

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

**Кваліфікаційна робота**

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Кислотно-основні, спектрофотометричні та сольватохромні  
властивості деяких катіонних барвників – похідних 1,3,3-  
триметиліндолію»**

«Acid-base, spectrophotometric and solvatochromic properties of some cationic dyes  
– 1,3,3-trimethylindolium derivatives»

Виконав: здобувач денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

**Барладян Дмитро Віталійович**

Керівник: к.х.н., доц. Денис СНИГУР \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: д.х.н., проф. Тетяна КІОСЕ \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
аналітичної та токсикологічної хімії  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2025 р.

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2025 р.  
Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою / за шкалою ECTS / бали)

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

Голова ЕК  
\_\_\_\_\_ д.х.н., проф. Ольга ШЕВЧЕНКО \_\_\_\_\_  
(підпис)

**Одеса – 2025**

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційну роботу на здобуття ступеня вищої освіти «магістр» виконано на базі кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та спрямовано на вивчення кислотно-основних, спектрофотометричних та сольватохромних властивостей деяких катіонних барвників – похідних 1,3,3-триметиліндолію. Представлена кваліфікаційна робота є частиною досліджень, які провадяться за науково-дослідною темою кафедри № 620 "Нові "зелені" комбіновані спектроскопічні методи аналізу та їх аналітичне застосування". Номер державної реєстрації 0125U000871.

Мета роботи: вивчення кислотно-основних, спектрофотометричних та сольватохромних властивостей ряду барвників похідних 1,3,3-триметиліндолію. В результаті даної роботи методами спектрофотометрії та кольорометрії досліджено кислотно-основні властивості ряду похідних 1,3,3-триметиліндолію та встановлено величини рК відповідних функціональних груп барвників. Показано, що домінуючою в широкому інтервалі рН є однозарядна катіонна форма, що робить ці барвники перспективними реагентами для одержання іонних асоціатів з аналітами аніонної природи та відповідних аналітичних форм на їх основі. Вивчені сольватохромні властивості ряду похідних 1,3,3-триметиліндолію та виявлено кореляції положення смуги поглинання барвника із величинами донорного (DN) і акцепторного (AN) чисел розчинників за Гутманом.

Можлива область застосування: нові аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення іонів р- та d-металів.

*Ключові слова:* спектрофотометрія, нові аналітичні реагенти, кислотно-основні властивості, сольватохромія.

Кваліфікаційна робота складається з: 40 стор. машинописного тексту, 8 рисунків, 8 таблиць та 45 використаного джерела літератури.

## ЗМІСТ

	стор.
<b>ВСТУП .....</b>	4
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	5
<b>1.1. Методи дослідження кислотно-основних властивостей органічних барвників.....</b>	5
<b>1.2. Сольватохромія: основні теоретичні положення.....</b>	6
<b>1.3. Реакції утворення іонних асоціатів та їх використання в аналізі .....</b>	15
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....</b>	18
<b>2.1. Застосовані реактиви та апаратура.....</b>	18
2.1.1. Прилади, реактиви та допоміжні матеріали.....	18
<b>2.2. Методики проведення експерименту.....</b>	19
2.2.1. Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів барвників при варіюванні кислотності середовища.....	19
2.2.2. Кольорометричні розрахунки.....	20
<b>2.3. Результати та їх обговорення.....</b>	22
2.3.1. Кисотно-основні властивості похідних 1,3,3-триметиліндолію...	22
2.3.2. Сольватохромні властивості 1,3,3- триметиліндолію.....	28
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	34
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>	35
<b>ДОДАТКИ</b>	

## ВСТУП

В практиці хімічного аналізу широко застосовуються реакції утворення іонних асоціатів (ІА). Зокрема для визначення вмісту аніонних форм аналітів використовують їх здатність до утворення відповідних ІА з катіонними барвниками. Типові трифенілметанові та подібні барвники характеризуються вузькими інтервалами рН існування однозарядних катіонних форм, що робить їх малопридатними до використання. Цікавими представниками катіонних барвників є похідні 1,3,3-триметиліндолю, які є інтенсивно забарвленими сполуками, є стійкими до дії кислот та лугів, проте дані щодо кислотно-основних, спектрофотометричних та сольватохромних властивостей катіонних барвників похідних 1,3,3-триметиліндолю розрізнені.

**Мета** роботи полягає у вивченні кислотно-основних, спектрофотометричних та сольватохромних властивостей ряду барвників похідних 1,3,3-триметиліндолю. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **задачі**:

1. Дослідити зміну спектрів світлопоглинання та колірних характеристик ряду похідних 1,3,3-триметиліндолю при зміні рН середовища;
2. Методами спектрофотометрії та кольорометрії визначити величини рК відповідних функціональних груп барвників;
3. Дослідити вплив природи розчинників на спектрофотометричні характеристики похідних 1,3,3-триметиліндолю.

Об'єктами дослідження є барвники, похідні 1,3,3-триметиліндолю: катіонний рожевий 2С, катіонний червоний GRH, катіонний коричневий, катіонний червоний 4G, катіонний червоний 5G, катіонний темно-синій 2К та катіонний оранжевий Ж.

## ВИСНОВКИ

1. Методами спектрофотометрії та кольориметрії досліджено кислотно-основні властивості ряду похідних 1,3,3-триметиліндолію та встановлено величини рК відповідних функціональних груп барвників. Запропоновано схему йонно-молекулярних кислотно-основних рівноваг у розчинах похідних 1,3,3-триметиліндолію: катіонного рожевого 2С, катіонного червоного GRH, катіонного коричневого, катіонного червоного 4G, катіонного червоного 5G, катіонного темно-синього 2К та катіонного оранжевого Ж.

2. Встановлено інтервали рН існування реакційноздатної однозарядної катіонної форми барвників похідних 1,3,3-триметиліндолію, які є достатньо широкими, а  $\Delta\text{pH}$  складає 6-11 одиниць, що вказує на їх перспективність для використання в якості органічних аналітичних реагентів для одержання іонних асоціатів та подальшого використання в аналізі.

3. Вивчені сольватохромні властивості ряду похідних 1,3,3-триметиліндолію та виявлено кореляції положення смуги поглинання барвника із величинами донорного (DN) і акцепторного (AN) чисел розчинників за Гутманом. Показано, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання реагентів, що відповідає  $n \rightarrow \pi^*$  електронному переходу.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Рахлицька О.М, Щербакова Т.М, Гузенко О.М. Органічні реагенти в аналітичній хімії: навчально-методичний посібник. Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова; 2021. 112 с. <https://dspace.onu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/a5f4f4db-122a-4981-a059-5e41a382c956/content>.
2. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – 4th ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 711 p.
3. Dimroth K. Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln / K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1963. – Vol. 661, №1 <https://doi.org/10.1002/jlac.19636610102>.
4. Kosower, E. M. (1958) 'The Effect of Solvent on Spectra. I. The Charge-Transfer Band of 1-Ethyl-4-carbomethoxypyridinium Iodide', Journal of the American Chemical Society, 80(13), pp. 3253–3260. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01546a020>.
5. Weber G. Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene / G. Weber, F. J. Farris // Biochemistry. – 1979. – Vol. 18, № 14. – P. 3075–3078. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bi00581a025>.
6. Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T., & Bohlmann, F. (1963). Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 661(1), 1–37. <https://doi.org/10.1002/jlac.19636610102>.
7. Kamlet M. J. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation / M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft // Journal of Organic Chemistry. – 1983. – Vol. 48, № 17. – P. 2877–2887. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo00165a018>.

8. Снігур Д.В., Чеботарьов О.М. Використання підходів кольориметрії в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах барвників (огляд). Вісник ОНУ. Хімія. 2020. Т. 25, № 1. С. 87-97. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198321](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198321).
9. Rimmer, P. B., & Helling, Ch. (2015). A chemical kinetics network for lightning and life in planetary atmospheres. *arXiv preprint arXiv:1510.07052*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1510.07052>.
10. Pirok, B. W., Stoll, D. R., & Schoenmakers, P. J. (2019). Recent developments in two-dimensional liquid chromatography: Fundamental improvements for practical applications. *Analytical Chemistry*, 91(1), 240–263. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04374>.
11. Deligeorgiev, T. G., Timtcheva, I., & Vasilev, V. (2010). Styryl dyes – synthesis and applications. *Coloration Technology*, 126(6), 327–338. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00263.x>.
12. Kowalczyk, A., & Szłószarczyk, M. (2021). Solvatochromism of a D205 indoline dye at the interface of a small TiO<sub>2</sub>-anatase nanoparticle in acetonitrile: A combined molecular dynamics simulation and DFT calculation study. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116512. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116512> .
13. Gómez-Hens, A., & Fernández-Romero, J. M. (2017). Ion-pair spectrophotometry in pharmaceutical and biomedical analysis: Challenges and perspectives. In *Ion-Pair Spectrophotometry in Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (Chapter 1, pp. 1–20). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70000>
14. Roy, S., & Das, B. K. (2016). Preliminary review on solvation chemistry in aqueous solvents: Application to amino acids. *Physical Chemistry: An Indian Journal*, 11(2), 103–110. <https://doi.org/10.4172/2329-6631.1000103>.
15. Reichardt, C. (2003). Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8), 2319–2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005> .
16. Kundu, A., & Roy, M. N. (2012). Volumetric and viscometric studies on some amino acids in aqueous solutions of sodium acetate at different temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 45, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.08.014> .

17. Gloor, R., & Johnson, E. L. (1977). Practical aspects of reverse phase ion pair chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 15(9), 413–420. <https://doi.org/10.1093/chromsci/15.9.413> .
18. Chen, Y., & Pawliszyn, J. (2024). Ion pair chromatography – How IPC works, strengths, limitations and applications. *Technology Networks*. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ion-pair-chromatography-how-ipc-works-strengths-limitations-and-applications-358440> .
19. Filippini, G., et al. (2024). A dual methodology employing ion-pair chromatography and built-in adjusted ratio spectra for the determination of sulfasalazine and its impurities. *BMC Chemistry*, 18, 124. <https://doi.org/10.1186/s13065-024-01242-y>
20. Al-Hajj, N., et al. (2023). Exploring solvatochromism: A comprehensive analysis of disperse dyes in various solvents. *Dyes and Pigments*, 210, 111012. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.111012>.
21. Szłószarczyk, M., & Kowalczyk, A. (2023). UV-Visible study on the solubilization of solvatochromic-origin dyes in aqueous micellar solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 673, 131892. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131892> .
22. Hantzsch, A. (1911). Über die Ursache der Farben von Farbstofflösungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 44(1), 528–536. <https://doi.org/10.1002/cber.19110440168> .
23. Kamlet, M. J., & Taft, R. W. (1976). The solvatochromic comparison method. I. The  $\beta$ -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. *Journal of the American Chemical Society*, 98(2), 377–383. <https://doi.org/10.1021/ja00418a007> .
24. Reichardt, C. (1994). Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8), 2319–2358. <https://doi.org/10.1021/cr00032a005> .
25. Ooyama, Y., & Kubo, K. (2011). Solvatochromism of novel donor– $\pi$ –acceptor type pyridinium dyes in halogenated and non-halogenated solvents. *Dyes and Pigments*, 88(3), 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.07.009> .

26. Yazdanbakhsh, M. R., Mohammadi, A., & Abbasnia, M. (2010). Some heterocyclic azo dyes derived from thiazolyl derivatives: Synthesis, substituent effects and solvatochromic studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(5), 1084–1087. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.017> .
27. Alaei, M., et al. (2012). Synthesis and characterization of novel fluorescent reactive dyes for dyeing of cotton fabrics. *Dyes and Pigments*, 92(3), 1306–1312. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.07.012>.
28. Ando, Y., Homma, Y., Hiruta, Y., et al. (2009). Structural characteristics and optical properties of a series of solvatochromic fluorescent dyes displaying long-wavelength emission. *Dyes and Pigments*, 83(2), 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.01.003> .
29. Shao, J., Ji, S., Li, X., Zhao, J., et al. (2011). Thiophene-inserted aryl-dicyanovinyl compounds: The second generation of fluorescent molecular rotors with significantly redshifted emission and large stokes shift. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011(30), 6100–6109. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201101000>
30. Jia, M., Ma, X., Yan, L., Wang, H., Guo, Q., Wang, X., Wang, Y., Zhan, X., & Xia, A. (2010). Ultrafast proton-coupled electron-transfer dynamics in amino-type indole-triazolopyrimidine derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(27), 7345–7352. <https://doi.org/10.1021/jp1032355>.
31. Hori, A., Matsumoto, A., Ikenouchi, J., & Konishi, G. (2025). D- $\pi$ -A Fluorophores with Strong Solvatochromism for Single-Molecule Ratiometric Thermometers. *Accounts of Chemical Research*, 58(8), 1224–1235. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00850> .
32. Wei, S., Situ, Z., Zhang, J., Li, Y., Wan, Y., Zhao, H., Lan, J., Kuang, Z., & Xia, A. (2025). A Solvatochromic Near Infrared Fluorophore Sensitive to the Full Amyloid Beta Aggregation Pathway. *Journal of the American Chemical Society*, 147(22), 18685–18693. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c01512> .
33. Ma, C., Kistwal, T., Hill, B. F., Neutsch, K., & Kruss, S. (2025). Solvatochromic Dyes Increase the Sensitivity of Nanosensors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 129(4), 1323–1330. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.4c06300> .

34. Weiss, L., Bonnet, D., Dziuba, D., & Karpenko, J. (2025). Flow Cytometry Analysis of Perturbations in the Bacterial Cell Envelope Enabled by Monitoring Generalized Polarization of the Solvatochromic Peptide UNR-1. *The Journal of Physical Chemistry C*, *129*(3), 1824–1830. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c07273>.
35. Vidal, M., Morales, S., Mera-Adasme, R., Aliaga, C., & Domínguez, M. (2025). Solvatochromism of  $\pi$ -Extended Pyridinium-Thienylene-Phenolates. *The Journal of Organic Chemistry*, *90*(38), 13333–13353. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5c00697>.
36. Melinao, F., Vidal, M., Mera-Adasme, R., Aliaga, C., & Domínguez, M. (2025). Reaching the Limit of Inverted Solvatochromism in  $\pi$ -Extended Bipyridinium-Phenolate Dyes. *Journal of the American Chemical Society*, *147*(33), 29659–29665. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c11036>.
37. Mendonça, N. E. N., Leão, C. A. S., Alexis, F., Ochoa-Herrera, V., Zambrano-Romero, A., Nobuyasu, R. S., Jr., Miguez, F. B., & De Sousa, F. B. (2025). Exploiting Spiropyran Solvatochromism for Heavy Metal Ion Detection in Aqueous Solutions. *ACS Omega*, *10*(3), 2517–2527. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06429>.
38. Rouillon, J., Benitez-Martin, C., Grøtli, M., & Andréasson, J. (2025). Click and shift: the effect of triazole on solvatochromic dyes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *27*, 4679–4685. <https://doi.org/10.1039/D4CP04642K>.
39. Snigur, D. V., Chebotarev, A. N., & Bevziuk, K. V. (2018). Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry. *Journal of Applied Spectroscopy*, *85*, 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>.
40. Mortada, M., Zedan, M., & Khalifa, A. (2023). Ion pair-based surfactant-assisted liquid-liquid microextraction with solidification of floating organic drop for simultaneous spectrophotometric determination of selected anionic dyes in food samples. *Food Chemistry*, *450*, 139310. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139310>.
41. Arroz, J. C., Jordan, J., & Dumancas, G. G. (2017). Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations. *Talanta*, *144*, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.065>

42. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 2020, 76 (42), 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
43. Snigur D., Fizer M., Chebotarev A., Lukianova O., Bevziuk K. Protonation of quinoline yellow WS in aqueous solutions: Spectroscopic and DFT theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids* this link is disabled. 2021. Vol 327. 114881. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114881>
44. Snigur D., Fizer M., Chebotarev A., Lukianova O., Zhukovetska O. Spectroscopic and computational studies of erythrosine food dye protonation in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 2022, 198, 110028 <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110028>
45. Жуковецька О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М., Снігур Д. В. Сольватохромні властивості деяких похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію. *Укр. хім. журн.*, 2023. Т.89, №7. С. 117-126. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.89.08.2023.117-126>