

УДК 543.422.3+547.772.1

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ 3-(2-ГІДРОКСИ-НАФТАЛЕН-1-ІЛ-АЗО)-1-МЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-4-ЕТИЛКАРБОКСИЛАТУ

Н. Король, І.І. Савка, М. Уколова, П. Ридчук*, О. Тимошук, І. Пацай

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua*

Уперше досліджено спектральні характеристики гетероциклічного азобарвника 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилату, який є представником нового класу піразолілазореагентів. Досліджено залежність спектральних характеристик 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилату від кислотності середовища у водно-етанольних розчинах, а також від типу органічного розчинника, розраховано значення ефективних молярних коефіцієнтів. Розроблено чутливі методики спектрофотометричного визначення азореагента за власним світлопоглинанням у середовищі діоксану ($C_n = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М), 3-метилбутанолу-1 ($C_n = 1,3 \cdot 10^{-6}$ М) та дихлорметану ($C_n = 6,7 \cdot 10^{-7}$ М). Лінійність аналітичного сигналу для усіх спектрофотометричних методик перевищує один концентраційний порядок.

Ключові слова: 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилат, піразол, азобарвники, спектрофотометрія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.215>

1. Вступ

Гетероциклічні азобарвники та їх комплексні сполуки з перехідними металами мають значне практичне застосування в різноманітних галузях: аналітичній та координаційній хімії, текстильній та лакофарбовій промисловості, медицині тощо. Серед різнотипних гетероциклічних азобарвників особливу увагу хіміків привертають піразолілазореагенти, оскільки, крім високої інтенсивності забарвлення, представники піразолілазобарвників володіють протираковими, протимікробними, протипаразитарними, протизапальними, протитуберкульозними, антибактеріальними та протигрибковими властивостями [1–14]. Значною перевагою піразолілазореагентів є стійкість до дії ультрафіолетового випромінювання та різних погодних умов, що робить їх перспективними компонентами різноманітних фарбувальних композицій [5, 15, 16]. Завдяки високим значенням молярних коефіцієнтів світлопоглинання та наявності електроактивних груп гетероциклічні азобарвники, зокрема піразолілазореагенти, є перспективними аналітичними реагентами для фотометричного [17–28] та вольтамперометричного [17, 29–31] визначення іонів перехідних металів.

2. Матеріали та методика експерименту

Спектрофотометричні дослідження проводили на сканувальному спектрофотометрі ULAB 108UV у кварцових кюветках з товщиною світлопоглинаючого шару $l = 1,0$ см [32].

Вимірювання і контроль кислотності середовища проводили на рН-метрі рН-150.М з використанням комбінованого скляного електрода. Потрібне значення рН з точністю $\pm 0,05$ створювали, додаючи розчини HCl та NaOH рН 1,0–3,0; фоновий електроліт – NaCl); CH₃COOH та NaOH (рН 3,5–7,0; фоновий електроліт CH₃COONa); NH₃·H₂O та HCl (рН 7,0–10,0; фоновий електроліт NH₄Cl), залежно від завдання експерименту. Вихідний розчин 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилату (КЕМПАН) з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували шляхом розчинення точної наважки попередньо очищеного реактиву в етанолі (96 об. %). Робочі розчини КЕМПАН готували розведенням точної аліквоти вихідного розчину у 96 об. % етанолі. Кваліфікація усіх використаних у роботі реактивів була “х.ч.” і “ч.д.а.”.

Дослідження залежності спектральних характеристик КЕМПАН від кислотності середовища проводили таким способом: у хімічну склянку ємністю 40 мл вносили 10,00 мл $1,0 \cdot 10^{-4}$ М розчину КЕМПАН, 5,0 мл 1,0 М розчину фонового електроліту та дистильовану воду до загального об'єму ~ 15 –20 мл, встановлювали потрібне значення рН, переносили вміст склянки в мірну колбу ємністю 25,0 мл та доводили вміст колби до позначки дистильованою водою. Після цього повторно контролювали рН й одержували електронний спектр поглинання приготованого розчину навпроти водно-спиртового розчину аналогічної концентрації.

Дослідження залежності спектральних характеристик КЕМПАН від типу органічного розчинника проводили таким способом: у мірну колбу ємністю 10,0 мл вносили 0,05 мл $5,0 \cdot 10^{-3}$ М розчину КЕМПАН, доводили вміст колби до позначки органічним розчинником, закривали колбу притертим корком та ретельно перемішували. Після цього одержували електронний спектр поглинання приготованого розчину навпроти розчину чистого органічного розчинника.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У роботі досліджено спектральні характеристики 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилату, що є азопохідним заміщеного піразольного гетероциклу. Структурну формулу КЕМПАН наведено на рис. 1.

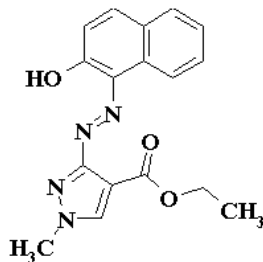


Рис. 1. Структурна формула 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилату (КЕМПАН)

Fig. 1. Structural formula of 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazol-4-ethylcarboxylate (KEMPAN)

КЕМПАН – це речовина інтенсивного оранжевого кольору, після перекристалізації з етанолу [33] виділяється у вигляді тонких пластинок. КЕМПАН добре розчинний практично у всіх органічних розчинниках і малорозчинний у воді.

Відповідно, для дослідження залежності спектральних характеристик КЕМПАН від кислотності середовища використовували водно-етанольні розчини з вмістом етанолу 38,4 об. %. Таке оптимальне значення вмісту етанолу в розчині встановлене під час аналізу приготованої серії розчинів КЕМПАН з різним вмістом етанолу.

У водно-етанольних розчинах КЕМПАН є стійким до дії розведених кислот та лугів, про що свідчить відсутність будь-яких помітних змін у електронних спектрах поглинання розчинів азореагента за зміни рН розчину в інтервалі від 1,0 до 10,0 (рис. 2). Відповідно, можна зробити висновок, що хоча КЕМПАН за своєю природою є слабкою органічною кислотою (дисоціація по ОН-групі нафтолу), проте значення константи кислотної дисоціації є достатньо малим, щоб за рН 10,0 на електронних спектрах поглинання не простежувалась смуга дисоційованої форми азореагента (рис. 2). Отож у інтервалі рН 1,0–10,0 КЕМПАН міститься в розчині у молекулярній формі, якій відповідає максимум світлопоглинання з $\lambda_{\text{max}} = 482$ нм. Незначні зміни оптичної густини в максимумі світлопоглинання розчинів азобарвника зумовлені зменшенням його розчинності зі зростанням кислотності середовища та заміною фонового електроліту.

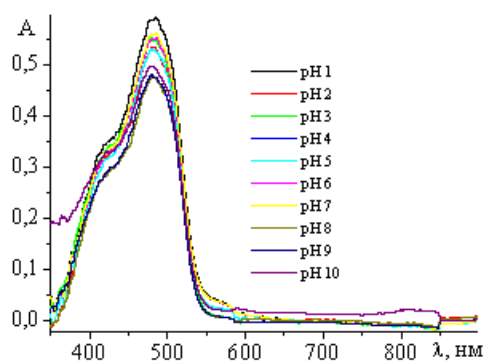


Рис. 2. Електронні спектри поглинання розчинів КЕМПАН за різного значення кислотності середовища ($C_{\text{КЕМПАН}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ М, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38,4$ %, $l = 1,0$ см, $\mu = 0,2$ М)

Fig. 2. Electronic absorption spectra of KEMPAN solutions depending on the medium acidity ($C_{\text{КЕМПАН}} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ М, $\varphi_{\text{EtOH}} = 38.4$ %, $l = 1.0$ см, $\mu = 0.2$ М)

Під час дослідження впливу типу органічного розчинника на спектральні характеристики КЕМПАН з'ясовано, що в середовищі усіх досліджених розчинників на електронних спектрах розчинів азореагента простежується інтенсивна смуга в ультрафіолетовій області, для якої характерним є чіткий максимум в інтервалі 270–300 нм. Причому характерним є зростання батохромного зміщення максимуму світлопоглинання КЕМПАН зі зменшенням полярності органічного розчинника в ряді: діоксан–трихлоретан–дихлорметан–бутилацетат–1,2-дихлоретан–бензен–толуен (рис. 3). Вирізняються лише спектри КЕМПАН у середовищі гексану, де чітко простежується два максимуми в ультрафіолетовому діапазоні при $\lambda_{\text{max}} = 230$ нм і $\lambda_{\text{max}} = 280$ нм та в середовищі 3-метилбутанолу-1, у середовищі якого простежується три максимуми світлопоглинання в ультрафіолетовому діапазоні при $\lambda_{\text{max}} = 230$ нм, $\lambda_{\text{max}} = 260$ нм та $\lambda_{\text{max}} = 290$ нм.

Натомість у середовищі пропанону максимум світлопоглинання в ультрафіолетовому діапазоні є малоінтенсивним, що є спільною ознакою і для іншого представника піразолілазореагентів [34].

У видимому діапазоні на електронних спектрах поглинання розчинів КЕМПАН у середовищі всіх досліджених органічних розчинників простежується одна смуга з двома максимумами світлопоглинання при $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм та $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм (рис. 3).

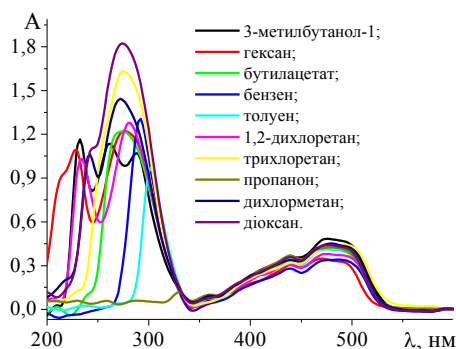


Рис. 3. Електронні спектри поглинання розчинів КЕМПАН у середовищі деяких органічних розчинників ($C_{\text{КЕМПАН}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1,0$ см)

Fig. 3. Electronic absorption spectra of KEMPAN solutions in the media of some organic solvents ($C_{\text{KEMPAN}} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ M, $l = 1.0$ cm)

Аналіз одержаних експериментальних даних показує, що оптимальними розчинниками (екстрагентами) для спектрофотометричного визначення КЕМПАН є діоксан для визначення в ультрафіолетовому діапазоні, а також 3-метилбутанол-1 та дихлорметан для визначення у діапазоні видимих довжин хвиль (табл. 1).

Таблиця 1
Значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання КЕМПАН у деяких органічних розчинниках

Table 1
The effective molar absorptivities of KEMPAN in some organic solvents

розчинник	$C_4H_8O_2$	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	$CH_3CO_2C_4H_9$	$C_2H_4Cl_2$
λ_{max} , нм	272	280	270	270	280
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)	7,2	6,4	5,7	4,8	5,1
λ_{max} , нм	482	480	480	480	480
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)	1,1	1,7	1,8	1,7	1,5
розчинник	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	C_6H_{14}	$i-C_5H_{11}OH$	$(CH_3)_2CO$
λ_{max} , нм	290	300	280	260	330
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)	5,2	3,7	4,8	4,5	0,5
λ_{max} , нм	490	470	470	474	480
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)	1,4	1,6	1,4	2,7	1,7

Відсутність нових максимумів світлопоглинання на електронних спектрах розчинів КЕМПАН у інтервалі його концентрацій $2,0 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$ М дає змогу припустити, що цей азореагент перебуває в розчині в одній молекулярній таутомерній формі і не утворює димерів/полімерів (рис. 4, а). Оптична густина розчину КЕМПАН при $\lambda_{\text{max}} = 272$ нм прямолінійно залежить від концентрації азореагента в інтервалі, що охоплює два концентраційні порядки.

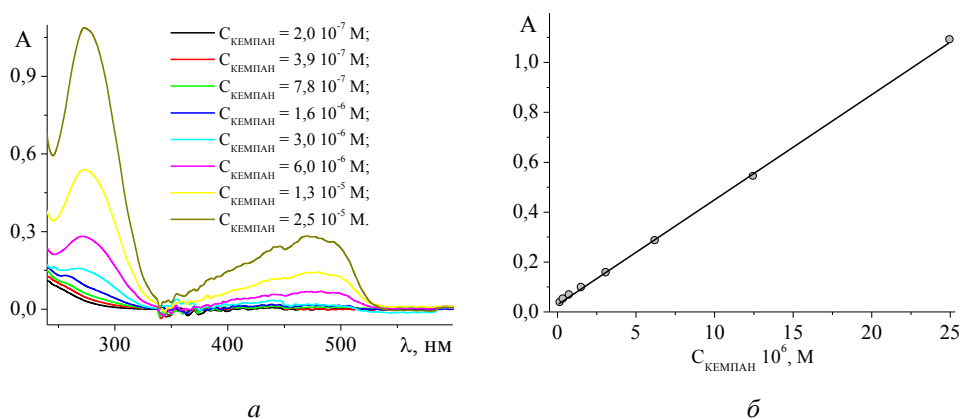


Рис. 4. Електронні спектри поглинання розчинів КЕМПАН різних концентрацій у середовищі діоксану (а) та відповідний градувальний графік (б) ($l = 1,0$ см, $\lambda_{\text{max}} = 272$ нм)
 Fig. 4. Electronic absorption spectra of KEMPAN solutions of different concentrations in the media of acetone (a) and the corresponding calibration plot (b) ($l = 1.0$ cm, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm)

Отже, методика спектрофотометричного визначення в ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль характеризується високою чутливістю і дає змогу визначати КЕМПАН на рівні слідових кількостей (табл. 2).

Таблиця 2

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення КЕМПАН у середовищі діоксану ($l = 1,0$ см, $\lambda_{\text{max}} = 272$ нм)

Table 2

Metrological characteristics of KEMPAN spectrophotometric determination in the medium of dioxane ($l = 1.0$ cm, $\lambda_{\text{max}} = 272$ nm)

Межі лінійної залежності, М	$(0,02-2,5) \cdot 10^{-5}$
Рівняння градувального графіка	$A = 0,027 + 0,042 \cdot 10^6 C_{\text{КЕМПАН}}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9998
Межа виявлення C_{min} , М	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Межа визначення $C_{\text{н}}$, М	$8,3 \cdot 10^{-7}$

Лінійність аналітичного сигналу для спектрофотометричних методик визначення КЕМПАН у середовищі 3-метилбутанолу-1 (рис. 5) та дихлорметану (рис. 6) простежується також у широких концентраційних інтервалах. Аналіз електронних спектрів КЕМПАН у середовищі цих розчинників свідчить про відсутність таутомерних перетворень чи рівноваг з утворенням димерів.

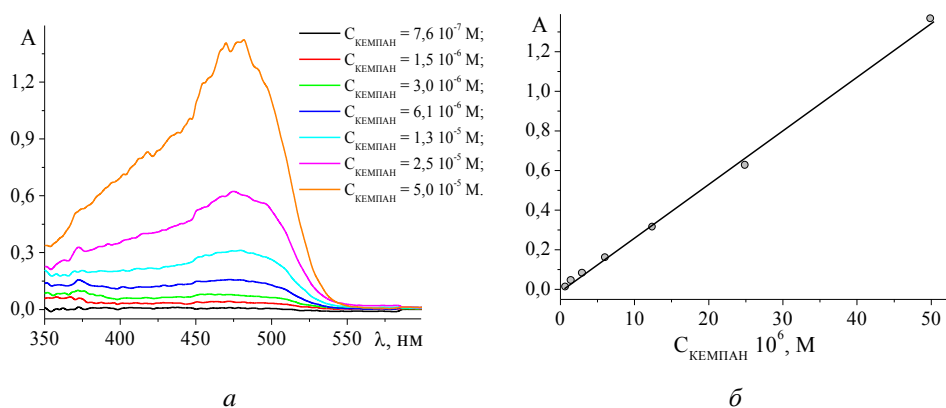


Рис. 5. Електронні спектри поглинання розчинів КЕМПАН різних концентрацій у середовищі 3-метилбутанолу-1 (а) та відповідний градувальний графік (б) ($l = 1,0$ см, $\lambda_{\max} = 474$ нм)
Fig. 5. Electronic absorption spectra of KEMPAN solutions of different concentrations in the medium of 3-methylbutanol-1 (a) and the corresponding calibration plot (b) ($l = 1.0$ cm, $\lambda_{\max} = 474$ nm)

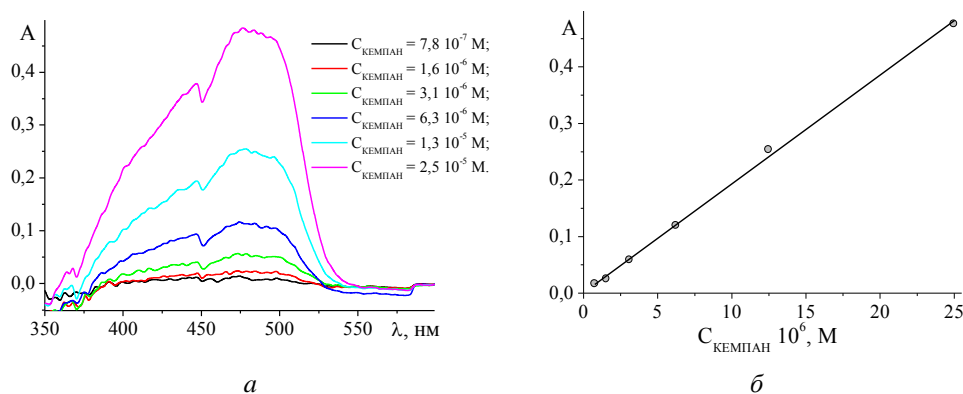


Рис. 6. Електронні спектри поглинання розчинів КЕМПАН різних концентрацій у середовищі дихлорметану (а) та відповідний градувальний графік (б) ($l = 1,0$ см, $\lambda_{\max} = 474$ нм)
Fig. 6. Electronic absorption spectra of KEMPAN solutions of different concentrations in the medium of dichloromethane (a) and the corresponding calibration plot (b) ($l = 1.0$ cm, $\lambda_{\max} = 474$ nm)

Менші значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання зумовлюють дещо гіршу чутливість визначення КЕМПАН за власним поглинанням у діапазоні видимих довжин хвиль, проте в плані апаратурної та економічної доступності ці методики мають переваги, оскільки вартість відповідного обладнання на порядок нижча, ніж спектрофотометрів з набором кварцових кювет. Проте варто зауважити, що навіть фотометричні методики в діапазоні видимих довжин хвиль дають змогу визначати азореагент на рівні мікрограмових кількостей, що відповідає вимогам сучасної аналітичної хімії (табл. 3).

Таблиця 3

Метрологічні характеристики спектрофотометричного визначення КЕМПАН
у середовищі дихлорметану та 3-метилбутанолу-1 ($l = 1,0$ см, $\lambda_{\text{max.}} = 474$ нм)

Table 3

Metrological characteristics of KEMPAN spectrophotometric determination
in the medium of dichloromethane and of 3-methylbutanol-1 ($l = 1.0$ cm, $\lambda_{\text{max.}} = 474$ nm)

Органічний розчинник	дихлорметан	3-метилбутанол-1
Межі лінійної залежності, М	$(0,08-2,5) \cdot 10^{-5}$	$(0,08-5,0) \cdot 10^{-5}$
Рівняння градууювального графіка	$A = -0,0004 + 0,019 \cdot 10^6 C_{\text{КЕМПАН}}$	$A = -0,014 + 0,027 \cdot 10^6 C_{\text{КЕМПАН}}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9993	0,9991
Межа виявлення C_{min} , М	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Межа визначення C_{it} , М	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

4. Висновки

Методом спектрофотометрії з'ясовано, що в інтервалі рН 1,0–10,0 азобарвник 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилат перебуває в молекулярній формі, про що свідчить відсутність смуги дисоційованої форми азобарвника на електронних спектрах поглинання. Аналогічно в молекулярній формі цей азореагент перебуває як у середовищі полярних, так і в середовищі неполярних органічних розчинників, що в перспективі може стати підставою для використання його як харчового барвника чи для виготовлення фарбувальних композицій (лаків, фарб, ґрунтовок тощо). Розроблено чутливі методики спектрофотометричного визначення 3-(2-гідрокси-нафтален-1-іл-азо)-1-метил-1Н-піразол-4-етилкарбоксилату за власним світлопоглинанням у середовищі діоксану, 3-метилбутанолу-1 та дихлорметану.

5. Подяка

Колектив авторів щиро вдячний доценту кафедри органічної хімії ЛНУ імені Івана Франка Остап'юку Ю. В. за синтезований та люб'язно наданий для проведення спектрофотометричних досліджень органічний реагент.

1. Nagasundaram N., Govindhana C., Sumitha S. et al. Synthesis, characterization and biological evaluation of novel azo fused 2,3-dihydro-1 H -perimidine derivatives: *In vitro* antibacterial, antibiofilm, anti-quorum sensing, DFT, in silico ADME and Molecular docking studies. // J. Mol. Struct. 2022. Vol. 1248. P. 131437.
2. Sehout I., Boulebd H., Boulcina R., Nemouchi S. et al. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, biological evaluation, DFT calculations, and in silico ADME analysis of 4-arylidene pyrazolone derivatives as promising antibacterial agents // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1229. P. 129586.
3. Maliyappa M. R., Keshavayya J., Mallikarjuna N. M., Pushpavathi I. Novel substituted aniline based heterocyclic dispersed azo dyes coupling with 5-methyl-2-(6-methyl-1, 3-benzothiazol-2-yl)-2, 4-dihydro-3H-pyrazol-3-one: Synthesis, structural, computational and biological studies // J. Mol. Struct. 2020. Vol. 1205. P. 127576.
4. Mallikarjuna N. M., Keshavayya J. Synthesis, spectroscopic characterization and pharmacological studies on novel sulfamethaxazole based azo dyes // J. King Saud Univ. Sci. 2020. Vol. 32, Iss. 1. P. 251–259.

5. *Hala F. Rizk, Seham A. Ibrahim, Mohammed A.* El-Borai Synthesis, dyeing performance on polyester fiber and antimicrobial studies of some novel pyrazolotriazine and pyrazolyl pyrazolone azo dyes // *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 10, Supp. 2. P. S3303–S3309.
6. *Finiuk N. S., Ostapiuk Yu. V., Hreniukh V. P., Shalai Ya. R.* et al. Evaluation of antiproliferative activity of pyrazolothiazolopyrimidine derivatives // *Ukr. Biochem. J.* 2018. Vol. 90, No. 2. P. 25–32.
7. *Pokhodylo N., Finiuk N., Klyuchivska O., Tupyshak M.* et al. Novel N-(4-thiocyanatophenyl)-1H-1, 2, 3-triazole-4-carboxamides exhibit selective cytotoxic activity at nanomolar doses towards human leukemic T-cells // *Eur. J. Med. Chem.* 2022. Vol. 241. P. 114633.
8. *Horishny V., Geronikaki A., Kartsev V., Matyichuk V.* et al. Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking Studies of 5-Indolylmethylen-4-oxo-2-thioxothiazolidine Derivatives // *Molecules.* 2022. Vol. 27, No. 3. P. 1068.
9. *Chaban T., Rotar D., Panasenko N., Skrobala V.* et al. Synthesis, anticancer and antimicrobial properties of some N-aryl-2-(5-aryltetrazol-2-yl) acetamides // *Curr. Chem. Lett.* 2022. Vol. 11, No. 3. P. 299–308.
10. *Myrko I., Chaban T., Matyichuk V.* Synthesis and biological evaluation of some new 7H-[1, 2, 4] triazolo [3, 4-b][1, 3, 4] thiadiazines as antimicrobial agents // *Curr. Chem. Lett.* 2022. Vol. 11, No. 1. P. 75–82.
11. *Pokhodylo N., Manko N., Finiuk N., Klyuchivska O.* et al. Primary discovery of 1-aryl-5-substituted-1H-1, 2, 3-triazole-4-carboxamides as promising antimicrobial agents // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1246. P. 131146.
12. *Horishny V., Chaban T., Matyichuk V.* Synthesis and anticancer properties of 5-(1H-benzoimidazol-2-ylmethylene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-ylcarboxylic acids // *Pharmacia.* 2021. Vol. 68, No. 1. P. 195–200.
13. *Zelisko N., Atamanyuk D., Ostapiuk Y.* et al. Synthesis of fused thiopyrano [2,3-d][1,3]thiazoles via hetero-Diels-Alder reaction related tandem and domino processes // *Tetrahedron.* 2015. Vol. 71, No. 50. P 9501–9508.
14. *Ostapiuk Y., Kravets M., Shehedyn M., Ostapiuk L.* Synthesis of 3- and 5-azidopyrazoles // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 305–310.
15. *El-Seify F. A., Azab H. A., Degedy F. S.* et al. Physico-analytical studies on some heterocyclic azo dyes and their metal complexes with some transition metals // *BMC Chemistry.* 2022. Vol. 16, No. 40. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00833-x>
16. *Nitu S., Milea M.S., Boran S., Mosoarca G.* et al. Experimental and computational study of novel pyrazole azo dyes as colored materials for light color paints // *Materials.* 2022. Vol. 15. P. 5507.
17. *Tymoshuk O., Fedyshyn O., Oleksiv L., Tupyshak A.* Spectrophotometric and voltammetric determination of sodium 4-[2-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1,5-dihydro-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]benzoate // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59, Pt. 1. P. 216–223.
18. *Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V.* et al. Spectrophotometric determination of palladium (II) ions using a new reagent: 4-(N⁷-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA) // *J. Chem.* 2020. Vol. 2020. ID 8141853.

19. *Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P.* Spectrophotometric Investigation of Cu(II) Ions Interaction with 1-(5-Benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol // *Chem. Chem. Technol.* 2016. Vol. 10, No. 1. P. 19–26.
20. *Tupys A., Tymoshuk O., Rydchuk P.* The Application of 1-(5-Benzylthiazol-2-yl) azonaphthalen-2-ol in Extraction-Photometric Analysis of the Main Soils Pollutants Content (Copper, Zinc, Cadmium and Lead) // *Methods Objects Chem. Anal.* 2015. Vol. 10, No. 2. P. 80–88.
21. *Lozynska L., Tymoshuk O., Rydchuk P.* Spectrophotometric method for palladium determination using 5-hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidin-2-one and application to the analysis of intermetallides // *Chem. Metals Alloys.* 2014. Iss. 7, No. 1–2. P. 119–122.
22. *Tupys A., Tymoshuk O.* Extraction-photometric determination of cobalt using 1-[(5-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54, No. 1. P. 193–199.
23. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y.* et al. 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.
24. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y.* et al. 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.
25. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Khvalbota L.* et al. Spectrophotometric determination of Ru(IV) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one as a novel analytical reagent // *Acta Chim. Slov.* 2019. Vol. 66. P. 62–69.
26. *Tymoshuk O. S., Fedyshyn O. S., Oleksiv L. V., Rydchuk P. V., Patsai I. O.* A new method of control over the content of palladium in intermetallic alloys // *Mater. Scie.* 2019. Vol. 55, No. 3. P. 455–459.
27. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Fedyshyn O., Rydchuk P.* et al. A New Reagent for Spectrophotometric Determination of Ir (IV): 5-[2-(4-Hydroxyphenyl)hydrazineylidene]-4-iminothiazolidin-2-one (HPIT) // *Acta Chim. Slov.* 2020. Vol. 67, No. 3. P. 970–976.
28. *Tymoshuk O., Oleksiv L., Rydchuk P., Chaban T.* et al. Spectrophotometric study of the interaction of platinum (IV) with new derivatives of azolidones // *Chem. Chem. Technol.* 2020. Vol. 14, No. 2. P. 139–145.
29. *Rydchuk P., Tymoshuk O., Oleksiv L., Chaban T., Matyichuk V.* Voltammetric Determination of Pt(IV) using 5-Hydroxyimino-4-imino-1, 3-thiazolidine-2-one // *Methods Objects Chem. Anal.* 2019. Vol. 14, No. 3. P. 130–139.
30. *Rydchuk P., Labyk O., Oleksiv L., Tymoshuk O., Chaban T.* Voltammetric determination of Pd (II) using 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one after a thermal activation of the interaction // *Chem. Chem. Technol.* 2021. Vol. 15, No. 3. P. 324–329.
31. *Rydchuk P., Labyk O., Oleksiv L., Tymoshuk O.* Voltammetric determination of Pd(II) using the decrease of 5-hydroxyimino-4-imino-1,3-thiazolidin-2-one cathode peak // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61, Pt. 1. P. 165–177.
32. *Lozynska L., Patsay I.* Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54, Pt. 1. P. 209–214.
33. *Becker H.G.O., Berger W., Domschke G., Fanghanel E.* et al. *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum* // WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004. 500 p.
34. *Rydchuk P., Marchyshyn M., Shevchuk L., Barabash O., Ostapiuk Yu.* Spectrophotometry of 1-(1-methyl-1H-pyrazol-3-il-azo)-naphtalen-2-ol // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61, Pt. 1. P. 189–197.

**SPECTROPHOTOMETRY OF 3-(2-HYDROXY-NAPHTALEN-1-YL-AZO)-
1-METHYL-1H-PYRAZOL-4-ETHYLCARBOXYLATE****N. Korol, I.-I. Savka, M. Ukolova, P. Rydchuk*, O. Tymoshuk, I. Patsay***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: petro.rydchuk@lnu.edu.ua*

Spectral characteristics of heterocyclic azo dye 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazole-4-ethylcarboxylate, a representative of a new class of pyrazolyl azo reagents, were investigated for the first time. These azo dyes are promising analytical reagents that interact selectively with some transition metals, and also are widely used as fungicidal preparations and components of dye compositions. The dependence of spectral characteristics of 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazole-4-ethylcarboxylate on the acidity of the medium in water-ethanol solutions, as well as on the type of organic solvent, was studied. The values of effective molar absorptivities of 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazole-4-ethylcarboxylate in ten organic solvents were calculated. It was established that, regardless of the type of organic solvent, two bands with maxima at 270–280 nm and 470–490 nm can be observed on the electronic absorption spectra of 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazole-4-ethylcarboxylate solutions. Sensitive methods of spectrophotometric determination of 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazole-4-ethylcarboxylate based on its own absorption in dioxane medium (LOD = $2.5 \cdot 10^{-7}$ M, $\lambda_{\max} = 272$ nm), 3-methylbutanol-1 (LOD = $1.3 \cdot 10^{-6}$ M, $\lambda_{\max} = 474$ nm) and dichloromethane (LOD = $6.7 \cdot 10^{-7}$ M, $\lambda_{\max} = 474$ nm) were developed. The linearity of the analytical signal for all spectrophotometric methods exceeds one concentration order. The absence of changes in the shape of electronic absorption spectra (change in the position of maxima or the appearance of new absorption bands) of KEMPAN solutions at different concentrations indicates the absence of tautomeric transformations and polymerization (dimerization) or depolymerization (formation of monomers) in KEMPAN solutions in the interval of its contents of $2.0 \cdot 10^{-7}$ – $2.5 \cdot 10^{-5}$ M. When studying the dependence of the spectral characteristics of KEMPAN on the medium acidity (in water-ethanol solutions) it was established that in the pH range of 1.0–10.0 the azo dye is in molecular form, which confirmed by the absence of a band of the dissociated form in the electronic absorption spectra.

Keywords: 3-(2-hydroxy-naphthalen-1-yl-azo)-1-methyl-1H-pyrazol-4-ethylcarboxylate, pyrazol, azo dyes, spectrophotometry.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2022

Прийнята до друку 17.05.2023