

УДК 543.422.3:542.61:547.556.33: 546.302

НОВИЙ АЗОБАРВНИК ІЗ РОДИНИ ТІАЗОЛУ: ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ У БЕЗПРИЛАДНОМУ ВИЯВЛЕННІ ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ТА У КИСЛОТНО-ОСНОВНОМУ ТИТРУВАННІ

А. Тупис*, О. Тимошук, Ю. Остап'юк

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: andriyupys(at)ukr.net

Охарактеризовано та використано в аналітичних цілях новий реагент із родини тiazолілазонафтолових барвників – 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол (BnTAN). Отримано зображення кристалів речовини під поляризаційним мікроскопом. Виявлено та вивчено флуоресцентні властивості сполуки. Досліджено вольтамперну поведінку речовини під час відновлення на ртутному крапаючому електроді. Оцінено можливість використання азобарвника як індикатора кислотно-основного титрування. Приготовано тест-стрічки на основі розчину BnTAN для якісного та напівкількісного аналізу іонів перехідних металів. З'ясовано, що іони Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} та Zn^{2+} (менш контрастно – Hg^{2+} та Co^{2+}) взаємодіють з BnTAN на папері, про що свідчила зміна забарвлення стрічок з помаранчевого на синьо-фіолетове.

Ключові слова: тiazолілазонафтолові барвники, флуоресценція, кислотно-основне титрування, спектрофотометрія, тест-стрічка.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.218>

1. Вступ

Останніми роками хіміки-аналітики все більше уваги приділяють властивостям та потенційним застосуванням азобарвників, синтезованих унаслідок сполучення продуктів діазотування похідних 2-амінотіазолу із фенолами. Родоначалником цієї групи реагентів є 1-(2'-тіазолілазо)-2-нафтол (TAN, рис. 1) [1]. Значне число похідних цієї сполуки синтезовано та досліджено для аналітичних потреб.

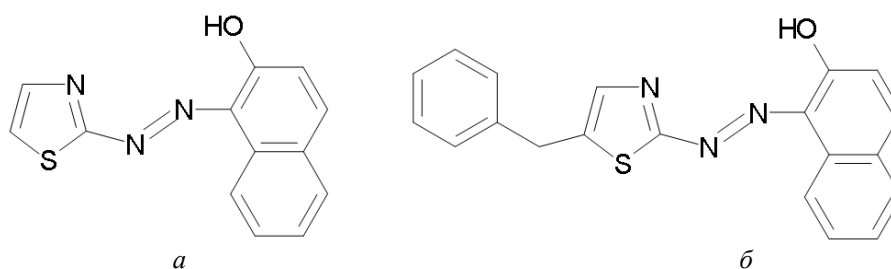


Рис. 1. Структурні формули 1-(2'-тіазолілазо)-2-нафтолу (*a*) та 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (*б*)

Fig. 1. Structural formula of 1-(2'-thiazolylazo)-2-naphthol (*a*) and 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol (*б*)

Через їх чутливість ці речовини заслуговують на увагу як хромогенні реагенти та комплекуючі агенти. Їх застосовують як реагенти у методах спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного аналізу іонів металів. Окремі барвники застосовують як індикатори комплексонометричного титрування внаслідок малої стійкості їх комплексів з металами. Основні застосування тіазолілазо барвників в аналітичній хімії охоплюють спектрофотометрію, електрохімію, рідинну хроматографію, а також методи розділення: рідинно-рідинну, твердофазну екстракцію та екстракцію у точці помутніння [2–5]. Барвники з родини тіазолу також використовують як маскуючі агенти, індикатори та сорбенти у поєднанні з твердофазними носіями [6].

Працю присвячено вивченню окремих властивостей та можливості використання в аналітичній хімії нового тіазолілазоафтаолового барвника – 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (ВnTAN, рис. 1). Раніше було описано синтез цієї речовини, визначено її структуру рентгенівським, ЯМР- та ІЧ-спектральним методами, вивчено процес дисоціації і термічного розкладу барвника та досліджено його взаємодію з іонами перехідних металів у водних розчинах [7–11]. Однак заслуговують на увагу також флуоресцентні та вольтамперні характеристики цієї речовини, а також можливість використання її в особливих цілях, а саме як протолітометричний індикатор чи для безприладного аналізу на папері, про що йтиметься далі.

2. Матеріали та методика експерименту

Вихідний розчин ВnTAN з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ готували розчиненням точної наважки речовини в етанолі (96 %) або диметилформаміді (ДМФА). Необхідне значення кислотності рН забезпечували з використанням розчинів хлоридної кислоти HCl (рН = 1,0–3,0); ацетатної кислоти CH₃COOH (рН = 3,5–7,0), аміаку NH₃·H₂O (рН = 7,0–10,0) та натрій гідроксиду NaOH (рН > 10). Вихідні розчини іонів перехідних металів готували із їх розчинних солей. Робочі розчини готували розведенням вихідних.

Вимірювання оптичної густини розчинів проводили на фотоколориметрі КФК-3 ($l = 1,0$ – $5,0$ см) та на комп'ютеризованому спектрофотометрі ULAB 108 UV у кварцових та скляних кюветах ($l = 1,0$ см). Розчин порівняння – дистильована вода. Вимірювання і контроль рН розчинів проводили за допомогою рН-метра рН-150 МА із комбінованим скляним електродом (Гомельський завод вимірювальних приладів, Білорусь). Форму кристалів реагенту простежували на поляризаційному мікроскопі Opta-Tech LAB 40 POL. Флуориметричні властивості барвника вивчали на спектрофлуориметрі Horiba FluoroMax 4.

Вольтамперметричні властивості ВnTAN вивчали на осцилополярографі ЦЛА (модель 03) та установці Mtech OVA-4 у триелектродній чарунці: індикаторний електрод – ртутний крапаючий (р.к.е.), електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний електрод – платиновий. Значення потенціалів піків вимірювали за допомогою іоніміру EB-74 у режимі потенціометра з точністю ± 1 мВ. На чарунку накладали поляризуючу напругу з трикутною формою розгортки (швидкість подачі напруги поляризації – $1,0$ В·с⁻¹). Вольтамперограми записували за кімнатної температури (~20 °С). Розчинений кисень усували із досліджуваних розчинів з використанням аргону (час барботування – 15 хв).

Тест-стрічки для виявлення іонів металів виготовляли так: на звичайний фільтрувальний папір (“синя стрічка”) наносили одну краплю (~ 0,05 мл) вихідного

розчину VnTAN , рН якого становить 6,0. Стрічку висушували за кімнатної температури впродовж 30 хв до повного випаровування розчинника (етанолу). Перевірку розчинів на вміст іонів перехідних металів проводили додаванням на висушену стрічку однієї краплі досліджуваного розчину.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Унаслідок синтезу VnTAN утворюються кристали речовини характерної голкоподібної форми. Таку їх форму можна пояснити тим, що азобарвник, як і більшість схожих органічних сполук, кристалізується у моноклінній сингонії [7]. Зображення дрібнокристалічного порошку під поляризаційним мікроскопом за стократного зближення зображено на рис. 2.

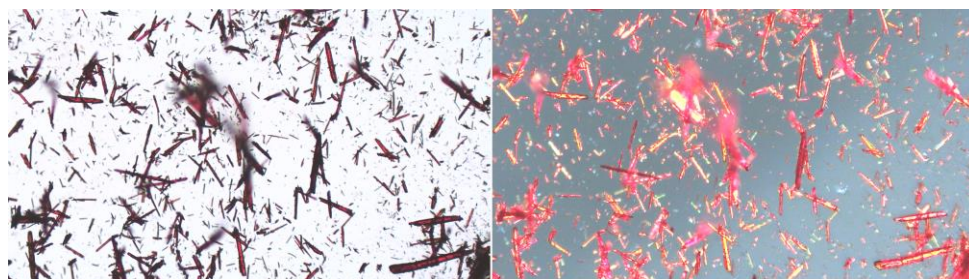


Рис. 2. Вигляд кристалів VnTAN під поляризаційним мікроскопом у неполяризованому (ліворуч) та поляризованому (праворуч) світлі

Fig. 2. The image of VnTAN crystals on the polarization microscope under unpolarized (left) and polarized (right) light

У значній кількості праць про застосування тіазолілазонафтолових барвників в аналітичних цілях підтверджено, що більшість цих речовин володіють флуоресцентними властивостями [12]. Крім того, для багатьох сполук, які містять у своєму складі тіазол та нафтол, характерна флуоресценція, викликана внутрішньомолекулярним перенесенням протону у збудженому стані (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) [13]. На основі цього явища синтезовано речовини з дуже інтенсивною флуоресценцією [14] та розроблено чутливі флуоресцентні хемодозиметри для визначення слідових кількостей токсичних металів, наприклад, Hg(II) [15]. Щоправда, раніше досліджено, що азогрупа тіазолілазо барвників часткового гасить флуоресценцію [16]. Тому вирішено перевірити потенційні флуоресцентні властивості речовини VnTAN .

Головним завданням у цьому експерименті був пошук оптимальної довжини хвилі збудження для отримання найбільшої інтенсивності флуоресценції. Для цього приготували п'ять розчинів із різним значенням кислотності та перевіряли їх спектр флуоресценції, змінюючи довжину хвилі збудження. Значення рН розчинів такі: 0,00, за якого існує лише протонувана форма реагенту; 4,02, за якого домінує молекулярна червона форма барвника; 7,96, за якого появляється аніонна форма VnTAN ; 11,86, коли частка молекулярної форми дуже мала; 14,00, за якого весь реагент перейшов в аніонну форму.

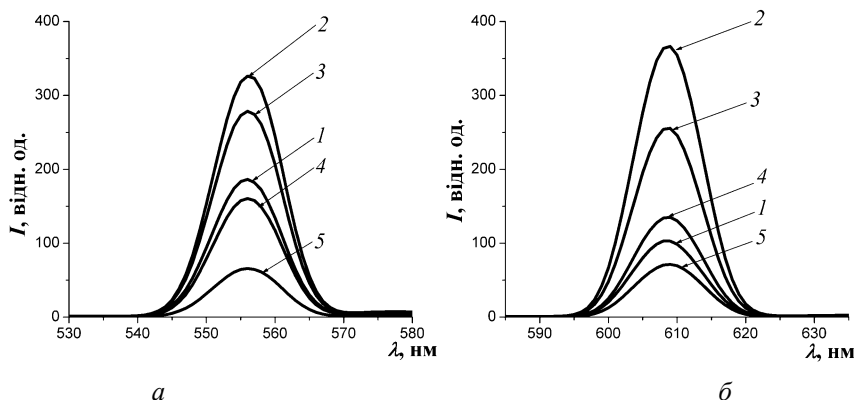


Рис. 3. Спектри флуоресценції $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$ розчину VnTAN у ДМФА за різної кислотності середовища та довжини хвилі збудження: $\lambda_{\text{збудж}} = 275$ нм (а); 302 нм (б);
 pH = 0,00 (1); 4,02 (2); 7,96 (3); 11,86 (4); 14,00 (5)
 Fig. 3. Fluorescence spectra of $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol·L $^{-1}$ VnTAN solution in DMF at different medium acidity and excitation wavelength: $\lambda_{\text{exc.}} = 275$ nm (a); 302 nm (b);
 pH = 0.00 (1); 4.02 (2); 7.96 (3); 11.86 (4); 14.00 (5)

Здатність VnTAN давати флуоресцентне випромінювання зафіксовано за довжини хвилі збудження 275 нм (рис. 3). Найбільшого значення інтенсивності сягав розчин із pH 4,02, що відповідає молекулярній формі реагенту. За довжини хвилі збудження 302 нм відносна інтенсивність цього розчину зростає, досягнувши значення 366,4 відносних одиниць, причому максимум флуоресцентного випромінювання зсунувся в область більших довжин хвиль (із 556 до 609 нм). При $\lambda_{\text{збудж}} 320$ нм смуга поглинання зсунулась ще далі з максимумом при 644 нм, однак інтенсивність випромінювання зменшилась – до 301 відносної одиниці. А вже за довжини хвилі збудження 355 нм для усіх п'яти розчинів флуоресценцію не зареєстровано.

Тому можна стверджувати, що VnTAN володіє флуоресцентними властивостями, що можна використати на практиці. З'ясовано, що випромінювання здатне підсилюватися або гаситися за утворення хелатних комплексів з перехідними металами, що є об'єктом окремих досліджень.

1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-ол відновлюється у широких межах кислотності середовища. Попередньо вивчали вплив фонового електроліту на процес відновлення барвників. Як фоновий електроліт, апробовано розчини NaClO_4 , NaCl , NaNO_3 та CH_3COONa . Виявлено, що зміна фонового електроліту мало впливає на вольтамперометричні характеристики систем. Та все-таки найкраще проявив себе натрій ацетат, тому використовували саме цю сіль.

Залежно від концентрації гідроген-іонів, простежується поява одного або двох піків на полярографічних кривих (рис. 4). Очевидно, поява додаткових піків відновлення VnTAN пов'язана зі зміною форми існування барвника у цих умовах. Зокрема, при pH 3,0 виникає пік за низького значення потенціалу (близько $-0,25$ В), викликаний переходом речовини із протонованої форми, що домінує у сильнокислому середовищі, у молекулярну непротоновану. З іншого боку, у слаболужному середовищі (pH ~ 8) VnTAN зазнає дисоціації і переходить в аніонну форму, чому відповідає пік відновлення при $-0,6$ В. На рис. 5 наведено залежності потенціалу піка і сили струму відновлення VnTAN від кислотності середовища.

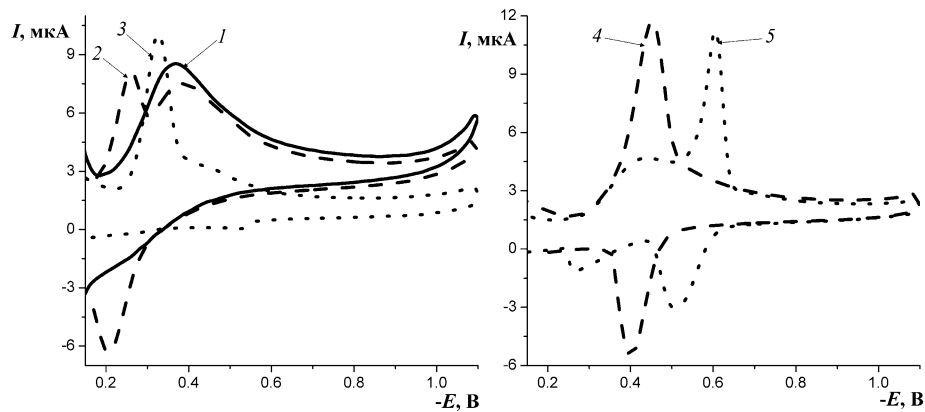


Рис. 4. Залежність сили струму відновлення BnTAN у водно-етанольному розчині від потенціалу у чарунці за рН розчину: 2,0 (1); 3,0 (2); 4,0 (3); 6,0 (4); 8,0 (5); $V = 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; $C(\text{BnTAN}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $\mu = 0,32 \text{ М}$

Fig. 4. Dependence of BnTAN reduction current in the water-ethanol solution on the potential in the cell at following solutions pH: 2.0 (1); 3.0 (2); 4.0 (3); 6.0 (4); 8.0 (5); $V = 1.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; $C(\text{BnTAN}) = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\mu = 0.32 \text{ M}$

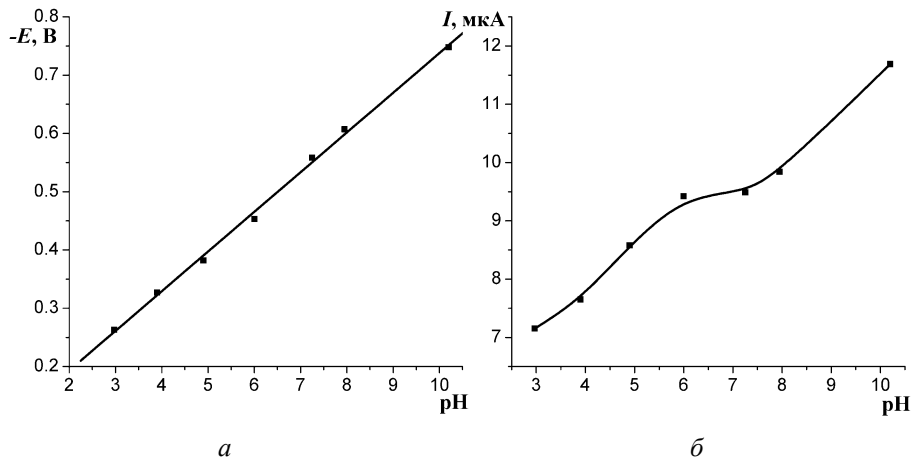


Рис. 5. Залежності потенціалу піка (а) і сили струму (б) відновлення BnTAN у водно-етанольному розчині від кислотності середовища: $C(\text{BnTAN}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $\mu = 0,32 \text{ М}$

Fig. 5. Dependence of peak potential (a) and reduction current (b) in the water-ethanol solution of BnTAN on the medium acidity: $C(\text{BnTAN}) = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\mu = 0.32 \text{ M}$

Як бачимо з вольтамперограм, процес відновлення BnTAN є оборотним. Зміна оборотності процесу пов'язана зі зміною природи полярографічного струму. Зменшення величини тангенса кута нахилу для критерію Семерано свідчить про збільшення дифузійної складової в адсорбційному процесі відновлення реагенту, що приводить до збільшення оборотності електрохімічного процесу. Значення кутового коефіцієнта логарифмічної залежності величини струму від рН розчину наведено у табл. 1.

Також досліджено зміну струму зі зміною швидкості накладання напруги поляризації. Можна побачити з рис. 6, що струм пропорційно зростає зі збільшенням швидкості накладання напруги поляризації.

Таблиця 1

Залежність критерію Семерано процесу відновлення 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу із водних розчинів від pH середовища

Table 1

Dependence of Semerano criterion of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol reduction process in aqueous solutions on the medium pH

pH	2,0	3,0	3,9	4,9	6,0	8,0
$\Delta I_{gl}/\Delta I_{gV}$	0,74	0,85	0,85	0,90	0,93	0,95

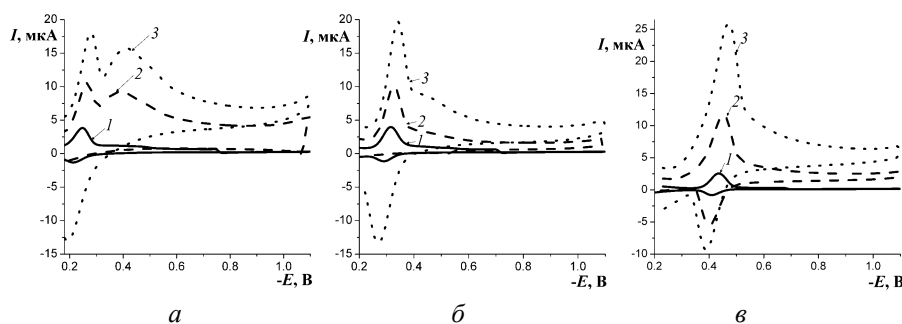


Рис. 6. Залежність сили струму відновлення BnTAN у водно-етанольному розчині від швидкості накладання напруги при pH ~ 3,0 (а); pH ~ 4,0 (б); pH ~ 6,0 (в); $V = 0,4$ (1); 1,0 (2); 2,0 (3) $V \cdot s^{-1}$; $C(BnTAN) = 4,0 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0,32 M$

Fig. 6. Dependence of the BnTAN reduction current in the water-ethanol solution on the velocity of voltage imposed at pH ~ 3.0 (a); pH ~ 4.0 (b); pH ~ 6.0 (c); $V = 0.4$ (1); 1.0 (2); 2.0 (3) $V \cdot s^{-1}$; $C(BnTAN) = 4.0 \cdot 10^{-5} M$; $\mu = 0.32 M$

Перевірено можливість використання барвника як протолітометричного індикатора впродовж декількох циклів кислотно-основних титрувань. За переходу з кислого у лужне середовище простежується зміна забарвлення з червоного на фіолетове, що відповідає молекулярній та аніонній формам барвника, відповідно.

З'ясовано, що після кожного циклу титрування оптична густина розчинів зменшується, причому також простежується частковий зсув максимумів поглинання як молекулярної, так й аніонної форми молекули в область більших довжин хвиль (рис. 7). Таке явище можна пояснити кращою розчинністю аніонної форми у водній фазі, ніж незарядженої молекули барвника. Тому з кожним наступним циклом у кислому середовищі залишається все менше молекулярної форми.

Виявлено, що після четвертого циклу титрування кислоти основою з використанням індикатора BnTAN розчин майже повністю знебарвлюється. Однак це не перешкоджає потенційному використанню азосполуки як індикатора впродовж щонайменше 1–2 циклів. Особливо оборотність процесу переходу між двома формами речовини можна покращити, збільшивши розчинність молекулярної форми внаслідок додавання поверхнево-активних речовин, наприклад, Тритону X-100 [17]. Оскільки константа кислотності BnTAN становить 9,2 [7], то його можна використовувати, наприклад, за титрування слабкої кислоти сильною основою.

Сьогодні ріст вимог зеленої хімії до аналітичних методів зумовлює пошук альтернативних шляхів проведення аналізу, зокрема, без використання дорогих та енергозатратних приладів. Усе більшої популярності набувають розробки методів якісного та кількісного аналізу з використанням звичайних паперових тест-стрічок [18]. Тому вирішено випробувати раніше розроблені спектрофотометричні методики у “паперовому” варіанті з використанням тест-стрічок. Для цього на фільтрувальний папір наносили краплю робочого розчину BnTAN та додавали розчини іонів металів, стежачи за зміною забарвлення утвореної плями. Отже, на папері вивчено взаємодію двадцяти шести іонів (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ та NH_4^+) з азобарвником.

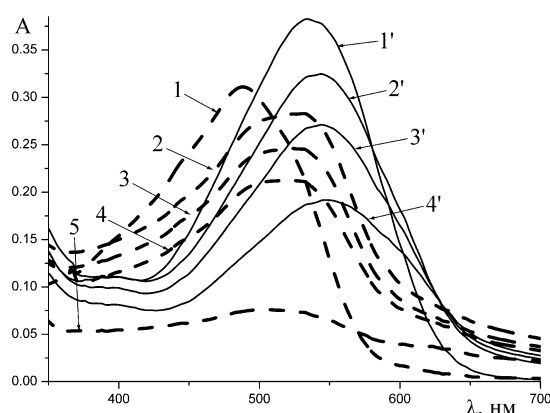


Рис. 7. Спектри поглинання водних розчинів HCl з індикатором BnTAN ($2.0 \cdot 10^{-5}$ M) за титрування розчином NaOH (штрихові лінії – кисле середовище; суцільні – лужне); $l = 1,0$ см

Fig. 7. Absorption spectra of HCl aqueous solutions with the indicator BnTAN ($2.0 \cdot 10^{-5}$ M) during the titration with NaOH solution (dash lines – acidic medium; solid – alkaline); $l = 1.0$ cm

Реагент BnTAN утворює на папері пляму помаранчево-червоного забарвлення (рис. 8). Після додавання краплі розчину більшості із перелічених катіонів та висушування стрічки забарвлення плями або не змінювалося, або набувало дещо червонішого відтінку, як, наприклад, з іонами Fe^{3+} , що можна пояснити впливом кислотності розчинів іонів, адже відомо, що для запобігання процесу гідролізу металу до його розчину прийнято додавати кислоту, що відповідає солі, з якої власне приготований розчин. Катіони металів, які перебувають у проміжному ступені окиснення (Sn^{2+} , Sb^{3+} , Hg_2^{2+} , Fe^{2+}), унаслідок відновних властивостей взаємодіяли із BnTAN та знебарвлювали пляму. Наприклад, після додавання розчину Sn^{2+} від плями не залишалося і сліду після 10 хв.

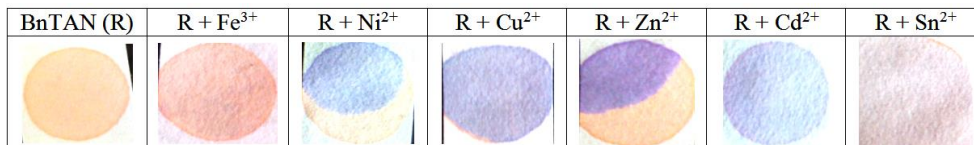


Рис. 8. Вигляд паперових тест-стрічок після додавання розчину BnTAN та розчинів іонів металів

Fig. 8. The view of the paper test stripes after the addition of BnTAN solution and metal ions solutions

Окремі іони перехідних металів (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , менш контрастно – Hg^{2+} та Co^{2+}) добре взаємодіють із ВпТАН навіть на папері, про що свідчить зміна забарвлення стрічок на фіолетово-синє. Це дає підстави для якісного та напівкількісного аналізу з використанням цього явища. У подальшому потрібно оптимізувати умови такого тест-аналізу, щоб за можливості визначати кожен іон незалежно від інших, змінюючи, наприклад, кислотність розчину рН.

4. Висновки

Як доповнення до попередньо отриманої інформації про структуру та спектральні властивості азобарвника ВпТАН, завершено його характеристику, отримавши зображення під поляризаційним мікроскопом, виявивши флуоресцентні властивості та дослідивши відновлення на ртутному крапаючому електроді. Реагент має перспективу у плані його використання як протолітометричного індикатора чи компонента тест-стрічок для виявлення іонів токсичних металів.

5. Подяка

Автори вдячні М. Кошінській (М. Kosińska), аспірантці кафедри неорганічної та аналітичної хімії університету «Ряшівська політехніка», за надану допомогу у проведенні флуориметричних досліджень.

1. *Dickey J. B., Towne E. B., Bloom M. S.* Azo Dyes from Substituted 2-Aminothiazoles // *J. Org. Chem.* 1959. Vol. 24. No. 2. P. 187–196.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jo01084a010>
2. *Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M.* Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review // *Talanta.* 2013. Vol. 110. P. 202–228.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
3. *Wang H., Zhang H. S., Cheng J. K.* Studies on 2-(2-thiazolylazo)-5-diethylaminophenol as a precolumn derivatizing reagent in the separation of platinum group metals by high performance liquid chromatography // *Talanta.* 1999. Vol. 48. P. 1–7. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00360-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00360-3)
4. *Lee W., Lee S.-E., Lee C.-H.* et al. A chelating resin containing 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as the functional group; synthesis and sorption behavior for trace metal ions // *Microchem. J.* 2001. Vol. 70. P. 195–203.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(01\)00132-1](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00132-1)
5. *Baliza P. X., Ferreira S. L. C., Teixeira L. S. G.* Application of pyridylazo and thiazolylazo reagents in flow injection preconcentration systems for determination of metals // *Talanta.* 2009. Vol. 79. P. 2–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.02.055>
6. *Yamaki R. T., Vieira D. R., Novaes C. G.* et al. Application of a thiazolylazo dye as an acid-base indicator and determination of its acid ionization constants // *Quim. Nova.* 2009. Vol. 32. P. 1943–1946. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700042>
7. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Bazel Y., Zapala L., Dranka M., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Woźnicka E.* 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1127. P. 722–733.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>

8. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Ostapiuk Y., Matiichuk V., Tymoshuk O., Woźnicka E., Byczyński L.* Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. Vol. 127. No. 3. P. 2233–2242. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5784-0>
9. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Matychuk V.* A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 471–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
10. *Fizer M., Sidey V., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Bazel Y.* On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: Theoretical and experimental studies // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1149. P. 669–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.037>
11. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y., Tymoshuk O., Imrich J., Šandrejová J.* A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8. P. 15940–15950. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ra02039f>
12. *Bardak V. I., Keda T. Ie., Linnik R. P., Zaporozhets O. A.* Fluorescence of 1-(4-adamantyl-2-thiazolylazo)-2-naphthol and its complexes with Cu(II), Zn(II) and Ni(II) in solution and on silica surface // *Visnyk Cherkassy State Univ. Ser. Chem. Sci.* 2014. Vol. 14. P. 9–15 (in Ukrainian).
13. *Zhao J., Ji S., Chen Y. et al.* Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. No. 25. P. 8803–8817. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2cp23144a>
14. *Satam M. A., Raut R. K., Telore R. D. et al.* Fluorescent acid azo dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs // *Dyes Pigments.* 2013. Vol. 97, No. 1. – P. 32–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.11.007>
15. *Luo W., Jiang H., Zhang K. et al.* A reusable ratiometric two-photon chemodosimeter for Hg²⁺ detection based on ESIPT and its application in bioimaging // *J. Mater. Chem. B.* 2015. Vol. 3. P. 3459–3464. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5tb00203f>
16. *Joshi H., Kamounah F. S., Gooijer C. et al.* Excited state intramolecular proton transfer in some tautomeric azo dyes and schiff bases containing an intramolecular hydrogen bond // *J. Photoch. Photobio. A.* 2002. Vol. 152. No. 1–3. P. 183–191. DOI: [https://doi.org/10.10-6030\(02\)00155-7](https://doi.org/10.10-6030(02)00155-7)
17. *Tupys A., Tymoshuk O., Tupys K., Kalembkiewicz J.* Improving the Determination of Cu(II) Ions with 1-(5-Benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol Using Micellar Solutions of Triton X-100 // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57. P. 249–258.
18. *Ostrovskaya V. M., Reshetnyak E. A., Nikitina N. A., Panteleimonov A. V., Kholin Yu. V.* A Test Method for Determining Total Metals with an Indicator Paper and Its Performance Characteristics. *J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59: P. 995. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000043919.39809.23>

**A NEW AZO DYE OF THIAZOLE SERIES: SOME PROPERTIES,
APPLICATION IN DEVICELESS DETECTION OF TOXIC METAL IONS
AND IN ACID-BASE TITRATIONS**

A. Tupys*, O. Tymoshuk, Yu. Ostapiuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: andriytupys@ukr.net*

A new reagent from the thiazolylazonaphthol series 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol (BnTAN) was characterized and applied in analytical purposes. The compound was synthesized, purified and studied using spectral methods before the application. The prepared crystals were observed under the polarizing microscope and were found to have a characteristic needle-like shape referring to the monoclinic syngony. The fluorescent properties of BnTAN were detected and examined in detail. Optimal excitation wavelength to obtain the highest value of fluorescence was established. The dependence of the fluorescence spectrum on the excitation wavelength agrees well with the Stokes-Lommel rule. The voltammetric behavior of the substance during the reduction on the dropping mercury electrode was studied. The increase in medium acidity pH leads to a growth of the potential of BnTAN solution as well as the increase of the diffusion current. An additional peak occurs on the voltammogram referring to the formation of a different BnTAN form. The possibility of the azo dye application as an indicator in the acid-base titrations was evaluated. It was found that the reagent can be used for color changes several times in the same solution, but after the fourth cycle it loses its optical properties significantly. The test-stripes for the qualitative and semiquantitative analysis of transition metal ions were prepared basing on the BnTAN solution. A droplet of this solution was poured on the paper and the solution of transition metal ions was added the same way. It was established that Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions (less contrast – Hg^{2+} and Co^{2+}) interact with BnTAN on the paper evidenced by the color change of the stripes from orange to violet-blue. Ions like Sn^{2+} , Sb^{3+} , Hg_2^{2+} , Fe^{2+} with the intermediate valence reduce the azo dye causing the bleaching of stripes.

Keywords: thiazolylazonaphthol dyes, fluorescence, acid-base titration, spectrophotometry, test-stripes.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019