

УДК 546.06:543.48

А. Н. Чеботарев¹, Ю. П. Жукова², Я. И. Студеняк², Д. В. Снигур¹¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082; email: alexch@ukr.net²Ужгородский национальный университет,
ул. Подгорная, 46, г. Ужгород, 88000; email: yulyazhukova@i.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ НОВЫХ 4-ГИДРОКСИСТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1-ОКТИЛПИРИДИНИЯ

В данной работе цветометрическим и спектрофотометрическим методами изучены кислотно-основные свойства ряда новых 4-гидроксистириловых красителей на основе 1-октилпиперидиния в водно-этанольных растворах. Исследуемые соединения получены при взаимодействии эквивалентных количеств соответствующих солей гетероциклических метиленовых оснований с 4-гидроксисалями в ацетонитриле. Показано, что использование данных об изменении величин цветометрических функций в зависимости от кислотности среды позволяет определить константы ионизации функциональных групп 4-гидроксистириловых красителей, правильность которых подтверждена методом спектрофотометрии с итерационными алгоритмами обработки данных. Отмечено, что количественное описание цвета объектов различной природы путем расчета их цветовых координат на основании спектрофотометрических данных позволяет получать информацию об их состоянии в растворах. Использование величин цветометрических функций ионно-молекулярных форм 4-гидроксистириловых красителей в качестве аналитического сигнала позволяет получить информацию о существующих кислотно-основных равновесиях в широком диапазоне кислотности среды и зафиксировать таутомерию. На основе экспериментальных данных предложена вероятная схема кислотно-основных равновесий в водных растворах 4-гидроксистириловых красителей. Установлено, что в умеренно кислой среде 4-гидроксистириловые красители существуют в протонированной однозарядной (катионной) форме, а при повышении pH происходит диссоциация фенольного гидроксила и таутомеризация с образованием депротонированной (мероцианиновой) формы. Построены соответствующие диаграммы распределения ионно-молекулярных форм 4-гидроксистириловых красителей в зависимости от кислотности среды.

Ключевые слова: цветометрия, спектрофотометрия, 4-гидроксистириловые красители, кислотно-основные равновесия, константы ионизации.

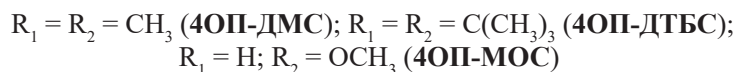
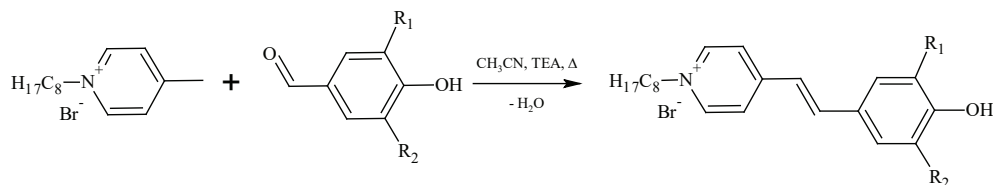
В настоящее время неуклонно растет количество органических красителей. В связи с этим изучение их химических свойств и, прежде всего, кислотно-основных представляет теоретический и практический интерес. С нашей точки зрения, наряду с классическими методами (спектрофотометрия, потенциометрия, кондуктометрия), альтернативным методом исследования протолитических равновесий в растворах красителей является цветометрия [1-4]. В основе цветометрического метода лежит расчет координат цвета анализируемых объектов, исходя из их спектров поглощения [1, 2]. Получаемые таким образом величины координат цвета позволяют рассчитать значения функций насыщенности цвета, а также удельного и полного цветового различия в равноконтрастной системе цветовых координат.

нат CIELAB, что является эффективным подходом при определении показателей констант ионизации (pK_a) функциональных групп органических красителей.

Среди большого числа синтезируемых красителей особое место занимают так называемые мероцианиновые красители, которые обладают высокими молярными коэффициентами поглощения и уникальными сольватохромными свойствами [5-7]. Мероцианин Брукера, обладающий уникальной сольватохромией, является наиболее изученным мероцианиновым красителем. Вероятно, одной из первых попыток синтеза и изучения свойств аналогов мероцианина Брукера, у которых фенокси-группа экранирована объемными трет-бутильными радикалами, является работа [8]. Авторами [8] установлено, что спектры красителя в большинстве органических растворителей являются структурированными и содержат набор из не менее трех составляющих. Определены величины pK_a в водно-метанольных (52 об.%) растворах, и показано, что при переходе от незамещенного к дитрет-бутил производному происходит увеличение pK_a до 10,00 [8]. В работе [9] для N-додецилпиридиний-дитрет-бутилпроизводного аналога мероцианина Брукера установлено $pK_a = 9,53$ (50 об.% метанола). В последнее время наблюдается повышенное внимание к 4-гидроксистириловым красителям (ГСК), обусловленное их нелинейно-оптическими [10] и перихромными свойствами [11, 12]. С использованием ГСК создаются различные высокочувствительные хемосенсоры и молекулярные зонды, например для определения цианидов [13] или внутриклеточные биомаркеры [14]. Однако применение ГСК в практике химического анализа ограничено, причиной чего, вероятно, можно считать противоречивость данных о методах их синтеза и состоянии в растворах в широком интервале pH [15, 16]. Ранее был синтезирован ряд ГСК, производных индоленина, 2-хинолина, бензтиазола, и установлены их кислотно-основные и спектрофотометрические характеристики [17-19]. Представленная работа является продолжением исследований в области синтеза новых 4-гидроксистириловых красителей на основе 1-октилпиридиния с целью изучения их состояния в водных растворах в широком интервале кислотности среды методами цветотметрии и спектрофотометрии с итерационными алгоритмами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Используемые в работе ГСК синтезировали путем взаимодействия эквивалентных количеств бромида 1-октилпиридиния с соответствующими 4-гидроксиальдегидами при нагревании в ацетонитриле до кипения в присутствии каталитических количеств триэтиламина (TEA) согласно схеме:



После охлаждения реакционной массы кристаллический осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали. В случае отсутствия кристаллического осадка избыток растворителя отгоняли, а остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из метанола. Оценку чистоты полученных красителей проводили методом тонкослойной хроматографии, а подтверждение структуры – методом ¹H ЯМР спектроскопии (400 МГц, DMSO-d₆):

4ОП-ДТБС: δ, м.д.: 0.84 (т, 3H, CH₃); 1.25 (м, 10H, 5CH₂), 1.39 (с, 18H, 2 t-butyl), 1.85 (м, 2H, CH₂), 4.34 (т, 2H, -CH₂-N), 7.08 (д, J=16 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.45 (с, 2H arom), 7.91 (д, J=16 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.99 (д, J=6,5 Гц, 2H pyr), 8.67 (д, J=6,6 Гц, 2H pyr).

4ОП-ДМС: δ, м.д.: 0.84 (т, J = 6.6 Гц, 3H), 1.25 (м, 10H, 5CH₂), 1.89 (м, 2H), 2.21 (с, 6H, 2CH₃), 4.47 (т, J = 7.4 Гц, 2H), 7.29 (д, J = 16.2 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.37 (с, 2H arom), 7.90 (д, J=16.2 Гц, 1H, -CH=CH-), 8.15 (д, J = 6.4 Гц, 2H pyr), 8.90 (д, J = 6.5 Гц, 2H pyr).

4ОП-МОС: δ, м.д.: 0.84 (т, 3H, CH₃), 1.25 (м, 10H, 5CH₂), 1.88 (м, 2H, CH₂), 3.85 (с, 3H, O-CH₃), 4.45 (т, 2H, N-CH₂-), 6.87 (д, 1H arom), 7.18 (д, 1H arom), 7.34 (д, J=16.4 Гц, 1H, -CH=CH-), 7.36 (с, 1H arom), 7.94 (д, J=16.4 Гц, 1H, -CH=CH-), 8.13 (д, 2H pyr), 8.88 (д, 2H pyr).

Исходные растворы ГСК с концентрацией 1·10⁻³ М готовили растворением точных навесок в этаноле. Кислотность среды создавали универсальным буферным раствором или добавлением растворов серной кислоты и гидроксида калия. Все использованные реактивы имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Для определения рK_a в ряд мерных колб емкостью 10 мл вносили по 0,1-0,5 мл раствора красителя, создавали соответствующую кислотность среды в диапазоне pH 1 ÷ 12 (ΔpH 0,1) и доводили до метки. В случае 4ОП-ДТБС вводили этанол до его содержания 50 об.% для предотвращения агрегации и выпадения осадка красителя. Использовали следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (SCD). Методика расчетов подробно описана в работе [20]. Для определения рK_a спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали по методу сдвига равновесия.

Электронные спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-2600 и СФ-56 в кюветах с толщиной поглощающего слоя l = 1 см в диапазоне 380÷780 нм относительно раствора холостого опыта. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160, откалиброванным по стандартным буферным растворам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что спектры поглощения структуроподобных красителей 4ОП-ДМС, 4ОП-МОС и 4ОП-ДТБС в целом подобны, поэтому для обсуждения на рис. 1 приведены спектры последнего.

Из рис. 1 видно, что повышение pH среды приводит к постепенному переходу ГСК из катионной формы в мероцианиновую, который сопровождается батохром-

ным сдвигом (≈ 180 нм) полосы поглощения при наличии изобестической точки около 460 нм. Полоса поглощения мероцианиновой формы 4ОП-ДТБС характеризуется четко выраженным максимумом при 580 нм. Следует отметить, что в отличие от растворов красителя в индивидуальных органических растворителях, в 50% водно-этанольных растворах расщепления спектров на составляющие почти не наблюдается. В щелочной среде интенсивность светопоглощения не изменяется по крайней мере в течение 1 часа.

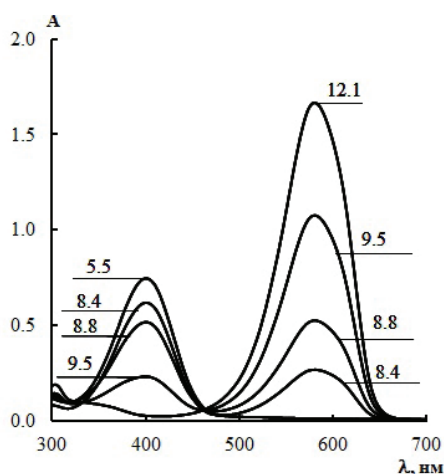


Рис. 1. Спектры светопоглощения красителя 4ОП-ДТБС (числа на кривых соответствуют значениям pH); $C=2 \cdot 10^{-5}$ М; 50 об.% этанола; $l = 1$ см.

Fig. 1. The absorption spectra of the dye 4OP-DTBS (the numbers on the curves correspond to pH values); $C=2 \cdot 10^{-5}$ M; 50 (w/w)% ethanol; $l = 1$ cm.

Для определения величин pK_a (таблица) исследуемых ГСК полученный массив спектрофотометрических данных обрабатывали по методу сдвига равновесия, а также рассчитывали изменения величины SCD в зависимости от pH среды. На рис. 2 и рис. 3 представлены полученные зависимости на примере 4ОП-ДТБС.

Из рис. 2 видно, что тангенс угла наклона прямой представленной зависимостью близок к единице, что указывает на участие одного протона в процессе депротонирования как 4ОП-ДТБС, так и остальных изученных ГСК, а рассчитанные величины pK_a обобщены в таблице.

Вид кривой (рис. 3) в исследуемом диапазоне pH указывает на существование в растворе двух кислотно-основных форм 4ОП-ДТБС, находящихся в динамическом равновесии в исследуемом диапазоне pH. Нахождением абсциссы максимума на зависимости $SCD=f(pH)$ получено значение pH, которое численно равно соответствующей pK_a (таблица). Наблюдаемая некоторая асимметричность пика свидетельствует о наложении таутомерных равновесий на процесс диссоциации 4ОП-ДТБС. В случае красителей 4ОП-МОС и 4ОП-ДМС полученные графические зависимости аналогичны представленным на рис. 2 и рис. 3.

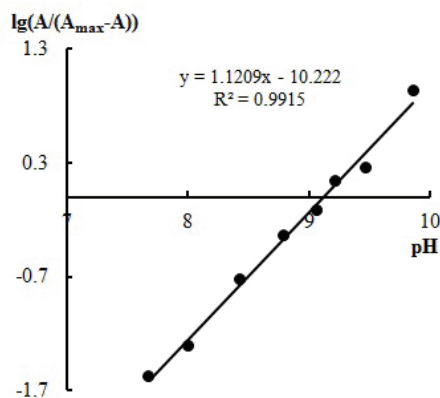


Рис. 2. Графическое определение значений pK_a и числа протонов участвующих в процессе диссоциации 4ОП-ДТБС; $C=2 \cdot 10^{-5}$ М; 50 об.% этанола; $l = 1$ см.

Fig. 2. Graphic determination of pK_a values and the number of protons involved in the 4OP-DTBS dissociation process; $C=2 \cdot 10^{-5}$ M; 50 (w/w)% ethanol; $l = 1$ cm.

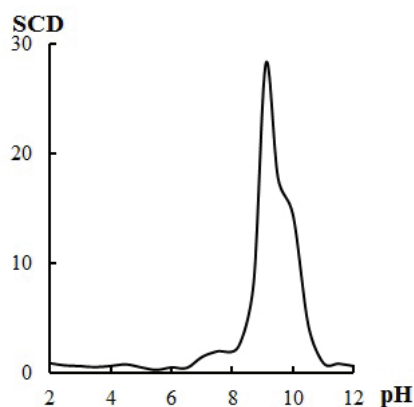


Рис. 3. Изменение величины цветометрической функции SCD растворов 4ОП-ДТБС в зависимости от pH среды; $C=2 \cdot 10^{-5}$ М; 50 об.% этанола; $l=1$ см.

Fig. 3. The change in the value of specific color discrimination of 4OP-DTBS solutions depending on the pH; $C=2 \cdot 10^{-5}$ M; 50 (w/w)% ethanol; $l=1$ cm.

Как следует из приведенной таблицы, величины pK_a ГСК, полученные с использованием методов цветометрии и спектрофотометрии близки между собой, что свидетельствует об их правильности. Необходимо заключить, что определенные в данной работе величины pK_a ГСК согласуются с установленным ранее для ряда гидроксистириловых красителей спектрофотометрически [17, 19, 21]. Следует отметить, что среди изученных структуроподобных ГСК наиболее отчетливо видно влияние природы заместителя в случае 4ОП-ДТБС, что связано

с индуктивным и стерическим эффектами, вызванными введением двух *трет*-бутильных заместителей в орто-положения к фенольной ОН группе.

Таблица

Величины показателей констант ионизации 4-гидроксистирильных красителей на основе 1-октилпиридина (n=3; P=0,95)

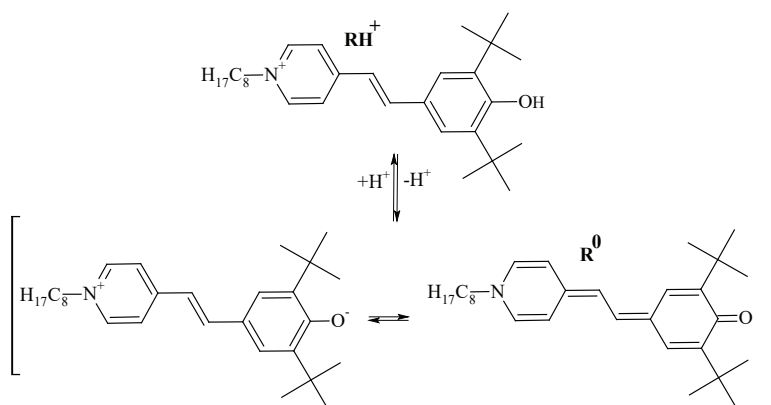
Table

The logarithm ionization constants values of 4-hydroxystyryl dyes based on 1-octylpyridine (n = 3; P = 0,95)

Краситель	Цветометрия	Спектрофотометрия
4ОП-ДТБС*	9,1±0,14	9,2±0,15
4ОП-ДМС**	8,6±0,19	8,7±0,14
4ОП-МОС**	8,5±0,13	8,4±0,12

* водно-этанольные растворы (50 об.% этанола); ** водные растворы (<5 об.% этанола)

На основании полученных экспериментальных данных и результатах предыдущих исследований кислотно-основные и таутомерные равновесия 4-гидроксистирильных красителей на основе 1-октилпиридиния можно описать следующей схемой (на примере 4ОП-ДТБС):



В умеренно кислой среде 4ОП-ДТБС и другие изученные ГСК существуют в катионной форме RH^+ , повышение pH среды приводит к диссоциации гидроксильной группы и сопровождается таутомерным превращением в мероцианиновую форму красителя R^0 , что подтверждается наблюдаемым батохромным сдвигом полосы поглощения (рис. 1) и видом цветометрической кривой (рис. 3). Согласно представленной схеме и определенным величинам pK_a (таблица) построены диаграммы распределения равновесных кислотно-основных форм ГСК (рис. 4).

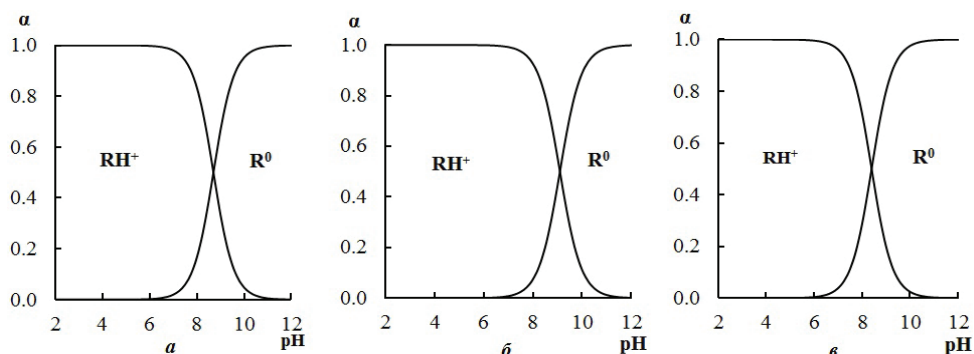


Рис. 4. Диаграммы распределения ионно-молекулярных форм 4-гидроксистироловых красителей: а) 4ОП-ДМС; б) 4ОП-ДТБС; в) 4ОП-МОС.

Fig. 4. The distribution diagrams of ion-molecular forms of 4-hydroxystyryl dyes: а) 4OP-DMS; б) 4OP-DTBS; в) 4OP-MOS.

Таким образом, в данной работе в широком интервале кислотности среды изучены кислотно-основные свойства ряда новых 4-гидроксистироловых красителей на основе 1-октилпиридиния. Методами цветометрии и спектрофотометрии определены константы ионизации фенольного гидроксила красителей. Отмечено влияние природы заместителя на величины pK_a 4-гидроксистироловых красителей. Предложена вероятная схема кислотно-основных и таутомерных равновесий в водных растворах 4-гидроксистироловых красителей и построены соответствующие диаграммы распределения их ионно-молекулярных форм в зависимости от pH среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // *Talanta*. – 1996. – Vol. 43, N 8. – P. 1187-1206. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1)
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // *Russ. Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 70, N 5. – P. 357-373. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05ABEH000636>
3. Чеботарёв А.Н., Снугур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2014. – Т. 9, №1. – С. 4-11.
4. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid-base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry // *J. Appl. Spectr.* – 2018. – Vol. 85, N 1. – P. 21-26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
5. Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Shishkina S. V. Effect of donor terminal group and polymethine chain length on structure of merocyanine dyes in the crystal state // *Dyes and Pigments*. – 2017. – Vol. 145. – P. 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.009>
6. Tanaka Y., Yoshida N., Nakano H. Three-dimensional reference interaction site model self-consistent field analysis of solvent and substituent effects on the absorption spectra of Brooker's merocyanine // *J. Comput. Chem.* – 2015. – Vol. 36, N 22. – P. 1655-1663. <https://doi.org/10.1002/jcc.23980>

7. Kulinich A. V., Kurdyukov V. V., Ishchenko A. A. Effect of bulky substituents in the donor and acceptor terminal groups on solvatochromism of Brooker's merocyanine // *New J. Chem.* – 2019. – Vol. 43, N 19. – P. 7379-7385. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00831D>
8. Gruda I., Bolduc F. Spectral properties and basicity of stilbazolium betaines containing bulky substituents on the quinoid ring // *J. Org. Chem.* – 1984. – Vol. 49, N 18. – P. 3300-3305. <https://doi.org/10.1021/jo00192a010>
9. Hisamoto H., Tohma H., Yamada T., Yamauchi K. I., Siswanta D., Yoshioka N., Suzuki K. Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – Vol. 373. – P. 271-289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00421-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00421-8)
10. Van Bezouw S., Campo J., Lee S.H., Kwon O.P., Wenseleers W. Organic Compounds with Large and High-Contrast pH-Switchable Nonlinear Optical Response // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119, N 37. – P. 21658-21663. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06968>
11. Reichardt C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80, N 7. – P. 1415-1432. <https://doi.org/10.1351/pac200880071415>
12. Fidale L.C., Heinze T., El Seoud O.A. Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives // *Carbohydr. Polym.* – 2013. – Vol. 93, N 1. – P. 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.061>
13. Nandi L.G., Nicoletti C.R., Bellettini I.C., Machado V.G. Optical chemosensor for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with brooker's merocyanine // *Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 86, N 10. – P. 4653-4656. <https://doi.org/10.1021/ac501233x>
14. Krieg R., Eitner A., Günther W., Halbhuber K.J. Optimization of heterocyclic 4-hydroxystyryl derivatives for histological localization of endogenous and immunobound peroxidase activity // *Biotech. Histochem.* – 2007. – Vol. 82, N 4-5. – P. 235-262. <https://doi.org/10.1080/10520290701714013>
15. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. The effects of pH and hydrogen bonds on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemicyanine and merocyanine // *Dyes and Pigments.* – 2014. – Vol. 108. – P. 126-139. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.013>
16. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. Influence of pH on photophysical properties of (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4-hydroxystyryl)pyridinium chloride // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2012. – Vol. 11, N 9. – P. 1454-1464. <https://doi.org/10.1039/C2PP25063B>
17. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Протолітичні та спектрофотометричні характеристики 4-гідроксистирилових барвників // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.).* – 2014. – № 2 (32). – С. 38-42.
18. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Сольватохромні та протонохромні властивості 4-гідроксистирилових барвників // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.).* – 2015. – № 2 (34). – С. 40-44.
19. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Beziuk K.V., Studeniyak Ya.I., Bazel Ya.R. Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – Vol. 87, N 2. – P.196-203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
20. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // *J. Analyt. Chem.* – 2015. – Vol. 70, N 1. – P. 55-59. <https://doi.org/10.1134/S1061934815010062>
21. Zhukova Yu., Studeniyak Ya., Fetjko L., Pogan D. Assessment of the composition of aqueous-organic mixtures by solvatochromism of 4-[(octylpyridinium)ethenyl]phenolate dyes // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.).* – 2018. – № 1 (39). – С. 45-51.

Стаття надійшла до редакції 16.06.2019

О. М. Чеботарьов¹, Ю. П. Жукова², Я. І. Студеняк², Д. В. Снігур¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: alexch@ukr.net, yulyazhukova@i.ua

²Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000;

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ РІВНОВАГИ У РОЗЧИНАХ НОВИХ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ НА ОСНОВІ 1-ОКТИЛПІРИДИНІУ

У даній роботі кольориметричним і спектрофотометричним методами вивчені кислотно-основні властивості ряду нових 4-гідроксистирилових барвників на основі 1-октилпіридинію у розчинах. Досліджувані сполуки отримані при взаємодії еквівалентних кількостей відповідних солей гетероциклічних метиленових основ з 4-гідроксиальдегідами в ацетонітрилі. Відзначено переваги кольориметричного методу при дослідженні кислотно-основних рівноваг у водних розчинах барвників. Показано, що використання даних про зміну величин кольориметричних функцій в залежності від кислотності середовища дозволяє визначити константи іонізації функціональних груп 4-гідроксистирилових барвників. Показано, що кількісний опис кольору об'єктів різної природи шляхом розрахунку їх колірних координат на основі спектрофотометричних даних дозволяє отримувати інформацію про їх стан в розчинах. Використання величин кольориметричних функцій іонно-молекулярних форм 4-гідроксистирилових барвників в якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину про існуючі кислотно-основні рівноваги в широкому діапазоні кислотності середовища. Ґрунтуючись на отриманих експериментальних даних, запропонована ймовірна схема кислотно-основних рівноваг у водних розчинах 4-гідроксистирилових барвників. Показано, що в помірно кислому середовищі 4-гідроксистирилові барвники існують в протонованій однозарядній катіонній формі, а при підвищенні рН відбувається дисоціація фенольного гідроксилу і таутомеризація з утворенням мероціанінової форми. Побудовано відповідні діаграми розподілу іонно-молекулярних форм 4-гідроксистирилових барвників залежно від кислотності середовища.

Ключеві слова: кольориметрія, спектрофотометрія, 4-гідроксистирилові барвники, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації.

A. N. Chebotarev¹, Yu. P. Zhukova², Ya. I. Studenyak², D. V. Snigur¹

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, yulyazhukova@i.ua

²Uzhhorod National University,
Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000

ACID-BASE EQUILIBRIA IN SOLUTIONS OF NEW 4-HYDROXYSTYRYL DYES BASED ON 1-OCTILPYRIDINIUM

In this paper, the acid-base properties of a number of new 4-hydroxystyryl dyes based on 1-octylpyridinium in solutions have been studied by tristimulus colorimetry and spectrophotometry. The studied dyes are obtained by the interaction of equivalent amounts of corresponding heterocyclic methylene bases salts with 4-hydroxyaldehydes in acetonitrile. The advantages of the tristimulus colorimetric method in the study of acid-base equilibria in dyes solutions were noted. It was shown that the use of data on the change in the values of colorimetric functions (specific color discrimination), depending on the medium acidity allows us to determine the constants of ionization of the functional groups of 4-hydroxystyryl dyes. It was shown that the quantitative description of the color of objects of different nature by calculating their color coordinates on the basis of spectrophotometric data allows obtaining information about their state in solutions. Using the values of the colorimetric functions of the ionic-molecular forms of 4-hydroxystyryl dyes as an analytical signal allows us to obtain a coherent picture of existing acid-base equilibria in a wide range of the medium acidity. Based on the obtained experimental data, a probable scheme of acid-base equilibrium in aqueous solutions of 4-hydroxystyryl dyes was proposed. It was shown that in the acidic medium 4-hydroxystyryl dyes exist in a protonated single-charged cationic form, and with pH rise dissociation of phenolic hydroxyl and tautomerization with the formation of a merocyanine form occurs. The corresponding diagrams for the distribution of ion-molecular forms of 4-hydroxystyryl dyes have been constructed, depending on the acidity of the medium.

Key words: tristimulus colorimetry, spectrophotometry, 4-hydroxystyryl dyes, acid-base equilibria, ionization constants.

REFERENCES

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. *Basic aspects and application of tristimulus colorimetry*. Talanta, 1996, vol. 43, no 8, pp. 1187-1206. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1)
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev., 2001, vol. 70, no 5, pp. 357-373. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05ABEH000636>
3. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. *Analiz tendencij razvitija metoda himicheskoy cvetometrii (Obzor)*. Methods and objects of chemical analysis, 2014, vol. 9, no 1, pp. 4 – 11. (in Russian).
4. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. *Acid-base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry*. J. Appl.Spectr., 2018, vol. 85, no 1, pp. 21-26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
5. Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Shishkina S. V. *Effect of donor terminal group and polymethine chain length on structure of merocyanine dyes in the crystal state*. Dyes and Pigments, 2017, vol. 145, pp. 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.009>
6. Tanaka Y., Yoshida N., Nakano H. *Three-dimensional reference interaction site model self-consistent field analysis of solvent and substituent effects on the absorption spectra of Brookner's merocyanine*. J. Comput. Chem., 2015, vol. 36, no 22, pp. 1655-1663. <https://doi.org/10.1002/jcc.23980>
7. Kulinich A. V., Kurdyukov V. V., Ishchenko A. A. *Effect of bulky substituents in the donor and acceptor terminal groups on solvatochromism of Brookner's merocyanine*. New J. Chem, 2019, vol. 43, no 19, pp. 7379-7385. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00831D>

8. Gruda I., Bolduc F. *Spectral properties and basicity of stilbazolium betaines containing bulky substituents on the quinoid ring*. J. Org. Chem., 1984, vol. 49, no 18, pp. 3300-3305. <https://doi.org/10.1021/jo00192a010>
9. Hisamoto H., Tohma H., Yamada T., Yamauchi K. I., Siswanta D., Yoshioka N., Suzuki K. *Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics*. Anal. Chim. Acta, 1998, vol. 373, pp. 271-289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00421-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00421-8)
10. Van Bezouw S., Campo J., Lee S.H., Kwon O.P., Wenseleers W. *Organic Compounds with Large and High-Contrast pH-Switchable Nonlinear Optical Response*. J. Phys. Chem. C., 2015, vol. 119, no 37, pp. 21658-21663. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06968>
11. Reichardt C. *Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings*. Pure Appl. Chem., 2008, vol. 80, no 7, pp. 1415-1432. <https://doi.org/10.1351/pac200880071415>
12. Fidale L.C., Heinze T., El Seoud O.A. *Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives*. Carbohydr. Polym., 2013, vol. 93, no 1, pp. 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.061>
13. Nandi L.G., Nicoletti C.R., Belletini I.C., Machado V.G. *Optical chemosensor for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with brooker's merocyanine*. Anal. Chem., 2014, vol. 86, no 10, pp. 4653-4656. <https://doi.org/10.1021/ac501233x>
14. Krieg R., Eitner A., Günther W., Halbhuber K.J. *Optimization of heterocyclic 4-hydroxystyryl derivatives for histological localization of endogenous and immunobound peroxidase activity*. Biotech. Histochem., 2007, vol. 82, no 4-5, pp. 235-262. <https://doi.org/10.1080/10520290701714013>
15. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. *The effects of pH and hydrogen bonds on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemicyanine and merocyanine*. Dyes and Pigments, 2014, vol. 108, pp. 126-139. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.013>
16. Prukala D., Prukala W., Gierszewski M., Karolczak J., Khmelinskii I., Sikorski M. *Influence of pH on photophysical properties of (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4-hydroxystyryl)pyridinium chloride*. Photochem. Photobiol. Sci., 2012, vol. 11, no 9, pp. 1454-1464. <https://doi.org/10.1039/C2PP25063B>
17. Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I. *Protolitychni ta spektrofotometrychni harakterystyky 4-gidroksistyrylovyh barvnykiv*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Chem.), 2014, no 2 (32), pp. 38-42. (in Ukrainian).
18. Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I. *Sol'vatohromni ta protonohromni vlastyvoli 4-gidroksistyrylovyh barvnykiv*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Chem.), 2015, no 2 (34), pp. 40-44. (in Ukrainian).
19. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Yu.P., Bevziuk K.V., Studenyak Ya.I., Bazel Ya.R. *Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 2, pp.196-203. <https://doi.org/10.1134/S1070363217020074>
20. Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements*. J. Analyt. Chem., 2015, vol. 70, no. 1, pp. 55-59. <https://doi.org/10.1134/S1061934815010062>
21. Zhukova Yu., Studenyak Ya., Fetjko L., Pogan D. *Assessment of the composition of aqueous-organic mixtures by solvatochromism of 4-[(octylpyridinium)ethenyl]phenolate dyes*. Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Chem.), 2018, no 1(39), pp. 45-51.