

УДК 543.42.063:544.77.022.532.

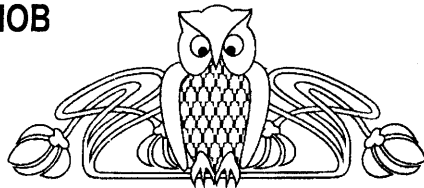
РЕАКЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ХИНОНОВ С 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ КАТИОННЫХ ПАВ

А.А. Бурмистрова, С.Ю. Доронин

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: DoroninSU@mail.ru

Изучено влияние катионных ПАВ (КПАВ) на реакцию взаимодействия хинонов с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ). Найдены оптимальные условия таких реакций с учетом состояния исходных реактантов в среде HCl. Показана возможность существен-

ного улучшения спектральных и аналитических характеристик системы *хинон – ДНФГ в мицеллярной среде КПАВ*: образование диконденсированных форм гидразонов (гипер- и батохромные эффекты) и стабилизация растворов в течение 1,5–2 суток.





Reaction of Interaction of Some Quinones with 2,4-Dinitrophenylhydrazine in the Cation Surfactants Micellar Media

A.A. Burmistrova, S.U. Doronin

Influence of the cation surface-active materials (CSAM) on the reaction of interaction of quinones with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) has been investigated. Optimal conditions for such reactions subject to the states of initial reactants in the HCl media were found. Possibility of considerable improvement of spectral and analytical characteristics of the quinone-DNPH system in the CSAM micellar media were demonstrated: generation of dicondensed forms of hydrazones (hyper- and bathochromic effects) and stabilization of the solutions within 36-48 hours.

Циклические дикетоны (хиноны) применяют в синтезе антрахиноновых красителей, органических пигментов, витаминов К₁ и К₃, пестицидных препаратов как катализаторы синтеза каучука и полиакрилатов, окислительного дегидрирования [1–4]. При использовании кетонов необходим аналитический контроль за их содержанием в промышленных и природных объектах.

Простой и доступный фотометрический метод, основанный на реакции с 2,4-динитрофенилгидразином, широко применяется для определения кетонов. Сам реагент-основание неспособен существовать в аци-форме, но соответствующие гидразоны в щелочной среде превращаются в окрашенные аци-соли, по интенсивности окраски которых фотометрически определяют концентрацию исходного кетона [5].

Однако 2,4-динитрофенилгидразоны большинства кетонов или малорастворимы в воде [6], и поэтому не применимы в фотометрии, или имеют низкий выход их аналитической формы. Для увеличения растворимости 2,4-динитрофенилгидразонов и их выхода применяют органические растворители, а затем переводят их в соответствующие аци-соли раствором щелочи в этаноле [5]. В связи с этим методики фотометрического определения кетонов с данным реагентом имеют ряд существенных недостатков: работа с токсичными органическими растворителями (бензол, метанол, уксусная кислота и др.); 2-4-кратное экстрагирование (бутилацетат, н-гексан, циклогексан, петролейный эфир, хлороформ и др.), что увеличивает время анализа; нагревание реакционной смеси, в ряде случаев в течение 1 ч при 20–80°C.

Вышесказанное свидетельствует об актуальности поиска путей улучшения анали-

тических характеристик реакций фотометрического определения хинонов с ДНФГ. Одним из таких способов может быть применение мицеллярных сред поверхностно-активных веществ [7].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния катионных ПАВ на реакцию взаимодействия ДНФГ с некоторыми хинонами и образование аци-солей соответствующих гидразонов. Объектами исследования выбраны: бензохинон (БХ) – простейший представитель циклических дикетонов (система а) и о-толухинон (о-ТХ), отличающийся пространственным расположением $\text{C}=\text{O}$ групп и наличием —CH_3 заместителя (система б).

Экспериментальная часть. В работе применяли $1 \cdot 10^{-2}$ М этанольный раствор 2,4-динитрофенилгидразина, ч. (очищенный перекристаллизацией из н-бутанола) с добавлением 0,4–2,0 моль/л HCl. Бензохинон, о-толухинон, ч., очищали перекристаллизацией из этанола. Исходные этанольные растворы ($1 \cdot 10^{-2}$ М) разбавляли этиловым спиртом до рабочей концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М непосредственно перед употреблением. В качестве катионного ПАВ применяли моногидрат цетилпиридиния хлорида (ЦПХ), чда, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ТУ–6–09–15–121–74.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-46 ($\ell = 1$ и 5 см).

Реакция взаимодействия ДНФГ с хинонами в общем виде может быть представлена схемой 1.

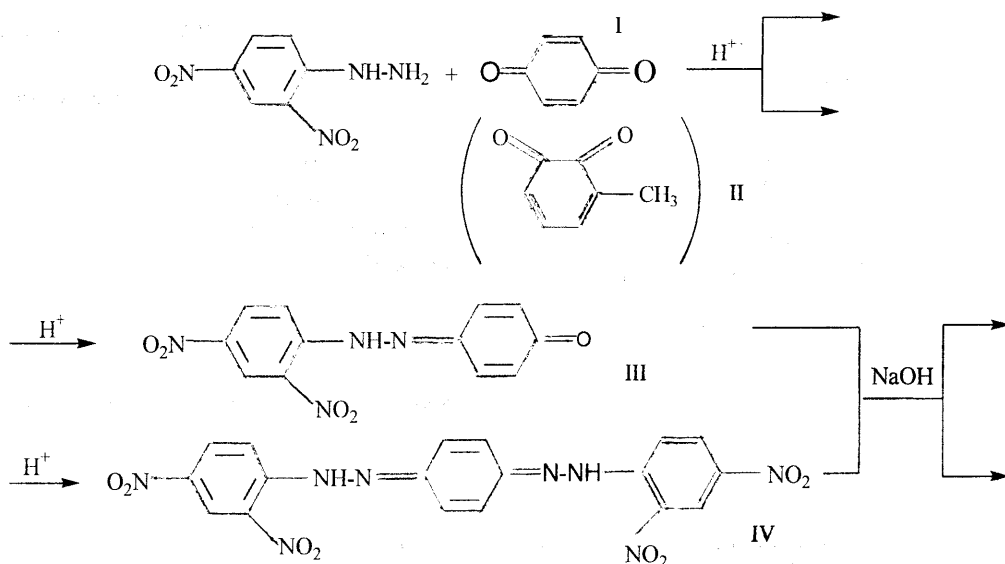
Как видно из схемы 1, реакция протекает в две основные стадии. На первой стадии осуществляется конденсация реагента с хиноном в кислой среде с образованием либо моноконденсированного гидразона (III), либо диконденсированного гидразона – оазона (IV). На второй стадии реакции в щелочной среде образуется соль аци-формы соответствующего гидразона (V) или (VI). Оазоны (IV) и их аци-соли (VI) отличаются более длинной цепью сопряжения и как следствие интенсивностью окраски, что важно в фотометрии.

Спектрофотометрически исследованы реакции взаимодействия выбранных хинонов с 2,4-динитрофенилгидразином в водной и мицеллярной средах. В водной среде (рис. 1,

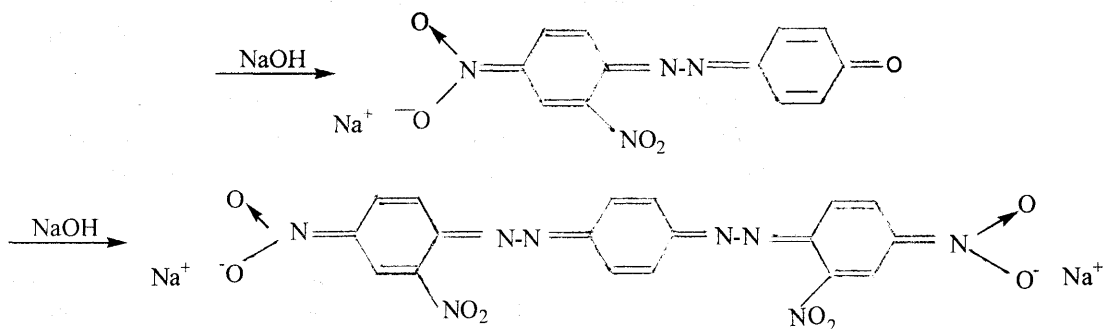


Схема 1

I стадия – конденсация реагентов с образованием гидразона:



II стадия – переход гидразона (озазона) в аци-форму:



кривые 1) как для системы (а), так и для системы (б) в электронных спектрах поглощения фиксируются размытые малоинтенсивные полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм, отвечающие образованию в растворе преимущественно моноконденсированных аци-форм гидразонов, аналогичных V.

Растворы исследуемых систем (рис.1, а, б) в водной среде гомогенны и устойчивы в течение нескольких часов. Однако выход аци-формы гидразона V недостаточен для чувствительного определения исходных хинонов в этих условиях, о чем свидетельствуют размытые малоинтенсивные максимумы поглощения аци-форм их гидразонов.

Установлено, что применение мицелл ЦПХ существенно влияет на аналитические характеристики реакций: аци-соли озазонов, аналогичных VI, имеют более интенсивную

окраску (батохромное и гиперхромное смещение полосы поглощения при 520 нм (характерной для водной среды) до 560 и 580 нм для систем а и б соответственно (рис.1, кривые 2); устойчивость систем повышается до 1,5–2 суток.

Важнейшим фактором, определяющим выход гидразона III или озазона IV на первой стадии реакции, является кислотность среды (схема 1). Поэтому нами было исследовано состояние исходных реагентов в водной и мицеллярной средах при различной концентрации (0,01–2,0 моль/л) соляной кислоты. При этом происходит протонирование ДНФГ согласно схеме 2.

Реакционноспособной является в этой схеме непротонированная форма (а), электронный спектр поглощения которой характеризуется двумя максимумами: при 260 и

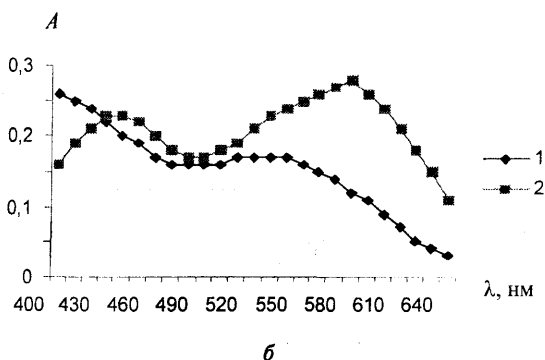
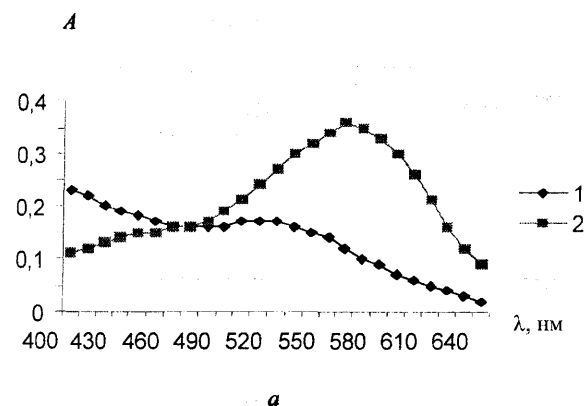


Рис.1. Спектры поглощения систем ДНФГ – БХ (а) и ДНФГ – о-ТХ (б): 1 – H_2O ; 2 – мицеллы ЦПХ; $C_{\text{ДНФГ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{хинон}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ЦПХ}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{NaOH}} = 5 \cdot 10^{-2}$ М

360 нм (рис.2, кривая 1). В спектре поглощения протонированной формы (б) наблюдается гипсохромный и гипсохромный сдвиги полосы 360 нм на 40 нм (рис.2, кривая 3).

В оптимальных условиях реакции, определенных при варьировании концентраций HCl – для первой стадии реакции (рис.3), $NaOH$ – для второй стадии (рис.4), реагентов и порядка их смешивания, времени установления равновесия и температуры (табл.1), в растворе ДНФГ ($C_{HCl} = 0,03$ М) преобладает непротонированная реакционноспособная форма реагента (схема 2, а).

Спектр поглощения ДНФГ в присутствии мицелл ЦПХ (см. рис.2, кривая 4) аналогичен его спектру в водной среде, что свидетельствует об отсутствии влияния КПАВ на протолитические свойства реагента в указанных условиях. В растворе можно констатировать наличие формы ДНФГ (схема 2, а), что благоприятно для стадии его конденсации с хиноном.

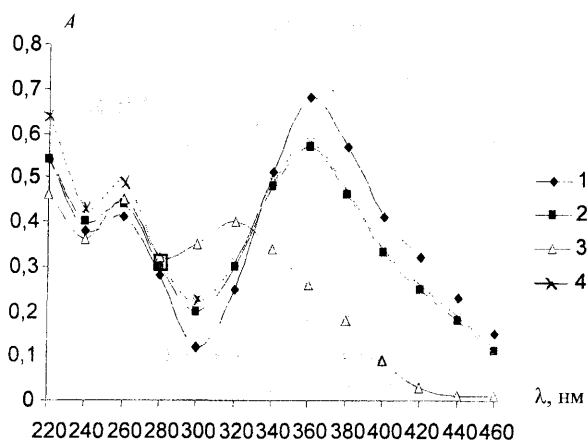


Рис.2. Электронные спектры поглощения ДНФГ: 1 – H_2O ; 2 – 0,01 М HCl ; 3 – 1 М HCl ; 4 – ЦПХ ($C_{HCl} = 0,01$ М); $C_{\text{ДНФГ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ЦПХ}} = 6 \cdot 10^{-4}$ М

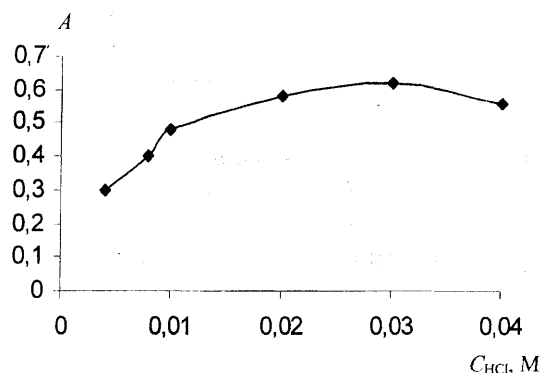


Рис.3. Зависимость $A - C_{HCl}$ в системе ДНФГ ($1 \cdot 10^{-4}$ М) – БХ ($1 \cdot 10^{-5}$ М) – ЦПХ ($4 \cdot 10^{-4}$ М); $\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм

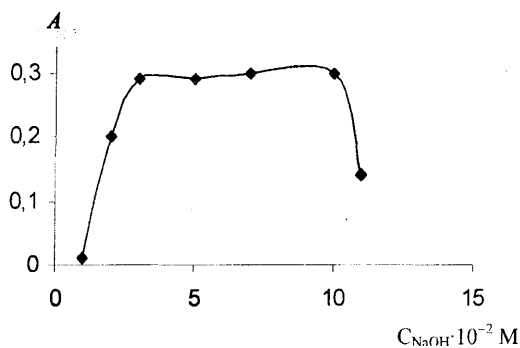
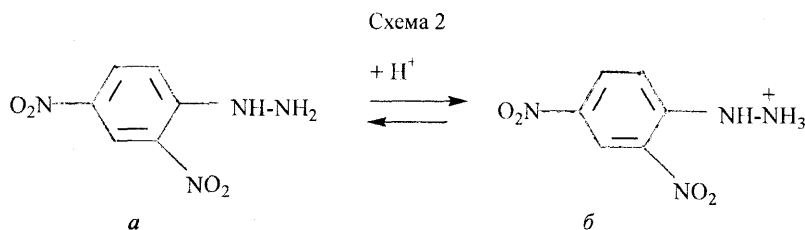


Рис.4. Зависимость $A - C_{NaOH}$ в системе ДНФГ ($1 \cdot 10^{-4}$ М) – БХ ($1 \cdot 10^{-5}$ М) – ЦПХ ($4 \cdot 10^{-4}$ М); $\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм

Таблица 1

Оптимальные условия для исследуемых систем (20–25°C)

БХ	о – ТХ
$C_{\text{ДНФГ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{HCl} = 0,03$ М; $C_{\text{ЦПХ}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{NaOH} = 5 \cdot 10^{-2}$ М	
$\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм; $t \sim 0$ мин	$\lambda_{\text{макс}} = 580$ нм; $t = 15$ мин



Исследование состояния хинонов в кислой среде показал, что они частично протонируются с разрывлением $-C=O$ связи в их молекулах. Это подтверждается, например, для бензохинона (рис.5) гиперхромным эффектом полосы поглощения при $\lambda_{\text{макс}} = 240$ нм (рис.5, кривая 2). Мицеллы ЦПХ не приводят к изменению характера спектров поглощения БХ (рис.5, кривая 3) и, следовательно, не оказывают влияния на его состояние.

Присутствие в растворе ЦПХ частично протонированной формы хинона также благоприятно для I стадии реакции – образование 2,4-динитрофенилгидразона III или озона IV (схема 1).

Таким образом, мицеллы ЦПХ не оказывают влияния на состояние исходных реактантов, но способствуют образованию диконденсированной формы гидразона – озона (IV) и увеличивают его растворимость вследствие солюбилизации в мицеллярную псевдофазу.

Электростатическое взаимодействие положительно заряженной поверхности мицеллы ЦПХ и отрицательно заряженной ацифор-

мы озона (VI) с последующей ее солюбилизацией в псевдофазу мицелл и приводит к гипер- и батохромным эффектам в электронных спектрах поглощения исследуемых систем *a* и *б* (см. рис.1, кривые 2). Увеличение растворимости аци-форм озона (VI) приводит к увеличению устойчивости систем *a* и *б* в мицеллах ЦПХ.

Для сравнительной оценки некоторых аналитических характеристик систем *a* и *б* в мицеллярной среде ЦПХ построены градуировочные графики вида $A = f(C)$: $A = 0,03 + 7,00 \cdot 10^4 C$ (рис.1, *a*); $A = 0,04 + 7,41 \cdot 10^4 C$ (рис.1, *б*), линейные в интервале концентраций хинонов $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ М. На основании градуировочных зависимостей определены молярные коэффициенты поглощения, пределы обнаружения и диапазоны определяемых содержаний (табл.2).

Таблица 2

Некоторые аналитические характеристики систем
ДНФГ – хинон – ЦПХ

Система	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	ПрО, М	ДОС, мкг/мл
<i>A</i>	560	$7,41 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	0,11–2,16
<i>Б</i>	580	$7,00 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	0,12–2,44

Данные табл.2 позволяют сделать вывод о том, что введение $-CH_3$ группы в боковую цепь хинона, а также различное пространственное расположение $-C=O$ групп практически не изменяет аналитические характеристики систем *a* и *б* в мицеллярной среде КПАВ.

Эффекты, вызываемые мицеллами КПАВ (ЦПХ) в исследуемых системах *a* и *б*, могут быть положены в основу разработки методик фотометрического определения хинонов с улучшенными аналитическими характеристиками (отсутствие необходимости применения органических растворителей, стадии экстракции, получение аналитической формы озонов при комнатной температуре) в различных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-33077).

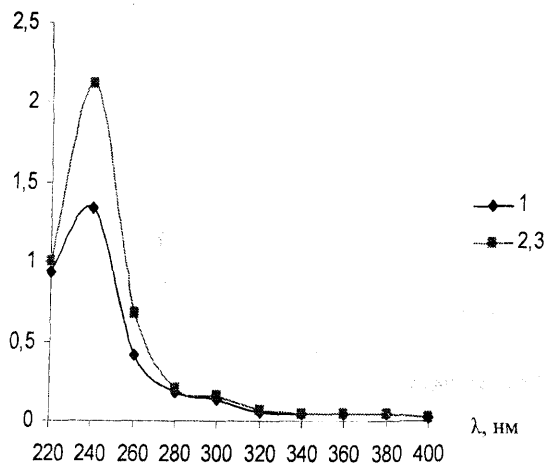


Рис.5. Спектры поглощения БХ: $C_{\text{БХ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{ЦПХ}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{HCl}} = 0,1-2$ М; 1 – H_2O ; 2 – HCl ; 3 – HCl + ЦПХ



Библиографический список

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Рос. энцикл., 1999. С.796, 1042.
2. Общая органическая химия. М.: Наука, 1982. С.830–847.
3. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1990. С.432.
4. Кутырев А.А., Москва В.В. Нуклеофильные реакции хи-
нонов // Успехи химии. 1991. Т.60, вып.1. С.134–168.
5. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы опре-
деления органических соединений. М.: Химия, 1970. С.343.
6. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.П. Химия гидразонов. М.: На-
ука, 1974. С.415.
7. Бурмистрова А.А., Вобликова В.В., Доронин С.Ю., Чер-
нова Р.К. Влияние ПАВ на аналитическую реакцию неко-
торых кетонов с 2,4-динитрофенилгидразином // Вопросы
биологии, экологии, химии и методики обучения. Сб. на-
уч. ст. Саратов, 2004. Вып.7. С.46–49.