

文章编号: 1005-8893(2000)03-0039-03

新试剂 4-(2-吡啶偶氮)-邻苯二酚^{*} 的合成及其特性

邱凤仙¹, 姚 成²

(1. 镇江师范专科学校 化学系, 江苏 镇江 212003; 2 南京化工大学 应用化学系, 江苏 南京 210009)

摘要: 合成了新显色剂 4-(2-吡啶偶氮)-邻苯二酚 (PAPC), 运用薄层色谱、元素分析、红外光谱法对其结构进行了鉴定, 并对其物理特性、化学特性、酸离解常数等进行了研究。

关键词: 4-(2-吡啶偶氮)-邻苯二酚; 合成; 特性

中图分类号: O 657.32

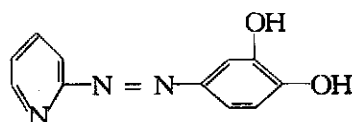
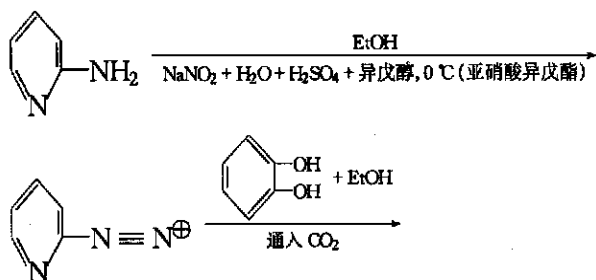
文献标识码: A

吡啶偶氮类试剂是一类优良的络合滴定指示剂和光度显色剂, 迄今已合成了一百多种, 在有机显色剂中占有极重要的位置^[1,2]。本文将吡啶偶氮基引入邻苯二酚, 合成了新的吡啶偶氮试剂 4-(2-吡啶偶氮)-邻苯二酚 (PAPC), 并对其特性进行了研究。研究表明, 该试剂有很好的选择性, 在分析化学领域有一定的应用前景, 是吡啶偶氮类化合物中的可供选用的分析试剂之一, 有关方面的研究未见国内外文献报道。

1 PAPC 的合成及结构鉴定

1.1 PAPC 的合成

1.1.1 合成路线



(PAPC)

1.1.2 PAPC 的合成步骤

(1) 亚硝酸异戊酯的合成

在 3 L 三颈烧瓶中, 放入 380 g NaNO₂ 和 1.5 升水, 冰盐浴冷却。100 mL H₂O 和 136 mL 浓 H₂SO₄ 混合, 放冷后, 在冰浴冷却下加入 457 mL 异戊醇, 用长杆滴漏斗直接滴加到 NaNO₂ 溶液底部, 同时搅拌, 维持温度在 0 °C, 左右, 控制在 2 h 加完, 在冰浴中放置到分成两层, 分出上层油状物, 得亚硝酸异戊酯。

(2) 重氮化

将 40 g 细粉状的 2-氨基吡啶溶于约 30 mL 的无水乙醇和 9 g 上述新蒸馏亚硝酸异戊酯混合溶液中, 另取 1.2 g 金属钠溶于 18.5 mL 无水乙醇中, 制成金属钠溶液, 两溶液混合并缓缓加热回流 (2~2.5) h, 棕色固体重氮盐析出, 不须分离直接用于下一步反应 (冰水浴冷却保护)。

(3) 偶联

20 g 邻苯二酚溶于约 10 mL 无水乙醇中, 加入

* 收稿日期: 2000-06-02

基金项目: 江苏省科委基金资助项目 (BS97010)

作者简介: 邱凤仙 (1965-), 女, 江苏丹阳人, 硕士, 讲师, 从事无机分析教学与研究。

到上述冰冷冷却的乙醇—2—吡啶重氮盐的混合物中, 通入二氧化碳气体, 反应完毕, 吸滤得 PAPC 粗品, 用乙醇洗涤, 于真空干燥箱干燥。

1.2 PAPC 的结构鉴定

产品用 1:1 的乙醇—水溶液重结晶两次, 于真空干燥箱干燥, 得 PAPC 纯品。纯品的薄层分析只有一个斑点, 其 $R_f = 0.68$ 。经差热分析测得熔点为 195 °C。

元素分析结果, 测定值 (理论值), %: C 61.48 (61.39)、H 4.42 (4.22)、N 19.96 (19.53), 测定值与理论计算值基本一致。

红外吸收光谱分析 (KBr 压片法), cm^{-1} : 3417 (ν -OH 缔合); 1640—1440 (ν -N=N, ν -C=N, $\nu_{\text{Ar-OH}}$); 1380—1220 ($\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-O}}$)。

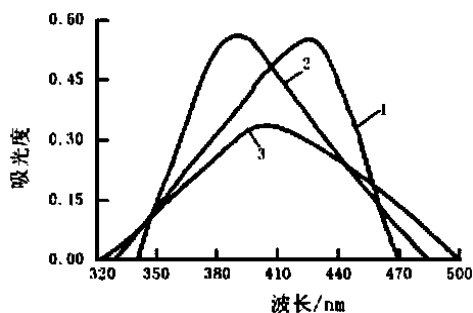
由以上表征结构与合成路线可以证明: 合成的试剂为目的产物 PAPC。

2 PAPC 的理化性质

2.1 PAPC 的一般性质

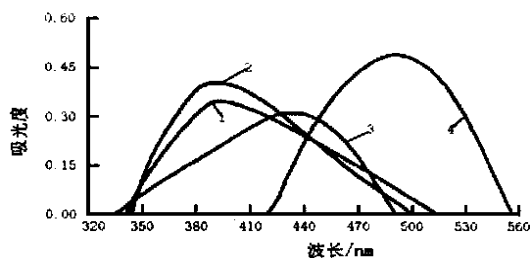
PAPC 为无定性粉末, 熔点为 195 °C。易溶于酸、碱溶液中, 溶于水, 微溶于乙醇、丙酮、DMF 等有机溶剂, 试剂在空气中稳定, 在碱性介质中呈红色, 在弱酸性介质中呈黄色, 在强酸性介质及高硫酸介质中呈亮黄色。

PAPC 在水溶液中以 H_5R^{3+} 、 H_4R^{2+} 、 H_3R^{+} 、 H_2R 、 HR^- 、 R^{2-} 等六种型体存在, PAPC 的各种型体的最大吸收波长 λ_{max} 依此为 430 nm、392 nm、390 nm、387 nm、425 nm、492 nm。如图 1, 图 2 所示。



H_2SO_4 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1—10.0; 2—3.6; 3—0.1

图 1 PAPC 溶液的吸光光谱 (20 °C)

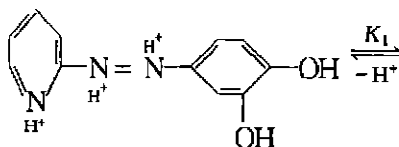


pH: 1—0.36; 2—3.48; 3—6.0; 4—12.0

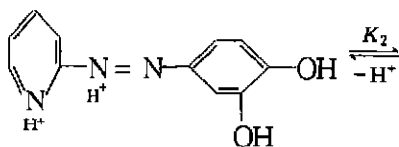
图 2 PAPC 溶液的吸光光谱 (20 °C)

2.2 PAPC 离解常数的测定

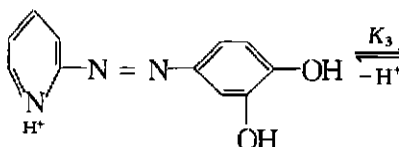
PAPC 本身为二元酸, 但如果考虑到氮原子的质子化, 则可以认为是五元酸。由图 1 和图 2 所示, 随介质酸度的不同, 在溶液中以六种型体存在, 因此可以推断该试剂存在五级离解平衡, 其过程为:



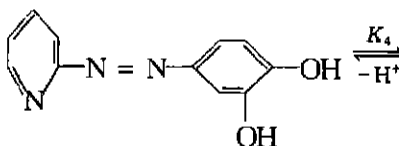
(5.0~15.85 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质, $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$)



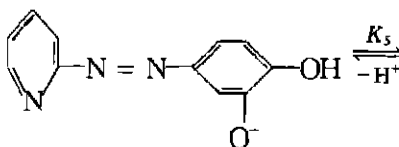
(0.1~3.6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质, $\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$)



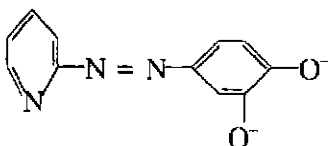
(pH < 2.3 介质, $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$)



(pH = 3.0~5.5 介质, $\lambda_{\text{max}} = 387 \text{ nm}$)



(pH = 5.6~4.8 介质, $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$)



(pH=11. 0~12. 97 介质, λ_{\max} =492 nm)
分别测定 PAPC 在不同 H₂SO₄ 浓度及不同 pH 值范围内的吸光度, 并按 Perisic—Janjic 法以 lg [(A_{HR}—A_x) / (A_x—A_R)] 对 pH 作图 (A_{HR}和 A_R 分别为含 100%HR 和 100%R 时的吸光度), 再按 СаввиH 法以 lg [(A_m—A_x) / (A_x—A_p)] 对 Ho 作图 (A_m、A_p 分别为 100%试剂 R 和 100%质子化试剂的吸光度, Ho 为 Hammett 酸度函数) (图略)。对以上各个不同测定波长下的实验结果分别进行回

归分析, 由回归直线在横轴上的截距分别测得 pK_5 =11. 83, pK_4 =8. 81, pK_3 =4. 05, pK_2 =1. 06, pK_1 =—2. 58。

2 3 PAPC 与金属离子的显色反应

在弱酸性、弱碱性介质中, 试剂 PAPC 可以与 Co (II)、Co (III)、Ni (II)、Zn (II)、Cu (II)、Fe (II)、Fe (III) 等金属离子形成有色的配合物, 反应性质见表 1。(PAPC 浓度为 1. 0× 10⁻³ mol ·L⁻¹)

表 1 试剂与部分金属离子的显色体系和吸收光谱的特性

Me	最佳 pH 范围	λ_{\max} /nm	$\epsilon \times 10^{-4} / (L^{\circ} \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	金属离子浓度/[4× 10 ⁻² g° (mL) ⁻¹]	备注
Co(II)	9. 5~11. 5(Na ₂ B ₄ O ₇ —NaOH)	518	5. 04	0. 00~1. 00	Vc 存在
Co(III)	9. 5~11. 5(Na ₂ B ₄ O ₇ —NaOH)	514	5. 29	0. 00~1. 00	KIO ₄ 存在
Ni(II)	8. 0~10. 5(NH ₃ —NH ₄ Cl)	496	9. 10	0. 05~0. 60	乙醇存在
Zn(II)	8. 5~11. 5(NH ₃ —NH ₄ Cl)	494	6. 66	0. 06~1. 00	
Cu(II)	8. 5~11. 5(Na ₂ B ₄ O ₇ —NaOH)	505	5. 65	0. 00~1. 00	CTMAB 存在
Fe(II)	5. 0~7. 0(混合磷酸盐)	494	4. 96	0. 00~0. 80	V _G OP 存在
Fe(III)	3. 0~5. 5(HAc—NaAc)	539	3. 72	0. 05~1. 00	NaLS 存在
Gd(III)	9. 5~11. 1(Na ₂ B ₄ O ₇ —NaOH)	503	12. 00	0. 00~0. 72	OP 存在

从表 1 可知, 试剂与某些金属离子反应有很高的灵敏度, 是可供选用的有机试剂之一。

参考文献:

[1] 郭崇武. 镀锌镍铁合金溶液中硫酸镍的快速测定 [J] . 理化检验—化学分册, 1995, 1 (3): 180
[2] 李发长, 唐正廉, 钟树桔. 实用电镀分析 [M] . 成都: 四川科学技术出版社, 1986 17

A Study on the Synthesis and Characteristics of
a New Reagent 4— (2—pyridylazo) —pyrocatechol

QIU Feng—xian¹, YAO Cheng²

(1. Department of Chemistry, Zhenjiang Teachers' College, Zhenjiang 212003, China; 2. Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A new reagent 4— (2—pyridylazo) —pyrocatechol (PAPC) was synthesized . Its structure was identified by means of thin layer chromatography , elemental analysis and Infrared spectrophotometry. Its acid dissociation constants and characteristics were also studied.

Key words: 4— (2—pyridylazo) —pyrocatechol; synthesis; characteristics