



УДК 543.544.943.3:544.34 4.015.5.081.7

## Оценка межфазного распределения фенилазонафтолов в системе вода-мицелла ПАВ по данным ТСХ

Аль-Саиди М.З.Т.<sup>1,2</sup>, Штыков С.Н.<sup>1</sup>.<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов<sup>1,2</sup>Al-Mustansiriyah University, College of Science, Department of Chemistry, Baghdad, Iraq

Поступила в редакцию 20.05.2015 г.

Методом тонкослойной хроматографии изучено хроматографическое поведение на прямой, обращенной и полиамидной неподвижных фазах двух синтезированных соединений класса фенилазонафтолов в мицеллярных подвижных фазах. Рассчитаны коэффициенты распределения в системах вода-мицелла, неподвижная фаза-мицелла и показано, что сольubilization реагентов в мицеллы ПАВ зависит от присутствия сульфогруппы в бензольном кольце. На основании полученных данных рассчитаны значения энергии переноса реагентов в мицеллы ДДС и энергии их адсорбции на неподвижной фазе.

**Ключевые слова:** тонкослойная хроматография, азосоединения, мицеллы, коэффициенты распределения

## Evaluation of phenylazonaphthols water-micelle interphase distribution using TLC data

Al-Saedi M. Z.T.<sup>1,2</sup>, Shtykov S.N.<sup>1</sup><sup>1</sup>N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov<sup>1,2</sup>Al-Mustansiriyah University, College of Science, Department of Chemistry, Baghdad, Iraq

The chromatographic behavior of two synthesized phenylazonaphthols 4-(phenylazo)-1-naphthol-2-sulphonic acid (PANS) and 4-(4-sulphophenylazo)-1-naphthol-2-sulphonic acid (SPANS) on direct (Sorbfil), reversed (RP-18) and polyamide-6 TLC plates in micellar mobile phases of sodium dodecylsulfate (SDS) and triton X-100 (TX-100) was investigated. The detection and quantitative measurements of chromatograms in TLC were conducted using a Sorbfil videodensitometer (Sorbopolymer, Russia). Experimental  $R_F$  data were used for calculation of water-micelle  $K_{mw}$  and water-stationary phase (SP)  $K_{sw}$ , partition coefficients, as well as energy of analytes transfer  $\Delta G_{trans}$  from water to micelle and energy sorption  $\Delta G_{sorp}$  on SP using D.Armstrong three-phase model. It was shown that a plot of  $R_F / (1 - R_F)$  vs.  $C_m$ , (the concentration of micelles in the mobile phase in g/mL) gives a straight line with slope  $(V_m/V_s)(K_{mw} - 1)/K_{sw}$  and intercept  $(V_m/V_s)(1/K_{sw})$ . Thus  $K_{mw}$  values were calculated using  $v$  values for SDS 0.862 mL/g and for TX-100 0.912 mL/g). It was demonstrated that partition coefficients of PANS and SPANS depends on the hydrophobicity of reagents, type of micelles and in some extent the nature of plate sorbent.

**Keywords:** thin-layer chromatography, azocompounds, micelles, partition coefficients

## Введение

Азосоединения, согласно литературным данным, составляют около 70 процентов всех синтетических красителей и находят применение в крашении тканей, пищевых продуктов, входят в состав чернил, лекарств и являются аналитическими реагентами [1-3]. При использовании азосоединений в качестве комплексообразующих реагентов в спектрофотометрическом анализе важное значение имеют два фактора: возможность регулирования азо-хинонгидазонного таутомерного равновесия и контрастность реакции при взаимодействии ионов металлов с определенной таутомерной формой [3]. В связи с этим нами синтезированы несколько производных фенилазонафтолов и показано, что положения максимумов поглощения их таутомеров различаются на 60-100 нм, а изменение природы растворителя или использование наноразмерных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет смещать таутомерное равновесие в нужную сторону [4, 5]. Принципиальным отличием мицеллярных растворов ПАВ от органических растворителей является то, что изменение состояния среды происходит не во всей массе раствора, а только в микроокружении частицы реагента солюбилизованного в мицелле, т.е. локально.

Показано, что солюбилизация азосоединений в менее полярной среде мицелл приводит к увеличению концентрации менее полярного комплексообразующего азотаутомера. Чем больше концентрация мицелл в растворе, тем большая часть реагента переходит в мицеллы и тем сильнее смещение таутомерного равновесия. Количественной характеристикой процесса распределения в системе вода-мицелла ПАВ является коэффициент распределения. Для его определения Д. Армстронгом [6], был предложен подход, основанный на использовании метода тонкослойной хроматографии (ТСХ), апробированный нами ранее на примере веществ других классов [7-9]. Его преимуществом является возможность одновременного определения двух коэффициентов распределения: вода - мицелла, вода - неподвижная фаза (НФ), а также энергии переноса из воды в мицеллу и энергии адсорбции сорбата на поверхности НФ, соответственно.

Целью настоящей работы являлся расчет коэффициентов распределения в системе вода – мицелла ПАВ и вода – НФ для двух представителей фенилазонафтолов, отличающихся сульфогруппой в фенильном кольце.

## Эксперимент

Объектами исследования служили два синтезированных нами азосоединения 4-(фенилазо)-1-нафтол-2-сульфоокислота (ФАНС) и 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-сульфоокислота (СФАНС) (рис. 1). Методики их синтеза и основные характеристики приведены в [5]. Растворы ФАНС и СФАНС концентрации  $1 \times 10^{-3}$  М готовили растворением точной навески в воде. Исходные водные растворы ПАВ имели концентрацию 0.05 М. Использовали додецилсульфат натрия (ДДС) (НПО «СинтезПАВ», Россия), и тритон X-100 (ТХ-100) («Мерк», Германия). Препараты ПАВ содержали не менее 96-98% основного вещества. Объем аликвоты, наносимой на пластинку, составлял 2-4 мкл. Для исследования применяли метод восходящей ТСХ, камеру, согласно [6], парами водной мицеллярной подвижной фазы (МПФ) предварительно не насыщали. Для детектирования и количественного измерения хроматограмм применяли видеоденситометр Сорбфил («Сорбполимер», Краснодар, Россия). Хроматографирование проводили на пластинках Сорбфил (АО «Сорбполимер», Краснодар, Россия) с полярной НФ на алюминиевой подложке, на

слабополярном Полиамиде-6 («Мерк», Дармштадт, Германия) и неполярной фазе RP-18W/uv254 («Мерк», Дармштадт, Германия). Для расчета коэффициентов распределения и энергий процессов переноса из воды в мицеллы и энергий сорбции использовали подход и уравнения, описанные в работах [6-9].

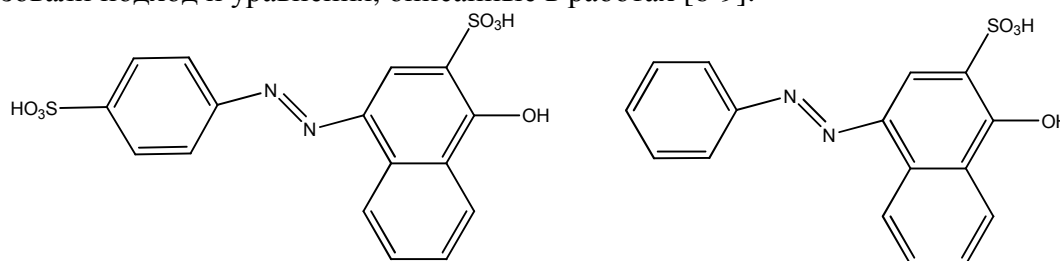


Рис. 1. Формулы СФАНС и ФАНС

### Обсуждение результатов

Ранее нами показано, что в водном растворе СФАНС присутствует практически только в виде хинонгидразонного таутомера, а содержание этого таутомера для ФАНС в воде более 90% [4, 5]. В присутствии мицелл неионных ПАВ, вследствие уменьшения полярности среды в микроокружении сольубилизованного азосоединения, таутомерное равновесие обоих реагентов смещается в сторону азозидного таутомера, молекула которого имеет меньший дипольный момент. Чем больше концентрация мицелл неионных ПАВ, тем больше содержание азозидного таутомера, а при концентрации неионных ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в 50 раз более 90% реагентов находится в азозидной форме. В значительно меньшей степени сольубилизация этих реагентов протекает в мицеллах ДДС, отрицательный заряд мицелл которого препятствует включению диссоциированных по сульфогруппе ионов азосоединений.

Для расчета коэффициентов распределения в системах вода - тритон X-100 и вода - ДДС использовали уравнение вида [6-9]:

$$\frac{R_f}{1 - R_f} = \frac{V_m}{V_s} \times \left[ \frac{(K_{mw} - 1)v}{K_{sw}} \right] \times C_m + \frac{V_m}{V_s} \times \frac{1}{K_{sw}} \quad (1)$$

где  $V_s$  – объем неподвижной фазы;  $V_m$  – объем подвижной фазы;  $V_m/V_s$  – “фазовое отношение”;  $v$  – парциальный удельный объем ПАВ (мл/г), для ДДС  $v = 0.862$  мл/г [6], для Тритона X-100 0.912 мл/г [10];  $C_m$  – концентрация мицелл в подвижной фазе:  $C_m = C - KKM$ , где  $C$  – концентрация ПАВ в ПФ,  $KKM$  – критическая концентрация мицеллообразования, (г/мл);  $K_{mw}$  – коэффициент распределения между МПФ и водой;  $K_{sw}$  – коэффициент распределения реагента между неподвижной фазой и водой.

Уравнение 1 является уравнением прямой  $y = ax + b$ , где

$$a = \frac{V_m}{V_s} \times \left[ \frac{(K_{mw} - 1)v}{K_{sw}} \right]; \quad b = \frac{V_m}{V_s} \times \frac{1}{K_{sw}} \quad (2)$$

Из отношения коэффициентов “а” и “b” можно получить зависимости (3) и (4), которые позволяют рассчитать коэффициент распределения реагентов между водой и мицеллярной фазой  $K_{mw}$

$$\frac{a}{b} = \frac{V_m \times (K_{mw} - 1) \nu \times K_{sw} \times V_s}{V_s \times K_{sw} \times V_m} = (K_{mw} - 1) \nu \quad (3),$$

$$K_{mw} = \frac{a}{b \nu} + 1 \quad (4)$$

Значения свободной энергии, соответствующие этим распределениям, рассчитаны согласно [7, 9] по формулам 5 и 6:

$$\Delta G_{nep} = -RT \ln K_{mw} \quad (5)$$

$$\Delta G_{adc} = 2.3RT \lg \left( \frac{V_s}{V_m} \right) - 2.3RT \lg \left( \frac{1 - R_f}{R_f} \right) \quad (6)$$

Для расчета коэффициентов распределения реагентов в системе вода – мицелла ПАВ построены зависимости в координатах  $R_F / (1 - R_F) = f(C_m)$  для исследуемых реагентов от мицеллярной концентрации ДДС и Тритона X-100 в подвижной фазе (рис. 2-5), которые являются линейными. На их основе рассчитаны величины  $K_{mw}$  и  $K_{sw}$ . Подвижности и исходные данные для построения зависимостей при хроматографировании на полиамиде представлены в таблице 1, а рассчитанные значения коэффициентов распределения и энергий взаимодействия в системах вода – мицелла и вода – НФ в таблице 2.

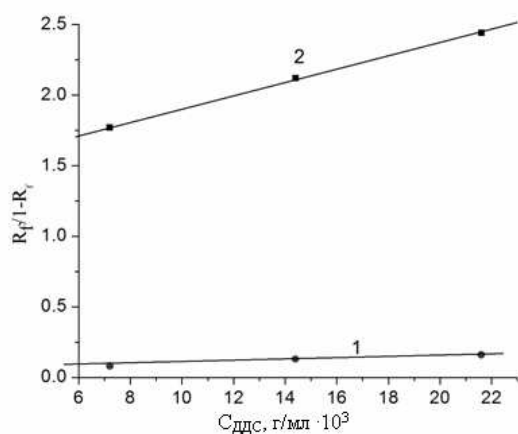


Рис. 2. Зависимость  $R_F / 1 - R_F$  от мицеллярной концентрации ДДС для ФАНС и СФАНС на полиамиде; 1 – ФАНС; 2 - СФАНС

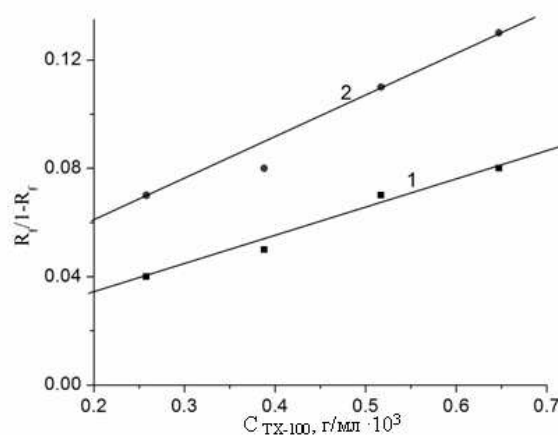


Рис. 3. Зависимость  $R_F / 1 - R_F$  от мицеллярной концентрации тритона X-100 для ФАНС и СФАНС на полиамиде; 1 – СФАНС; 2 – ФАНС

Как видно из таблицы 1 при использовании подвижной фазы на основе мицелл ДДС более гидрофобный ФАНС удерживается неподвижной фазой значительно сильнее, чем двухзарядный гидрофильный СФАНС. Это следует из сравнения величин констант распределения и энергий взаимодействия в системе вода-ДДС-полиамид (табл. 2). В то же время при хроматографировании в МПФ на основе ТХ-100 сорбция обоих соединений на поверхности полиамида, модифицированного молекулами ПАВ, сравнима и преобладает над сольубилизацией в мицеллы. Видно также, что в случае МПФ на основе ТХ-100 немного сильнее удерживается СФАНС, однако с увеличением концентрации обоих ПАВ подвижность азосоединений на полиамиде увеличивается.

Таблица 1. Подвижности ФАНС и СФАНС на полиамиде при разных концентрациях ПАВ ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

ПАВ	Конц. ПАВ, М $\times 10^3$	Конц. ПАВ (г/мл) $\times 10^3$	СФАНС		ФАНС	
			$R_F$	$R_F / 1 - R_F$	$R_F$	$R_F / 1 - R_F$
ДДС	25	7.21	0.64	1.77	0.080	0.08
	50	14.4	0.68	2.12	0.12	0.13
	75	21.6	0.71	2.44	0.14	0.16
ТХ-100	0.40	0.258	0.040	0.042	0.070	0.075
	0.60	0.388	0.050	0.053	0.080	0.087
	0.80	0.517	0.070	0.075	0.10	0.11
	1.0	0.647	0.080	0.087	0.12	0.14

Таблица 2. Константы распределения и энергии переноса и адсорбции ФАНС и СФАНС на полиамиде ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

Реагент	ПАВ	a	b	$K_{mw}$	$-\Delta G_{nep}$ КДж/моль	$K_{sw}$	$\Delta G_{адс.}$ КДж/моль
СФАНС	ДДС	0.046	1.44	1.06	0.14	0.72	1.77
	ТХ-100	0.010	0.011	1.10	0.23	92.6	-6.41
ФАНС	ДДС	0.005	0.0433	1.15	0.34	24.0	-4.99
	ТХ-100	0.016	0.024	1.74	1.36	42.4	-5.37

Представлялось интересным сравнить подвижности ФАНС и СФАНС на более гидрофобной и более гидрофильной, чем полиамид поверхности ТСХ пластин RP-18 и «Сорбфил», соответственно (табл. 3, 4). Установлено, что на пластинах с RP-18 более гидрофобный ФАНС остается на линии старта, а на сорбфиле, наоборот, не хроматографируется гидрофильный СФАНС. Обе тенденции соответствуют закономерностям элюирования, свойственным для обращенной и прямой фазы, т.е. сорбция молекул ТХ-100 существенно не изменяет свойства НФ. Зависимости в координатах  $R_F / (1 - R_F) = f(C_m)$  для обоих реагентов от мицеллярной концентрации тритона X-100 в подвижной фазе (рис. 4 и 5) также являются линейными, что позволило рассчитать константы распределения (табл. 5). Видно, что для СФАНС на RP-18 и ФАНС на сорбфиле, преобладает не сорбция на поверхности, а процесс распределения в мицеллы тритона X-100. Сравнение с данными таблицы 2 показывает, что коэффициенты распределения реагентов в мицеллы тритона X-100 имеют тот же порядок, однако почти в 2 раза больше, чем при использовании полиамида, что может быть связано с особенностью используемого метода их определения.

Таблица 3. Подвижности СФАНС на RP-18 при разных концентрациях тритона X-100 ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

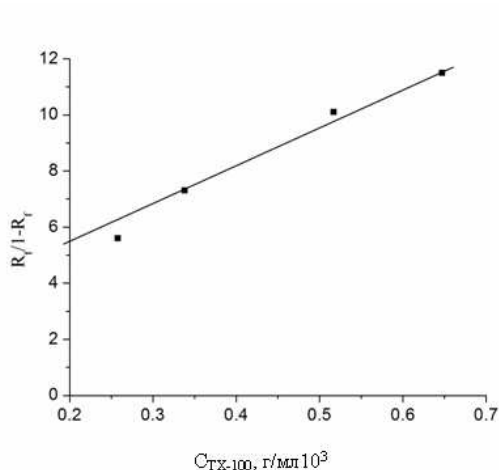
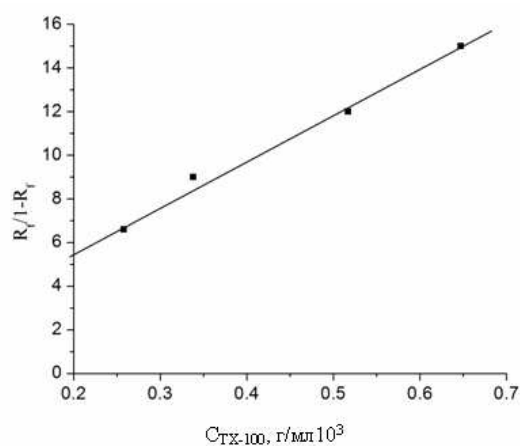
ПАВ	Конц. ПАВ, М $\times 10^3$	Конц. ПАВ (г/мл) $\times 10^3$	СФАНС	
			$R_F$	$R_F / 1 - R_F$
Тритон X-100	0.40	0.258	0.85	5.66
	0.60	0.338	0.88	7.33
	0.80	0.517	0.91	10.1
	1.0	0.647	0.92	11.5

Таблица 4. Подвижности ФАНС на сорбфиле при разных концентрациях тритона X-100 (n=3, P=0.95)

ПАВ	Конц. ПАВ, М $\times 10^3$	Конц. ПАВ (г/мл) $\times 10^3$	СФАНС	
			$R_F$	$R_F / I - R_F$
Тритон X-100	0.40	0.258	0.87	6.69
	0.60	0.338	0.90	9.00
	0.80	0.517	0.92	11.5
	1.0	0.647	0.94	15.7

Таблица 5. Константы распределения и энергии переноса и адсорбции ФАНС на сорбфиле и СФАНС на RP-18 (n=3, P=0.95)

Реагент	ПАВ	a	b	$K_{mw}$	$-\Delta G_{nep}$ КДж/моль	$K_{sw}$	$\Delta G_{адс.}$ КДж/моль
СФАНС	ТХ-100	1.58	1.56	2.19	1.93	0.71	5.83
ФАНС		2.17	0.80	3.98	3.41	1.26	6.17

Рис. 4. Зависимость  $R_F / I - R_F$  для СФАНС от мицеллярной концентрации тритона X-100 на RP-18Рис. 5. Зависимость  $R_F / I - R_F$  для ФАНС от мицеллярной концентрации тритона X-100 на Сорбфиле

## Заключение

Таким образом методом ТСХ проведено сравнение хроматографического поведения двух новых азосоединений, отличающихся сульфогруппой в бензольном кольце, из данных подвижности соединений рассчитаны константы распределения в системах вода-мицелла, вода-НФ и энергии, характеризующие эти процессы. Показано, что гидрофобность реагента, в зависимости от природы НФ, может способствовать как сорбции на НФ, так и солюбилизации в мицеллы ПАВ.

*Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки, № 4.1212.2014/К.*

## Список литературы

1. Bafana A., Devi S.S., Chakrabarti T. // Environ. Rev. 2011. Vol. 19. pp. 350-370.
2. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой

областях в неорганическом анализе. / Пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.

3. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.

4. Shtykov S.N., Okunev A.V., Safarova M.I. // *J. Anal. Chem.* 2003. Vol. 58. No 11. pp. 1031-1037.

5. Аль-Саиди М.З.Т., Штыков С.Н. // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15. № 1. С. 9-14.

6. Armstrong D.W., Stine G.Y. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. Vol. 105. No 10. pp. 2962-2964.

7. Shtykov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V. // *J. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. No 4. pp. 322-325.

8. Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V. // *J. Planar. Chromatogr. – Modern TLC.* 1999. Vol. 12. No 2. pp. 129-134.

9. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н. и др. // Сорбционные и хроматогр. процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 52-64.

10. Paradies H.H. // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. No 6. pp.599-607.

## References

1. Bafana A., Devi S.S., Chakrabarti T., *Environ. Rev.*, 2011, Vol. 19, pp. 350-370.

2. Marczenko Z., Balcerzak M. *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej.* Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998. 711 p.

3. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverhnostno-aktivnyye veshhestva [Surface active substances].* Moscow: Nauka, 1991, 251 p.

4. Shtykov S.N., Okunev A.V., Safarova M.I., *J. Anal. Chem.*, 2003, Vol.58, No 11, pp. 1031-1037.

5. Al-Saedi M.Z.T., Shtykov S.N., *Izv. Saratovsk. un-ta. Novaja serija. Serija: Himija.*

*Biologija. Jekologija*, 2015, Vol. 15, No 1, pp. 9-14.

6. Armstrong D.W., Stine G.Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, Vol. 105, No 10, pp. 2962-2964.

7. Shtykov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V., *J. Anal. Chem.*, 2002, Vol. 57, No 4, pp. 322-325.

8. Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V., *J. Planar. Chromatogr. – Modern TLC*, 1999, Vol. 12, No 2, pp. 129-134.

9. Sumina E.G., Shtykov S.N., Sorokina O.N. et al. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 1, pp. 52-64.

10. Paradies H.H., *J. Phys. Chem.*, 1980, Vol. 84, No 6, pp.599-607.

**Аль-Саиди Мохаммед Забун Тхани** - аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии, Саратов

**Штыков Сергей Николаевич** - профессор кафедры аналитической химии и химической экологии СГУ, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, Саратов

**Al-Saedi Mohammed Zaboob Thani** – PhD student of the Institute of Chemistry, N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov

**Shtykov Sergei Nickolaevich** - Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Division of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, N.G. Chernyshevskii Saratov State University, Saratov. E-mail: [shtykovsn@mail.ru](mailto:shtykovsn@mail.ru)