

# ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ДИАЗОАРИЛПРОИЗВОДНЫЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ ХРОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. В. М. Островская<sup>a</sup>, О. А. Прокопенко<sup>a</sup>, Д. Ю. Марченко<sup>b,\*</sup>, Л. В. Красная<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии

Министерства обороны Российской Федерации, ул. Молодогвардейская 10, Москва, 121467 Россия

<sup>b</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: dmitrismailr@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2021 г.

После доработки 7 июня 2021 г.

Принято к печати 9 июня 2021 г.

Получен ряд полидентатных диазоарилпроизводных целлюлозы, в которых функциональная диазогруппа соединена с молекулой целлюлозы через фрагменты краун-эфира. При азосочетании диазоарилпроизводных целлюлозы с amino- и гидроксипроизводными, имеющими в молекуле активное к азосочетанию положение, наблюдалось образование координационной полости, дентатность которой повышалась за счет донорных атомов образующейся азогруппы и соседнего *орто*-заместителя азосоставляющей. Это приводило к образованию полидентатных хелатов, мало различающихся по цвету, но в присутствии того или иного иона металла способных к образованию комплексов, значительно различающихся между собой по цветовым характеристикам и электронным спектрам поглощения и диффузного отражения. Приведены примеры избирательных хромогенных реакций диазоарилпроизводных целлюлозы с  $\beta$ -нафтолом с участием Au(III) в смеси близких по строению соединений и с 2,4-ксилидином с участием Co(II) в смеси 6 изомерных ксилидинов.

**Ключевые слова:** диазогруппа, целлюлоза, азосочетание, металл, индикаторная бумага

**DOI:** 10.31857/S0044460X21070088

Реакция азосочетания диазоаренов с ароматическими amino- и гидроксипроизводными применяется в спектрофотометрическом анализе. Методы определения изомерных amino- и гидроксипроизводных, а также и соединений, имеющих близкие по строению фрагменты, в растворах и в твердой фазе с использованием этой реакции (иногда называемые групповыми) неселективны, так как продукты азосочетания незначительно различаются между собой по цвету и электронным спектрам пропускания и диффузного отражения. В реакцию азосочетания могли вступать сопутствующие вещества с похожими цветовыми переходами, эти примеси удалялись из пробы методами разделения [1–6]. Для повышения селективности реакций азосочетания была предложена индикаторная по-

лоса на основе реагента – диазотированной 2-гидрокси-3-{2-[5-(2-amino-5-нитрофенил)-1,5-диоксапентил]фениламино}пропилцеллюлозы, с помощью которой в присутствии некоторых ионов металла удалось определить отдельные лекарственных вещества в сложной смеси соединений [7].

Нами предпринят матричный синтез хромогенных реагентов (индикаторных бумажных реагентов) – полидентатных диазоаренов, ковалентно иммобилизованных на целлюлозной матрице и разработаны селективные хромогенные реакции на основе темплатного азосочетания индикаторных бумаг с ароматическими amino- и гидроксипроизводными, приводящего к синтезу полидентатных азохелатов, образующих с металлами

**Таблица 1.** Характеристики бумажных индикаторных реагентов **1a–9a** на основе аминокрилпроизводных целлюлозы и нафталин-2-илазопроизводных **1b–9b**

№	N, %	СОЕ <sup>a</sup> , мг-экв/г		№	N, %	СОЕ, мг-экв/г по азоту
		N, %	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			
<b>1a</b>	0.30	0.11	0.13	<b>1b</b>	0.61	0.11
<b>2a</b>	0.15	0.07	0.09	<b>2b</b>	0.52	0.09
<b>3a</b>	0.46	0.16	0.18	<b>3b</b>	0.83	0.15
<b>4a</b>	0.28	0.10	0.11	<b>4b</b>	0.46	0.08
<b>5a</b>	0.15	0.07	0.08	<b>5b</b>	0.26	0.05
<b>6a</b>	0.13	0.05	0.06	<b>6b</b>	0.21	0.04
<b>7a</b>	0.17	0.17	0.19	<b>7b</b>	0.26	0.05
<b>8a</b>	0.29	0.10	0.12	<b>8b</b>	0.59	0.11
<b>9a</b>	0.29	0.10	0.11	<b>9b</b>	0.61	0.11

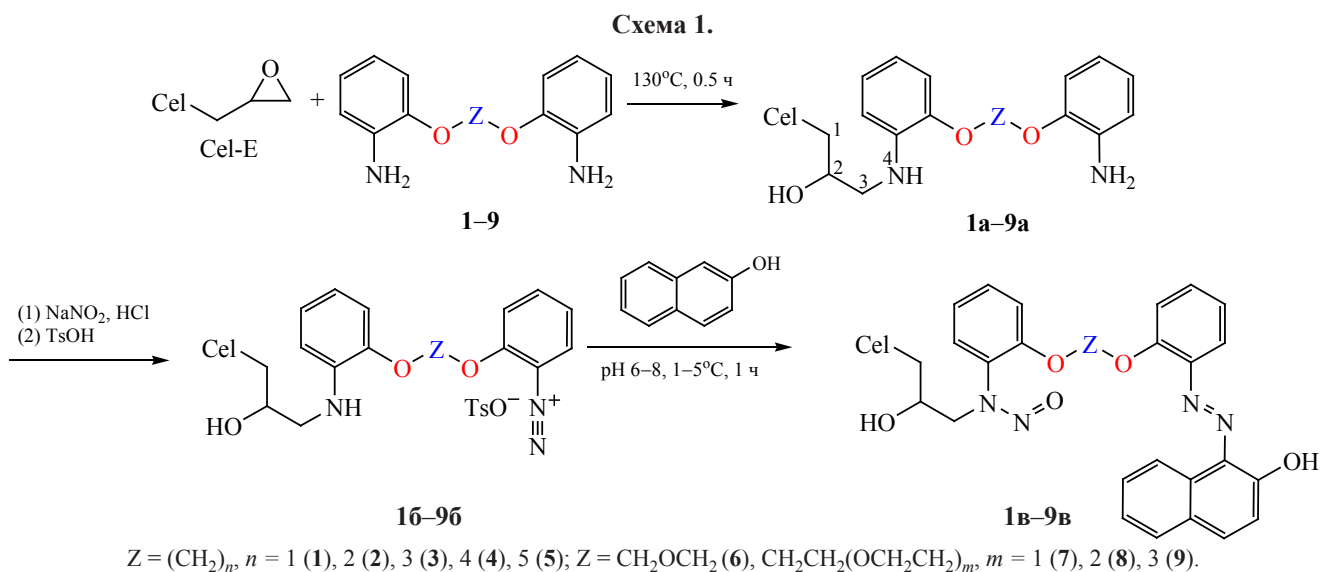
<sup>a</sup> Статистическая обменная емкость по азоту и нитриту.

комплексы, различающиеся по фотометрическим характеристикам.

Известен пример синтеза хелатирующего целлюлозного фильтра 2,2'-диаминодиэтиламинодеоксицеллюлозы (cel-DEN) ковалентной иммобилизацией на целлюлозный фильтр тридентатного 2,2'-диаминодиэтиламина, который показал возможность селективно разделять ряд тяжелых металлов [8].

Нами были ковалентно иммобилизованы на эпоксицированную хроматографическую бумагу (Cel-E) [9] бисамины: 1,3-бис(2-аминофенил)-1,3-диоксапропан **1**, 1,4-бис(2-аминофенил)-1,4-диоксабутан **2**, 1,5-бис(2-аминофенил)-1,5-диоксапеп-

тан **3**, 1,6-бис(2-аминофенил)-1,6-диоксагексан **4**, 1,7-бис(2-аминофенил)-1,7-диоксагептан **5**, 1,5-бис(2-аминофенил)-1,3,5-триоксапентан **6**, 1,7-бис(2-аминофенил)-1,4,7-триоксагептан **7**, 1,10-бис(2-аминофенил)-1,4,7,10-тетраоксадекан **8**, 1,13-бис(2-аминофенил)-1,4,7,10,13-пентаокса тридекан **9** [10]. Одна первичная аминогруппа бисамина, присоединяясь по эпокигруппе, превращалась во вторичную аминогруппу с образованием индикаторов **1a–9a** на основе аминокрил целлюлозы (табл. 1). Последующее диазотирование индикатора **1a–9a** по первичной аминогруппе (с одновременным нитрозированием вторичной аминогруппы) привело к получению индикаторов



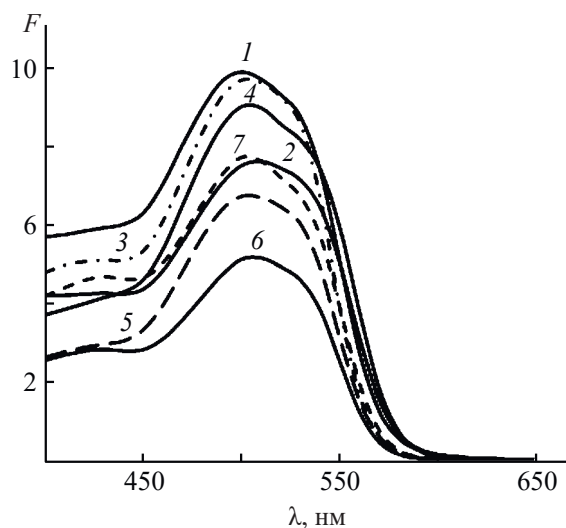


Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения бумажных индикаторных реагентов на основе нафталин-2-илазопроизводных целлюлозы **1в–3в** (1–3), **5в–8в** (4–7).

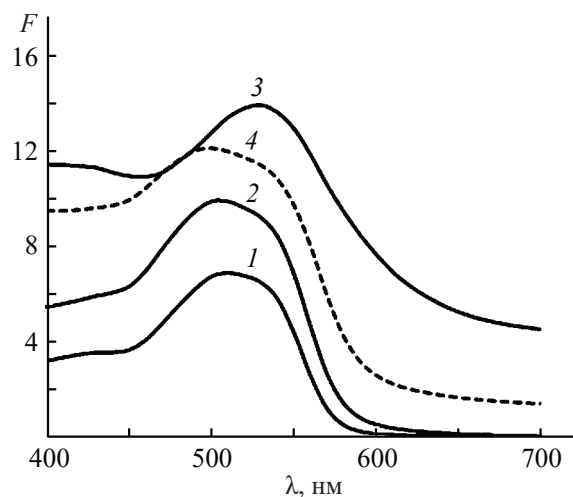


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения бумажных индикаторных реагентов **4в** (1), **9в** (2) и продуктов взаимодействия Au(III) с реагентами **4в** (3) и **9в** (4).

**16–9б** на основе хелатирующих полидентатных диазоарилпроизводных целлюлозы. С целью подтверждения образования диазогруппы индикаторы **16–9б** были введены в реакцию азосочетания с  $\beta$ -нафтолом – аналитическим индикатором на диазоарены [11, 12], и получены соответствующие индикаторы **1в–9в** на основе полидентатных  $\beta$ -нафтилазоарилпроизводных целлюлозы (схема 1).

Бумажные индикаторы **1а–9а**, **16–9б** и **1в–9в** – нерегулярные производные целлюлозы, обладающие ионообменными свойствами. Была определена их статистическая обменная емкость по функциональным группам. Для каждого из индикаторных реагентов **1а–9а** сопоставлены статистические обменные емкости, определенные по доле азота (%) и по количеству расходуемых нитрит-ионов на диазотирование первичной аминогруппы с одновременным нитрозированием вторичной аминогруппы при образовании индикаторов на основе диазоарилпроизводных целлюлозы. Введение диазогруппы и нитрозогруппы в молекулу аминокрилцеллюлозы привело к увеличению доли азота вдвое; присутствие в нафталин-2-илазоарилцеллюлозе **1в–9в** азогруппы и нитрозогруппы также приводило к увеличению доли азота в 2 раза по сравнению с аминокрилцеллюлозой **1а–9а**, но статистическая обменная емкость для каждой триады

исходная аминокрилцеллюлоза  $\rightarrow$  диазоарилцеллюлоза  $\rightarrow$  нафталин-2-илазоарилцеллюлоза была на одном уровне (табл. 1).

Следует отметить, что статистическая обменная емкость исходной эпоксицированной целлюлозы Cel-E (0.5–1.0 мг-экв/г) выше обменной емкости полученных производных Cel-E, что связано со значительной разницей по размеру эпоксидных групп и прививаемых к ним более крупных молекул бисаминов, избыток которых после реакции при 120°C удаляли. По-видимому, закрепление бисаминов происходило только на поверхности Cel-E в форме монослоя. К пространственно малодоступным для бисаминов эпоксидным группам при этой температуре присоединялась вода.

Бумажные индикаторы **16–9б** на основе диазоарилцеллюлозы активны в реакции азосочетания и дают характерный положительный колориметрический тест на диазогруппу. Взаимодействие индикаторов **16–9б** с активным индикатором на диазогруппу  $\beta$ -нафтолом протекало с образованием красных индикаторов **1в–9в** – нафталин-2-илазоарилпроизводных целлюлозы, подобно известным аналогам [12], с незначительной разницей в оттенках и в максимумах электронных спектров диффузного отражения (рис. 1, 2). В отличие от

$\beta$ -нафтола при азосочетании диазоарилпроизводных целлюлозы с  $\alpha$ -нафтолом,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинами образовались азосоединения желто-оранжевых тонов.

Строение молекулярного состава привитых функциональных группировок на индикаторных бумагах подтверждено методом ИК спектроскопии с Фурье-преобразованием с использованием пленки исследуемого вещества, помещенной на кристалл приставки ZnSe. Проведено сравнение данных ИК спектров образцов по линии их последовательного замещения: целлюлоза (в форме бумаги-основы для экспресс-тестов марки I, ТУ ОП 13-7310005-20-83)  $\rightarrow$  эпоксицированная целлюлоза Cel-E  $\rightarrow$  аминоарилцеллюлоза **3a**  $\rightarrow$  диазоарилцеллюлоза **3б**  $\rightarrow$  нафталин-2-илазоарилцеллюлоза **3в**. ИК спектр на фоне интенсивных широких полос поглощения целлюлозы и эпоксицеллюлозы Cel-E,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3500–3100, 3000–2800 и 1150–1027 (с максимумами в области 3331–3322, 2900–2850 (связи O–H, C–H, C–O и C–C)). В ИК спектре эпоксицеллюлозы Cel-E выявлены полосы поглощения колебаний в области: 1257 ( $\nu_s$ , эпоксицикл), 954<sub>пл</sub>, 929<sub>пл</sub>, 917<sub>пл</sub>, 903<sub>пл</sub>, ( $\nu_{as}$ , эпоксицикл), 844  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta$ , эпоксицикл), которые исчезли после присоединения к эпоксигруппе бисамина **3** и образования аминоарилцеллюлозы **3a**. В спектре аминоарилцеллюлозы **3a** появились полосы 3354 ( $\text{NH}_{\text{связ}}$ ), 2126 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1363 (C–N), 1602, 1508 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 692, 664  $\text{см}^{-1}$  [ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$ ] орто-дизамещенного фенольного кольца. При диазотировании аминоарилцеллюлозы **3a** образовалась диазоарилцеллюлоза **3в**, в спектре которой полосы аминогруппы исчезли и появились полосы валентных колебаний в области 2300 ( $\text{N}\equiv\text{N}^+$ ), 1364 (C–N), 1601, 1541, 1508 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1416, 1317 (N=O), 1235 (C–S), 667  $\text{см}^{-1}$  [ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$ ]. После азосочетания диазоарилцеллюлозы **3б** с  $\beta$ -нафтолом образовалась нафталин-2-илазоарилцеллюлоза **3в**, в ИК спектре которой выявлены полосы валентных колебаний 2139 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1602, 1542, 1502 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 1457 (N=N), 1425, 1316 (N=O), 1366 (C–N), 665  $\text{см}^{-1}$  [ $\gamma(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$ ] [13–15].

Индикаторные реагенты **1в–9в** на основе целлюлозных полидентатных раскрытоцепных подандов с разными координационными полостями и со значительным количеством донорных атомов

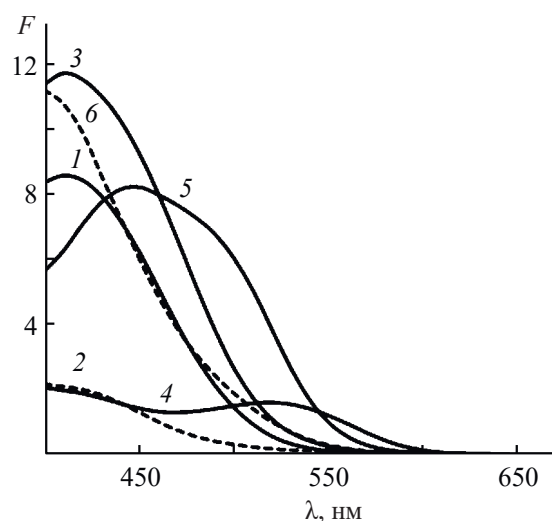
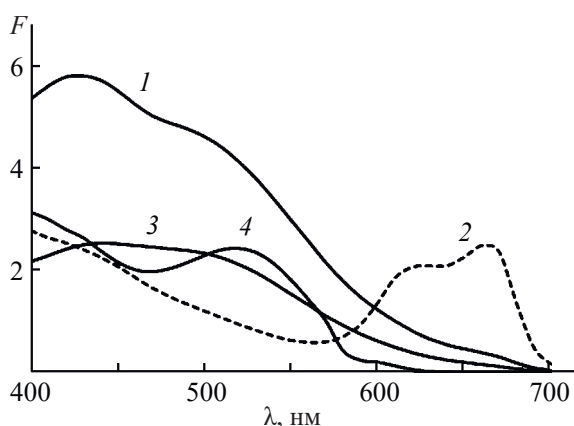


Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения бумажных индикаторных реагентов на основе продуктов азосочетания реагента **3в** с ксилидинами: 2,3- (1), 2,4- (2), 2,5- (3), 2,6- (4), 3,4- (5), 3,5- (6). pH 2–4.

кислорода были протестированы в отношении хромогенных реакций с ионами металлов: Al(III), Au(III), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), In(III), Hg(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sc(III), Zn(II) при pH 4–7. Выявлены хромогенные реакции Au(III) с реагентами **4в** (темно-фиолетовая) и **9в** (менее контрастная темно-красная, рис. 2). Другие вышеперечисленные ионы металлов с реагентами **4в** и **9в** не дали хромогенных реакций. Таким образом, найден селективный реагент **4в** на золото(III); его прекурсор **4б** оказался в присутствии золота селективным хромогенным реагентом на  $\beta$ -нафтол, так как при азосочетании реагента **4б** с  $\alpha$ -нафтолом,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинами, фенолом и анилином получены азосоединения, которые не дают окрашенных соединений с Au(III).

Были проведены тест-реакции индикатора **3б** с шестью изомерами диметиланилинов (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-ксилидинами). Ксилидины применяются в промышленности для изготовления пестицидов, лекарств и красителей, в качестве высокооктановых добавок к топливам (2,4-ксилидин характеризуется наибольшим октановым числом) [16, 17].

При азосочетании реагента **3б** с каждым из ксилидинов при pH 2–4 получены продукты желтых,



**Рис. 4.** Электронные спектры диффузного отражения бумажных индикаторных реагентов на основе продуктов азосочетания реагента **36** с ксилидинами: 2,3- (1), 2,4- (2), 2,5- (3), 2,6- (4). Среда – аммиак, ионы кобальта.

оранжевых и красно-оранжевых тонов с электронными спектрами диффузного отражения в коротковолновой области, мало различимые для избирательного колориметрического анализа отдельных изомеров (рис. 3). В случае 2,3-, 2,5- 2,6-, 3,4-ксилидинов образуются диазоаминосоединения. С 3,5-ксилидином, в молекуле которого совпадающая ориентация электронодонорных amino- и метильных групп направляет введение азогруппы в положение 4 [17], образуется 4-азопроизводное 3,5-ксилидина. Во всех случаях исключается образование полидентатной координационной полости. В молекуле 2,4-ксилидина согласованная ориентация двух метильных групп усиливает ориентацию аминогруппы в свободное *орто*-положение, по которому идет азосочетание с образованием тетрадентатной координационной полости  $[N_2O_2]$ . При взаимодействии с кобальтом(II) в среде аммиака только с азопроизводным 2,4-ксилидина образуется соединение синего цвета с bathochromным сдвигом максимума спектра диффузного отражения на 150–250 нм по отношению к спектрам других азоизомеров (рис. 4). Это дает возможность обнаруживать 2,4-ксилидин в смеси изомеров тест-методом с визуальной индикацией и спектрофотометрическим методом.

Таким образом, показаны приемы повышения селективности хромогенных реакций хелатирую-

щих диазоарилпроизводных целлюлозы с amino- и гидроксиренами в присутствии ионов металлов. Продукт азосочетания может образовывать комплекс с определенным металлом со значительными batho- и гиперхромными сдвигами в электронных спектрах пропускания и диффузного отражения. В присутствии определенного иона металла возможно обнаружение и высокоселективное тест-определение аналита в сложных смесях, тогда как в отсутствие металла обнаружить аналит невозможно. При использовании такой методики возможен переход от определения суммы изомеров и родственных соединений к обнаружению отдельных изомеров и аналогов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реагенты и растворители квалификации Ч и ХЧ, государственные стандартные образцы растворов ионов металлов Эколого-аналитической ассоциации «Экоаналитика» (Москва).

Спектры диффузного отражения полос индикаторных бумажных реагентов в функции Кубелки–Мунка (1) снимали на мини-спектрофотометре ilPro (X-Rite, США). Прибор имел входное окно детектора диаметром 4 мм и подставку с 6 мм отверстием для предотвращения контакта окуляра с индикаторной зоной бумажного реагента.

$$F = (1-R)^2/2R, \quad (1)$$

где  $R$  – коэффициент отражения.

Исследование молекулярного состава образцов модифицированных бумажных реагентов на основе целлюлозы проведено методом инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием на двухлучевом спектрометре Nicolet 6700 со спектральным диапазоном от 4000 до 400  $cm^{-1}$ , разрешающей способностью 1  $cm^{-1}$ , погрешностью фотометрии не более 1%. Сканирование ИК спектров проводили с использованием пленки исследуемого реагента, помещенной на кристалл ZnSe приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart iTR. Анализируемые пробы подвергали фотометрии без предварительной обработки. Элементный анализ бумажных реагентов выполнен на анализаторе CHNS EA 1108 Carlo Erba. Определение эпоксид-

ных групп в эпоксицированной целлюлозе Cel-E проведено по ГОСТ 12497-76 титрованием бромистым водородом.

Статистическую обменную емкость (по %-ной доле азота) определяли по формуле  $1000N/100N_x$ , где  $N$  – доля (%) азота в индикаторном реагенте,  $N_x$  – молярная масса атомов азота:  $N_2$  28.01,  $N_3$  42.02,  $N_4$  56.03.

Количество нитрит-ионов, пошедших на диазотирование и нитрозирование индикаторных бумажных реагентов **1а–9а** определяли в 1 М. HCl и в 1%-ной *n*-толуолсульфокислоте (TsOH) в титановой кювете титрованием 0.1%-ным раствором  $\text{NaNO}_2$  с контролем расхода нитрит-ионов с помощью иод-крахмальной бумаги.

**Бумажные индикаторы 1а–9а на основе аминоарилпроизводных целлюлозы.** Эпоксицированную целлюлозу Cel-E [11] пропитывали 0.8%-ным раствором бисамина в хлороформе, сушили и нагревали 0.5 ч при 130°C, затем отмывали ДМФА и этанолом от несвязанного остатка бисамина и сушили. Получали бумажные индикаторные реагенты белого цвета. Срок хранения не менее 2 лет. Результаты анализа представлены в табл. 1.

**Бумажные индикаторы 1б–9б на основе диазоарилпроизводных целлюлозы.** Каждую пачку из ряда бумажных индикаторов **1а–9а** помещали вертикально в титановую кювету с раствором 1%-ной соляной кислоты и 0.2%-ного  $\text{NaNO}_2$  при 0–2°C. Через 20 мин раствор удаляли, бумагу промывали охлажденной дистиллированной водой и обрабатывали 1%-ным водным раствором TsOH, раствор удаляли, бумагу промывали и сушили. Получали бумажные индикаторные реагенты белого цвета. Срок хранения в герметичной упаковке при 2–5°C не менее полугода.

**Бумажные индикаторы 1в–9в на основе нафталин-2-илазоарилпроизводных целлюлозы.** Каждую пачку из ряда бумажных индикаторов **1б–9б** помещали вертикально в титановую кювету в 50%-ный водно-спиртовый раствор, содержащий 0.5%  $\beta$ -нафтола, при pH 6–8 и выдерживали 1 ч при 1–5°C. Раствор удаляли, бумагу промывали ДМФА и этанолом, сушили. Получали бумажные индикаторные реагенты красного цвета. Срок хранения не менее 2 лет.

**Продукты азосочетания с ксилидинами.** Бумажный индикатор **3в** помещали в титановую кювету в 50%-ный водно-этанольный раствор, содержащий 0.5% ксилидина, при pH 2–4 и выдерживали 1 ч при 1–5°C. Раствор удаляли, бумагу промывали дистиллированной водой, ДМФА и этанолом, сушили. Получали бумажные индикаторные реагенты на основе азопроизводного каждого из 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-ксилидинов желтых и оранжевых тонов.

**Изготовление индикаторных полос.** Все полученные бумажные индикаторные реагенты разрезали на квадраты 50 мм и на полосы длиной 50 мм и шириной  $9.8 \pm 0.05$  мм с помощью устройства размерной резки заготовок индикаторов на твердофазных носителях.

**Тест-методики.** Бумажные индикаторные реагенты **1в–9в** тестировали на хромогенные реакции со стандартными растворами ионов металлов: Al(III), Bi(III), Fe(III), Au(III), Cd(II), Ca(II), Co(II), Mg(II), Mn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I), Pb(II), Zn(II). 1 мл стандартного раствора ионов металла доводили ацетатным буферным раствором до pH 5–7. Полосу индикаторной бумаги погружали в изготовленную пробу на 1–5 мин, затем помещали на хроматографическую бумагу, сушили. Если наблюдалось изменение цвета полосы индикатора, снимали спектры диффузного отражения полосы индикаторной бумаги и продукта ее реакции с ионом металла.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Островская Вера Михайловна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9930-2919>

Прокопенко Олег Анатольевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4850-3742>

Марченко Дмитрий Юрьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0837-2429>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calatayud J.M.* In: Encyclopedia of Analytical Science / Eds P.J. Worsfold, A. Townshend, C.F. Poole. Amsterdam; Oxford; Cambridge: Elsevier, 2005. P. 380.

2. Hansen S.H., Pedersen-Bjergaard S., Rasmussen K.E. // *Front Matter*. 2011. doi 10.1002/9781119953647.fmatter
3. Watson D.G. *Pharmaceutical analysis*. Amsterdam: Elsevier, 2017. 480 p.
4. *Handbook modern pharmaceutical Analysis* / Eds S. Ahuja, S. Skipinski. Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York; Oxford; Paris; San Diego; San Francisco; Singapore; Sydney; Tokio: Academic Press, 2012. Vol. 3. 566 p.
5. Calatayud J.M., Zamora L.L. *Spectrophotometry: Pharmaceutical Applications in Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 9.
6. *European Pharmacopoeia*. <https://www.edqm.eu/en/european-pharmacopoeia-9th-edition>
7. Островская В.М., Шнигун Л.К., Шушеначев Я.В. Пат. 2680391 (2019). РФ // Б. И. 2019. № 5.
8. Smits J., Van Krieken R. // *Ang. Makromol. Chem.* 1978. Bd 72. N 1093. S.105.
9. Островская В.М., Фомин Н.А., Аксенова М.С., Казакова Т.С., Попова Т.Д., Прищеп Е.Т. А. с. 1651204 (1991) // Б. И. 1991. № 19.
10. Островская В.М., Жукова Т.Е., Дьяконова И.А., Паллилова Т.С. // *Реактивы и особо чистые вещества*. М.: НИИТЭХИМ. 1981. Вып. 5. С. 5.
11. Губен-Вейль. *Методы органической химии. Методы анализа*. М.: Химия, 1967. С. 34.
12. Коренман И.М. *Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений*. М.: Химия, 1975. С. 30.
13. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство*. М.: Мир, 1965. С. 43.
14. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. М.: МГУ, 2012. 55 с.
15. Мокрушин В.С., Садчикова Е.В. *Химия гетероциклических диазосоединений*. СПб: Проспект Науки, 2013. С. 12, 50.
16. Ройтман Е.В. Пат. 2586688С1 (2016). РФ // Б. И. 2016. № 16.
17. Степанов Б.И. *Введение в химию и технологию органических красителей*. М.: Химия, 1984. С. 324, 342, 397, 507.

## Chelating Diazoarylcelluloses for Selective Chromogenic Reactions

V. M. Ostrovskaya<sup>a</sup>, O. A. Prokopenko<sup>a</sup>, D. Yu. Marchenko<sup>b,\*</sup>, and L. V. Krasnaya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 25 State Research Institute of Chemotology of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Moscow, 121467 Russia

<sup>b</sup> National University of Oil and Gas "Gubkin University", Department of Chemical Technology and Ecology, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: dmitrismailr@mail.ru

Received April 28, 2021; revised June 7, 2021; accepted June 9, 2021

A number of polydentate diazoarylcelluloses have been proposed in the form of reagent indicator, in which the functional diazo group is connected to the rest of the molecule through fragments of crown ether. When azo coupling of diazoaryl celluloses with amino and hydroxy aryl compounds having an azo coupling active in the molecule, a coordination cavity was formed, the denticity of which was increased due to donor atoms of the formed azo group and the adjacent ortho substituent from the azo component. This led to the formation of polydentate chelants, few differing in color, but in the presence of one or another metal ion – to the formation of their complexes, significantly differing from each other in color characteristics and electronic absorption and diffuse reflection spectra. Examples of selective chromogenic reactions of diazoarylcelluloses with 2-naphthol with the participation of gold(III) in a mixture of structurally similar substances and with 2,4-xylylidine with the participation of cobalt(II) in a mixture of 6 isomeric xylylidines are given.

**Keywords:** diazo group, cellulose, azo coupling, metal, indicator paper