ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

на тему: **«Використання сольватохромних ефектів деяких барвників для кольорометричного визначення домішок води в диметилсульфоксиді»**

«The use of solvatochromic effects of some dyes for the tristimulus colorimetric determination of water impurities in dimethyl sulfoxide»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія
Башинська Аніта Сергіївна

Керівник: к.х.н., доц. Олена ГУЗЕНКО _____
(підпис)
Рецензент: к.б.н., доц. Альона ЦІСАК

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ___ від ___ _____ 2022 р.

Завідувач кафедри
_____ к.х.н., доц. Тетяна ЩЕРБАКОВА
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК №_____
протокол № ____від «____»_____ 2022 р.
Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

Голова ЕК
_____ д.х.н., проф. Олена МАРЦИНКО
(підпис)

Одеса – 2022

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова й присвячено вивченню можливостей використання сольватохромних ефектів деяких барвників для спектрофотометричного (кольорометричного) визначення домішок води в органічних розчинниках, зокрема у диметилсульфоксиді. Робота є частиною наукових досліджень, що проводяться за темою кафедри № 323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (№ держ. реєстрації 0122U00230).

Мета роботи: розробка кольорометричного способу визначення води в органічному розчиннику диметилсульфоксиді з використанням сольватохромії 4-гідроксистирилових барвників.

В результаті даної роботи досліджено кислотно-основні властивості та сольватохромію ряду 4-гідроксистирилових барвників та розроблено методику кольорометричного визначення води в диметилсульфоксиді.

Можлива область застосування: визначення домішок води в органічному розчиннику диметилсульфоксиді.

Ключові слова: кольорометрія, спектрофотометрія, сольватохромія, барвники.

Кваліфікаційна робота складається з: 50 стор. машинописного тексту, 9 рисунків, 3 схем, 2 таблиць та 64 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП ……..…..... 4

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ……...…….….. 6

1.1. Кислотно-основні рівноваги та константи йонізації барвників..…….. 6

1.2. Основні підходи до визначення констант йонізації……..... 7

1.3. Методи визначення домішок води…….... 9

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ……. 23

2.1. Застосовані реактиви та апаратура ……..…..……..... 23

2.2. Методики проведення експерименту …….……..... 24

2.2.1. *Синтез 4-гіроксистирилових барвників*……. 24

2.2.2. *Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів барвників при варіюванні кислотності середовища* 25

2.2.3. *Обчислення колірних параметрів* 26

2.2.4. *Дослідження впливу природи розчинника на спектрофотометричні характеристики 4-ГСБ*……..... 28

2.2.5. *Дослідження впливу вмісту диметилсульфоксиду на спектрофотометричні та кольорометричні характеристики 4-ГСБ* ……. 28

2.3. Результати та їх обговорення……. 28

2.3.1. *Кислотно-основні властивості 4-ГСБ у водних розчинах та їх спектрофотометричні характеристики* 28

2.3.2. *Сольватохромні ефекти у бінарних водно-органічних розчинах 4-ГСБ та їх аналітичне застосування* 40

ВИСНОВКИ …….……...…….. 45

ЛІТЕРАТУРА ……..... 46

ВСТУП

Вода – речовина, яка має унікальні фізико-хімічні властивості, тому навіть її слідові кількості можуть різко впливати на властивості та поведінку інших речовин та розчинників. В органічному синтезі, технології високочистих, напівпровідникових та інших функціональних матеріалів – вода є небажаною домішкою [1-3]. Незважаючи на те, що вода в об'єктах аналізу може існувати в різних формах (кристалізаційна, конституційна, адсорбційна), у переважній більшості випадків завдання зводиться до встановлення загального вмісту води. Основним методом визначення води є метод Фішера [4, 5]. Розроблено та інші методи визначення вмісту води, такі як газова хроматографія [6, 7], кондуктометрія [8] та інфрачервона спектроскопія [9]. До того ж розробляються різні тест-методи визначення води в органічних розчинниках, наприклад, що базуються на вимірі кислотності розчину, отриманого при внесенні в органічні розчинники лимонної кислоти або гідросульфату натрію індикаторної тест-смуги, що містить червоний конго [10]. Останнім часом для визначення води розробляються високочутливі флуоресцентні зонди [11-15] та спектрофотометричні методи з використанням сольватохромних барвників [16, 17]. Слід зазначити, що метод кольору, який успішно зарекомендував себе при вивченні кислотно-основних властивостей барвників [18-21], розробці методик кількісного і напівкількісного визначення аналітів різної природи [22], для визначення вмісту води не використовувався. Як реагенти, чутливі до зміни сольватаційних характеристик середовища, інтерес викликають мероціанінові барвники, що володіють високими молярними коефіцієнтами світлопоглинання та унікальними сольватохромними властивостями [23, 24]. У роботі [25] показано принципову можливість використання деяких 4-гідроксистирилових барвників на основі 1-октилпіридинію для спектрофотометричного визначення складу водно-органічних сумішей.

Метою даної роботи є розробка кольорометричного способу визначення води в органічному розчиннику диметилсульфоксиді з використанням сольватохромії 4-гідроксистирилових барвників.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Визначити основні спектрофотометричні характеристики низки 4-ГСК;
2. Методами спектрофотометрії та кольорометрії встановити константи йонізації функціональних груп 4-ГСК та запропонувати схему кислотно-основних рівноваг у їх розчинах;
3. Дослідити вплив диметилсульфоксиду на спектрофотометричні та кольорометричні характеристики 4-ГСК та оцінити можливість використання спостережуваних сольватохромних ефектів для оцінки вмісту води в диметилсульфоксиді.

ВИСНОВКИ

1. Вивчені кислотно-основні властивості ряду нових 4-гідроксистирилових барвників у широкому інтервалі кислотності середовища. Методами кольорометрії та спектрофотометрії визначено відповідні константи іонізації та гідроксилювання.

2. Запропоновано ймовірну схему кислотно-основних перетворень вивчених барвників у розчинах та визначено основні спектрофотометричні характеристики їх рівноважних іонно-молекулярних форм. Показано, що використання значень кольорометричних функцій повної та питомої колірної відмінності кислотно-основних форм барвників в якості аналітичних сигналів дозволяє отримати цілісну картину про існуючі кислотно-основні рівноваги та процеси в широкому діапазоні кислотності середовища.

3. Показано, що зміна співвідношення води та диметилсульфоксиду в хімічній системі призводить до суттєвих змін в електронних спектрах поглинання 4-гідроксистирилових барвників та відповідних колориметричних функцій. Встановлено, що показник жовтизни зростає, а насиченість кольору зменшується зі збільшенням вмісту води у системі. Запропоновано відповідні рівняння, що задовільно описують зв'язок величин колориметричних функцій із вмістом води.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бланк Т. А., Эксперiандова Л. П. Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія., 16 (2008) 27 –38.
2. Эксперiандова Л. П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды, Харьков, Институт монокристаллов (2011) 179–215.
3. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия, М.: Химия (1952). 165–224.
4. Kestens V., Conneely P., Bernreuther A. Food Chemistry., 106 (2008) 1454–1459.
5. Fischer K. Angew. Chem., 48 (1935) 394–396.
6. O'Keefe W.K., Ng F.T.T., Rempel G.L. J. Chromatogr. A., 1182 (2008) 113–118.
7. Nußbaum R., Lischke D., Paxmann H., Wolf B. Chromatographia, 51 (2000) 119–121.
8. Ribeiro M.S., Angnes L., Rocha F.R.P. J. Braz. Chem. Soc., 24 (2013) 418–422.
9. Cho S., Chung H., Woo Y.-A., Kim H.-J. Bull. Korean Chem. Soc., 26 (2005) 115–118.
10. Амелин В.Г., Третьяков А.В., Степанова Т.А. Журн. аналит. химии., 65, № 3 (2010) 321–324.
11. Jung H.S., Verwilst P., Kim W.Y., Kim J.S. Chem. Soc. Rev., 45 (2016) 1242–1256.
12. Kim K.H., Lee W.J., Kim J.N., Kim H.J. Bull. Korean Chem. Soc., 34 (2013) 2261–2266.
13. Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V., Korshunov V.M., Drozdov A.A., Belousov Y.A. IEEE Sensors Journal, 19 (2019) 7365–7372.
14. Kim J.S., Choi M.G., Huh Y., Kim M.H., Kim S.H., Wang S.Y., Chang S.-K. Bull. Korean Chem. Soc., 27 (2006) 2058–2060.
15. Wang K.P., Lei Y., Chen J.P., Ge Z.H., Liu W., Zhang Q., Hu Z.Q. Dyes and Pigments, 151 (2018) 233–237.

16. Park H., Chang S. Dyes and Pigments, 122 (2015) 324–330.
17. Sahoo P.R., Prakash K., Kumar A., Kumar S. Chemistry Select, 2, № 21 (2017) 5924–5932.
18. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Жукова Ю.П., Бевзюк Е.В., Студеняк Я.И., Базель Я.Р. Журн. общ. химии, 87, № 2 (2017) 216–224.
19. Снигур Д.В., Чеботарев А.Н., Бевзюк Е.В. Журн. прикл. спектр., 85, № 1 (2018) 27–32.
20. Shokrollahi A., Zare E. J. Mol. Liq., 219 (2016) 1165–1171.
21. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В. Методы и объекты хим. анализа, 12, № 2 (2017) 76–84.
22. Иванов В.М., Моногарова О.В., Осколок К.В. Журн. аналит. химии, 70, № 10 (2015) 1011–1025.
23. Кулинич А.В., Ищенко А.А. Успехи химии, 78, № 2 (2009) 151–175.
24. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.), 34, №2 (2015) 40–44.
25. Zhukova Yu., Studenyak Ya., Fetjko L., Pogan D. Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хім.), 39, №1 (2018) 45–51.
26. Ничуговский Г.Ф. Определение влажности химических веществ. Ленинград: Химия, 1977. 200 с.
27. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: «Институт монокристаллов», 2005. 305 с.
28. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. М.: Химия, 1980. 600 с.
29. Cedergren Anders, Nordmark Ulrika. // Anal.Chem. 2000. V. 72, № 14. P. 3392-3395.
30. Nordmark Ulrika, Cedergren Anders. // Fresenius' J. Anal. Chem. 2000. V. 367, № 6, P. 519-524.
31. Nordmark Ulrika, Rosvall Magnus, Cedergren Anders // Fresenius' J. Anal. Chem. 2000. V.368, №5. P.456-460.

32. Margolis Sam A., Mele Tristan. // Anal. Chem. 2001. V. 73, № 20. P. 4787-4792.
33. Cedergren Anders, Jonsson Svante. // Anal. Chem. 2001. V. 73, № 22. P. 5611-5615.
34. Farazmand M., Miran Beigi A.A., Torkestani K., Karimi Zand E. // Anal. Lett. 2003. V. 36, № 5. P. 933-954.
35. Margolis Sam A., Vaishnav Kevin, Seiber John R. // Anal. and Bioanal. Chem. 2004. V. 380, № 3. P. 556-562.
36. Larsson William, Cedergren Anders. // Talanta. 2005. V. 65, № 5. P. 1349-1354.
37. Larsson William, Panitz Jan-Christoph, Cedergren Anders. // Talanta. 2006. V. 69, № 1. P. 276-280.
38. Dantan Nathalie, Frenzel Wolfgang, Küppers Stephan. // Talanta. 2000. V. 52, № 1. P. 101-109.
39. Larsson William, Jalbert Jocelin, Gilbert Roland, Cedergren Anders // Anal. Chem. 2003. V. 75, № 6. P. 1227-1232.
40. Scaccia Silvera. // Talanta. 2005. V. 67, №4. P. 678-681.
41. Бланк Т.А., Эксперианд ова Л.П., Острась К.С. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 2, С. 213-219.
42. Bruttel Peter, Schlnic Regina. Water Determination by Karl Fischer Titration. Herisau (Switzerland): Switzerland by Metrohm Ltd., 2003. 80 p.
43. Themudo Marta E., Barros Aquiles A., Bastos Margarida // Port. electrochim. acta. 2001. V.19, №3-4. P. 301-311.
44. Margolis Sam A., Jacob B. Angelo // Analyt. And Bioanalyt. Chemistry. 2002. V. 374, № 3. P. 505-512.
45. Feng Lin Zhao, Xi Lan Feng, Xue Jing Liu et al. // Chinese Chemical Letters. 2005. V. 16, № 7. P. 931-934.
46. Бланк Т.А., Эксперианд ова Л.П., Острась К.С. // Журн. хим. и хим. технологии. 2006. № 6. С. 9-12.
47. Shen Shuang-long, Li Yan, Chen Xiao-ni, Jin Yong-sheng. // Fenxi ceshi xuebao=J. Instrum. Anal. 2006. V.25, № 2. P.117-119.

48.Citterio Daniel, Minamihashi Katsuya, Kuniyoshi Yuka et al. // Anal. Chem. 2001. V.73, № 21. P. 5339-5345.

49.Фалендыш Е.Р., Драпайло О.М. // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68, № 3. С. 26-30.

50.Han S., Chung H., Hand J.W. // Analyst. 2005. V. 130, № 5. P. 745-749.

51.Биркельбах М. // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 2. С. 183-191.

52.Другов Ю.С. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 2. С. 246-270.

53.Barbour F. A. Indirect Gas Chronlatographic Measurement of Water for Process Stream / Topical Report of Work Performed under Contract No.: DE-FC21-86MC 11076 for U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy Morgantown Energy Technology Center Morgantown by University of Wyoming Western Research Institute Laramie / Wyoming, West Virginia. 1993 (May). 36 p.

54.Зінченко О.А. Застосування газової хроматографії в контролі якості лікарських засобів. Дис. … канд. фарм. наук:15.00.03 / ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Харків, 2006. С. 140–169.

55.Ger Dennis R., McCurry James, Kinghorn Russell // Materials of The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry: PITTCON’2000: Book Abstr. New Orleans. 2000. P.1609P; Реф. журн. «Химия» – 02.20-19Г.242.

56.Макаровская Я. Н., Федоров А. И., Бланк Т. А., Аверин В. А., Экспериандова Л. П. // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1, № 2. С. 141–146.

57.Сериков Ю.А., Волкова Г.Г., Сумзина М.С. // Завод. лаб.: Диагност. матер. 2004. Т. 70, №4. С.16-19.

58.ГОСТ 14870. Методы определения содержания воды.

59.Gruszkiewicz M. S., Simonson J. M., Burchell T. D., Cole D. R. . // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V.81, № 3. P. 609-615.

60.Blank T.A., Experiandova L.P., Gorodilova L.I., Panikarskaya V.D., Kudin K.A. // Functional materials. 2005. Vol. 12, № 3. P. 600-603.

61.Бланк Т. А., Экспериандова Л.П., Сидлецкий О.Ц., Касян Н.А. // Методы и

объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 2. С. 156-161.

62. Исматуллаев П.Р., Тургунбаев Ф. // Приборы и системы: упр., контроль, диагност. 2000. №6. С.63-65.

63. Kupfer Klaus. Electromagnetic Aquametry: Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances. Springer. 2005. 529 p.

64. Bureau H., Trocellier P., Shaw C. et. al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. 2003. V. 210. P. 449–454.