

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **63, №1, 2010** Химический журнал Армении

УДК 543.01 + 549.6 + 543.4 + 547.94

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-
ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛЬГИНА**

Ж. М. АРСТАМЯН и М. А. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
e-mail: anatoli.mkrtychyan@gmail.com

Поступило 10 X 2009

Спектрофотометрически изучены взаимодействие и экстракция анальгина с трифенилметановыми красителями – кристаллическим фиолетовым, малахитовым зеленым, бриллиантовым зеленым, метиловым зеленым и фуксином. Изучено влияние природы реагента, кислоты, органического растворителя. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов. Показаны возможности применения двухзарядного малореакционноспособного красителя метилового зеленого и малоэкстракционноспособного красителя фуксина (содержащего несколько гидрофильных $-NH_2$ - групп) для экстракционно-фотометрического определения анальгина.

Табл. 1, библиограф. ссылки 14.

Благодаря своей высокой чувствительности и селективности трифенилметановые красители (ТФМК) нашли широкое применение в аналитической практике.

Ранее нами были установлены оптимальные условия экстракционно-фотометрического определения анальгина ТФМК – кристаллическим фиолетовым (КФ) [1], малахитовым зеленым (МЗ) [2], бриллиантовым зеленым (БЗ) [3], метиловым зеленым (МЗ) [4] и фуксином (Ф) [5]. Эти реагенты образуют с анионом анальгина ионные ассоциаты (ИА), но имеют структурные различия и отличаются по общей основности. Известно также, что эти красители образуют ИА с галогенидными комплексами металлов. Прочность ИА зависит от размера и устойчивости металлогалогенидных комплексов, заряда красителей и других факторов. Анальгин не образует галогенидных комплексов, в исходных растворах находится в виде однозарядного аниона. В связи с этим, а также из-за относительной неустойчивости анальгина в водно-органических растворах [6,7], для разработки метода его определения

необходимо было изучить влияние основных факторов на образование и экстракцию ИА с вышеуказанными красителями.

Противоречивость литературных данных об экстракционной способности этих красителей и отсутствие единых критериев оценки реагентов не делают возможным их объективное сравнение и выбор лучших. С этой точки зрения важными критериями могут быть интервал кислотности водной фазы, концентрация красителя, при которой оптическая плотность (ОП) экстрактов постоянна, коэффициент экстракции, молярный коэффициент погашения ИА в экстракте, число экстракции и др. Существенное значение при выборе реагента имеют также селективность реагента и устойчивость соединений во времени.

Экспериментальная часть

Раствор анальгина готовили из лекарственного препарата (50% раствора в ампуле по 2 мл)¹ согласно прописи [8]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Навески красителей марки “для микроскопии” (КФ), “ч.д.а.” (МЗ, БЗ, Ф), “Reanal” (МеЗ) растворяли в воде и фильтровали. ОП экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а pH растворов – на потенциометре со стеклянным электродом.

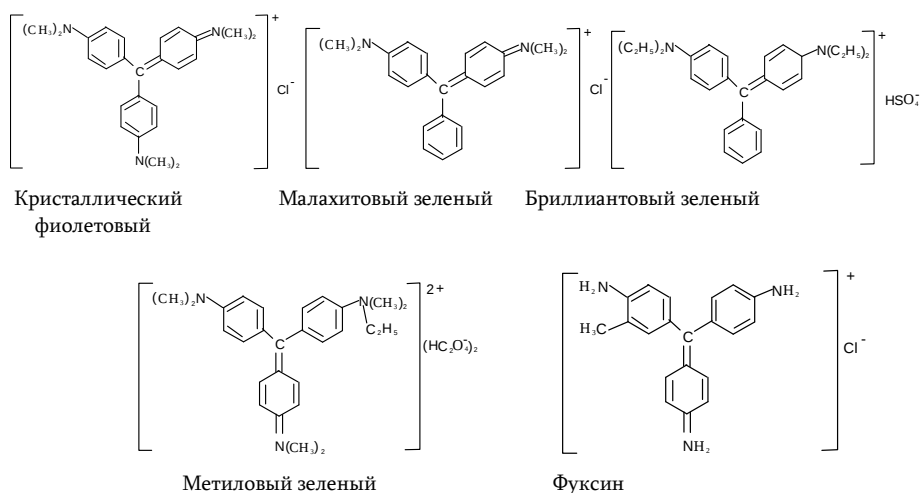
В качестве растворителей были испытаны продажные марки “х.ч.” и “ч.” хлорпроизводных предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, а также их бинарные смеси.

Методика работы. В делительной воронке к раствору, содержащему кислоту, анальгин, краситель добавляли растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”. Оптимальные условия образования и экстракции ИА аниона анальгина с ТФМК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Изученные красители относятся к одному классу, и их соединения с анальгином экстрагируются по одному механизму.

¹ В случае КФ и МЗ раствор готовили из таблеток, содержащих 95,8% анальгина согласно прописи [8].



В основе взаимодействия аналгина с катионами красителей лежит образование ИА. Это подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителей практически идентичны спектрам экстрактов образуемых ими соединений, т.е. смещения электрона не наблюдается.

Изучение образования и экстрагируемости этих красителей с анионом аналгина выявило различную склонность ТФМК к реакции с аналгином. Одна из причин – в составе и структуре красителей, в частности, в наличии и природе электронодонорных (ЭД) заместителей. Известно, что ЭД-заместители, обладающие неодинаковой силой электронодонорности, оказывают различное поляризующее действие на молекулы красителей с сопряженными двойными связями, вызывая различное смещение π -электронов. Так, Ф, обладающий двумя ЭД-аминогруппами недостаточно сильной поляризации, образует малоэкстрагируемый ИА. Алкилирование аминогрупп ароматических колец других красителей усиливает их электронодонорность и перемещение электронов по цепи сопряженных связей.

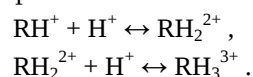
Красители, имеющие в составе два ЭД-заместителя ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (МЗ) или более основной ($-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) (БЗ), обладают большей склонностью к взаимодействию с аналгином. Дальнейшее алкилирование диметиламиногруппы ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) красителя до триметиламиногруппы ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$) выводит третье ароматическое кольцо из сопряжения цепи двойных связей с остальными кольцами, т.к. $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ теряет свою электронодонорность. В результате двухзарядный катион МЗ становится малореакционноспособным.

Способность ТФМК экстрагировать аналгин хорошо объясняется предложенным С.А. Ломоносовым механизмом ассоциации и экстракции [9]. Образование ассоциата происходит по участку катиона красителя, имеющему наибольшую плотность положительного заряда, и суммарный заряд на участке ассоциации может служить критерием экстракционной способности красителей [10]. Участок ассоциации определяется двумя группами, на которых наиболее вероятна локализация положительного заряда и образование крайней

структуры [11]. Величина зарядов возрастает в ряду КФ – МЗ – БЗ. Согласно данным [12], замена однозарядного катиона двухзарядным приводит к резкому уменьшению коэффициента распределения ассоциата.

Для выбора оптимальных условий определения анальгина изучали экстракцию различными растворителями в зависимости от концентрации кислоты.

Опыты показали, что оптимальная кислотность зависит от природы красителя и растворителя. Максимальная экстракция ИА анальгина с однозарядным красителем КФ наблюдается в солянокислой среде в сравнительно большей концентрации (1,0 М HCl), с двухзарядным MeЗ – приходится на меньшую концентрацию кислоты (рН 1 по H₂SO₄). Экстракционная способность зависит также от склонности красителя к протонизации, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм реагентов:



С этой точки зрения реагенты различаются незначительно, их можно расположить в убывающий ряд: КФ – МЗ – БЗ. Хотя коэффициент экстракции составляет R=0,96, в случае БЗ максимальная экстракция наблюдается при применении рН 1 H₂SO₄. Здесь важную роль играет также прочность ассоциата. Чем больше величина заряда на участке ассоциации, тем более прочный ИА образуется и в более кислую область сдвигается оптимум экстракции. Однако для количественного извлечения анальгина необходимо использовать более полярный растворитель: смесь дихлорэтана с толуолом в случае КФ, МЗ, MeЗ, также смесь дихлорэтана с амилацетатом в случае БЗ.

В случае MeЗ и Ф лучшие результаты получаются при рН 1-2 по H₂SO₄ растворов. Вероятно, в зависимости от природы кислоты в различной степени происходит протонизация реагентов.

В отличие от других красителей Ф содержит несколько гидрофильных групп (-NH₂), которые сильно взаимодействуют с молекулами воды, теплота гидратации увеличивается и ухудшается экстракция ионов малополярными растворителями. Опыты показали, что извлечение анальгина можно осуществить более полярным растворителем – смесью дихлорэтана с ацетоном. Согласно [13], добавление ацетона стабилизирует окраску, ИА разрушается, и освободившееся эквивалентное количество красителя в ацетоне сохраняется длительное время.

Однако образование ИА Ф с анальгином при более низкой кислотности характеризует сравнительно малую прочность связи Ф⁺ - Ап⁻. Метод также менее чувствителен. В образовании ионных ассоциатов во всех случаях принимает участие однозарядная форма красителей. Это хорошо согласуется с теорией экстракции, поскольку молярное отношение катиона красителей к аниону анальгина составляет 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Одновременно подтверждается и тот факт, что MeЗ также образует однозарядный катион. Таким образом, состав ИА можно представить так: [R⁺][Ап⁻]. Важную роль играет также время контактирования фаз.

Таблица

Спектрофотометрическая характеристика экстракции анальгина ТФМ красителями

Реагент	Экстрагент	$\lambda_{\text{нм}}$ экстракта	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняемость закону Бера, <i>мкг/мл</i>	Молярный коэффициент светопоглощения	Коэффициент экстракции
КФ	дихлорэтан - толуол (2:1)	585 – 590	1.0 М HCl	$1.85 \cdot 10^{-4}$ – $2.45 \cdot 10^{-4}$	4.63 – 27.76	$5.7 \cdot 10^4$	0.96
МЗ	дихлорэтан - толуол (1:1)	620 – 630	pH 1-2 HCl	$4.11 \cdot 10^{-4}$ – $6.85 \cdot 10^{-4}$	1.67 – 26.7	$5.5 \cdot 10^4$	0.97
БЗ	дихлорэтан - амилацетат (1:2)	625 – 635	pH 1 HCl	$3.12 \cdot 10^{-4}$ – $5.18 \cdot 10^{-4}$	1.15 – 20.0	$1.75 \cdot 10^4$	0.96
			pH 1 H ₂ SO ₄	$4.16 \cdot 10^{-4}$ – $7.28 \cdot 10^{-4}$	0.9 – 20.0	$2.3 \cdot 10^4$	0.963
МеЗ	дихлорэтан - толуол (1:2)	615 – 630	pH 1 H ₂ SO ₄	$5.18 \cdot 10^{-4}$ – $1.04 \cdot 10^{-3}$	1.0 – 25.0	$2.63 \cdot 10^4$	0.96
Ф	дихлорэтан - ацетон (2:1)	540 – 555	pH 2 H ₂ SO ₄	$4.44 \cdot 10^{-4}$ – $1.04 \cdot 10^{-3}$	11.0 – 400.0	$1.2 \cdot 10^3$	0.95

Экстракция – динамичный процесс, протекающий с различной скоростью. В момент установления равновесия в системе “водный раствор – органический растворитель” скорости процессов экстракции и реэкстракции становятся равными. Опыты показали, что во всех случаях экстракционное равновесие достигается за 0,5-1,0 мин. Согласно [14], увеличение концентрации красителей уменьшает реэкстракцию ИА. Из таблицы следует, что концентрация красителей КФ, МЗ, БЗ на порядок ниже, чем с МеЗ или Ф.

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԵՍԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ
ՈՐՊԵՍ ԱԶԴԱՆՅՈՒԹԵՐ ԱՆԱԼԳԻՆԻ
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ
Ժ.Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Մ.Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ**

Հետազոտված է անալգինի փոխազդեցությունը ու լուծահանումը եռֆենիլմեթանային (ԵՖՄՆ) շարքի 5 ներկանյութերի հետ սպեկտրոֆոտոմետրիկ ճանապարհով: Ցույց է տրվել ազդանյութի բնույթի, միջավայրի թթվայնության, օրգանական լուծիչի և թթվի բնույթի ազդեցությունը լուծահանման վրա: Որոշվել է գունավոր միացությունների սպեկտրոֆոտոմետրիկ բնութագիրը: ԵՖՄՆ զգայունությունը անալգինի որոշման ժամանակ աճում է հետևյալ շարքում՝ ԲՄ > ՄԿ > ՇԿ > ՄԵԿ > Ֆ. Միալիցք ներկանյութերի դեպքում որպես լուծիչ կիրառվում է դիքլորէթանի և տոլուոլի, իսկ ֆուքսինի դեպքում (պարունակում է $-NH_2$ խմբեր)՝ դիքլորէթանի և ացետոնի խառնուրդը: Երկլիցք կատիոն պարունակող մեթիլկանաչի դեպքում կիրառվել է ցածր թթվայնություն:

**COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES REAGENTS
FOR EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION
OF ANALGINUM**

Zh. M. ARSTAMYAN and M. A. MKRTCHYAN

Yerevan State University
1 A. Manoukyan, Yerevan, 0025, Armenia,
e – mail: anatoli.mkrtchyan@gmail.com

The interaction and solvent extraction of analginum with 5 triphenylmethane dyes (TPMD) have been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, acid and organic solvent and the medium acidity on the extraction has been studied.

Spectrophotometric characteristics of the coloured compounds have been determined. The sensitivity of TPMD with regard to analginum follows the order: crystal violet (CV) > malachite green (MG) > brilliant green (BG) > methylgreen (MeG) > fuchsine (F). A mixture of toluene with dichloroethane is the best extractant for extraction of analginum with CV, MG, MeG, a mixture of dichloroethane with acetone is the best ones in case of F (contain $-NH_2$ groups), and dichloroethane with amylacetate is the best one in case of BG. In case of double charged methyl green used lower medium acidity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мкртчян М.А.* // Арм. хим. ж., 2006, т. 59, №1, с. 45.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мкртчян М.А.* // Ученые записки ЕГУ, 2006, №3, с. 67.
- [3] *Мкртчян М.А.* // Информационные технологии и управление, 2006, №4-6, с. 84.
- [4] *Мкртчян М.А., Арстамян Ж.М.* // Медицинская наука Армении, 2009, №4, с. 30.
- [5] *Мкртчян М.А., Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2009, №3, с.54.
- [6] *Голубецкий Г.Б., Костарной А.В., Будко Е.В., Иванов В.М., Басова Е.М.* // ЖАХ, 2006, т. 61, №10, с. 1081.
- [7] *Голубецкий Г.Б., Будко Е.В., Басова Е.М., Костарной А.В., Иванов В.М.* // ЖАХ, 2007, т. 62, №7, с. 733.
- [8] Государственная фармакопея СССР (XI). Общие методы анализа. М., Медицина, 1991, вып.1, 313 С.
- [9] *Ломоносов С.А., Николаев А.В.* // ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 354.
- [10] *Ломоносов С.А.* // ЖАХ, 1967, т. 22, №8, с. 1125.
- [11] *Ломоносов С.А., Звездин М.К., Инишев В.Д.* // ЖАХ, 1966, т. 24, №7, с. 1115.
- [12] *Яцимирский К.В.* // Изв. вузов, химия и хим. технол., 1960, т. 3, № , с. 823.
- [13] *Добкина Б.М.* // Зав. лаб., 1973, т. 39, №3, с. 671.
- [14] *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с. 13.