

pH-Сенсоры на основе гидроксиарилдiazенилфталонитрилов

А. С. Малясова[@], Е. А. Кострова, Ф. А. Абиева

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Российская Федерация
[@]E-mail: bubnalla@yandex.ru

Посвящается профессору, члену-корреспонденту РАН Г. Н. Ворожцову

В работе показано влияние изменения pH среды на спектральные свойства 4-[(E)(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрила и 4-[(Z)-(4'-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрила при добавлении гидроокиси тетрабутиламмония. Зарегистрированы изменения электронных спектров поглощения исследуемых фталонитрилов в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Bu}_4\text{NOH}$ и на основе выполненных исследований рассчитаны концентрационные константы основности депротонированных форм. Установлено, что фталонитрил, содержащий нафтильное кольцо более чувствителен к изменению pH среды – его основная форма образуется в растворах дихлорметана с меньшим содержанием Bu_4NOH .

Ключевые слова: Diazенилфталонитрил, кислотно-основные взаимодействия, pH-сенсор.

pH Sensors Based on Hydroxyaryldiazenylphthalonitriles

A. S. Malyasova,[@] E. A. Kostrova, and F. A. Abieva

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia
[@]Corresponding author E-mail: bubnalla@yandex.ru

The paper shows the influence of changes in the pH-medium on the spectral properties of 4-[(E)(4'-hydroxyphenyl)diazenyl]phthalonitrile and 4-[(Z)-(4'-hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]phthalonitrile with the addition of tetrabutylammonium hydroxide. Changes in the UV-spectra of the studied phthalodinitriles in the $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--Bu}_4\text{NOH}$ medium were recorded and, based on the studies performed, the concentration constants of the basicity of the deprotonated forms were calculated. It was found that phthalonitrile containing a naphthyl ring is more sensitive to changes in the pH of the medium – its main form is formed in solutions of dichloromethane with a lower content of Bu_4NOH .

Keywords: Diazenylphthalonitrile, acid-base interactions, pH sensor.

Введение

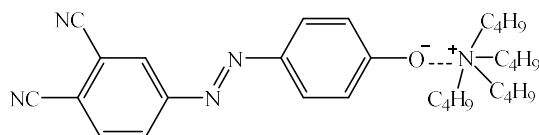
Азокрасители находят множество применений, таких как хелатные индикаторы для обнаружения ионов металлов, увеличения силы цвета и осветления оттенков синтетических тканей. Широкий спектр физико-химических свойств арилазосоединений, в особенности, высокая чувствительность к изменениям pH окружающей среды, позволяет использовать эти соединения в качестве датчиков,^[1,2] ДНК-зондов,^[3,4] в оптике,^[5,6] фотохимии^[7,8] и др.

В последние десятилетия разработка хемосенсоров на основе арилазосоединений для селективного распознавания ионов водорода привлекает большое внимание научного сообщества.^[9–13] Легкость получения и очистки арилазосоединений делает их более популяр-

ными хемосенсорами по сравнению с другими. В представленной работе изучены азо-фталонитрилы, которые входят в обширный важный класс хромофоров. На свойства арилазосоединений сильно влияют природа и расположение заместителей в арильных кольцах. В работе показано, что азо-фталонитрилы являются не только чувствительны к изменению щелочности среды, но и являются исходными веществами для получения макрогетероциклических соединений – фталоцианинов.

Исследуемые объекты – 4-[(E)(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрил и 4-[(Z)-(4'-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрил были получены по известным методикам.^[14,15] В работе изучено поведение синтезированных фталонитрилов в среде дихлорметан–гидроокись тетрабутиламмония (ДХМ/ Bu_4NOH). Результаты показали, что при добавлении Bu_4NOH к растворам

фталонитрилов наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения соответствующей азоформе и рост новой полосы поглощения, соответствующей анионной форме, смещенной более bathochromно на 150–200 нм. В данном случае, гидроокись тетрабутиламмония (Bu_4NOH) является сильным основанием и обладает более выраженными электронодонорными свойствами по сравнению с фталонитрилами, оттягивая при этом у последних атом водорода от OH-группы. В результате кислотно-основного взаимодействия образуется следующая соль:



Экспериментальная часть

Материалы и инструменты

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 для 10^{-6} – 10^{-5} М растворов тетразапорфиринов и их комплексов в интервале длин волн 300–900 нм, используя кварцевые кюветы. ^1H ЯМР спектры записывали на спектрометре Bruker (200 и 600 MHz) в хлороформе (CDCl_3) и $\text{DMSO}-d_6$. ИК-спектры получали для образцов, таблетированных KBr на спектрометре Avatar 360 FTIR. MALDI-TOF масс-спектры записывали на спектрометре Shimadzu Biotech Axima confidence, используя 3,5-дигидроксibenзойную кислоту в качестве матрицы и без нее.

Исследование кислотно-основных взаимодействий

Исследования кислотно-основных взаимодействий 4-[(Z)-(4'-гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрила, 4-[(E)-(4'-гидроксибензил)дiazенил]фталонитрила и фталоцианината Co(II) на его основе проводили методом спектрофотометрического титрования в смеси CH_2Cl_2 – $\text{Bu}_4\text{NOH}_{(\text{спирт.})}$ и DMFA – $\text{Bu}_4\text{NOH}_{(\text{спирт.})}$.

Для проведения спектрофотометрических исследований готовили растворы тетразапорфиринов с постоянной концентрацией в средах с различной основностью и регистрировали электронные спектры поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, снабженном термостатируемой кюветной камерой, при температуре 298 К.

Значения концентрационных констант основности депротонированных форм для среды DXM – Bu_4NOH определяли, используя уравнение:^[13]

$$\lg K = \lg I_i - \lg C_{\text{Bu}_4\text{NOH}},$$

где n – число молекул основания, участвующих в кислотно-основном взаимодействии на данной стадии; $I_i = C_i/C_{(i-1)}$ – отношение концентраций i -той и $(i-1)$ -ой основных форм, находящихся в равновесии (индикаторное отношение).

4-[(E)-(4'-Гидроксибензил)дiazенил]фталонитрил (3).^[14] Диазотирование 0,6 г (0,0042 моль) 4-аминофталонитрила проводили по методике^[14] (Схема 1). Полученный раствор по каплям добавляли к охлажденному раствору 1,2 г (0,0042 моль) 4-гидроксibenзойной кислоты в 25 мл 20 мас. % водного раствора Na_2CO_3 при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру смеси ниже 8–10 °С. За завершением

реакции следили с помощью теста на истечение с динатриевой солью 3-гидрокси-4-нитрозо-2,7-нафталиндисульфоновой кислоты (нейтральная среда). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Продукт экстрагировали хлороформом и очищали колоночной хроматографией (силикагель М60, элюент – хлороформ). Выход: 86,5%, $T_{\text{пл}}$ 190 °С. ИК (KBr) ν cm^{-1} : 3500 уш (ОН), 2241 с ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1581 с ($\text{N}=\text{N}$), 1328 с (ОН). ЯМР ^1H (CDCl_3) δ м.д.: 8.75 с (1H, ОН), 8.29 с (1H, H1), 8.19 м (1H, H3), 7.96 м (1H, H2), 7.03 м (2H, H4), 7.01 м (2H, H5). ЭСП λ_{max} нм: 382 (CHCl_3); 385 (ДМФА). Найдено, %: С 66.93; Н 4.00; N 21.98. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 67.74; Н 3.25; N 22.57.

4-[(Z)-(4'-Гидрокси-1-нафтил)дiazенил]фталонитрил (4).^[15] Диазотирование 0,6 г (0,0042 моль) 4-аминофталонитрила проводили по методике^[14] (Схема 1). Полученный раствор прибавляли по каплям при интенсивном перемешивании к охлажденному раствору α -нафтола 0,60 г (0,0042 моль) растворенного в 10 мл уксусной кислоты и 10 мл воды. После введения всего количества диазораствора перемешивание продолжали в течение 2 ч, контролируя ход реакции по пробе на вытек с раствором 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевой соли. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили при комнатной температуре. Целевой продукт хроматографировали на силикагели М60, элюент – ДМФА. Выход: 53,2 %. ИК ν cm^{-1} : 2229 с ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1596 с ($\text{N}=\text{N}$), 3441 ш (ОН). ЭСП λ_{max} нм: 453 (CHCl_3), 453, 603 (ДМФА), 555 (H_2SO_4), 402, 559 (0,5 % NaOH). Масс-спектр, m/z (MALDI-TOF) (%): 297 [$\text{M} - \text{H}$]⁺. Найдено, %: С 71.15; Н 3.66; N 17.65. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 72.48; Н 3.38; N 18.78.

Тетра-4-[(E)-(4'-гидроксибензил)дiazенил]фталоцианинат кобальта(II) (5).^[14] Смесь 0,001 моль фталонитрила 3 и 0,0003 моль ацетата кобальта(II) тщательно растирали, нагревали в кварцевой ампуле до 185–190 °С и выдерживали при этой температуре до затвердевания реакционной массы. После охлаждения ее измельчали, промывали 5 % раствором соляной кислоты до исчезновения окраски фильтрата и водой до нейтральной среды промывных вод. Полученное твердое вещество сушили, целевой продукт экстрагировали ДМФА. Очистку целевого продукта 5 проводили, используя колоночную хроматографию на силикагеле М60 (элюент – ДМФА). Выход 60,84 %. ИК (KBr) ν cm^{-1} : 3400 уш (ОН), 1591 с ($\text{N}=\text{N}$), 1330 с (ОН). Найдено, %: С 63.02; Н 3.42; N 20.93. $\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{CoN}_{16}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 63.94; Н 3.07; N 21.30.

Результаты и обсуждение

Изучаемые diazenилфталонитрилы были приготовлены в соответствии с методиками^[14,15] из соответствующих солей diaзония и 4-гидроксibenзойной кислоты либо α -нафтола по Схеме 1.

Из литературы известно, что синтезированные соединения могут существовать в двух таутомерных формах: азоформа и гидразон, как показано на Схеме 2.^[10,16,17] Депротонирование двух таутомеров приводит к общему аниону (A1 и B1).

В работах^[18,19] изучены особенности строения, конформационного многообразия и изомерных форм 4-[(E)-(4'-гидроксибензил)дiazенил]фталонитрила 3, а также с помощью синхронного электронографического масс-спектрометрического эксперимента и квантово-химических расчетов была впервые исследована равновесная структура свободных молекул. Выполнен анализ влияния гидроксильной и нитрильных групп на геометрическое строение молекулы фталонитрила 3 в сравнении с исходным азобензолом, а также установлено, в зависимости от условий преобладает плоская азо-форма.^[18,19]

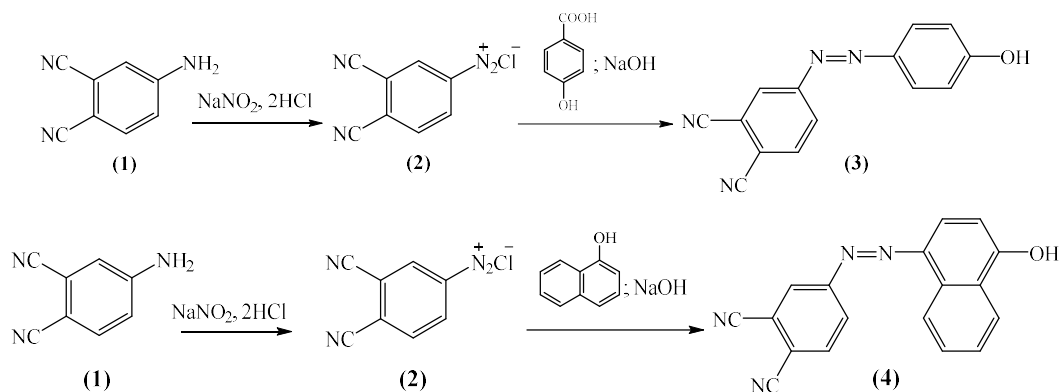


Схема 1.

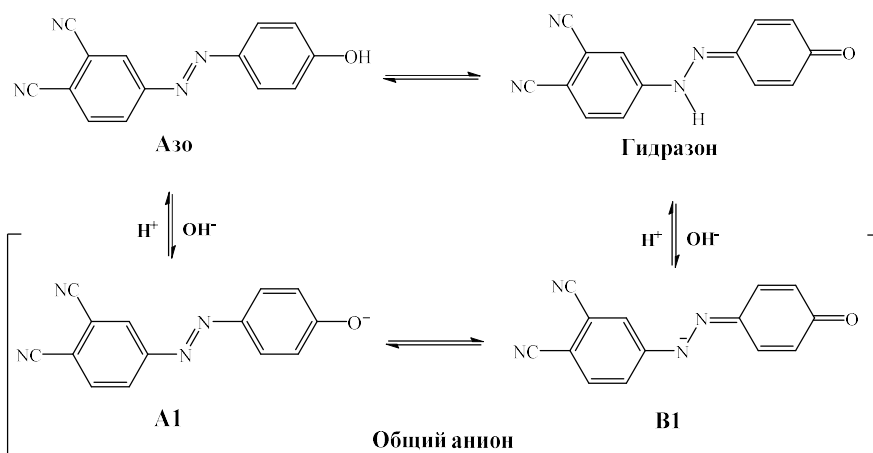


Схема 2. Азо-гидразонная таутомерия и анионная форма соединения 3.

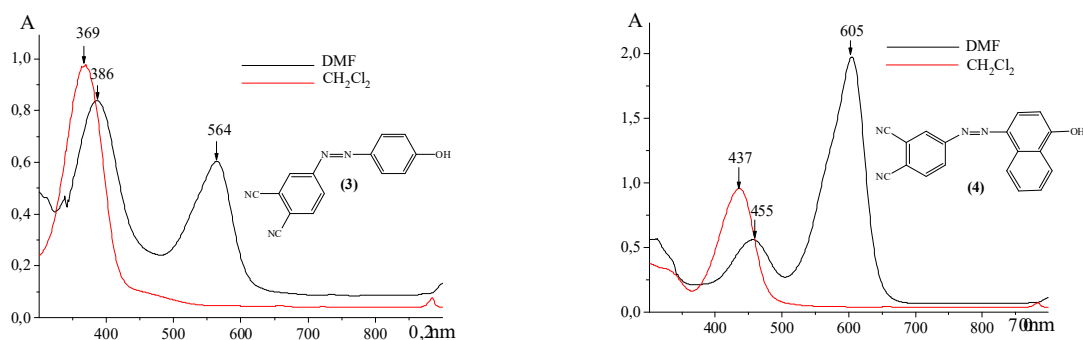


Рисунок 1. ЭСП фталонитрилов 3 и 4 в дихлорметане и диметилформамиде.

При изучении спектральных свойств фталонитрилов оказалось, что в полярных органических растворителях (пиридин, ДМСО, ДМФА) происходит сильное bathochromic смещение полосы поглощения по сравнению с неполярными растворителями (хлороформ, ДХМ, ацетон). На Рисунке 1 показаны характерные спектральные изменения растворов соединений 3 и 4 в зависимости от полярности растворителя.

При переходе от ДХМ к ДМФА происходит депротонирование гидроксильных групп и образование аниона А1 (согласно Схеме 1) соединений 3 и 4, о чем свидетельствует новая полоса поглощения в длинноволновой области.

Поскольку образование анионной таутомерной формы А1 для соединений 3 и 4, содержащих гидроксильную группу, происходит под действием сильно основной среды, было изучено поведение синтезированных фталонитрилов в среде дихлорметан – гидроокись тетрабутиламмония (ДХМ/ Bu_4NOH).

Поскольку образование анионной таутомерной формы А1 для соединений 3 и 4, содержащих гидроксильную группу, происходит под действием сильно основной среды, было изучено поведение синтезированных фталонитрилов в среде дихлорметан–гидро-окись тетрабутиламмония (ДХМ/ Bu_4NOH).

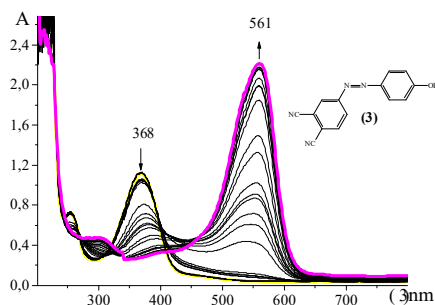


Рисунок 2. Изменение ЭСП соединений в процессе кислотно-основного взаимодействия в среде ДХМ–Bu₄NOH.

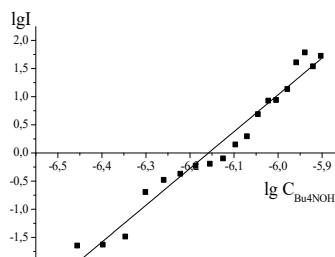
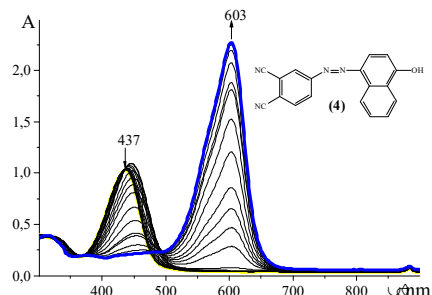


Рисунок 3. Зависимость $\lg I$ от $\lg C_{\text{Bu}_4\text{NOH}}$ для кислотно-основного взаимодействия соединений **3** ($C_{\text{Bu}_4\text{NOH}} = (0,05\text{--}1,35) \cdot 10^{-6}$ моль/л) и **4** ($C_{\text{Bu}_4\text{NOH}} = (0,04\text{--}0,82) \cdot 10^{-7}$ моль/л).

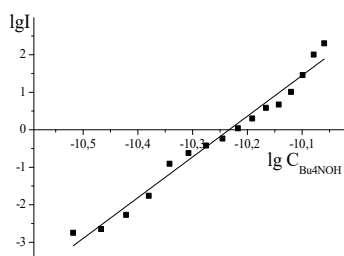


Рисунок 4. Изменение окраски водно-щелочных растворов соединений **3** и **4** в зависимости от pH среды.

Таблица 1.

Фталонитрил	pK	tgα ₁
3	6,16 ± 0,01	6
4	10,23 ± 0,01	10

Учитывая тот факт, что для среды ДХМ–Bu₄NOH значения функций основности неизвестны, мы определили не термодинамические, а концентрационные константы устойчивости основных форм (pK_i), представленные в Таблице 1. Методику расчетов проводили согласно работам.^[20,21] Были построены зависимости $\lg I$ от $\lg C_{\text{Bu}_4\text{NOH}}$ (Рисунок 2).

Анализируя поведение 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)диазенил]фталонитрила и 4-[(Z)-(4'-гидрокси-1-нафтил)диазенил]фталонитрила в среде ДХМ–Bu₄NOH можно сделать вывод, что при добавлении сильного основания в раствор фталонитрила, содержащего OH-группу, происходит ее ионизация.

На атоме кислорода появляется еще одна неподеленная пара электронов, он приобретает отрицательный заряд, что приводит к усилению его электронодонорности, что в свою очередь способствует смещению полос поглощения в длинноволновую область и углублению цвета раствора исследуемых фталонитрилов. При переходе от фенильного фрагмента к нафтильному в процессе кислотно-основного взаимодействия наблюдается более батохромный сдвиг полосы поглощения (в случае фталонитрила **4**) по сравнению с сходным спектром, что хорошо согласуется с основами теории цветности, а именно увеличение замкнутых систем сопряженных двойных связей в ароматических соединениях приводит

к снижению энергии возбуждения молекул, в результате чего поглощение красителя переходит в область более длинных волн.

На основе 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)диазенил]фталонитрила и диацетата целлюлозы был получен тонкопленочный pH-сенсорный материал, обладающий мгновенной чувствительностью к ионам водорода, которая проявляется в избирательном, пропорциональном и обратимом изменении окраски в растворах с различным содержанием ионов водорода.^[22]

Важное свойство фталонитрилов – это возможность их участия в темплатном синтезе с образованием макроретероциклических соединений.^[23] В работе проведен синтез тетра-4-[(E)-(4'-гидроксифенил)диазенил]-фталоцианината кобальта(II) (**5**) по известной методике.^[14,15]

Как и в случае фталонитрилов **3** и **4**, при добавлении спиртового раствора гидроокиси тетрабутиламмония к раствору фталоцианината Co(II) в ДМФА наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, соответствующих нейтральной форме фталоцианина, и рост новых полос поглощения депротонированной формы, смещенных более батохромно (Рисунок 5).

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2023-0009) и использованием центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры неорганической химии Ивановского государственного химико-технологического университета Тихомировой Т.В. за всестороннюю помощь в синтезе исследуемых в работе веществ.

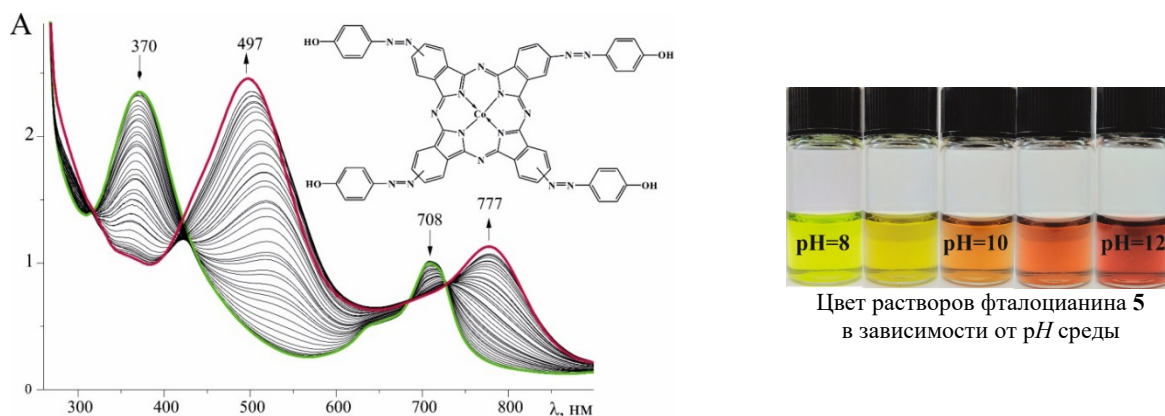


Рисунок 5. Изменение ЭСП тетра-4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталочианина кобальта(II) (**5**) в процессе КОВ в среде ДМФА–Bu₄NOH_(спирт.) (C_{Bu₄NOH} 0,05–1,35 моль/л).

Список литературы

References

- Wang J., Yan B. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 13183–13190.
- El-Newehy M.H., El-Hamshary H., Salem W.M. *Polymers.* **2021**, *13*, 531.
- Anbu Durai W., Ramu A. *J. Fluoresc.* **2020**, *30*(2), 275–289.
- Azab H.A., Kamel R.M. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 671–678.
- Zhang X., Li. C., Wang Y., Liu J., Liu J. *J. Phys. Chem. C.* **2020**, *124*, 22638–22645.
- Khadem Sadigh M., Zakerhamidi M.S. *Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2020**, *239*, 118445.
- Cvrtila I., Fanlo-Virgós H., Schaeffer G., Santiago G.M., Otto S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12459–12465.
- Wu B.X., Chang H.Y., Liao Y.S., Yeh M.Y. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 1651–1657.
- Ünal A., Eren B., Eren E. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1049*, 303–309.
- Peng Q., Li M., Gao K., Cheng L. *Dyes Pigm.* **1991**, *15*, 263–274.
- Khattab T.A. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *254*, 123456.
- Chen M., Ren Y., Liu H., Jiang Q., Zhang J., Zhu M. *J. Fluoresc.* **2021**, *31*, 475–485.
- Al-Azmi A., John E. *Luminescence* **2021**, *36*, 1220–1230.
- Tikhomirova T.V., Gruzdeva O.M., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 2778–2785.
- Tikhomirova T.V., Znoiko S.A., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 1164–1171.
- Rauf M.A., Hisaindee S., Saleh N. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18097–18110.
- Dostanić J., Mijin D., Ušćumlić G., Jovanović D.M., Zlatar M., Lončarević D. *Biomol. Spectrosc.* **2014**, *123*, 37–45.
- Pogonin A., Kurochkin I., Krasnov A., Malyasova A., Kuzmin I., Tikhomirova T., Girichev G. *Macroheterocycles*, **2024**, *17*, 92–101.
- Pogonin A., Kurochkin I., Malyasova A., Ksenofontova K., Koifman O. *Macroheterocycles*, **2023**, *16*, 156–167.
- Petrov O.A., Shilovskaya M.V. *Rus. J. Phys. Chem. A.* **2021**, *95*, 1569–1573.
- Khelevina O.G., Bubnova A.S., Makarova O.N., Lukina S.A., Vagin S.I., Stuzhin P.A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2006**, *32*, 451–457.
- Malyasova A.S., Kostrova E.A., Tikhomirova T.V., Matis M.E. Patent RF No. 2021139536; 2022.
- Danilova E.A., Galanin N.E., Islyaikin M.K., Maizlish V.E., Berezina G.R., Rumyantseva T.A., Suvorova Yu.V., Znoiko S.A., Kustova T.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2023**, *66*, 111–119.

Received 05.11.2025

Accepted 12.12.2025