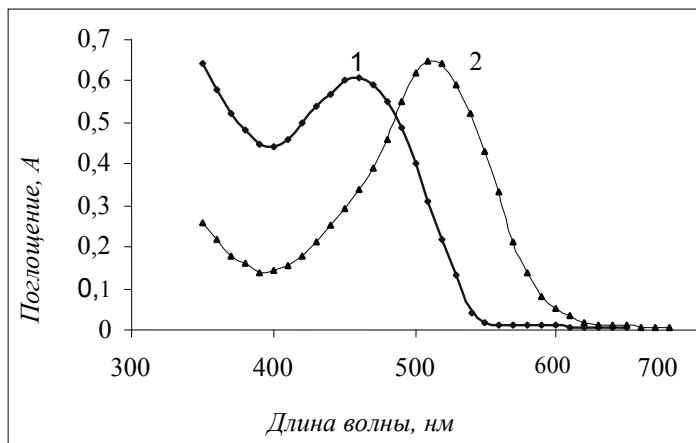


Рис.1. Электронные спектры поглощения $4 \cdot 10^{-5}$ М раствора Et-HNQT-4S при pH 1,05 (1) и 11,83 (2).

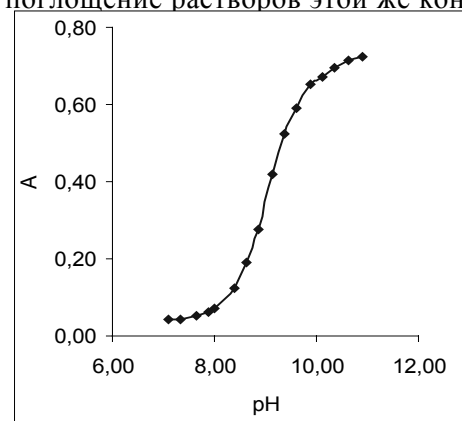


Рис.2. Поглощение $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора Et-HNQT-4S в зависимости от pH.

Prezentat la 03.11.2008