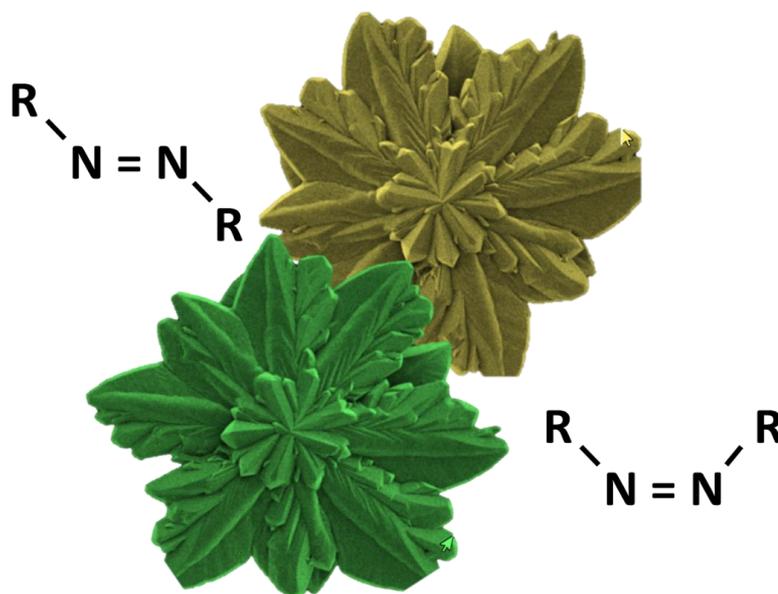


**И.В. Москаленко, А.А. Муравьев,
Р.В. Садовничий, Е.В. Скорб, С.А. Уласевич,
В.В. Шиловских**

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АЗО-КРАСИТЕЛИ:
ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**



Санкт-Петербург
2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**И.В. Москаленко, А.А. Муравьев,
Р.В. Садовничий, Е.В. Скорб, С.А. Уласевич,
В.В. Шиловских**

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АЗО-КРАСИТЕЛИ:
ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология
в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
бакалавриата

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2022

Москаленко И.В., Муравьев А.А., Садовничий Р.В., Скорб Е.В., Уласевич С.А., Шиловских В.В., ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АЗО-КРАСИТЕЛИ: ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА – СПб: Университет ИТМО, 2022. – 32 с.

Рецензент:

Кривошапкина Елена Федоровна, доктор химических наук, доцент (квалификационная категория "ординарный доцент") химико-биологического кластера университета ИТМО.

В данном пособии описаны методы органического синтеза, рентгеновской дифрактометрии и электронной спектроскопии поглощения применительно к важному классу органических красителей – водорастворимым азо-соединениям. Целью пособия является приобретение междисциплинарных навыков в работе с фотопереключаемыми системами на основе органических соединений. Результатом изучения данного пособия будет ознакомление с техникой работ в лаборатории органического синтеза, а также оборудованием для анализа структуры и оптических свойств: порошковый рентгеновский дифрактометр, спектрофотометр.

Пособие предназначено для студентов НОЦ Инфохимии университета ИТМО в рамках дисциплин «Органическая химия» и «Физическая химия», а также может быть рекомендовано студентам со специализацией в области естественных наук.



Университет ИТМО – национальный исследовательский университет, ведущий вуз России в области информационных, фотонных и биохимических технологий. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию – ICPC (единственный в мире семикратный чемпион), Google Code Jam, Facebook Hacker Cup, Яндекс.Алгоритм, Russian Code Cup, Topcoder Open и др. Приоритетные направления: IT, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication. Входит в ТОП-100 по направлению «Автоматизация и управление» Шанхайского предметного рейтинга (ARWU) и занимает 74 место в мире в британском предметном рейтинге QS по компьютерным наукам (Computer Science and Information Systems). С 2013 по 2020 гг. – лидер Проекта 5–100.

© Университет ИТМО, 2022

© Москаленко И.В., Муравьев А.А., Садовничий Р.В., Скорб Е.В., Уласевич С.А., Шиловских В.В., 2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОГО СИНТЕЗА АЗО-КРАСИТЕЛЕЙ.....	5
1.1. Требования техники безопасности при работе с кислотами и щелочами.....	5
1.2. Требования техники безопасности при работе с органическими растворителями.....	8
1.3. Правила работы с химической посудой при нагревании и пониженном давлении.....	8
1.4. Правила работы с ароматическими аминами и фенолами.....	9
1.5. Реакции сульфирования, diaзотирования и азо-сочетания: общие сведения.....	11
1.6. Лабораторная работа №1. Синтез сульфаниловой кислоты из анилина.....	12
1.7. Лабораторная работа №2. Азо-сочетание сульфаниловой кислоты и β-нафтола.....	13
2. ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С АЗО-КРАСИТЕЛЯМИ.....	14
2.1. Общий обзор материалов с азо-красителями.....	14
2.2. Лабораторная работа №3. Получение порошков с азо-красителями, инкапсулированными в меламин–барбутиратные самосборки.....	14
2.3. Лабораторная работа №4. Получение покрытий с азо-красителями.....	15
3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	17
3.1. Лабораторная работа №5. Определение температуры плавления соединения.....	17
3.2. Лабораторная работа №6. Определение коэффициента экстинкции азо-красителя.....	19
3.3. Лабораторная работа №7. Анализ фазового состава соединения методом порошковой рентгеновской дифракции.....	21
3.4. Лабораторная работа №8. Спектрофотометрический анализ материалов на основе азо-красителей.....	28

ВВЕДЕНИЕ

Азо-красители – это органические соединения с $N=N$ функциональной группой, на которые приходится основной объем выпускаемой на сегодняшний день продукции красителей (до 70%) и в будущем их доля может увеличиться. Данные соединения играют важную роль на рынке печати, текстильной продукции, производстве бумаги. Их можно синтезировать простым способом путем диазотирования и дальнейшего сочетания, при этом окраской соединений и размером получаемых частиц можно управлять в широких пределах.

Необходимо отметить повышение экологической нагрузки при использовании азокрасителей в связи с низкой скоростью их разложения. Данный эффект выражен тем ярче, чем выше молекулярная масса используемого красителя и число азо-групп в молекуле. По этой причине в последнее время в промышленности предлагаются подходы по переработке отходов азо-красителей в более безопасные и быстро разлагаемые производные.

Данное пособие охватывает круг вопросов, связанных с получением и практическими аспектами применения азо-красителей и позволяет сформировать у студента комплексное представление о создании функциональных материалов из органических соединений и возможность применить свои знания на практике.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов НОЦ Инфохимии университета ИТМО, обучающихся по дисциплинам «Органическая химия» и «Физическая химия», а также может быть рекомендовано студентам со специализацией в области естественных наук. Данное пособие включает теоретический материал для освоения курса и методические указания к выполнению лабораторных работ. Данное пособие можно использовать в учебном процессе в рамках контактной работы и также она включает разделы для самостоятельной работы студентов по указанным дисциплинам.

1. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНОГО СИНТЕЗА АЗО-КРАСИТЕЛЕЙ

1.1. Требования техники безопасности при работе с кислотами и щелочами

Минеральные кислоты – агрессивные жидкие или кристаллические вещества с высокими окислительными или восстановительными свойствами. Они, сильные кислоты, действуют на все металлы, кроме благородных, с выделением водорода и образованием солей. Выделение водорода, высокая температура могут приводить к пожарам и взрывам. Органические материалы, облитые кислотой, обугливаются и даже воспламеняются. В воде кислоты хорошо растворяются с выделением тепла, некоторые – с большим выделением тепла. При нагревании минеральные кислоты разлагаются. Кислоты, применяемые совместно, усиливают действие друг друга. Пары или аэрозоли кислот раздражают и прижигают слизистые оболочки верхних дыхательных путей, разрушают зубы. При остром отравлении происходит раздражение дыхательных путей, насморк, чихание, кашель, затруднение дыхания, чувство удушья, спазм голосовой щели, жжение в глазах, при более высоких концентрациях – кровавая мокрота, рвота, тяжелые заболевания бронхов и легких, конъюнктивиты и поражения роговицы глаз. При попадании на кожу кислоты вызывают тяжелые ожоги, язвы, при очень большой поверхности поражения возможен смертельный исход. При заживлении остаются рубцы. Разбавленные растворы могут быть причиной экземы. При хроническом отравлении – разрушение зубов, катары дыхательных путей, желудочно-кишечные расстройства, воспалительные заболевания кожи. Симптомы отравления: раздражение слизистых оболочек, насморк, тошнота, рвота, кашель, удушье, боль в животе, общая слабость, резь в глазах.

1. Для предупреждения ожогов при работе с концентрированными кислотами необходимо пользоваться спецодеждой и средствами индивидуальной защиты: халат с длинными рукавами КЦС, резиновый передник, перчатки, защитные очки или защитная маска (щитки), фильтрующий противогаз класса веществ марки А или Е.
2. Работа с дымящими кислотами должна проводиться при включенной хорошо работающей вентиляции.
3. Для приготовления водных растворов серной, азотной и других кислот необходимо приливать их в воду тонкой струей при постоянном перемешивании. Смешивать кислоты с водой в обратном порядке запрещается. При приготовлении растворов кислот, при котором происходит разогревание, необходимо использовать только термостойкую стеклянную или фарфоровую посуду.
4. Пролитую кислоту необходимо засыпать песком, собрать и затем промыть место разлива большим количеством воды и нейтрализовать. Затем провести уборку рабочего места.

5. При отравлении парами кислоты необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, создать покой, уложить или удобно усадить, провести ингаляцию содовым раствором, при удушье дать дышать кислородом. Обратиться за квалифицированной медицинской помощью. При попадании кислоты в глаза – немедленно промыть струей воды и осушить полотенцем, после чего обратиться за квалифицированной помощью. При попадании кислоты на кожу – немедленно смыть большим объемом воды. В случае термического ожога наложить на раны сухую антисептическую повязку. Для обезболивания применять поверх повязки сухой холод (лед, снег, холодная вода в пузырьке или полиэтиленовом мешочке). Охлаждение уменьшает отек и воспалительные процессы в обожженных тканях. При больших поверхностях химического и термического ожога вызвать скорую помощь.
6. **Запрещается** сливать отработанные кислоты в канализацию. Их следует собирать в специальную посуду и только после нейтрализации сливать в канализацию или в специально отведенные емкости.
7. В лабораториях концентрированные кислоты необходимо хранить в склянках из толстого стекла на противнях, выложенных асбестом или песком, в определенном месте под тягой или в нижней части вытяжного шкафа. Кислоты не должны храниться вместе со щелочами и другими несовместимыми по свойствам веществами.
8. На рабочем месте необходимо иметь достаточное количество нейтрализующих средств – щелочных растворов или извести.
9. Освободившиеся после работы приборы и посуда должны быть тщательно обезврежены, нейтрализованы, а затем вымыты.

Щелочи металлов первой группы – хорошо растворимые в воде основания (гидроксиды металлов). В безводном состоянии щелочи – белые, кристаллические гигроскопичные агрессивные вещества, сильные основания. Растворение в воде или спирте происходит с большим выделением тепла. Щелочи в безводном состоянии и в растворах оказывают разъедающее действие на различные материалы, и даже такие, как стекло, фарфор. Растворы щелочей вызывают коррозию металлов. Все щелочи по опасности относятся к едким веществам. Пары, аэрозоли или пыль щелочей раздражают и прижигают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. На кожу щелочи действуют прижигающим образом, растворяя белки. Концентрированные растворы вызывают ожоги кожи. После излечения остаются рубцы. При длительном действии на коже образуются язвы, возможны дерматиты и экземы. Особенно опасно попадание щелочи в глаза, так как происходит помутнение роговицы и может наступить слепота. Действие растворов тем сильнее, чем выше его концентрация и температура. Симптомы отравления: раздражение слизистых оболочек, насморк, резь в глазах.

1. Для предупреждения ожогов при работе со щелочами необходимо пользоваться спецодеждой и средствами индивидуальной защиты: халат с

длинными рукавами, резиновые перчатки, защитные очки или защитная маска (щиток).

2. При дроблении щелочи следует следить, чтобы мелкие куски этих веществ не попадали в глаза, на кожу и складки одежды: куски дробить завернутыми в ткань, обязательно использовать спецодежду и средства индивидуальной защиты.
3. При взвешивании твердых щелочей необходимо пользоваться фарфоровыми, пластиковыми или стеклянными чашками, или стаканами, или полиэтиленовой пленкой. Бумагу щелочи разъедают.
4. Растворы щелочей нужно готовить в фарфоровой широкогорлой посуде под тягой, добавляя щелочь маленькими порциями в воду при постоянном перемешивании и охлаждении. Концентрированные растворы щелочей хранятся в пластиковой посуде, сосуды с растворами щелочей можно закрывать резиновыми или пластмассовыми (полиэтиленовыми) пробками, но не притертыми стеклянными.
5. Нейтрализацию щелочей и их растворов производить только после разбавления.
6. Все процессы с использованием щелочей сопровождаются выделением тепла, поэтому необходимо пользоваться термостойкой посудой.
7. Пролитый раствор щелочи необходимо залить большим количеством воды и нейтрализовать с использованием средств индивидуальной защиты. Затем провести уборку рабочего места.
8. Рассыпанную щелочь, обязательно в халате, очках и перчатках, собрать, пол или рабочее место промыть водой и нейтрализующими растворами. Затем провести окончательную уборку.
9. При попадании щелочи на кожу – немедленно смыть большим объемом воды, затем промыть раствором слабой кислоты (лимонной, винной). В случае термического ожога наложить на раны сухую антисептическую повязку. Для обезболивания применять поверх повязки сухой холод (лед, снег, холодная вода в пузырьке или полиэтиленовом мешочке). Охлаждение уменьшает отек и воспалительные процессы в обожженных тканях. При больших поверхностях химического и термического ожога вызвать скорую помощь. При попадании щелочи в глаза – немедленно промыть струей воды и осушить полотенцем, после чего обратиться за квалифицированной помощью. При отравлении пылью, аэрозолями или парами щелочей необходимо вывести пострадавшего из загазованной зоны, создать покой, дать много пить. Обратиться за квалифицированной медицинской помощью.
10. Запрещается сливать растворы щелочей в канализацию. Отработанные растворы собирают в специальную посуду и после нейтрализации сливают в канализацию или в специальные емкости.

11. В лабораториях щелочи необходимо хранить в пластиковой посуде под тягой или в нижней части вытяжного шкафа. Щелочи не должны храниться вместе с кислотами и другими несовместимыми по свойствам веществами.
12. На рабочем месте необходимо иметь достаточное количество нейтрализующих средств.
13. Освободившиеся после опытов приборы и посуда должны быть тщательно обезврежены, нейтрализованы, а затем вымыты.

1.2. Требования техники безопасности при работе с органическими растворителями

1. Мытье посуды органическими растворителями является операцией, опасной для здоровья, почти все растворители огнеопасны, поэтому эту операцию необходимо проводить в вытяжном шкафу. Использованный растворитель собирают в специально отведенную для этого банку, сливать его в канализацию запрещается. Наиболее подходящими растворителями для мытья посуды являются этиловый спирт, ацетон, хлороформ, петролейный эфир.
2. Перед работой с органическими растворителями необходимо ознакомиться с паспортом безопасности органического растворителя, включающего информацию о пожароопасности и токсичности, средствах пожаротушения и оказания первой помощи, а также способах утилизации.

1.3. Правила работы с химической посудой при нагревании и пониженном давлении

1. При работе со стеклом применяются средства индивидуальной защиты: халат с длинными рукавами, защитные очки или защитная маска (щиток), защитные перчатки (при необходимости), респиратор (при необходимости).
2. Запрещается нагревание жидкостей в закрытых колбах или приборах, не имеющих сообщения с атмосферой.
3. Запрещается использовать в работе посуду и приборы, имеющие трещины или отбитости, осколы, после многократного ремонта.
4. При работе с вакуумными приборами и установками обязательно в качестве защитного средства использование защитных очков или защитных масок (щитков).
5. Для перегонки химических веществ в вакууме запрещается использовать в качестве перегонных или приемных плоскодонные тонкостенные колбы.
6. В результате аварийной ситуации при работе со стеклом возможны порезы различной степени тяжести и связанные с ними кровотечения. Опасны порезы осколками стекла, загрязненными химическими веществами. Это может быть причиной отравлений, так как химические вещества в этих случаях попадают непосредственно в кровь пострадавшего. При соприкосновении с нагретым стеклом возможны ожоги. Необходимо остановить кровотечение, обеззаразить

порезанное место и наложить повязку. При сильных ожогах следует обратиться за квалифицированной медицинской помощью. В случае ожогов обработать рану и наложить повязку.

7. По окончании работы использованную химическую посуду необходимо нейтрализовать, обезвредить и тщательно вымыть. Не рекомендуется откладывать ее очистку на следующий день.
8. После мытья посуду высушить и в чистом виде сложить в рабочий стол или шкаф. Важно, чтобы посуда в столе содержалась в порядке.

1.4. Правила работы с ароматическими аминами и фенолами

Все **органические амины** являются главным образом, ядами крови, воздействуют на почки и печень. Первичные амины токсичнее вторичных и третичных. Органические амины даже в малых концентрациях и дозах поражают нервную систему, вызывают нарушение эритропоэза, проницаемость сосудистых стенок и клеточных мембран, функций печени и развитие дистрофии. Ароматические амины вызывают дерматиты, экземы, развитие местной и общей аллергии. Некоторые ароматические амины вызывают доброкачественные и злокачественные опухоли мочевого пузыря и мочевыводящих путей. Наличие хлора в анилине приводит к более агрессивному действию на кровь, введение алкильных групп в кольцо анилина уменьшает его острую токсичность. Присутствие карбоксильной группы, сульфогруппы или ацетилирование резко уменьшает токсичность. Отравление ароматическими аминами наиболее характерно проникновением через кожу, хотя возможно отравление и аэрозолями через органы дыхания. Развивается желтовато-коричневое окрашивание кожи рук, лица, синюха, желтуха. В крови снижается содержание гемоглобина и числа эритроцитов.

1. При работе с органическими аминами необходимо использовать средства индивидуальной защиты: халат с длинными рукавами, резиновые перчатки, защитные очки, респиратор, фильтрующий противогаз класса веществ марки А.
2. Работа с органическими аминами должна проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции вдали от открытого огня.
3. Перед началом работы должны быть подготовлены необходимые средства огнетушения и средства нейтрализации используемых химических веществ. Средства пожаротушения: вода, асбестовое полотно, песок, пенный, огнетушитель (углекислотный, порошковый).
4. Рабочее место должно быть свободным от не используемых в работе приборов, лишней посуды и реактивов.
5. Перед началом работы необходимо проверить исправность используемых приборов, целостность стеклянных деталей и надежность их соединения в приборе.

6. На рабочем месте количество аминов должно быть не более необходимого для работы.
7. При разливе жидкости, а также утечках ее паров необходимо выключить все источники открытого огня, электронагревательные приборы. Если разлит легколетучий амин, необходимо обеспечить хорошую вентиляцию, покинуть комнату, до тех пор, пока вентиляция не вытянет разлитый амин. В случае разлива тяжелых аминов необходимо место разлива жидкости засыпать песком, загрязненный песок собрать совком. Загрязненный участок окончательно очистить и промыть водой. При ликвидации аварии необходимо действовать с учетом специфики конкретного вещества и других химических продуктов, находящихся в смеси с ним, с обязательным использованием средств индивидуальной защиты.
8. При отравлении парами амина необходимо пострадавшего вывести на свежий воздух, создать покой, дать горячий чай, при необходимости обратиться в здравпункт за медицинской помощью. При тяжелых отравлениях при потере сознания с остановкой дыхания делать искусственное дыхание и вызвать скорую помощь. При попадании амина на кожу необходимо загрязненный участок тела промыть большим количеством воды с мылом. При попадании амина в глаза необходимо промывать их проточной водой в течение 10–15 минут и обратиться к врачу. При попадании жидкости на спецодежду, ее необходимо снять и заменить. Загрязненную спецодежду необходимо выстирать.
9. Запрещается выливать остатки и отходы аминов в канализацию.
10. Отработанные органические амины следует собирать в специальную герметично закрывающуюся тару с последующей их регенерацией либо уничтожением.
11. Все приборы и используемая посуда по окончании работы должны быть тщательно вымыты.

Фенолы – токсичные вещества. При попадании на кожу разъедают ее и вызывают ожог с последующим образованием язв.

1. При попадании фенола на кожу необходимо сразу же смыть ее сильной струей воды, а затем обработать пострадавший участок 96%-ным этанолом, содержащим 3% хлорного железа, и, наконец, снова водой. В более серьезных случаях поражения фенолом или его парами необходимо немедленно обратиться к врачу.
2. При работе с фенолом следует пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками. Взвешивание фенола необходимо производить в вытяжном шкафу.
3. Использованные растворы необходимо вылить в органические сливы, соблюдая меры безопасности, а посуду — тщательно сполоснуть водой.

1.5. Реакции сульфирования, diaзотирования и азо-сочетания: общие сведения

Сульфирование является обратимой реакцией электрофильного замещения сульфо-группы в ароматическое кольцо. Обратимость данного процесса позволяет использовать сульфирование как способ защиты наиболее реакционноспособных положений ароматического кольца в многостадийных синтезах, а также позволяет повышать растворимость получаемых соединений в воде.

В качестве сульфлирующего агента может быть использован серный ангидрид или катионы HSO_3^+ (Схема 1).

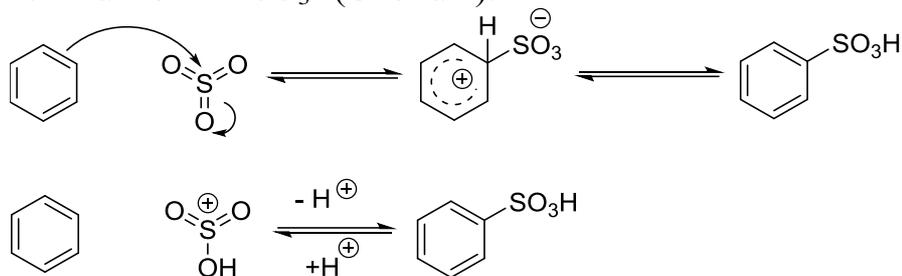


Схема 1.

В общем случае выбор сульфлирующего агента продиктован реакционной способностью ароматического ядра. Например, серная кислота способна сульфировать ароматические амины, тогда как менее активные субстраты сульфируются с использованием олеума или хлорсульфоновой кислоты. Следует отметить, что в ходе сульфирования скорость реакции уменьшается в результате разбавления серной кислоты образующейся водой, что требует использования избытка серной кислоты или удаления воды (например, азеотропной перегонкой). Пример сульфирования анилина показателен тем, что ввиду обратимости процесса позволяет в зависимости от температуры реакции получить разные продукты (Схема 2). Так, при комнатной температуре реакция анилина с серной кислотой приводит к образованию «внутренней соли» – сульфата анилинния, но при избытке серной кислоты вследствие ее водоотнимающих свойств процесс продолжается дегидратацией и образованием фенилсульфаминовой кислоты, что позволяет избежать *мета*-ориентирующего эффекта анилий-иона. При повышении температуры выше 100°C происходит *орто*-атака сульфурлий-катиона по ароматическому кольцу фенилсульфаминовой кислоты, в результате чего образуется ортаниловая кислота. Однако термодинамически наиболее выгодным продуктом является *пара*-изомер ортаниловой кислоты – сульфаниловая кислота, которая образуется при дальнейшем повышении температуры до $180\text{--}190^\circ\text{C}$.

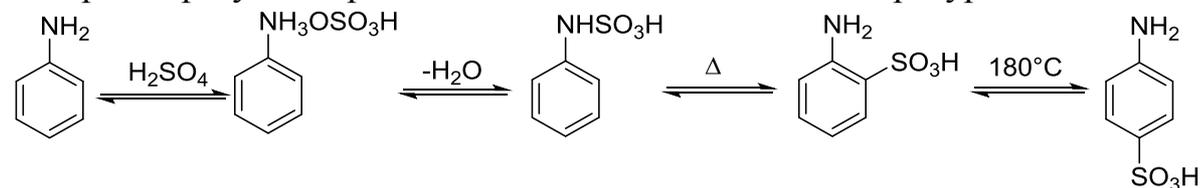


Схема 2.

Диазотирование ароматических аминов позволяет получать важные интермедиаты органического синтеза – диазониевые соли, которые могут участвовать в создании хромофоров за счет электрофильного замещения ароматических молекул с электронодонорными заместителями, реакциях восстановления с образованием гидразинов, а также в получении арилгалогенидов путем отщепления молекулярного азота и нуклеофильной атаки галогенид-аниона. Ароматические соли диазония легко получают взаимодействием соответствующих аминов с катионом нитрозония $^+N=O$, который генерируется из азотистой кислоты в кислой среде (Схема 3). При этом процесс протекает через образование нитрозо- ($ArNHN=O$) и изонитрозо-интермедиатов ($ArN=NOH$), а кислая среда способствует протонированию последнего с образованием легко уходящей группы — молекулы воды.

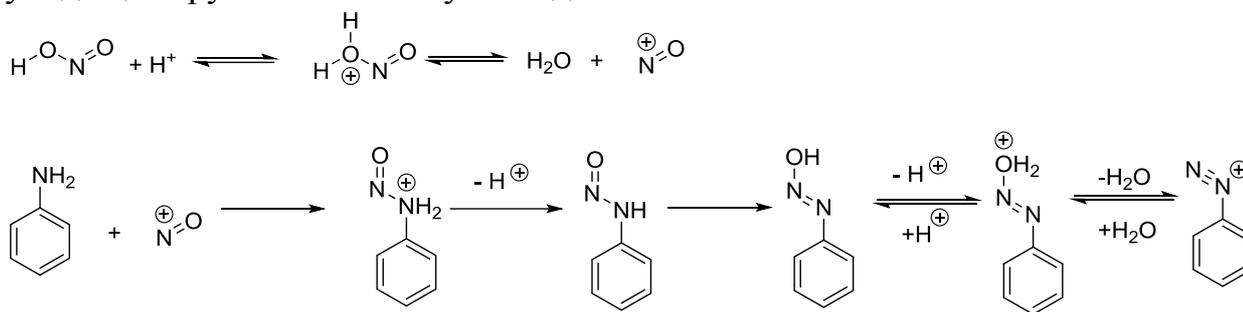


Схема 3.

Полученная диазониевая соль далее может участвовать в электрофильном замещении избирательно в *para*-положение фенолов или анилинов (*почему?*) (Схема 4), при этом наиболее высокая реакционная способность достигается в щелочной среде (*почему?*). Данная реакция называется **азо-сочетанием**.

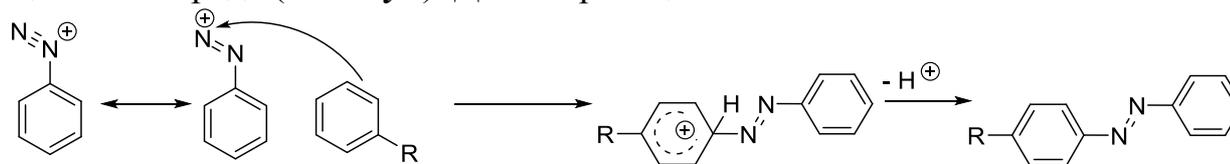


Схема 4.

1.6. Лабораторная работа №1. Синтез сульфаниловой кислоты из анилина

В круглодонную колбу на 100 мл помещается 10 г анилина и в нее медленно при охлаждении через капельную воронку добавляется 37 г серной кислоты. Смесь медленно нагревают до $180-190^{\circ}C$ на бане с силиконовым маслом и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч. После охлаждения до $50^{\circ}C$ реакционная смесь переливается тонкой струей в 200 мл ледяной воды при постоянном перемешивании. Полученные кристаллы отфильтровываются на воронке Бюхнера при пониженном давлении, промываются 5 мл ледяной воды, высушиваются в течение 5–10 минут и переносятся в эксикатор для более полного высушивания. Высушенный осадок взвешивается, и рассчитывается выход целевого продукта.

В отчете необходимо подробно описать методику эксперимента с указанием масс (объемов), молярных масс и количества вещества используемых реагентов. Работа считается выполненной при получении около 10 г чистого продукта.

1.7. Лабораторная работа №2. Азо-сочетание сульфаниловой кислоты и β -нафтола

1. **Диазотирование сульфаниловой кислоты.** Смесь 10.5 г (0.05 моль) дигидрата сульфаниловой кислоты и 2.65 г (0.025 моль) безводного карбоната натрия в 50 мл воды нагревают при перемешивании до полного растворения сульфаниловой кислоты и далее охлаждают с помощью ледяной бани до 15° (при этой температуре сульфанилат натрия начинает кристаллизоваться). К полученной суспензии добавляется раствор 3.7 г (0.054 моль) нитрита натрия в 10 мл воды и полученная смесь переливается в смесь 10.6 мл (0.125 моль) концентрированной соляной кислоты (плотность 1.18 г/мл) (*почему в реакции используется избыток соляной кислоты к нитриту натрия и сульфаниловой кислоте вместо эквимольного количества?*) и 60 г льда в стакан объемом 250 мл. Раствор, из которого в ходе перемешивания кристаллизуется сульфонат *n*-бензолдиазония, выдерживается в ледяной бане в течение 15–25 минут. В течение этого времени готовится раствор нафтоксида натрия (см. следующий пункт).
 2. **Азо-сочетание. Оранжевый II.** Навеску 7.2 г β -нафтола (0.05 моля) растворяют в теплом растворе 4 г (0.10 моль) гидроксида натрия в 60 мл воды в стакане на 500 мл (*почему нежелателен большой избыток щелочи?*), и полученный раствор далее охлаждают до 5°С добавлением 40 г льда. К полученной смеси добавляется диазониевая соль (см. предыдущий пункт) при интенсивном перемешивании. Затем реакционная система выдерживается без дополнительного охлаждения в течение одного часа. При этом температура смеси остается в пределах 5–10°С. Азо-соединение далее отделяется от красного раствора и формирует густую пасту, для повышения полноты выделения красителя в раствор добавляется 50 мл охлажденного до 5°С рассола (насыщенного раствора NaCl в воде). Затем красный раствор декантируется и осторожно нейтрализуется пищевой содой (NaHCO₃) либо NaOH до pH 6–8 (проверять с помощью индикаторной бумаги) и выливается в сливы неорганических соединений. Полученный красный осадок отделяется от остатков воды на фильтровальной бумаге на воронке Бюхнера при вакууме и промывается 10–20 мл ледяной воды, после чего выдерживается 5–10 мин при вакууме и переносится в эксикатор для более полного высушивания. Полученный осадок взвешивается, и рассчитывается выход целевого продукта.
- В отчете необходимо подробно описать методику эксперимента с указанием масс (объемов), молярных масс и количества вещества используемых реагентов. Работа считается выполненной при получении более 10 г чистого продукта.

2. ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С АЗО-КРАСИТЕЛЯМИ

2.1. Общий обзор материалов с азо-красителями

Водорастворимые азосоединения, обладающие характерной двойной связью, чаще имеют яркие цвета, особенно красные, оранжевые и желтые. Азокрасители являются наиболее важной группой синтетических красителей и широко используются в ряде отраслей, таких как текстильная и косметическая промышленность и бумажная печать. Известно много видов азокрасителей, и существует несколько систем классификации. Некоторые классы рассматривают особенности взаимодействия с окрашиваемым материалом, например, дисперсные красители (например, Disperse Orange). В другой классификации азокрасители можно разделять по количеству азогрупп. Большинство азокрасителей содержат только одну азогруппу (моноазо-), но некоторые содержат две (диазо-), четыре (тетракисазо-) и более.

Материалы, приготовленные с использованием азо-красителей, широко используются при получении пластмасс, создании систем для направленной доставки лекарств, активных веществ для клеток, и противораковых веществ [3], биологической активности [4, 5], в области высоких технологий, такие как производство лазеров, нелинейных оптических систем и топливных элементов [6]. Кроме того, азо-соединения могут применяться для сенсбилизации солнечных элементов [7] и при разработке препаратов фотодинамической терапии [8]. Помимо этого, азо-красители участвуют в ряде биологических реакций, таких как ингибирование ДНК, синтез РНК и белка, канцерогенез и фиксация азота.

Азо-красители характеризуются относительно высокой физико-химической устойчивостью и оптическими свойствами [9]. Из-за широкой цветовой гаммы, простоты изготовления и хороших красящих свойств азо-функционализированные красители, содержащие ароматические гетероциклические соединения, привлекают все большее внимание при производстве различных сенсоров и «умных» материалов. [10].

2.2. Лабораторная работа №3. Получение порошков с азо-красителями, инкапсулированными в меламин–барбутиратные самосборки

Реагенты:

Меламин 99%; барбитуровая кислота 99%; краситель, полученный в лабораторной работе №2; гидроксид натрия; соляная кислота: деионизованная вода.

Оборудование и расходные материалы:

- 1) Химическая посуда: стеклянные стаканы, стеклянные пробирки, химические дозаторы.
- 2) УФ-спектрофотометр
- 3) Лабораторная центрифуга

Приготовление образцов:

- 1) Готовятся растворы меламина и барбитуровой кислоты с концентрацией 20 мМ в 50 мл воды каждый. Для более быстрого растворения можно использовать ультразвуковую ванну и нагрев до 50°C.
- 2) Готовят раствор азо-красителя с концентрацией 0.2 мМ для последующего получения смесей с известной концентрацией.
- 3) Берут два набора пробирок (один для меламина, другой для барбитуровой кислоты) по 5 пробирок в каждом. Каждую пробирку в наборе нумеруют (0.1, 0.5, 1, 2, 3 и контроль).
- 4) В пробирки добавляют по 3 мл растворов барбитуровой кислоты или меламина и n мл раствора красителя, где n - номер пробирки. В пробирку «контроль» краситель не добавляют. Каждую пробирку доводят деионизованной водой до общего объема 6 мл.
- 5) Полученные растворы охлаждают до 4°C на ледяной бане.
- 6) Смешивают охлаждённые растворы меламина и барбитуровой кислоты, имеющие одинаковые номера.
- 7) Полученные растворы интенсивно перемешивают до образования взвеси. Осадок центрифугируют до бесцветного раствора и трижды промывают водой с промежуточным диспергированием в ультразвуковой ванне и центрифугированием, после чего порошок сушат на воздухе.

Анализ степени инкапсуляции красителя в полученные порошки:

Для определения количества инкапсулированного красителя строится калибровочный график зависимости абсорбции от концентрации красителя в растворе гидроксида натрия согласно методике, описанной в работе 3.4. Определяются коэффициенты экстинкции для данного рН. В качестве раствора сравнения используется раствор гидроксида натрия (0.1 М). После этого 15 мг меламина-барбитуратовой сборки растворяют в 3 мл раствора гидроксида натрия (0.1 М) и регистрируется спектр поглощения. В качестве раствора сравнения берется раствор меламина-барбитуровой сборки в растворе гидроксида натрия (0.1 М). Строится зависимость концентрации начального раствора красителя в растворах меламина и барбитурата от концентрации, содержащихся в сборке.

Результаты работы оформляются в виде отчета с описанием хода работы, приведением калибровочных прямых с указанием коэффициента корреляции R^2 . Результат работы засчитывается в случае совпадения спектра поглощения раствора, полученного растворением порошков с инкапсулированным красителем, со спектром использованного красителя, а также значения $R^2 > 0.96$ в калибровочной прямой.

2.3. Лабораторная работа №4. Получение покрытий с азо-красителями

Подготовка покрытий к осаждению азо-красителей.

Перед формированием покрытий стеклянные или кварцевые подложки необходимо обезжирить и обработать поверхность для лучшей адгезии молекул. Для этого подложки предварительно промывают в водно-аммиачном растворе, приготовленном при смешивании 25% раствора водного аммиака, 30% пероксида водорода и дистиллированной воды, взятых в объемных соотношениях 1 : 1 : 5. Раствор предварительно подогревают, и каждое стекло поочередно выдерживается в течение 1–3 мин в водно-аммиачном растворе, затем промывается дистиллированной водой 3 раза по 5 мл и высушивается на воздухе при комнатной температуре.

Получение покрытий, содержащих азо-соединения.

Для нанесения на поверхность азо-соединения готовят его водный раствор (5 масс. %) и с помощью стержня Майера наносят на подложку слоем толщиной 0,1–100 мкм.

Далее для отверждения покрытия образцы в течение 30 минут экспонируют с использованием ультрафиолетового излучения (40 Вт) с длиной волны 365 нм на расстоянии 2 см от лампы до покрытия. Затем пленку дополнительно отверждают при 150°C в течение 4 ч в сушильном шкафу на воздухе.

Получение пленок, содержащих азо-соединения.

Для опытов используют чашки Петри диаметром 90 мм. Количество агара рассчитывается на заполнение чашки Петри примерно на 4–5 мм от дна чашки Петри. Раствор 1–5 масс.% агара марки А1296 смешивается с раствором 40 мМ меламина в равных объемных соотношениях, затем 10 мл полученного раствора заливается в чашку Петри и остужается до формирования геля. После затвердевания агара в покрытии проделывается отверстие с помощью наконечника дозатора, рассчитанного на объем 10 мл. В полученное отверстие заливается 500 мкл 20 мМ барбитуровой либо циануровой кислот, смешанных с азокрасителем в концентрации 10^{-4} М. Чашку Петри выдерживают при комнатной температуре в течение 6 ч (для завершения реакции диффузии). Затем образцы осторожно переносят в сушильный шкаф и выдерживаются при температуре 38°C в течение 8–12 ч вплоть до их отслоения от чашки Петри.

! Не подвергайте пленку слишком высокой температуре, чтобы избежать деформации образцов.

! Не пересушивайте пленки, иначе их сложно будет отделить!

! Если пленка не отдирается, подержите чашку над парами воды и попытайтесь снова.

! Наличие покрытия на стекле можно проверить, если снять его спектр поглощения при отражении либо спектр поглощения на пропускание в случае непрозрачных и прозрачных покрытий, соответственно.

Результаты работы оформляются в виде отчета с описанием хода работы и приведением спектров поглощения. Результат работы засчитывается при совпадении спектра поглощения покрытия с таковым для красителя.

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Лабораторная работа №5. Определение температуры плавления соединения

Температура плавления (обычно совпадает с температурой кристаллизации) – температура твёрдого кристаллического тела (вещества), при которой оно совершает переход в жидкое состояние. Метод термического анализа основан на том, что каждое вещество имеет свою характеристическую температуру плавления и кипения при атмосферном давлении. Наиболее точное определение температуры плавления осуществляется при измерении зависимости температуры нагреваемого вещества от времени при строго постоянной скорости нагревания или охлаждения.

Таким способом можно определять как низкие, так и очень высокие температуры плавления. Данные для построения кривых нагревания или охлаждения в координатах температура вещества от времени можно получать визуально или при записи кривых на саморегистрирующих приборах, таких как пинометры, дериватографы и др.

ВНИМАНИЕ! Перед исследованием рекомендуется сначала внести исследуемое вещество на кончике шпателя в пламя газовой горелки и проверить, не разлагается ли вещество до плавления, не взрывается ли, при какой примерно температуре плавится.

Визуальное наблюдение температуры плавления можно осуществлять несколькими способами. Согласно самому распространённому методу исследуемое вещество помещают в тигель. В центр навески опускают термопару в защитном кварцевом чехле, а свободные концы термопары, связанные с компенсационными проводами, погружают в сосуд Дьюара с ледяной кашицей и соединяют с милливольтметром. Выполнив все эти операции, включают нагрев тигельной печи через автотрансформатор для регулирования скорости нагревания и через некоторое время начинают отмечать по секундомеру показания милливольтметра, проградуированного в градусах Цельсия. *Скорость нагревания обычно выбирают в интервале 5–10 град/мин, руководствуясь величиной навески вещества.* Показания милливольтметра записывают через равные промежутки времени (20–30 с) и строят график зависимости температуры от времени. Температуру плавления определяют по участку плато на кривой.

! Когда термопара расположена между стенкой тигля и веществом, то на кривой нагревания вместо площадки плато появляется излом.

Уменьшение массы навески позволяет увеличить скорость нагревания, однако длина плато на зависимости температуры от времени будет меньше.

Если вещество содержит примеси или образующийся расплав является очень вязким, вместо горизонтальной площадки на кривой нагревания появляется наклонная площадка.

Второй способ определения температуры плавления основан на капиллярном методе. Вещество вносят в сухой чистый тонкостенный стеклянный капилляр длиной 6–8 см и внутренним диаметром 0,5–1,0 мм. Открытый конец капилляра должен иметь несколько больший диаметр, чтобы в него было удобно внести вещество. Для заполнения капилляра его открытый конец погружают в предварительно высушенный и растертый порошок исследуемого вещества, и, перевернув капилляр открытым концом вверх, легким постукиванием добиваются, чтобы порошок, попавший в капилляр, сместился в нижнюю его часть, к заплавленному концу. Высота столбика исследуемого порошка в капилляре должна быть около 2–3 см (примерно заполнен на половину или две трети капилляра).

Для уплотнения порошка в капилляре его перед очередным заполнением можно осторожно бросить запаянным концом вниз в вертикально установленную стеклянную трубку, длиной около 30–40 см и диаметром 1–1,5 см.

Заполненный капилляр (Рисунок 1, отмечен 1) плотно прикрепляют к термометру резиновым кольцом так, чтобы столбик порошка в капилляре был около центра ртутного резервуара термометра. Капилляр следует располагать сбоку от источника нагревания.

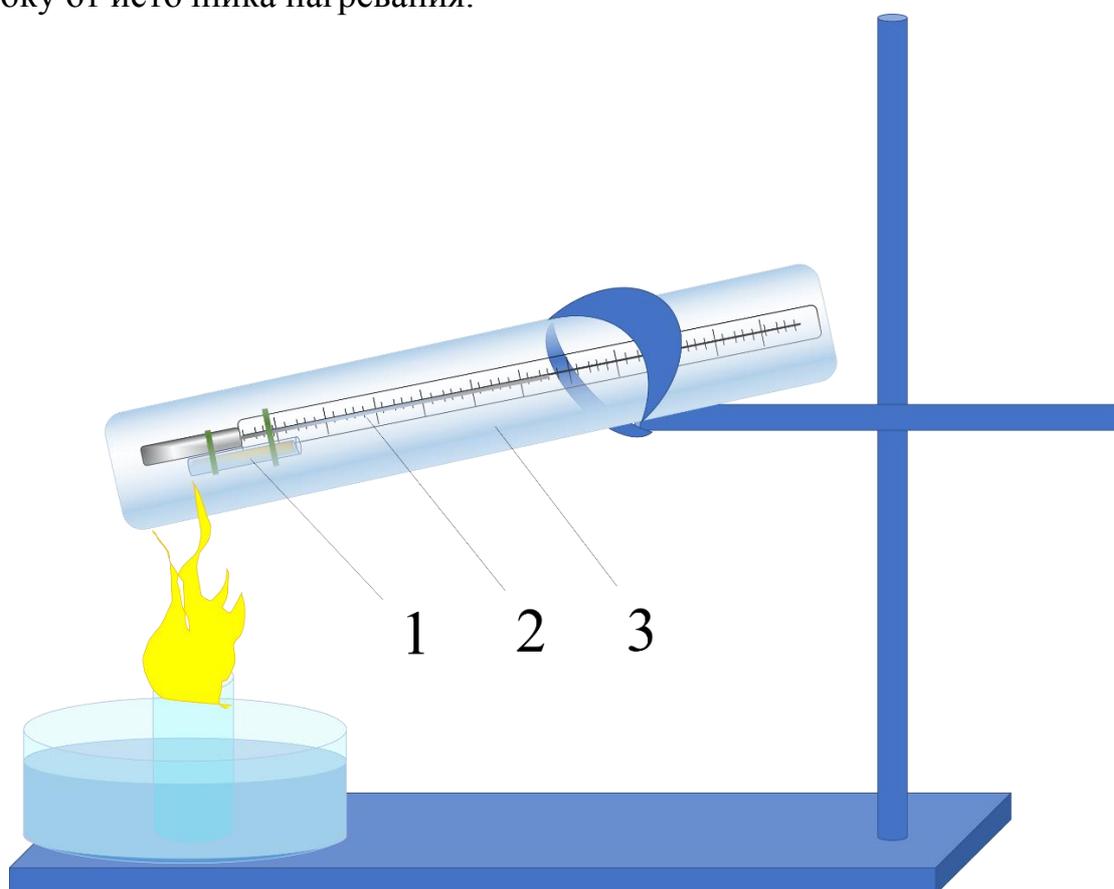


Рисунок 1 – Схема установки по определению температуры плавления вещества, где 1 – капилляр с исследуемым веществом, 2 – термометр, 3 – кварцевая или термостойкая стеклянная защитная колба

Термометр с капилляром погружают в защитную колбу 3. Иногда нагревание проводится на воздухе, тогда колбу покрывают стеклотканью. С помощью лупы следят за показаниями термометра, помимо того, что записывают через равные промежутки времени значения температуры, дополнительным признаком плавления вещества является прозрачное вещество в капилляре. Усадка порошка в капилляре также свидетельствует о приближении момента расплавления вещества. За усадкой наблюдается появление капель жидкости внутри капилляра, а само вещество как бы спекается, наконец, в капилляре над частицами порошка образуется мениск жидкости. Температуру, при которой появляется мениск жидкости, принимают за температуру плавления вещества.

Для наиболее равномерного нагрева в колбу могут наливать нагреваемую жидкость, это уменьшает погрешность в оценке температуры, так как обогревается и выступающий из жидкости столбик ртути. Для предотвращения относительно больших и ненадежных поправок на выступающий столбик ртути лучше использовать укороченные термометры Аншютца и погружать их в жидкость так, чтобы ее уровень был выше уровня столбика ртути в момент измерения.

В качестве нагревающей жидкости можно использовать глицерин и различные сорта минеральных масел (для температур 100–250°C), силиконовое масло (для температур до 300°C). Колба должна вмещать термометр, а ее длинное горло – предотвращать разбрызгивание жидкости. Обычно колбу наполняют жидкостью на 3/4 объема.

ВНИМАНИЕ! Метод пригоден для веществ с температурами плавления ниже 300°C.

Температуры плавления гигроскопичных и возгоняющихся веществ, а также веществ, реагирующих с воздухом, определяют в капиллярах, запаянных с двух концов, при этом капилляр должен быть весь погружен в нагреваемую жидкость.

Если вещество гигроскопичное, то капилляр заполняется в сухой камере либо заполненный капилляр выдерживается в вакуум-эксикаторе. После высушивания капилляр немедленно запаивается в сухой камере.

3.2. Лабораторная работа №6. Определение коэффициента экстинкции азо-красителя

В основе метода идентификации вещества по коэффициенту экстинкции лежит закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon c l,$$

где D – оптическая плотность раствора, I_0 и I – интенсивность светового потока до и после прохождения через слой раствора, ϵ – молярный коэффициент экстинкции

(светопоглощения) при заданной длине волны ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), c – концентрация (моль/л), l – толщина слоя раствора (см).

Если в растворе присутствует несколько поглощающих веществ, то оптическая плотность раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей, создаваемых входящими в него компонентами:

$$D = \sum \varepsilon_i c_i l,$$

где ε_i – молярный коэффициент экстинкции i -го компонента, c_i – концентрация i -го компонента.

Из этих формул очевидна линейная зависимость оптической плотности от концентрации исследуемого вещества. Однако встречаются отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера. Причиной этого являются инструментальные и физико-химические причины. Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера бывают истинными и кажущимися. Истинные отклонения связаны с изменением коэффициента преломления среды при изменении концентрации поглощающего вещества. Кажущиеся отклонения связаны с инструментальными и химическими причинами.

Таким образом, не совсем корректно измерять коэффициент экстинкции по одной концентрации красителя. Более корректно построить зависимость оптической плотности от концентрации (при этом концентрации красителей взять в пределах одного порядка) и взять первую производную, которая будет равна εl .

Необходимые реагенты:

1. Краситель, полученный в лабораторной работе 2.
2. Деионизованная вода.

Ход работы:

На основе деионизованной воды готовятся 6–7 растворов синтезированных азо-красителей с концентрациями в пределах 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. Полученные растворы фотометрируют относительно раствора сравнения (деионизованной воды) в диапазоне длин волн от 190 до 690 нм в пластиковой кювете. Из полученных спектров находят пики с диапазоном оптической плотности 0,2 до 2. Записываются данные длины волн и строится калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации красителя. Из производной находится молярный коэффициент экстинкции, сравнивается данная величина с табличными значениями.

Результаты работы оформляются в виде отчета с описанием хода работы, приведением калибровочных прямых с указанием коэффициента корреляции R^2 . Результат работы засчитывается в случае значения $R^2 > 0.96$ в калибровочной прямой.

3.3. Лабораторная работа №7. Анализ фазового состава соединения методом порошковой рентгеновской дифракции

Метод порошковой рентгенографии или порошковой рентгеновской дифракции (Powder X-Ray Diffraction, PXRD) является одним из основных аналитических методов. Данный метод используется для определения фазового (качественного и количественного) состава исследуемого вещества, расчета параметров элементарной ячейки, размера кристаллитов и микронапряжений. Важнейшим условием проведения эксперимента является присутствие кристаллической фазы в исследуемом образце. Работа с прибором предполагает наличие у лаборанта начальных знаний в области рентгеновской кристаллографии, оптики и физики твердого тела.

Техника безопасности

Порошковый дифрактометр D2 Phaser производства фирмы Bruker (Германия) оборудован собственной системой безопасности, не позволяющей пользователю получить какой-либо вред при работе с прибором. Тем не менее, поскольку дифрактометр оборудован рентгеновской трубкой, являющейся источником ионизирующего электромагнитного (рентгеновского) излучения, самостоятельная работа с прибором предполагает проведение предварительного личного инструктажа по технике безопасности. В случае совместной работы на приборе вместе с инженером либо лицом, ранее прошедшим инструктаж, получение дополнительного допуска к работе с прибором не требуется.

При работе с дифрактометром необходимо соблюдать общие требования эксплуатации аналитического оборудования: не менять системные настройки в программном обеспечении, не отключать оборудование от электросети, закрытие дверцы дифрактометра осуществлять с небольшим усилием, уверенно и плавно. Внутри прибора запрещаются какие-либо действия, за исключением установки/съема кюветы с исследуемым образцом и замены рассеивающей щели.

Порядок выполнения работы

1. Пробоподготовка

Перед проведением измерений исследуемый образец необходимо истереть до состояния тонкодисперсного порошка (как сахарная пудра). Не допускается присутствие в образце ясно различимых кристаллов (диагностируются по блестящим граням), в противном случае интенсивность некоторых пиков на дифрактограмме будет завышена. Истирание проводить в ступке – агатовой или фарфоровой. Если у вас темноцветный пачкающий образец со средней или малой твердостью, то истирание рекомендуется проводить в фарфоровой ступке. В противном случае можно использовать агатовую ступку. Перед истиранием рекомендуется протереть ступку салфеткой или промыть проточной водой. Можно также использовать дистиллированную воду из банки на столе. Спирт следует использовать только в крайнем случае. При истирании рекомендуется максимально локализовать образец, не «размазывая» его по всей ступке. Следует

учитывать, что длительное истирание образца (более 7 минут), может привести к его аморфизации или твердотельным химическим реакциям, что неизбежно исказит результаты анализа. Особенно это характерно для органических соединений.

После получения порошка необходимой степени дисперсности следует перенести его в заранее подготовленную кювету (рис. 2), используя пластиковые лопаточки. Металлический инструмент при работе со ступкой и кюветой использовать запрещается! После этого ступку и остальной использованный инструмент следует почистить или помыть.



Рисунок 2 – Стандартная кювета из полиметилметакрилата

Далее, используя пластиковую карту (рекомендуется ее предварительно протереть), необходимо равномерно распределить образец по всей площади выемки кюветы, начиная от ее центра. Важным условием является выравнивание образца по уровню кюветы (именно для этого и нужна пластиковая карта с длинными ровными краями). Запрещается прессовать образец!

В случае, если вы работаете с малым количеством порошка, недостаточным для заполнения всей кюветы, можно, во-первых, заполнить только ее центр, во-вторых, использовать кювету с глубокой выемкой, в которой с помощью пластилина установлена стеклянная подложка. Во втором случае образец также наносится в центр кюветы (его видно через прозрачное стекло) и равномерно распределяется от центра к периферии с помощью пластиковой карты. Стекло находится примерно на 1 мм ниже уровня кюветы, в связи с чем, равномерно распределяя вещество по поверхности стекла и выравнивая его уровень с помощью пластиковой карты, вы получите слой вещества толщиной около 1 мм.

2. Загрузка кюветы в дифрактометр

После подготовки кюветы с образцом откройте дифрактометр. Для это найдите на передней панели дифрактометра под монитором длинную черную ручку и расположенный за ней черный выступ. Надавите двумя пальцами снизу вверх на указанный черный выступ и после щелчка плавно потяните дверцу наверх. После открытия дверцы она поднимается сама, поэтому прикладывайте минимальные усилия для поднятия дверцы.

После открытия дверцы вы должны определить, какой размер рассеивающей щели необходимо установить (вверху слева). В комплектации прибора идет набор

щелей с размером прорези 0.1, 0.2, 0.6, 1 и 2 мм. Выбор щели определенной размерности определяется вашими задачами и количеством образца. В целом, увеличение размера щели приводит к увеличению общей интенсивности пиков на дифрактограмме, но уменьшает их разрешение. То есть, если установлена щель с размером прорези 2 мм, то при большой скорости съемки может произойти слияние двух или более близко расположенных пиков. При малом количестве образца (когда кювета не заполнена полностью) большой размер щели приведет к увеличению общего фона на дифрактограмме. В качестве стандартной установки, если съемка производится от угла 2Θ (2Θ) более 10° , а вещество заполняет более 70 % от площади выемки кюветы, рекомендуется использовать щель размером 1 мм.

ВНИМАНИЕ! Если вы проводите съемку от угла $2\Theta = 5 - 10^\circ$, то размер щели должен составлять 0.1 или 0.2 мм.

Важным элементом измерительной системы является противорассеивающий экран, представляющий собой вертикальную металлическую пластину, установленную над прободержателем. Экран имеет магнитное крепление. Функция данного экрана – обрезать рассеянное рентгеновское излучение. Экран имеет две стороны с различным расстоянием до поверхности пробы – 1 мм и 3 мм. По умолчанию противорассеивающий экран установлен на значение 1 мм, и без веской причины менять сторону или снимать экран не рекомендуется. В случае, если вы проводите съемку от угла $2\Theta = 5 - 10^\circ$ наличие экрана **ОБЯЗАТЕЛЬНО**.

После установки необходимой щели и проверки значения противорассеивающего экрана установите подготовленную кювету в прободержатель. Для этого потяните вниз черную круглую ручку, установленную на прободержателе. После этого установите кювету в открывшийся слот и потяните вверх черную ручку прободержателя. Далее закройте дверцу дифрактометра: возьмитесь за длинную черную ручку двумя руками и плавно потяните ее вниз до полного закрытия (щелчка замка). В случае если дверца не закрылась или закрылась не полностью (в этом случае слева на приборе загорится красным значок «Alarm»), откройте ее и опять закройте. Если дверь закрыта не полностью, запуск измерения осуществить не получится.

3. Запуск измерения

После полного закрытия дверцы дифрактометра откройте программу DIFFRAC.MEASUREMENT. Ярлык расположен на рабочем столе и в панели задач – рис. 3.



Рисунок 3 – Ярлык программы DIFFRAC.MEASUREMENT

Задайте настройки измерения в верхней левой части окна программы (рис. 4).

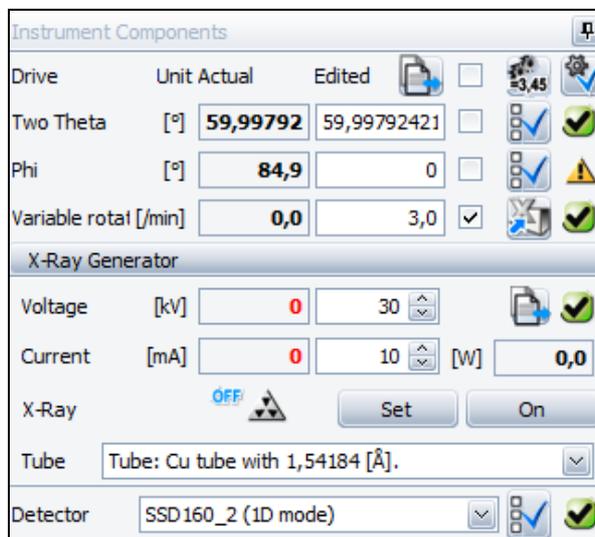


Рисунок 4 – Левая верхняя часть окна настройки параметров измерения

Все, что вы можете изменить здесь – это задать скорость вращения образца (кюветы) на столике прободержателя, Variable rotat [/min], колонка Edited. Скорость измеряется в количестве оборотов в минуту (в данном случае равна 3). После этого подайте напряжение на рентгеновскую трубку, нажав кнопку “On”. Если дверца дифрактометра закрыта плотно, примерно через 10 секунд над кнопкой “On” появится значение 300 Вт, соответствующее мощности рентгеновской трубки. Напротив надписи “X-Ray” треугольный значок загорится желто-красным, показывая, что трубка находится под напряжением. Дверца дифрактометра при этом блокируется, а в верхней части прибора загорается желтая световая панель. В некоторых случаях, при сбое программы, напряжение не подается. Тогда необходимо повторно нажать кнопку “On”.

Дальнейшие настройки нужно производить в нижней части окна программы (рис. 5).

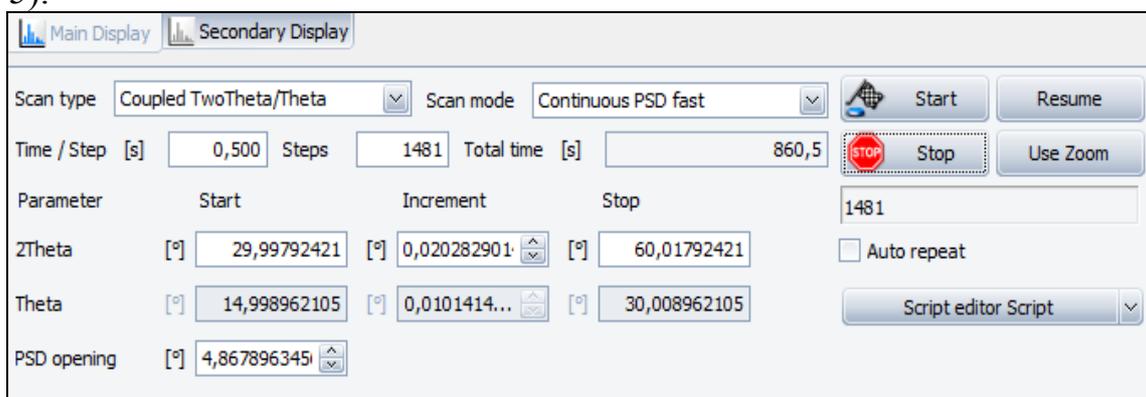


Рисунок 5 – Нижняя часть окна настройки параметров измерения

Следующий шаг – установить угловой интервал съемки, 2Theta (2Θ). Θ – угол между горизонталью и направлением падающего/отраженного пучка рентгеновского излучения. В случае неорганических соединений значение Start для 2Theta рекомендуется устанавливать 10° , Stop - 70° или более. Для органических соединений – Start = 5° , Stop - 50° или более (не забудьте, что в этом

случае размер щели должен составлять 0.1 или 0.2 мм и обязательно должен быть установлен противорассеивающий экран с размером зазора 1 мм!). Значение Increment показывает, через какое расстояние программа будет ставить точку на дифрактограмме. В данном случае его значение составляет около 0.02, и менять его не рекомендуется.

Далее следует ввести количество секунд, в течение которых будет производиться измерение на каждой точке дифрактограммы – параметр Time/Step [s]. В зависимости от того, какое значение вы установите, автоматически поменяется значение Total Time [s], показывающее общее время съемки. Выбирать значение Time/Step следует, исходя из ваших задач, количества образца и размера щели. В конечном итоге интенсивность пиков на дифрактограмме будет прямо пропорциональна значению Time/Step. В случае, если у вас много образца, размер щели не менее 1 мм и ваша задача – только фазовый анализ, то будет достаточно установить значение Time/Step 0.1 с. Чем меньше образца и меньше размер щели, тем сильнее следует увеличивать значение Time/Step. Это же правило применимо и в том случае, если вашей задачей является расчет параметров элементарной ячейки или получение дифрактограммы с максимальным разрешением.

После установки значений Start и Stop для 2Theta, а также Time/Step (другие параметры здесь менять не нужно), нажимаем кнопку “Start” (с флажком) и запускаем съемку. По ее завершении кнопка “Start” снова станет активной.

После завершения съемки нажимаем “Off” в настройках рентгеновской трубки (в левом верхнем углу окна программы), отключая рентгеновскую трубку от питания. Полученный результат сохраняем через File/Save Result в папке «X-ray experiments» на рабочем столе, предварительно создав там папку со своим именем. Сохранить файл можно с расширением .brml, .raw или .txt. Файлы с расширением .brml и .raw можно обрабатывать с помощью программного обеспечения, установленного на компьютер в кабинете 2222-1, а файл .txt содержит данные, позволяющие построить вашу дифрактограмму в Microsoft Excel или Origin. После этого можно открывать дверцу дифрактометра и менять образец.

4. Фазовый анализ

Для обработки дифрактограммы и определения фазового анализа образца открываем программу DIFFRAC.EVA (рис. 6). Также вы можете зайти в свою папку, найти необходимый файл, дважды нажать на него, и он автоматически откроется в этой программе.



Рисунок 6 – Ярлык программы DIFFRAC.EVA

В верхней левой панели программы находим область, отвечающую за фазовый анализ, и выбираем команду, выделенную в красный прямоугольник (рис. 7).



Рисунок 7 – Панель настройки фазового анализа

В появившемся окне фазового анализа нажимаем кнопку с тремя точками, расположенную на уровне надписи Chemical (тем самым мы выбираем фильтр по химическому составу) - рис. 8.

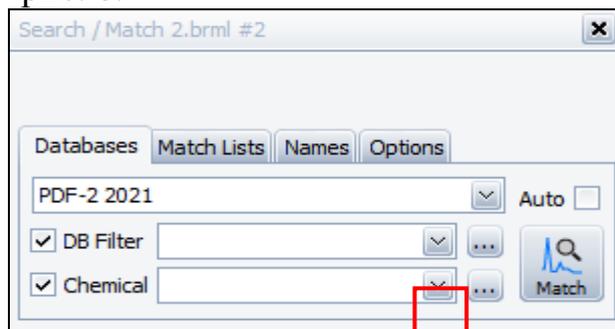


Рисунок 8 – Окно настройки фильтров для поиска фаз

В открывшемся окне выбираем все элементы через выделение их в рамку или нажатие комбинации CTRL+A (рис. 9). Далее, щелкая по любому из выделенных элементов несколько раз, меняем их цвет на красный (красный означает отсутствие этого элемента в нашем веществе). Затем снимаем выделение элементов, щелкая по пустому полю. Далее, поочередно щелкая, выделяем синим цветом ВСЕ элементы, которые могут входить в состав нашего вещества, учитывая состав реактивов, реакцию с кислородом, присутствие воды и т.д.

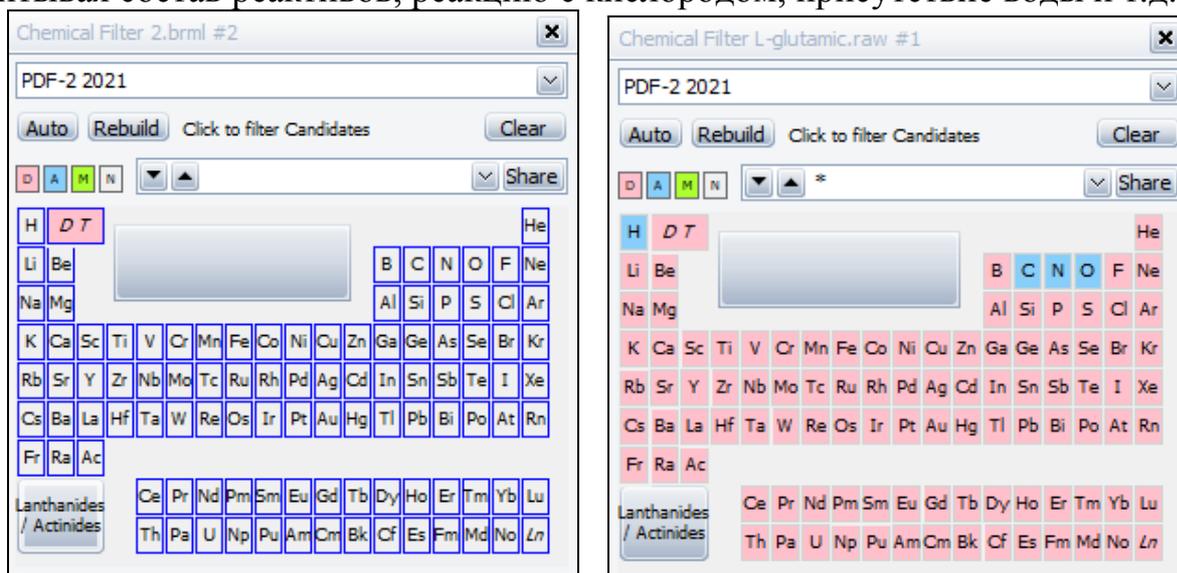


Рисунок 9 – Окна настройки присутствия химических элементов в искомой фазе

После этого закрываем окно фильтра по химическому составу и в открытом окне фазового анализа нажимаем кнопку “Match” (поиск фаз).

В открывшемся внизу списке подходящих фаз (рис. 10) выбираем наиболее соответствующую (ориентируемся в первую очередь на величину параметра FOM) и ставим галочку в крайнем левом столбце, тем самым добавляя ее в список

найденных фаз. Необходимо учитывать, что подходящие для нас фазы могут находиться не на самом верху предлагаемого списка. Фазы необходимо искать до тех пор, пока все пики не будут идентифицированы.

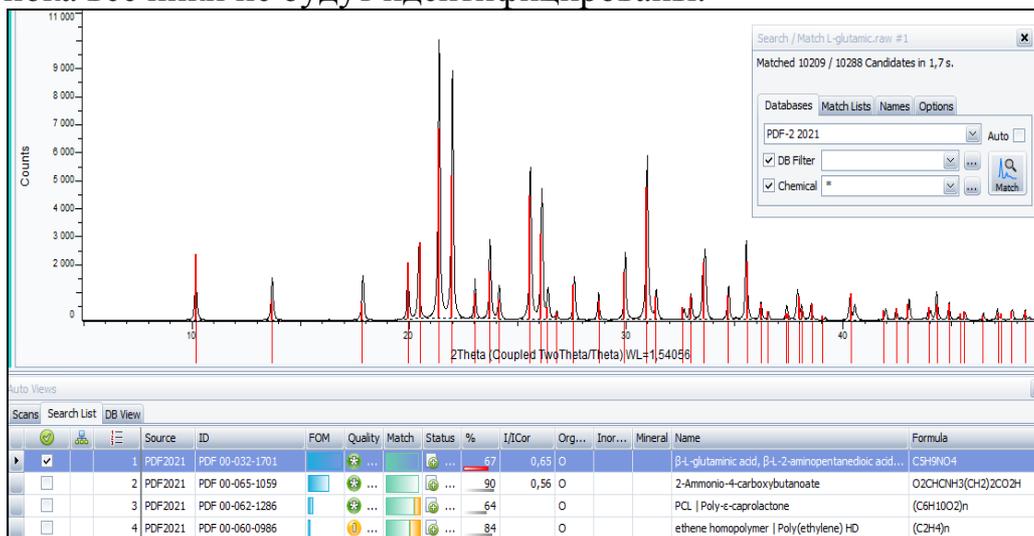


Рисунок 10 – Окно выбора предложенных программой фаз

В определенных случаях поиск фаз следует проводить поэтапно, исключая из процедуры поиска уже найденные пики (для этого используйте команду Tool – Auto Residue, предварительно выбрав ранее выбранную фазу).

По итогам обработки дифрактограммы вы должны получить подобную картину (рис. 11):

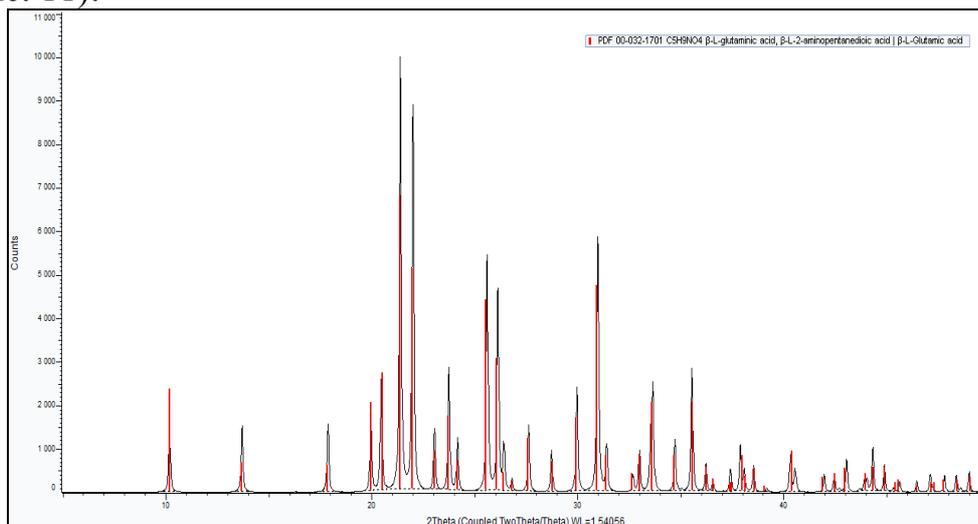


Рисунок 11 – Окно результатов фазового анализа

Для расчета степени кристалличности исследованного образца (определения соотношения аморфной и кристаллической фаз) в нижней части окна программы в древе объектов выделите полученную вами дифрактограмму (рис. 12).

Data	Description
[-] Document	
[-] Views	
[-] Pattern Matching	
[-] Set 1	
[-] <input checked="" type="checkbox"/> 2Theta	1 Scan
[-] <input checked="" type="checkbox"/> L-glutamic.raw #1	(Coupled TwoTheta/Theta)
[-] <input checked="" type="checkbox"/> Pattern List #1	1 Pattern
[-] <input checked="" type="checkbox"/> PDF 00-032-1701	C5H9NO4 β-L-glutaminic acid, β-L-2-aminopentanedioic acid β-L-Glutamic acid

Рисунок 12 – Древо всех присутствующих на дифрактограмме объектов

Затем в правой части окна программы найдите колонку, описывающую свойства дифрактограммы, и прокрутите до параметра Crystallinity (рис. 13). Поставьте галочку напротив Compute Crystallinity и затем щелкните в любом месте экрана. В результате программа посчитает вам долю кристаллической фазы в исследованном вами образце (в данном случае около 88 %).

После завершения всех расчетов сохраните результаты и закройте окна программ. Наведите порядок на рабочем месте, помойте или почистите инструменты, запишитесь в журнале. Столик прободержателя в дифрактометре должен быть поднят.

Crystallinity	
Compute Crystallinity	<input checked="" type="checkbox"/>
Crystallinity - From	29,998
Crystallinity - To	60,017
%-Crystallinity	87,6%
%-Amorphous	12,4%
Display Amorphous	<input type="checkbox"/>
Global Area	155,63
Reduced Area	136,32

Рисунок 13 – Окно расчета параметров кристалличности

После выполнения необходимых измерений необходимо подготовить документ в формате PDF, содержащий дифрактограмму с отметкой найденных фаз. Надпись к дифрактограмме должна содержать информацию о найденных фазах: номер карточки в базе данных, химический состав и относительное содержание в изученном образце. Оценка качества будет производиться исходя из числа пиков, идентифицированных на дифрактограмме.

3.4. Лабораторная работа №8. Спектрофотометрический анализ материалов на основе азо-красителей

Большинство азо-красителей являются рН-чувствительными хромофорами и материалы на их основе могут быть химическими детекторами H^+ с использованием рН индикаторов. Если в материал ввести функциональный рН-чувствительный краситель, то хемосорбированные молекулы воды в каркасе гидрогеля будут диссоциировать на H^+ , который принимается молекулой красителя, в результате чего происходит изменение цвета. Например, азо-краситель, имеющий два фенильных кольца, разделенных азогруппой $-N=N-$,

представляет собой типичный двухтактный краситель, в котором электрон переносится с донора диметиламина к акцептору катиона пиридиния через π -сопряженную систему, при этом происходит сдвиг в сторону видимой полосы поглощения. Через кольцо замещения эта полоса поглощения может быть смещена в любую сторону от ультрафиолета в видимую область, что позволяет осуществлять тонкую настройку цвета (Рис. 14).

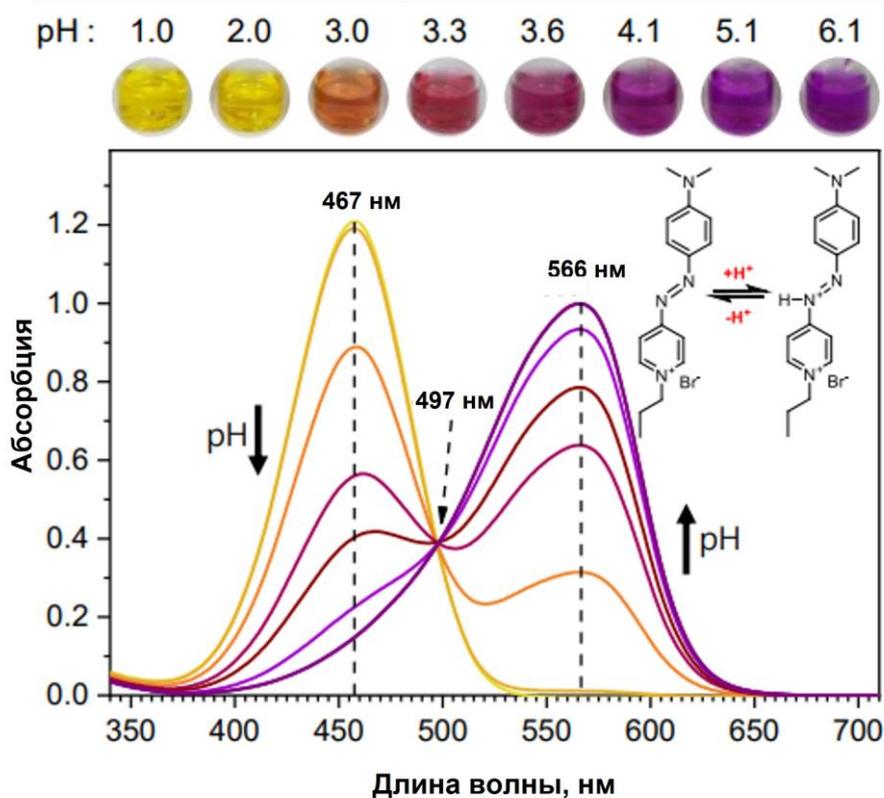


Рисунок 14 - Спектры поглощения в УФ-видимой области и цифровые изображения азо-красителя (0,018 мМ) в водном растворе с различным значением рН [11].

Важно отметить, что если азо-краситель протонирован, сила донора ослабевает, и появляется другая полоса поглощения с межмолекулярным переносом заряда. В то же время надо всегда учитывать рН при измерении и калибровке растворов. На рис. 14 видны спектры поглощения азо-красителя в водном растворе в концентрации 0,018 ммоль/л при различных значениях рН в интервале от 1,0 до 6,1. При $\text{pH} > 6$ в спектрах сильнее проявляется полоса поглощения при 566 нм, соответствующая внутримолекулярному переносу заряда с электронодонорной функциональной группы (диметиламин) на электроноакцепторную (пиридиний). По мере снижения рН интенсивность поглощения при 566 нм постепенно снижается, в то время как появляется новая полоса поглощения при 457 нм, что приводит к заметному изменению цвета.

Построение калибровочного графика по спектрам поглощения

Для построения калибровочных кривых необходимо знать, является ли исследуемый краситель рН-чувствительным или нет. Если краситель рН-чувствительный, все измерения необходимо делать в буферных растворах.

ВНИМАНИЕ. Для измерения спектров раствор сравнения нужно брать максимально близким по составу к аналитическому раствору.

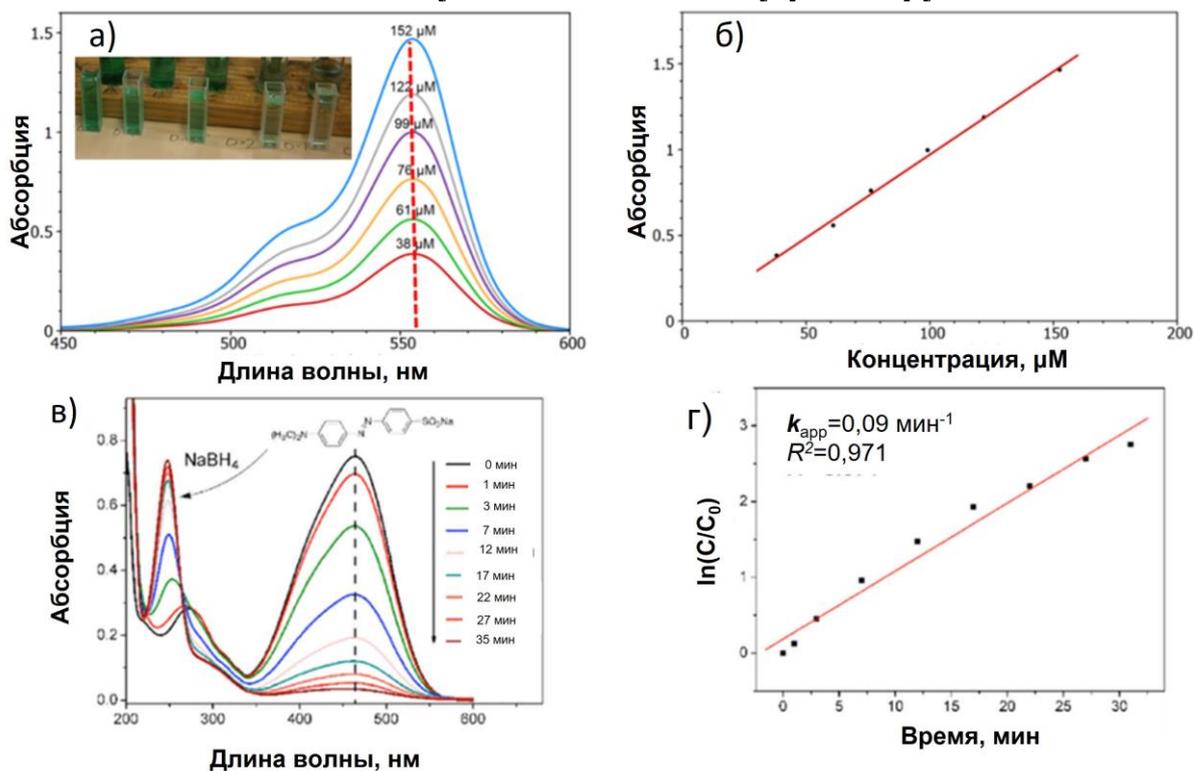


Рисунок 15 – а) Спектры поглощения в УФ-видимой области растворов сульфата никеля, взятых в разных концентрациях. На врезке изображения растворов; б) Калибровочная кривая, построенная по спектрам; в) Спектры поглощения в УФ-видимой области растворов азо-красителя в зависимости от времени его деградации; г) Кинетическая кривая реакции дегидратации.

- 1) Для построения калибровочных кривых растворы красителя готовят так, чтобы пики поглощения попали в интервал оптических плотностей от 0.2 до 0.8 (Рисунок 15 а). Если оптическая плотность попадает в этот интервал, то кривая получается самая достоверная.
- 2) Далее проводится перпендикулярная кривая, чтобы определить оптическую плотность в зависимости от концентрации раствора.

ВНИМАНИЕ! Растворы для калибровки следует снимать на спектрофотометре в порядке увеличения концентрации.

! Кюветы для измерения подбираются в зависимости от того, в какой области спектра находятся полосы поглощения молекул. Например, для окрашенных растворов можно снимать в стеклянных кюветках, в то время как прозрачные растворы ароматических соединений следует снимать в кварцевых кюветках.

3) При построении калибровочных кривых в программе Ориджин можно использовать опцию Analysis/Fitting curve/ linear fit

Нужно выбрать корреляцию с уравнениями прямых, так как зависимости оптической плотности от концентрации в областях оптических плотностей от 0,2 до 0,8 носит линейный характер. Тогда зависимости оптической плотности от концентрации приобретет вид: $D = kC + b$, где k – это коэффициент наклона уравнения прямой, а b – это коэффициент, уточняющий параметры кривых. По величине R^2 можно судить о близости практических данных к линии корреляции. Чем ближе R^2 к единице, тем более полно подобранное уравнение описывает практическую зависимость. Графическое определение порядка реакции считается верным, если соблюдается линейная зависимость с $R^2 > 0.96$ в одной из следующих систем координат: $C-t$, $\ln C-t$, $1/C-t$ и $1/C^2-t$.

Изучение кинетики разложения азо-красителей, определение порядка реакции

Раствор азо-красителя концентрацией 1 мг/мл облучают УФ-лампой с длиной волны 225 нм в течение 35 мин.

- 1) В течение первых 1–10 мин каждые 2 мин от облучаемой смеси отбирают аликвоты и снимают УФ-спектры (Рисунок 15 в).
- 2) Затем в интервале от 10 до 35 мин – каждые 5 мин отбираются аликвоты от облучаемой смеси и снимаются спектры.

ВНИМАНИЕ! Каждый раз после измерения растворы возвращаются обратно в реакционную смесь.

- 3) На основании калибровочной кривой, построенной в п. 3.2.1, и выведенной зависимости оптической плотности от концентрации рассчитываются концентрации растворов во времени.
- 4) На основании полученных зависимостей концентраций от времени строится кинетическая кривая и определяется константа скорости реакции псевдопервого порядка (Рисунок 15 г).

Определение количества загруженного в поры или высвобожденного из них красителя

Для определения концентрации красителя, загруженного в пп. 2.1–2.3 в супрамолекулярные частицы:

- 1) Навеску супрамолекулярных частиц, массой 10 мг, залить 3 мл буфера при $pH = 4$ и выдержать в течение 30 мин до полного растворения.
- 2) Полученный раствор переносят в кварцевую кювету и измеряют относительно буфера при $pH 4$.
- 3) Концентрацию вещества, которая высвободилась в раствор, определяют по калибровочной кривой, построенной с использованием растворов азо-красителя, приготовленного в буфере ($pH 4$) в различных концентрациях. Для изучения кинетики высвобождения загруженного в супрамолекулярные сборки красителя:

1) Навеску частиц массой 10 мг залить 3 мл фосфатно-солевого буфера при рН 7,4 и выдержать в течение 1 мин, затем отобрать аликвоту раствора и снять спектр поглощения.

ВНИМАНИЕ! В случае частиц необходимо частицы осаждают центрифугой при 500 g, иначе частицы в растворе будут мешать определению концентрации красителя. При выдерживании 1 мин центрифугировать надо в течение 1 мин.

2) В течение первых 10 мин аликвоты отбирают на 3 мин, 5 мин, 7 мин и 10 мин.

3) В течение 10 – 30 мин аликвоты растворов отбирают каждые 5 мин: на 15 мин, 20 мин, 25 мин и 30 мин.

4) В интервале 30 – 90 мин растворы отбирали каждые 15 мин на 45 мин, 60 мин, 75 мин и 90 мин.

5) В интервале 90 – 180 мин растворы отбираются каждые 30 мин: на 120 мин, 150 мин и 180 мин.

6) В интервале 180 – 480 мин растворы отбираются каждые 60 мин: на 240 мин, 300 мин, 360 мин, 420 мин и 480 мин.

7) Далее измерение идет каждые 24 ч до полного высвобождения раствора.

ВНИМАНИЕ! Для того, чтобы осадить частицы, достаточно центрифугировать их в течение 1–2 мин, соответственно при больших временах высвобождения достаточно выдерживать эти растворы вне центрифуги и осаждают частицы только непосредственно перед измерением.

При измерении релиза интенсивность полос поглощения должна расти, если она внезапно уменьшается, то это может быть обусловлено обратной инкапсуляцией. Тогда нужно поменять воду и учесть это при расчетах.

8) На основании калибровочных растворов определяется концентрация вещества, перешедшего в раствор.

9) Если воду для релиза сменяли, то при подсчете концентрации это надо учесть и прибавить.

10) Кривую релиза строят в зависимости C/C_0 , где C_0 – это концентрация загруженного в материал вещества. Его рассчитывают как разницу между концентрациями растворов до и после загрузки вещества по формуле:

$$C_0 = \Delta C = \frac{(D_0 - D_1)}{\epsilon l}$$

где D_0 и D_1 – оптические плотности растворов красителей до и после загрузки;

l – длина оптического пути (ширина кюветы), см;

ϵ – коэффициент экстинкции для заданного вещества.

11) Данные по концентрации высвобожденных красителей вносят в таблицу 1.

Работа считается правильно выполненной при отклонении рассчитанной концентрации от реальной не более чем на 3%.

Таблица 1. Оформление данных по релизу красителя из исследуемого материала.

Время релиза, мин	λ , нм	D	Рассчитанная концентрация, моль/л ¹	Коэффициент разбавления ²	Реальная концентрация, моль/л ³	C/C ₀ , % ⁴	Прочее
			$C_i = (D - b)/k$	$C = C_i * a$	$C = \sum C_i$	$C/C_0 = C_i/C_0$	

¹Рассчитывают по калибровочной кривой. ²Если растворы разбавляли. Только для концентрации в моль/л! ³Складываются, если растворы разбавляли.

⁴Рассчитывают относительно исходно загруженного вещества

Список литературы

1. Органикум: Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер и др. Т. 1, 2. М.: Мир, 1992.
2. Conant, J. B. 1,2-Aminonaphthol Hydrochloride: 2-Naphthol, 1-amino-, hydrochloride/ J. B. Conant, B. B. Corson, L. F. Fieser // *Org. Synth.* – 2003. – Vol. 17. – P. 9.
3. Dembitsky, V.M. Pharmacological and predicted activities of natural azo compounds / V.M. Dembitsky, T. A. Glorizova, V. V. Poroikov // *Nat. Prod. Bioprospecting.* – 2017 – Vol. 7. – P.151–169.
4. Gürses, A. Dyes and Pigments / A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M. S. Gürses. Springer, 2016. Classification of dye and pigments; pp. 31–45.
5. Hamidian, H. Synthesis of novel compounds as new potent tyrosinase inhibitors. – *BioMed Research International.* – 2013.
6. Matsuoka M. *Infrared Absorbing Dyes.* Springer Science & Business Media; 2013
7. El Mekkawi D., The interaction and photostability of some xanthenes and selected azo sensitizing dyes with TiO₂ nanoparticles / D. El Mekkawi, M. Abdel-Mottaleb // *Int. J. Photoenergy.* – 2005. – Vol. 7. – P. 95–101.
8. Gregory, P. *Modern reprographics* // *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* – 1994. – Vol. 24. – No. 1. – P. 1–16.
9. Shao J. A novel colorimetric and fluorescence anion sensor with a urea group as binding site and a coumarin group as signal unit / J. Shao // *Dyes Pigments.* – 2010. – Vol. 87. – No. 3. – P. 272–276.
10. Derkowska-Zielinska, B., Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films / B. Derkowska-Zielinska, L. Skowronski, A. Biitseva, A. Grabowski, M. K. Naparty, V. Smokal, A. Kysil, O. Krupka // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 421. – P. 361–366.
11. Yoo, H. Real-time colorimetric water content monitoring of organic solvents by an azo dye incorporated into AlPO 4-5 nanochannel/ Yoo, Hyeonji, and Hyun Sung Kim // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. – Vol. 7. – No. 24. – P. 7336–7343.

Москаленко Иван Владимирович
Садовничий Роман Васильевич
Уласевич Светлана Александровна
Скорб Екатерина Владимировна
Муравьев Антон Андреевич
Шиловских Владимир Владимирович

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АЗО-КРАСИТЕЛИ:
ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А