

О.М. ЧЕБОТАРЬОВ  
Д.В. СНИГУР

**КОЛЬОРОМЕТРІЯ В ДОСЛІДЖЕННІ  
КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ  
У РОЗЧИНАХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ  
ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

*О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур*

**КОЛЬОРОМЕТРІЯ В ДОСЛІДЖЕННІ  
КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ У РОЗЧИНАХ  
ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

*Монографія*

ОДЕСА  
ОНУ  
2020

УДК 543.422.3.04:543.48  
Ч-343

**Рецензенти:**

**М. Є. Блажесвський** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного фармацевтичного університету, м. Харків;

**О. М. Бакланов** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри охорони праці та екологічної безпеки Української інженерно-педагогічної академії, м. Бахмут;

**С. В. Бельтюкова** – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри харчової хімії та експертизи Одеської національної академії харчових технологій, м. Одеса.

Рекомендовано до друку вченою радою ОНУ імені І. І. Мечникова.  
*Протокол № 6 від 25 лютого 2020 р.*

**Чеботарьов О. М.**

Ч-343 Кольорометрія в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах поліфункціональних органічних сполук : монографія. / О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. – 122 с. : табл., рис.

ISBN 978-617-689-364-6

*В монографії розглянуто можливості застосування кольорометричного метода та обґрунтовано теоретичні основи і експериментальні підходи з використання величин кольорометричних функцій в якості аналітичного сигналу при вивченні кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних органічних сполук.*

*Для студентів, аспірантів, викладачів та наукових працівників хімічних спеціальностей.*

УДК 543.422.3.04:543.48

ISBN 978-617-689-364-6 © Чеботарьов О. М., Снігур Д. В., 2020  
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2020

# ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ КОЛЬБОРОМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ ..	8
1.1. Метод кольорометрії: основні визначення та характеристики.....	8
1.2. Аналіз тенденцій розвитку кольорометричного методу.....	12
1.3. Застосування кольорометричних функцій та методу кольорометрії.....	17
1.4. Кольорометрія в дослідженні протолі- тичних рівноваг і комплексоутворення .....	19
1.5. Кольорометрія в створенні методик кількісного і тест-визначення речовин.....	21
1.6. Методи дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах поліфункціональних органічних сполук .....	24
Список використаної літератури.....	30
РОЗДІЛ 2. ВИКОРИСТАННЯ КОЛЬБОРОМЕТРИЧНИХ ФУНКЦІЙ В ЯКОСТІ АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ В РОЗЧИНАХ.....	42
2.1. Концептуальна модель зміни кольорометричних функцій поліфункціональних органічних сполук при йонізації їх функціональних груп .....	42

2.2. <i>Перевірка адекватності концептуальної моделі</i> .....	45
2.3. <i>Використання функцій повної колірної відмінності і показника жовтизни для визначення констант йонізації</i> .....	52
Список використаної літератури .....	56
РОЗДІЛ 3. <b>МОЖЛИВОСТІ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ ТА КОЛЬОРОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ В РОЗЧИНАХ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНІВ.</b>	61
Список використаної літератури .....	70
РОЗДІЛ 4. <b>ЗАСТОСУВАННЯ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ КОНСТАНТ ЙОНІЗАЦІЇ ТА ЙОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СКЛАДУ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПОЛУК У РОЗЧИНАХ</b> .....	74
4.1. <i>Гідроксоантрахінонові барвники</i> .....	74
4.2. <i>Трифенілметанові барвники</i> .....	81
4.3. <i>Моноазобарвники</i> .....	94
4.4. <i>Похідні бензопірилію та флавоноїди</i> .....	100
Список використаної літератури .....	114
ЗАКЛЮЧЕННЯ .....	119

## ВСТУП

Вирішення прикладних задач хімічного аналізу спонукає до подальшого розвитку фундаментальних засад теорії йонних рівноваг, з'ясування хімізму процесів комплексоутворення йонів металів з органічними реагентами, дослідження механізмів сорбції та екстракції. Питання вивчення комплексоутворення у водних та неводних розчинах, а також на поверхні сорбентів у теперішній час вирішене достатньо повно. У свою чергу, вивчення кислотно-основних рівноваг є важливим етапом дослідження органічних сполук, зокрема аналітичних реагентів, з'ясування хімізму реакцій за їх участю, оптимізації умов здійснення хіміко-аналітичних визначень, а також планування експерименту з використанням екстракції, йонного обміну тощо. Кількісною характеристикою кислотно-основних властивостей речовини є показник константи рівноваги реакції перенесення протону ( $pK_a$ ), котрий, поряд з іншими фізико-хімічними величинами, визначає основні фармакокінетичні та фармакодинамічні параметри молекул – ADME-профіль. Відомо, що величини  $pK_a$  дозволяють оцінити напрямок і ступінь перебігу багатьох хімічних процесів (реакцій), оскільки ця величина визначає стан протолітичної рівноваги в хімічній системі, а отже – вид і реакційну здатність рівноважних йонно-молекулярних форм компонентів, а також характер взаємодії між ними. Незважаючи на успіхи теоретичних методів розрахунку  $pK_a$ , заснованих на можливостях підходів QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – кількісний взаємозв'язок «структура-властивість»), їм притаманний ряд недоліків. Це стосується, насамперед, достатньо простого за отриманням аналітичного сигналу та доступного за апаратурним оснащенням спектро-

фотометричного методу. Якщо випробувана органічна сполука являє собою одноосновну кислоту, визначення  $pK_a$  не викликає особливих труднощів. Завдання значно ускладнюється при переході до поліфункціональних сполук (ПФС), спектри поглинання рівноважних форм котрих перекриваються. Розрахунок  $pK_a$  в таких випадках передбачає використання методів числової лінійної алгебри, кореляційних рівнянь, лінеаризацію функції гіперболічного синуса, розрахунок ортогональної функції та ін. До недоліків перерахованих математичних способів обробки спектрофотометричних даних слід віднести нехтування деякими експериментальними результатами, спрощення математичної моделі рівноважної хімічної системи, що обмежує їх придатність для дослідження ПФС, функціональні групи (ФГ) яких характеризуються близькими величинами  $pK_a$ . Найбільш ефективними способами визначення  $pK_a$  в таких випадках слід вважати підходи, засновані на використанні даних усього досліджуваного спектрального діапазону, застосуванні факторного аналізу та методу найменших квадратів. Однак практичне використання таких підходів обмежене малою доступністю необхідного програмного забезпечення та складністю здійснення розрахунків. Зазначене вище й обумовлює актуальність удосконалення та опрацювання нових методів дослідження кислотно-основних процесів, з'ясування співвідношення концентрацій рівноважних форм речовин і відповідних величин  $pK_a$  ПФС, що можна віднести до завдань аналітичної хімії. Оскільки в основі визначення  $pK_a$  лежить аналіз залежності будь-якої екстенсивної властивості досліджуваної сполуки від кислотності середовища, такою властивістю можуть виступати кольорометричні функції (інтегральні характеристики параметрів оптичного випромінювання або поглинання досліджуваного об'єкта).

Дана монографія є узагальненням робіт авторів та ставить на меті систематизувати інформацію про використання кольорометричних функцій в якості аналітичного сигналу, можливості та недоліки кольорометрії, особливості обробки експериментальних даних при дослідженні кислотно-основних властивостей поліфункціональних органічних сполук.

## РОЗДІЛ 1

# ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ

### *1.1. Метод кольориметрії: основні визначення та характеристики*

Серед наук про колір, таких як кольорознавство, колористика та інші, особливе місце посідає так звана кольориметрія, яка охоплює способи вимірювання та кількісного описання кольору. Метод кольориметрії полягає в розрахунку кольориметричних функцій аналізованого об'єкту на основі наявних спектральних параметрів та дозволяє як розрізнити спектрально близькі речовини або їх форми, так і отримати додаткові відомості про них. Для кількісної оцінки інтенсивності випромінювання створювалися і удосконалювалися кольоровимірювальні системи (колірні простори) [1–3]. Оскільки способи обчислення координат кольору та кольориметричних функцій детально описані в підручниках, оглядових та оригінальних статтях [1–7] ми розглянемо та дамо визначення тільки основним і використовуваним в даній роботі.

Існують 2 основні способи вимірювання кольору, які розрізняються методикою розрахунку: за спектральним складом випромінювання (поглинання) або за числом окремих кольорів у суміші, що дає колір. Згідно цієї класифікації, всі кольоровимірювальні прилади і методики розрахунку координат кольору можна розділити на 2 типи [2–5]:

1. Координати кольору розраховують по відомому спектральному складу випромінювання (поглинання) аналізованої сполуки (вважається найбільш точним).

2. На підставі вимірної загальної функції складання кольорів відразу отримують координати кольору досліджуваного компоненту.

Основними інформативними параметрами об'єктів в спектроскопії є амплітудні характеристики, такі як оптична густина ( $A$ ), інтенсивність люмінесценції тощо. Для визначення кольору необхідні три незалежно вимірних параметри, два з яких характеризують колір, а третій – інтенсивність. Експериментально встановлено, що математичний опис кольору в кольориметрії базується на тому, що будь-який колір можна уявити у вигляді суміші (суми) певних кількостей трьох, лінійно незалежних, кольорів. Три основних кольори в ортогональній системі координат є осями, а кожен колір, заданий трьома основними колірними координатами, відображаються вектором  $S$ .

$$S = R \mathbf{R} + G \mathbf{G} + B \mathbf{B}$$

де  $R, G, B$  – координати червоного, зеленого і синього кольорів відповідно;  $\mathbf{R}, \mathbf{G}, \mathbf{B}$  – одиничні вектори цих змішаних кольорів.

Поєднавши точки одиничних основних кольорів ( $R = 1, G = 1, B = 1$ ) один з одним, отримаємо трикутник, що лежить в одиничній площині. Дана площина примітна тим, що колірні вектори, які мають різну довжину, але однаковий напрямок, перетинають її в одній точці  $S$ , що характеризує насиченість кольору. Щоб встановити положення точки  $S$  на одиничній площині, вводять координати кольоровості  $r, g, b$ , які пов'язані з координатами кольору  $R, G, B$  наступним чином [1–5]:

$$r = \frac{R}{R + G + B} ; \quad g = \frac{G}{R + G + B} ; \quad b = \frac{B}{R + G + B}$$

Із наведених співвідношень випливає, що  $r + g + b = 1$ , тобто для однозначного визначення положення точки достатньо двох координат кольоровості. Для кольорів, що входять в гаму системи RGB, функції складання мають позитивні значення. Однак якщо колір виходить за межі цього охоплення, то функції складання приймають негативні значення, що створює незручності при розрахунках. У зв'язку з цим було запропоновано не ортогональну систему XYZ, що описує спектральні властивості аналізованого об'єкту у вигляді тривимірних векторних координат і дозволяє подолати вказаний недолік. Основу запропонованої системи координат XYZ складають наступні умови [2–5]:

1. Для реальних кольорів координати XYZ мають тільки позитивні значення;

2. Координата Y визначає яскравість кольору;

3. Координати колірності білого рівноенергетичного випромінювання знаходяться в центрі ваги трикутника, який лежить на одиничній площині.

Координати кольоровості просторі XYZ матимуть вигляд:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z},$$

$$x + y + z = 1.$$

Крім координат X, Y, Z часто використовують такі кольорометричні функції, як колірний тон (T) і чистота кольору (P), які визначають кольоровість випромінювання. Реальний колір може бути отриманий змішуванням білого і монохроматичного випромінювань. Чистота кольору показує, співвідношення монохроматичного і білого кольорів. Слід зазначити, що використання колірного графіка в системі XYZ пов'язано з деякими труднощами. Так, окремі відстані між двома точками на

діаграмі не співвідносяться з візуальним сприйняттям людини, оскільки вона є нерівномірною [3–5].

Розглянуті вище системи дозволяють проводити певну кількісну оцінку кольору, проте оцінити різницю між двома кольорами не можна, оскільки відстань між точками в даному просторі не відповідає відмінності, яка відчувається оком. Для подолання цієї проблеми було розроблено низку квазірівноконтрастних систем, найпоширенішою з яких є CIELAB. Координати кольору L, A, B у цій системі пов'язані з координатами X, Y, Z наступними співвідношеннями [1-5]:

$$\begin{aligned}L &= 116(Y/Y_w)^{1/3} \\A &= 500(X/X_w)^{1/3} - (Y/Y_w) \\B &= 200(Y/Y_w)^{1/3} - (Z/Z_w)\end{aligned}$$

де L – світлота; A, B координати кольору (A – червоно-зелена вісь, B-жовто-синя вісь);  $X_w, Y_w, Z_w$  – координати білого кольору в системі XYZ, осі A і B розташовуються в площині, перпендикулярній осі L.

Відстань між двома точками в кольоровому просторі CIELAB характеризує повну колірну відмінність ( $\Delta E$ ), яку обчислюють за формулою [1-3]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (10)$$

Колірний тон (T) і насиченість кольору (S) визначаються такими співвідношеннями [1-5]:

$$S^2 = A^2 + B^2 \quad T = \arctg \frac{A}{B}, \quad (11)$$

Для обчислення показників жовтизни ( $Y_I$ ) та білизни (W) використовують рівняння [1-5]:

$$Y_1 = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y}; \quad W = 100 - \Delta E, \quad (12)$$

В цілому, кольоровий простір CIELAB найбільш прийнятний для розрахунків, оскільки однакові відстані між точками, що відповідають різним кольорам, в будь-яких частинах цієї системи координат співвідносяться із зоровим сприйняттям, що дозволяє ввести зручну міру для кількісного визначення колірних відмінностей. Застосування колірних характеристик в аналітичній хімії розширює можливості дослідження процесів, що відбуваються в аналізованих зразках. З цією метою створені кольорометричні прилади та розрахункові методи, що дозволяють реєструвати зміну кольору і використовувати колірні вимірювання при аналізі об'єктів [2, 3].

### *1.2. Аналіз тенденцій розвитку кольорометричного методу*

Необхідність підвищення чутливості і селективності визначення вмісту компонентів в зразках різної природи стимулює не тільки створення нових методів аналітичної хімії, а й модернізацію існуючих. Розвиток інформаційних і комп'ютерних технологій сприяє впровадженню в практику хімічного аналізу підходів методу кольорометрії. Суть методу полягає в кількісному описі кольору об'єктів, тобто в розрахунку координат кольору на основі наявних спектральних характеристик хімічних систем і дозволяє розрізняти спектрально близькі речовини і отримувати нові дані про них [1, 2]. Математичний опис кольору в кольорометрії базується на тому, що будь-який результуючий колір можна представити у вигляді суми певних кількостей трьох лінійно незалежних

кольорів [3]. Для кількісної оцінки кольору створювалися і удосконалювалися колірні системи, такі як модель CIEXYZ (є основою побудови всіх колірних моделей), RGB (підтримує роботу цифрової техніки), CIELAB (обробка зображень, текстильна, харчова промисловість) і ін. [3–5]. Впровадження кольорометрії стримувалося труднощами в апаратурному оформленні та похибкою визначення координат кольору [6, 7].

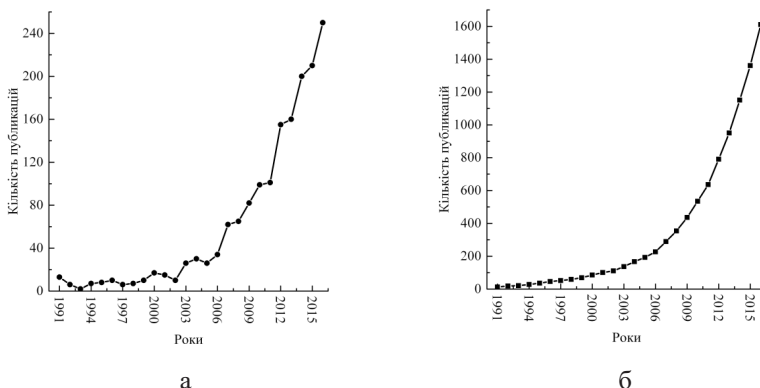
З використанням основних підходів і положень кольорометрії створюються методики кількісної та напівкількісної оцінки якості коньячних виробів [8], пива [9], молока [10] ковбас [11, 12] і риби [13]; класифікації меду [14] і т.д. В. М. Іванов зі співробітниками показав, що молярні коефіцієнти кольорометричних функцій можуть бути в 1–3 рази більші за відповідні молярні коефіцієнти поглинання, що вказує на принципово нові можливості вже досліджених фотометричних реагентів [2, 15]. Авторами [2, 16] показано, що використання кольорометричних функцій і математичних методів дозволяє проводити одночасне визначення 2–3 компонентів. Розвивається напрямок аналітичної хімії – створення тест-систем для експресного і поза лабораторного контролю [17]. Особливу роль при розробці цих методів відіграють кольорометричні функції (КФ) і, перш за все, функції повної колірної відмінності [2, 18].

Визначення динаміки розвитку наукових досліджень і їх основних напрямків є важливим завданням. Необхідність комплексного охоплення і організації системи статистичного аналізу в різних науках, в тому числі і в аналітичній хімії, бурхливе зростання кількості публікацій всіх видів, привели до появи якісно нової форми розвитку обробки літературних даних, спрямованої на вирішення питань найбільш раціонального вибору інформації, методик її оцінки і ефективних шляхів

дослідження, тобто наукометрії [19]. Динаміка змін такого роду показників дозволяє характеризувати одну або кілька істотних рис розвитку науки. Сукупність їх дозволяє, хоча і побічно, але в ряді випадків досить об'єктивно судити про темпи і тенденції розвитку таких складних явищ, як наука в цілому, так і окремих її методів, напрямків або підходів [20]. Слід зазначити, що розвиток методу кольорометрії висвітлено лише в кількох оглядових статтях понад двадцятирічної давності [1], шістнадцяти річної давності [2].

При проведенні наукометричного аналізу індексів цитування вчених в даній роботі не застосовувалися в зв'язку з тим, що доцільність і корисність останніх є предметом численних дискусій [21].

Обробка знайдених літературних джерел дозволила оцінити динаміку зміни загальної кількості публікацій (КП) з використанням методу кольорометрії, яка представлена на рис. 1.1. Як видно з рис. 1.1. (а) КП стрімко зростає, починаючи з 2006 року. У період пошквалювання інтересу до кольорометрії (2006–2012 рр.) середнє КП знаходиться в межах 50–60 публікацій на рік.



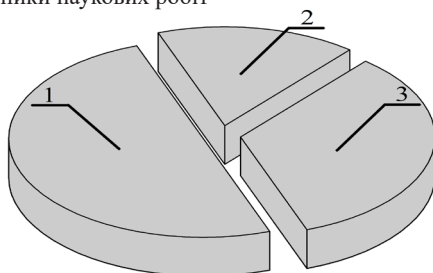
**Рис. 1.1.** Зміна кількості публікацій по використанню методу хімічної кольорометрії за останні 25 років: 1 – абсолютні показники; 2 – логістична крива [24, 92]

В окремі роки (2010–2012) спостерігається підйом до 100–130 публікацій. Помітне зростання КП після 2006 року можна пояснити актуалізацією створення тест-систем на основі чутливих твердофазних реагентів і необхідністю створення способу об'єктивного кількісного опису органолептичних показників та, перш за все, кольору.

Слід зазначити, що на кривій (рис. 1.1. (а)) є кілька більш-менш виражених максимумів (1996, 2000–2001 і 2004–2006 рр.) – перші два можна пов'язати з пошуканнями інтересу до методу в зв'язку з виходом відповідних оглядових статей [1, 2], третій – з захистами дисертацій, наприклад [22] і впровадженням кольорометрії для контролю якості харчових продуктів [8, 13]. Слід зазначити, що впродовж 2014–2015 рр вийшла монографія [23] та дві оглядові статті [24, 25], які підсумовували досягнення методу кольорометрії. Для подальшого вивчення тенденцій розвитку кольорометрії використана логістична крива (рис. 1.1. (б)), яка побудована за арифметичною шкалою і відображає зростання загальної кількості публікацій від початкового положення до верхньої межі. Такого роду криві, як правило, мають S-подібну форму і дозволяють оцінити стан методу в цілому. На логістичній кривій видно утворення двох ділянок: першої, яка характеризує початковий розвиток і другої – інтенсивний розвиток. Третя ділянка, яка вказує на падіння інтересу до методу, відсутня, що свідчить про стрімкий розвиток і підвищений інтерес до кольорометрії та її можливостей. Як показує аналіз ходу логістичної кривої, підвищення інтересу до методу проявляється в подвоєнні КП, яке відбувається кожні 3–4 роки. Протягом 11 років (1991–2002 рр.) КП залишалось невеликим, що характерно для початкового етапу розвитку методу. Протягом 2002–2012 рр. КП зростала, проте подвоєння КП залишалось на колишньому рівні (3–4 роки), що свідчить

про знаходження кольорометрії в стадії розгорнутих досліджень і розвитку. Вид логістичної кривої вказує на те, що в найближчі 10–15 років дослідження в області кольірних вимірювань будуть затребувані і актуальні. На підставі проведеної вибірки (800 публікацій) нами оцінені основні типи публікацій, в яких інформація з кольорометрії (рис. 1.2.).

- 1 – Статті
- 2 – Тези
- 3 – Збірники наукових робіт



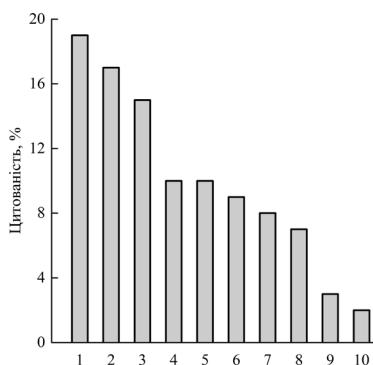
**Рис. 1.2. Типи публікацій по використанню методу кольорометрії [24, 92]**

Згідно представлених даних (рис. 1.2) більшість наукових робіт з кольорометрії публікується у вигляді оригінальних статей. Значна кількість розглянутих публікацій написано англійською мовою (~ 66%), російською мовою (~ 30%), а на частку інших мов припадає ~ 4% публікацій. На сьогоднішній день кольорометрія залишається додатковим інструментом при дослідженні явищ, процесів, однак стоїть на шляху розвитку і становлення як самостійного способу отримання аналітичного сигналу в аналізі, про що

свідчить структура і зміст ряду дисертаційних робіт [26, 27]. Слід зазначити, що протягом останніх 10 років на території СНД захищено понад 40 дисертаційних робіт за спеціальністю «аналітична хімія», де в тій чи іншій мірі використовуються підходи кольориметрії.

### *1.3. Застосування кольориметричних функцій та методу кольориметрії*

Для вирішення різного роду хіміко-аналітичних задач кольориметрія оперує низкою КФ: координатами кольору, показниками білизни і жовтизни, чистотою кольору, колірним тоном, повною і питомою колірною відмінністю, світлотою та насиченістю кольору. Фізичний зміст і методи розрахунку цих характеристик детально розглянуті в роботах [1–5]. Результати вивчення частоти використання КФ узагальнені у вигляді стовпкової діаграми, наведеної на рис. 1.3.



**Рис. 1.3.** Частота використання (цитованість) кольориметричних функцій: 1 – координати кольору; 2 – показник жовтизни; 3 – повна колірна відмінність; 4 – питома відмінність кольору; 5 – чистота кольору; 6 – насиченість кольору; 7 – колірний тон; 8 – світлота; 9 – показник білизни; 10 – інші [24, 92]

Аналіз отриманої діаграми вказує на те, що в наукових дослідженнях найбільш часто використовуються такі функції, як координати кольору – 19%, показник жовтизни – 16% і функція повної колірної відмінності – 14%. Більшу частоту використання координат кольору легко пояснити тим, що саме їх величини є вихідними при розрахунку інших КФ.

На підставі проведених досліджень нами виявлено основні галузі, для вирішення завдань яких застосовуються підходи кольорометрії. До основних наукових напрямків використання кольорометрії слід віднести хімічне матеріалознавство, хімію продуктів харчування, хімічний аналіз (понад 33%) і деякі інші (менше 10%). Отримані результати свідчать про значну зацікавленість у використанні кольорометрії в сфері аналітичної хімії як вітчизняних, так і зарубіжних дослідників. Аналіз наукових публікацій показав, що кольорометрію в практиці аналітичної хімії використовують переважно в розробці нових і вдосконаленні існуючих тест-методів аналізу (рис. 1.4.). Спостерігається тенденція підвищення інтересу для застосування методу кольорометрії при дослідженні комплексоутворення в розчині і на поверхні твердої фази, а також при вивченні протолітичних властивостей барвників.



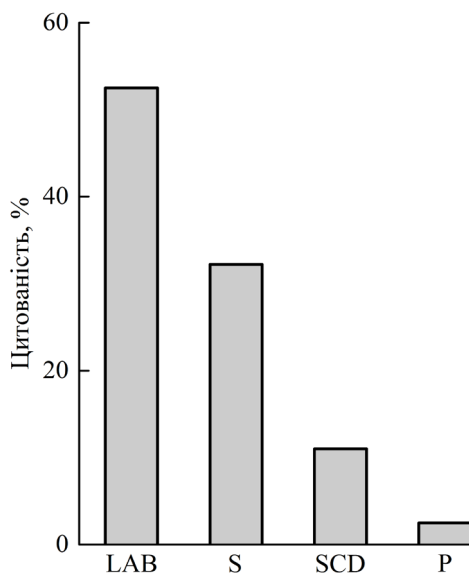
Рис. 1.4. Використання методу хімічної кольорометрії [24, 92]

#### 1.4. Кольорометрія в дослідженні протолітичних рівноваг і комплексоутворення

У текстильній, харчовій, фармацевтичній і лакофарбовій промисловості в даний час широко використовуються різні барвники. Метою дослідження барвників як хімічних реагентів є встановлення їх фізико-хімічних і кислотно-основних характеристик, просторової структури йонно-молекулярних форм, які реалізуються в розчинах зі зміною кислотності середовища в широкому діапазоні або природі розчинників, в умовах різного роду впливу зовнішніх фізичних факторів. Особливо важливе визначення показників констант йонізації ( $pK_a$ ) функціональних груп барвників, оскільки величина відповідної константи визначає перебіг кислотно-основних реакцій в даному середовищі, їх напрямок і інтенсивність, характер електростатичних взаємодій, а також впливає на всі транспортні властивості речовини в живих організмах. Визначення  $pK_a$ , як правило, завдання класичних фізико-хімічних методів, таких як спектрофотометрія (СФМ), кондуктометрія, потенціометрія, їх модифікацій та ін. [28]. Модернізація існуючих методів залишається важливим завданням, проте не менш актуальним є пошук нових способів вивчення рівноваг в розчинах. Перспективність кольорометрії при вивченні кислотно-основних властивостей і встановлення відповідних величин  $pK_a$  барвників полягає в використанні координат кольору рівноконтрастної системи CIELAB, які несуть інформацію про інтегральний розподіл світлопоглинання хімічної системи в широкому діапазоні довжин хвиль при різній кислотності і природі середовища. Врахування різних складових частин кольору дозволяє простежити «тонкі» відмінності близьких за спектральними властивостями

атомних угруповань барвників при визначенні  $pK_a$  і дозволяє уникнути похибки, пов'язаної з неправильним вибором вимірюваних ділянок спектра поглинання органічного реагенту [29–35]. До того ж, в залежності від складності та повноти колірної гами досліджуваного барвника можливий вибір КФ в залежності від її внеску в результуючий колір досліджуваної системи. На рис. 1.5 представлені КФ, які використовувалися різними авторами при дослідженні кислотно-основних властивостей барвників в розчинах. З рис. 1.5 видно, що для вивчення протолітичних рівноваг в розчинах барвників найбільш часто використовуються координати кольору – 53%, насиченість – 32% і питома відмінність кольору – 11%. Варто зазначити, що функції показника жовтизни і повної колірної відмінності, найбільш цитовані в більшості публікацій, не використовуються при дослідженні кислотно-основних рівноваг. Слід відзначити, що опубліковані праці з дослідження кислотно-основних властивостей речовин кольорометричним методом носять несистематичний характер.

При дослідженні комплексоутворення найбільш використовуваними є функції повної колірної відмінності і питомої відмінності кольору. Застосування зазначених КФ в варіанті методу ізомолярних серій дозволяє встановити склад утвореного комплексу [38–41]. Низку робіт присвячено визначенню констант стійкості комплексних сполук в розчинах [1, 39–42].



**Рис. 1.5. Частота використання (цитованість) кольориметричних функцій при дослідженні кислотно-основних рівноваг в розчинах барвників: LAB – координати кольору, S – насиченість, SCD – питома відмінність кольору; P – чистота кольору; T – колірний тон [24, 92]**

### *1.5. Кольориметрія в створенні методик кількісного і тест-визначення речовин*

Кольориметричні функції застосовують при створенні методик кількісного визначення мікрокомпонентів як в розчині, так і фазі сорбенту. Автори [43, 44] пропонують характеризувати аналітичну форму не тільки молярним коефіцієнтом світлопоглинання, а ще й молярними коефіцієнтами КФ. Як аналітичний сигнал серед всіх можливих функцій використовують в основному координати кольору в системі RGB, що можна пов'язати з

типом використовуюваного приладу (фотокамера або планшетний сканер з RGB-інтерфейсом). Аналітичним сигналом для розчинів є власне величини координат RGB, а для твердої фази – модифікована функція Гуревича-Кубелкі-Мунка [45]:

$$F(R) = \frac{(255 - X)^2}{2X},$$

де  $X$  – координата кольору  $R$ ,  $G$  або  $B$ .

Так, використовуючи описані підходи, розроблені методики визначення молібдену [46], заліза і кобальту при сумісній присутності [16], осмію в сплавах і концентратах [48], кремнію [46] та ін. Запропоновано кольорометричні методики визначення марганцю, кобальту та нікелю в природних і стічних водах [47, 49]. Описано методики визначення індію [50] і алюмінію [51] методом кольорометрії на поверхні сорбентів. Метод кольорометрії використаний для створення методик визначення лізину після його електрофоретичного відділення від супутніх  $\alpha$ -амінокислот [52]. Розроблено методику екстракційно-кольорометричного визначення ваніліну [53]. Необхідно відзначити, що кольорометрія дозволяє проводити спільне визначення йонів металів за рахунок можливості вимірювання кількох, що залежать від концентрації КФ і спираючись на закон векторного складання аналітичних сигналів розрахувати вміст індивідуальних компонентів у зразку. Спільною рисою запропонованих кольорометричних методик аналізу є підвищення чутливості при використанні доступного обладнання. Зниження нижньої межі визначення, ймовірно, відбувається за рахунок того, що КФ вимірюються в більш широкому діапазоні власних значень, ніж оптична густина або коефіцієнт дифузного відбиття, а молярні коефіцієнти КФ на кілька порядків перевищують відповідні молярні коефіцієнти поглинання.

Як вже було зазначено, підходи кольорометрії широко використовують при створенні тест-методів аналізу, чому сприяє інтенсивний розвиток портативних пристроїв отримання кольорових зображень і програмного забезпечення для їх опрацювання. Оpubліковано ряд робіт присвячених застосуванню програмних пакетів обробки зображень, які одержують за допомогою планшетних сканерів і фотоапаратів [54, 55], а також метрологічним характеристикам таких методик. Створюються портативні пристрої визначення координат кольору в польових умовах [56–58] і різні шкали для візуально-тестового аналізу [18, 59, 60]. В роботі [61] авторами показані переваги ряду Фіббоначі перед класичними варіантами (алгебраїчної і геометричної прогресії) зміни концентрації при побудові кольорометричних шкал. Так, створені методики визначення ртуті [62, 63], хрому (у варіанті індикаторних трубок) [64–66], а також міді [67], миш'яку і фосфору [68], силікатів [69].

В цілому слід зазначити, що одним із простих у виконанні сучасних методів контролю якісних і кількісних характеристик забарвлених зразків, заснованих на досягненнях цифрових та інформаційних технологій, стає кольорометрія. В якості аналітичного сигналу, пов'язаного з концентрацією компонента, який визначають, використовуються різні КФ. В доповнення до спектроскопічного визначення КФ з моменту появи цифрової фотографії, планшетних сканерів і комп'ютерних програм обробки зображення з'явився швидкий, об'єктивний і автоматизований спосіб оцінки колірних характеристик забарвлених зразків. Стадії підготовки зразків до аналізу в кольорометрії не відрізняються від дій, що проводяться для вимірювання величини оптичної густини або коефіцієнта дифузного

відбиття. Таким чином, за аналогією зі спектроскопічними методами аналізу, заснованими на вивченні взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, кольорометрія – це метод аналізу заснований на визначенні колірних характеристик об'єкта згідно зареєстрованим спектральним параметрами у видимій області спектра. На відміну від спектроскопічних методів аналізу, в яких аналітичним сигналом є амплітудні характеристики, такі як коефіцієнт пропускання (відбиття), інтенсивність люмінесценції та ін., кольорометрія оперує інтегральними характеристиками параметрів оптичного випромінювання досліджуваного об'єкта – КФ.

### *1.6. Методи дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах поліфункціональних органічних сполук*

Розв'язання прикладних задач хімічного аналізу змушує до розвитку теорії йонних рівноваг і механізму комплексоутворення йонів металів з органічними реагентами [70–76]. Питання вивчення комплексоутворення в розчинах вирішене досить повно. Запропоновано значне число способів визначення стехіометрії комплексів і їх констант стійкості (методи Остромисленського-Жоба, Бента-Френча, Старика-Барбанеля, Едмондса-Бірінбаума і ін.), а також встановлення виду і заряду координуючих йонів металу і органічного реагенту (метод В. А. Назаренко) [75, 76]. У свою чергу, вивчення кислотно-основних рівноваг – важлива складова в дослідженні органічних аналітичних реагентів, встановлення механізму реакцій, оптимізації умов хіміко-аналітичних визначень і плануванні експерименту. Наприклад, одним з основних етапів розробки оптичних сенсорів

на основі кислотно-основних індикаторів є вивчення їх протолітичних властивостей як в розчинах, так і в матрицях різної природи [77]. Істотно, що величина  $pKa$  визначає напрямок, інтенсивність протолітичних процесів і положення кислотно-основної рівноваги, а, отже, вид, заряд і співвідношення концентрацій йонно-молекулярних форм речовини [78, 79].

Вище перераховане визначає актуальність розробки та вдосконалення методів дослідження кислотно-основних процесів, встановленні співвідношення концентрацій рівноважних форм речовини і розрахунок відповідних величин  $pKa$ . Нарівні з теоретичними методами розрахунку  $pKa$ , заснованими на можливостях методу QSPR, активно розвиваються і експериментальні методи визначення  $pKa$ . Сучасним фізико-хімічним методам дослідження кислотно-основних властивостей речовин характерні деякі недоліки. Це можуть бути особливі вимоги до чистоти, а також фото-, термо- і хімічної стійкості речовини у всьому діапазоні кислотності середовища. Детальне обговорення можливостей класичних (спектрофотометрія, потенціометрія, кондуктометрія), деяких спектроскопічних і ряду недавно запропонованих методів визначення  $pKa$ , таких як капілярний електрофорез і різні варіанти високоефективної рідинної хроматографії, представлено в роботах [28, 78, 79]. Слід зазначити, що класичні фізико-хімічні методи дослідження кислотно-основних рівноваг в розчинах постійно удосконалюються і модернізуються. Більшою мірою останнє відноситься до спектроскопічних методів, особливо до спектрофотометрії в УФ і видимій області спектра, що обумовлено доступністю апаратури, простотою отримання відповідного аналітичного сигналу і можливістю залучення різних математичних і хемометричних алгоритмів їх обробки [80]. Проблема малої розчинності речовини вирішується введенням

поверхнево-активних речовин або органічних розчинників [81, 82]. Не зменшується інтерес до вивчення впливу йонної сили на величини  $pKa$  ПФС і до можливостей аналітичних методів, зокрема потенціометрії, фіксувати зміни аналітичного сигналу в таких хімічних системах [83]. З іншого боку, до перспективних методів дослідження кислотно-основних рівноваг слід віднести кольорометрію. У роботі [84] показано, що кольорометрія може бути зручним і ефективним способом визначення  $pKa$  ФГ ПФС. В роботі [85] на основі кольорометрії запропонований простий, але недостатньо ефективний спосіб визначення  $pKa$  барвників з використанням планшетного сканера і графічних редакторів – сканометрія.

Таким чином, відомо, що для кількісної оцінки сили кислот і основ (протолітів) як міри їх здатності віддавати гідроген-іони використовують константи кислотності  $K_a$ . Для процесу дисоціації кислоти



термодинамічна константа рівноваги йонізації (дисоціації)  $K_a$  визначається рівнянням:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}},$$

де  $a$  – активність частинки у розчині;  $c$  – її концентрація у моль/л;  $f$  – коефіцієнт активності (конкретна частинка вказана в індексі). Для дисоціації основи



термодинамічна константа рівноваги йонізації (дисоціації)  $K_b$  визначається рівнянням:

$$K_b = \frac{a_{B^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{BOH}} = \frac{c_{B^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{BOH}} \cdot \frac{f_{B^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{BOH}},$$

Якщо знехтувати коефіцієнтами активності, одержимо формулу для класичної концентраційної константи:

$$K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

де у квадратних дужках зазначені рівноважні концентрації відповідних частинок у протолітичній реакції, а для зручності вводять *p*-функцію, тобто *pKa* [86].

Для визначення *pKa* – запропоновані чисельні методи та їх модифікації. Простим методом визначення констант йонізації є потенціометричне титрування. Для потенціометричного титрування необхідні два електроди, а найбільш зручною парою є скляний і хлоридсрібний електроди (або каломельний). Спектрофотометричний метод може бути використаний лише в тих випадках, коли речовина поглинає світло в ультрафіолетовій або видимій області і максимума поглинання відповідних рівноважних форм суттєво відрізняються один від одного. Спектрофотометричні вимірювання завжди пов'язані з потенціометричними, оскільки проводяться в буферних розчинах, значення рН яких визначаються потенціометрично. Потенціометричне визначення констант йонізації шляхом вимірювання концентрації йонів водню не пов'язане безпосередньо з визначенням невідомих (досліджуваних) речовин. При спектрофотометричному ж методі вимірюються зсув смуг поглинання, які відбуваються під час приєднання (відщеплення) протона до функціональної групи досліджуваної речовини. Інфрачервона спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання та ядерного магнітного резонансу дозволяють визначати константи йонізації сильних кислот. Визначення констант йонізації за допомогою кондуктометричного методу займає звичайно більше часу, ніж потенціометричне визначення. Це

менш гнучкий і зручний метод, але корисний при роботі зі слабкими кислотами. Іншим методом визначення констант є вивчення розчинності досліджуваної речовини при різних значеннях рН розчину. Цей метод не такий точний, як потенціометричний, спектрофотометричний або кондуктометричний, але буває корисний у тих випадках, коли речовина занадто мало розчинна у воді для того, щоб використовувати потенціометричний або кондуктометричний метод, а її спектр непридатний для фотометричних вимірювань [87].

#### Потенціометричний метод визначення констант йонізації

Простим і швидким методом визначення констант йонізації кислот і основ є потенціометричне титрування. У цьому випадку в якості індикаторного електрода використовують скляний електрод, а електродом порівняння є каломельний або хлоридсрібний [87]. У зв'язку з неоднаковою шкалою кислотності для водних і неводних розчинів необхідно вводити поправку до показань рН-метра у водно-органічних середовищах [88–90]. Значення рН у водно-органічних розчинниках розраховують за рівнянням:

$$-\lg[H^+] = B + \lg f \cdot V_H^0$$

де  $B$  – показання рН-метра;  $f \cdot V_H^0$  – коефіцієнт активності, який є функцією складу розчинника та концентрації  $[H^+]$ .

Константа йонізації розраховується за формулою:

$$pK_a = pH + \lg \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Для того, щоб знайти термодинамічну константу, необхідно концентрацію у рівнянні замінити активністю:

тоді: 
$$a_{BH^+} = f_{[BH^+]} \cdot [BH^+]$$

$$K_a^T = \frac{a_{H^+} + f_{[BH^+]} \cdot [BH^+]}{[B]}$$

і термодинамічна константа може бути отримана з

$$pK^T = pK^c - \lg f[BH^+]$$

Перевагою потенціометричного методу є висока точність. Однак, потенціометричний метод не дає можливості визначити константи йонізації сильних електролітів. Навіть з використанням поправок на активність, цей метод придатний тільки для визначення значень  $pK_a$  електролітів в інтервалі значень 1,3–11,0 при використанні скляного електрода [87].

### Спектрофотометричний метод визначення констант йонізації

Спектрофотометричний метод дозволяє визначити константи йонізації важкорозчинних сполук, а також речовин з дуже низькими значеннями  $pK_a$  (менше 1,5 і більше 11) [87]. Загальновідомо, що для визначення  $pK_a$  підбирають аналітичну довжину хвилі, на якій оптична густина відповідних рівноважних форм максимально відрізняються одна від одної. В ідеальному випадку за аналітичну довжину хвилі обирають таку, при якій одна частинка сильно поглинає світло, а інша – слабо. Так як такі умови зустрічаються досить рідко, то як правило аналітичну довжину хвилі обирають там, де:

1. Найбільша різниця в оптичній густині;
2. Оптична густина обох розчинів змінюється несуттєво зі зміною довжини хвилі. При визначенні  $pK_a$  готу-

ють серію розчинів з різними значеннями рН і реєструють спектри поглинання кожного з них. Обчислення проводять за рівнянням:

$$pK = pH + \lg \frac{A - A_M}{A_I - A}$$

де  $A$  – оптична густина суміші іона та нейтральної молекули при одній і тій самій довжині хвилі,  $A_M$  – оптична густина нейтральної молекули,  $A_I$  – оптична густина іона.

Ретельне виконання спектрофотометричних визначень дає результати високої точності [75, 76, 87]. Визначення константи йонізації за допомогою спектрофотометричного методу в ультрафіолетовій або видимій області спектра займає більше часу, ніж визначення  $pK_a$  потенціометричним методом.

В цілому можна заключити, що порівняння можливостей потенціометричного, спектрофотометричного та кольорометричного методів при дослідженні протолітичних рівноваг у розчинах забарвлених органічних сполук дозволяє віддати перевагу саме останньому [91, 92].

### Список використаної літератури

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. 1996. V. 43, N.8. P. 1187–1206.
2. Ivanov V. M., Kuznetsova O. V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70, N.5. P. 357–373.
3. Домасев М. В., Гнатюк С. П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. Санкт-Петербург: Питер, 2009. 224 с.
4. Кривошеев М. И., Кустарев А. К. Цветовые измерения.

- Москва: Энергоиздат, 1990. 240 с.
5. Кириллов Е. А. Цветоведение. Москва: Легпро-мбытиздат, 1987. 128 с.
  6. Лагутин В. И. Оценка погрешности определения координат цветности объектов // Измерительная техника. 1987. Т. 2. С. 27–29.
  7. Методика оценки погрешностей измерений координат цветности источников излучения на спектральной установке / А. В. Балашов, В. П. Каргин, Н. А. Кузьмичева [и др.] // Измерительная техника. 1989. Т. 7. С. 27–29.
  8. Вахлевский С. В., Канев А. В., Сагалаков С. А., Смирнова А. С. Цветометрия в анализе коньячных изделий // Вестн. Краснояр. Гос. Ун-та. 2006. Т. 2. С. 27–32.
  9. Байдичева О. В., Рудаков О. Б., Хрипушин В. В. Цифровой метод определения цвета пива // Пиво и напитки. 2008. Т. 6. С. 44–45.
  10. Кучменко Т. А., Погребная Д. А., Хрипушин В. В. Новые инструментальные методы оценки органолептических показателей молока // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 3. С. 289–298.
  11. Байдичева О. В. Определение биологически активных веществ и контроль качества продукции методами, основанными на цифровом видеосигнале: автореф. дис. канд. хим. наук: [спец.] 02.00.02 / ВГУ. Воронеж, 2009.
  12. Chasco J., Lizaso G., Berian M. Cured color development during sausage processing // Meat Science. 1996. V. 44, N. 3. P. 203–211.
  13. Otoniel C., Nelson B., Jea'n M. Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration // J. Food Eng. 2006. V. 75, N. 1. P. 21–26.

14. Mateo R., Bosch-Reig F. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46, N. 2. P. 393–400.
15. Иванов В. М., Самарина Т. О., Фигуровская В. Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса меди(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51, № 4. С. 302–306.
16. Химченко С. В., Экспериандова Л. П., Лемишко Е. Н. Раздельное RGB-определение Fe(III) и Co(II) в их смеси на пенополиуретане // Методы и объекты хим. анализа. 2012. Т. 7, № 3. С. 153–157.
17. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. Москва: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
18. Решетняк Е. А., Холин Ю. В., Шевченко В. Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа // Методы и объекты хим. анализа. 2011. Т. 6, № 4. С. 188–197.
19. Налимов В. В., Мульченко З. М. Наукометрия: изучение развития науки как информационного процесса. Москва: Наука, 1969. 192 с.
20. Брусиловский Б. Я. Математические модели в прогнозировании и организации науки. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.
21. Золотов Ю. А. Наукометрические исследования // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 10. С. 1013–1014.
22. Мамедова А. М. Аналитические аспекты использования цветометрических характеристик пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного и их комплексов с ионами металлов: автореф. дис. канд. хим. наук: [спец.] 02.00.02 / МГУ им. М. В. Ломоносова. Москва, 2005.

23. Химченко С. В., Экспериандова Л. П. Цветометрия в инструментальном и визуальном тест-анализе. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2014. 221 с.
24. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, И. С. Ефимова // Методы и объекты хим. анализа. 2014. Т. 9, № 1. С. 4–11.
25. V. M. Ivanov, O. V. Monogarova, K. V. Oskolok. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // J. Analyt. Chem. 2015. V. 70, N. 10. P. 1165–1178.
26. Ефимова И. С. 4-сульфо-2(4,-сульфонафталин-1,-азо) нафтол-1 – редокс-реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов в высших степенях окисления: дис. канд. хим. наук: [спец.] 02.00.02 / ФХИ им. А. В. Богатского НАНУ. Одесса, 2009.
27. Химченко С. В. Определение перхлоратов в природной воде рентгенофлуоресцентным или визуально-тестовым методом после их сорбционного концентрирования: дис. канд. хим. наук: [спец.] 02.00.02 / ФХИ им. А. В. Богатского НАНУ. Одесса, 2009.
28. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov–Petrosyan N.O. Contemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79, N. 9. P. 1859–1889.
29. Иванов В. М., Мамедова А. М. Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. – Химия. 2002. Т. 43, № 3. С. 167–171.
30. Чеботарьов О. М., Єфімова І. С., Борисюк Н. А., Снігур Д. В. Метод кольорометрії в дослідженні

- кислотно-основных характеристик барвников растения // Методы и объекты хим. анализа. 2011. Т. 6, № 4. С. 207–213.
31. Иванов В. М., Цепков М. Г., Фигуровская В. Н. Оптические, цветометрические и кислотно-основные характеристики метилового оранжевого // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. – Химия. 2010. Т. 51, № 6. С. 445–449.
  32. Чеботарев А. Н., Ефимова И. С. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4,4-сульфонафталин-1,4-азо)нафта-1 в водном и водно-органических растворах // Методы и объекты хим. анализа. 2009. Т. 4, № 1. С. 11–17.
  33. Reilley C., Flaschka H., Laurent S., Laurent B. Characterization of the colour quality of indicator transition // Anal. Chem. 1960. V. 32, N. 10. P. 1218–1232.
  34. Иванов В. М., Адамова Е. М., Фигуровская В. Н. Кислотно-основные, спектрофотометрические и цветометрические характеристики 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфо кислоты (ализаринового красного С) // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 5. С. 488–496.
  35. Barbosa J., Bosch C. Acid-base indicators in N,N-dimethylformamide: chromatic parameters of transition ranges // Talanta. 1991. V. 38, N. 11. P. 1297–1302.
  36. Метод химической цветометрии в исследовании протолитических свойств цианидина / А.Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. М. Гузенко, И. С. Ефимова, Т. М. Щербакова // Вісн. Од. Ун-ту. Сер.: Хімія. 2012. Т. 16, № 4. С. 28–33.
  37. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Ефимова И. С., Бевзюк Е. В. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия // Укр. хим. журн. 2013. Т. 79, № 1. С. 18–21.

38. Prasad K., Raheem S. Evaluation of colour changes of indicators in the titration of cadmium with EDTA // *Anal. Chim. Acta*. 1992. V. 264, N. 1. P. 137–140.
39. Prasad K., Raheem S. Specification of colour changes of metallochromic indicators in the titration of bismuth with EDTA // *Talanta*. 1991. V. 38, N. 7. P. 793–799.
40. Raheem S., Prasad K. Evaluation of colour quality of complexometric indicators in the titration of nickel(II) with EDTA by tristimulus colorimetry // *Talanta*. 1993. V. 40, N. 12. P. 1809–1814.
41. Prasad K., Raheem S. Evaluation of the quality of colour changes of complexometric indicators in the titration of copper(II) with EDTA by tristimulus colorimetry // *Microchim. Acta*. 1993. V. 112. P. 63–69.
42. Reilley C., Smith E. Chemical applications of complementary tristimulus colorimetry // *Anal. Chem.* 1960. V. 32, N. 10. P. 1233–1240.
43. Оптические и цветометрические характеристики 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонов кобальта / В. М. Иванов, В. Н. Фигуровская, Н. И. Ершова, А. М. Мамедова, Чинь Тхи Тует Май // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 4. С. 364–368.
44. Иванов В. М., Мамедова А.М., Фигуровская В. Н. Цветометрические характеристики двух- и трехкомпонентных 4-(2-пиридилазо)резорцинатов ванадия(IV, V). / В.М. Иванов, // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62, № 12. С. 1254–1258.
45. Селиванова Т. В., Вишниккин А. Б., Цыганок Л. П. Ионные ассоциаты  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  с трифенилметановыми красителями в сорбционно-цветометрическом и визуально-тестовом определении кремния // *Методы и объекты хим. анализа*. 2009. Т. 4, № 1. С. 18–22.
46. Куліченко С. А., Щербіна М. Г. Кольориметричне

- визначення молибдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР // Методы и объекты хим. анализа. 2012. № 7. С. 39–44.
47. Бохан Ю. В., Чмиленко Т. С., Сергеева Т. Ю., Чмиленко Ф. О. Визначення кобальту та ніколу у природних водоймах методом кольорометрії з використанням дії НВЧ-випромінювання // Вопросы химии и хим. технологии. 2009. Т. 4. С. 144–148.
48. Чмиленко Ф. А., Худякова С. Н. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение осмия в сплавах и концентратах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 9. С. 928–933.
49. Басаргин Н. Н., Оскотская Э. Р., Грибанов Е. Н., Кузнецов Е. В. Цветометрическое определение марганца(II) в природных и сточных водах после предварительного концентрирования полимерным сорбентом // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 1. С. 38–43.
50. Ershova N. I., Ivanov V. M. Diffuse reflection spectroscopy of indium sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds // Anal. Chim. Acta. 1998. V. 364. P. 235–241.
51. Ershova N. I., Ivanov V. M. Application of chromaticity characteristics for direct determination of trace aluminium with eriochromecyanine R by diffuse reflection spectroscopy // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 408. P. 145–151.
52. Селифонова Е. И., Косырева И. В., Чернова Р. К. Цветометрическое определение лизина после его электрофоретического отделения от смеси  $\alpha$ -аминокислот // Известия Саратов. Ун-та. Сер. Химия, биология, экология. 2011. Т. 11. С. 33–38.
53. Маслова Н. В., Коренман Я. И., Суханов П. Т., Хрипушин В. В. Экстракционно-цветометрическое определение ванилинов в водных средах // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 2. С. 233–237.

54. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ / Ю. Л. Шишкин, С. Г. Дмитриенко, О. М. Медведева С. А. Баданова, Л. Н. Пяткова // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 2. С. 119–124.
55. Чеботарёв А. Н., Гузенко Е. М., Ефимова И. С., Щербакова Т. М. Использование программного обеспечения при определении концентрации веществ методом цветометрии // Тези доп. міжнар. наук.-практ. конф. Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталій розвиток. Київ: НТУУ «КПІ». 2010. С. 32–34.
56. Экспериандова Л. П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: ИСМА, 2011. 252 с.
57. О применении портативного фотометра для регистрации цвета сорбентов в химическом анализе / Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина, Д. В. Снежко, Я. А. Житняковская, Я. А. Бондаренко, В. М. Островская // Вісник Харк. Нац. Ун-ту. Сер. Хімія. 2010. Т. 19, № 42. С. 208–215.
58. Муравьев С. В., Гавриленко Н. А., Силушкин С. В., Овчинников П. Г. Мобильный цветометрический комплекс для измерения состава веществ на основе полимерных оптодов // Известия Томск. Политехн. Ун-та. 2011. Т. 318, № 4. С. 68–73.
59. Твердофазные аналитические реагенты на основе дифенилкарбазона / Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Я. А. Бондаренко, В. Н. Шевченко, В. В. Хулап // Вісник Харк. Нац. Ун-ту. Сер. Хімія. 2012. Т. 21, № 44. С. 200–211.
60. Твердофазні аналітичні реагенти на основі

- імобілізованих на кремнеземах гетерополікислота і їх іонних асоціатів / О. А. Запорожець, І. А. Качан, Л. С. Зінько, Ю. П. Євлаш, С. І. Левченко // Вісник Харк. Нац. Ун-ту. Сер. Хімія. 2007. Т. 15, № 38. С.155–162.
61. Экспериандова Л. П., Химченко С. В. Ряд Фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // Методы и объекты хим. анализа. 2008. Т. 3, № 1. С. 113–116.
62. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб експресного визначення концентрації меркурію(II) у воді / Чеботарьов О. М., Єфімова І. С. – № 45307; опубл.10.11.2009, Бюл. № 21.
63. Иванов В. М., Г. А. Кочелаева. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, № 1. С. 17–19.
64. Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб визначення концентрації сполук хрому(VI) у воді. – № 21698; опубл. 15.03.2007, Бюл. № 3.
65. Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М. Пат. України на корисну модель, G01N21/78. Спосіб визначення концентрації хрому(VI) у воді. – № 16313; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7.
66. Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М. Пат. України на корисну модель, G01N21/77. Спосіб комп'ютерної побудови колірної шкали для визначення концентрації хрому (VI) у воді. – № 21397; опубл. 15.03.2007, Бюл. № 3.
67. Иванов В. М., Кочелаева Г. А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, №. 2. С. 103–105.
68. Старова Т. В., Циганок Л. П., Вишнікін А. Б. Хімічні тест-методи аналізу арсену(V) та фосфору(V) // Вісник Дніпр. Ун-ту. Сер. Хімія. 2011. Т. 17. С. 147–154.

69. Solid-phase spectrophotometric and test determination of silicate in natural water. / O. Zaporozhets, J. Bas, I. Kachan, L. Zinko, V. Davydov // *Talanta*. 2012. V. 90. P. 85–90.
70. Антонович В. П., Стоянов А. О. К вопросам истории и методологии аналитической химии. Одесса: Астропринт, 2015. 144 с.
71. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. В 2 кн. Кн.1. / Под ред. Золотова Ю. А. Москва: Высшая школа, 1996. 383 с.
72. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. В 2 кн. Кн.2. / Под ред. Золотова Ю. А. Москва: Высшая школа, 1996. 461 с.
73. Кукушкин Ю. А. Кислоты и основания в координационной химии // *Соросовский образовательный журнал*. 1998. Т. 1. С. 28–32.
74. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Львов: Химия, 1990. 240 с.
75. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. Москва: Наука, 1974. 277 с.
76. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Москва: Химия, 1985. 432 с.
77. Протолитические свойства кислотно-основных индикаторов в матрицах нанопористого оксида алюминия / Ю. Е. Силина [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 4. С. 450–456.
78. Zevatski Y. E., Samoilov D. V. Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2011. № 47. P. 1445–1467.
79. Reijenga J., Hoof A., Loon A., Teunissen B. Development of methods for the determination of pKa values // *Analytical Chemistry*. 2013. № 8. P. 53–71.

80. Gonen Y., Rytwo G. Using a matlab implemented algorithm for uv-vis spectral resolution for pKa determination and multicomponent analysis // *Analytical Chemistry*. 2009. № 4. P. 21–27.
81. Ravichandiran V., Devarajan V., Masilamani K. Determination of ionization constant (pKa) for poorly soluble drugs by using surfactants: a novel approach // *Der Pharmacia Lettre*. 2011. №3. P. 183–192.
82. pKa Determination of a Non-hydro-soluble Chemical Substance, Issued from Chiral Chromatographic Solubility Profiles and Mat-pKa Calculations / L. Vidaud, A. Pradines, J. Marini [та ін.] // *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*. 2016. №7. P. 299–311.
83. Rosenqvist J., Jonsson C. Potentiometric study of dissociation constants of dihydroxybenzoic acids at reduced ionic strengths and temperatures // *American Journal of Analytical Chemistry*. 2017. № 8. P. 142–150.
84. Ivanov V. M., Adamova E. M., Figurowskaya V. N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. №5. P. 473–481.
85. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. № 219. P. 1165–1171.
86. Пятницький І. В. Теоретическіе основи аналітическої хімії. Київ: Висшяя школа, 1978. 272 с.
87. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований М.: Химия, 1964. 178с.
88. Irving H. M., Rossotti H. S. The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in

- mixed solvents // J. Chem. Soc. 1954. V. 24. P. 2904–2910.
89. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 256 с.
90. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1968. 368с.
91. Снігур Д. В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.02 “Аналітична хімія” – Ужгород, 2018. – 24 с.
92. Снігур Д. В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук : дис. канд. хім. наук : 02.00.02 – Ужгород, 2018. – 152 с.

## РОЗДІЛ 2

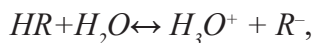
### ВИКОРИСТАННЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНИХ ФУНКЦІЙ В ЯКОСТІ АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО- ОСНОВНИХ РІВНОВАГ В РОЗЧИНАХ

#### *2.1. Концептуальна модель зміни кольорометричних функцій поліфункціональних органічних сполук при йонізації їх функціональних груп*

Кількісний опис кольору заснований на використанні кольорометричних функцій (координати кольору, показники жовтизни і білизни, насиченість, колірний тон тощо). Найбільш використовуваними є координати кольору в системах RGB, XYZ та CIELAB, насиченість кольору, а також її похідна – питома колірна відмінність (specific color discrimination – SCD) [1–4]. У практиці хімічного аналізу прийоми кольорометрії в першу чергу застосовують при розробці тест-методів аналізу, вивченні процесів комплексоутворення, а також для визначення величин констант йонізації ( $pK_a$ ) функціональних груп органічних барвників в розчинах [4]. Як правило, для вирішення останнього завдання найчастіше застосовують класичні фізико-хімічні методи, такі як спектрофотометрія, кондуктометрія і потенціометрія [5, 6], а застосування кольорометрії, найімовірніше, стримується відсутністю в літературі концептуальної моделі, яка складається з взаємозв'язаних понять, що визначають смислову структуру спостережуваних явищ. У роботах Іванова В. М. та низці наших робіт [7–11] показано, що кольорометрія дозволяє простежити «тонкі» відмінності кислотно-основних характеристик близьких

за властивостями функціональних груп, а в роботах [1,2, 12–16] дано визначення ряду термінів, якими оперує кольориметрія.

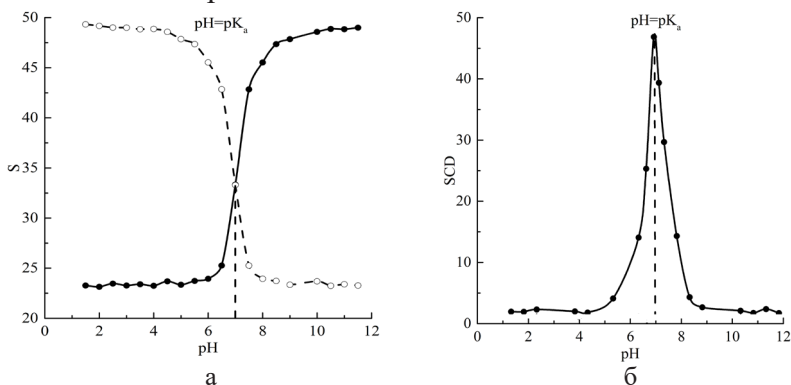
Розглянемо органічну сполуку, молекула якої являє собою одноосновну кислоту типу HR, що дисоціює у водному розчині згідно зі схемою:



процес її дисоціації описується відповідною константою рівноваги:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][R^-]}{[HR]}.$$

Відомо [1-4], що зміну кислотно-основних властивостей ПФС можна зафіксувати, використовуючи координати кольору рівноконтрастної системи CIELAB, що надає інформацію про інтегральний розподіл світлопоглинання досліджуваної рівноважної хімічної системи в широкому діапазоні довжин хвиль (380÷780 нм). На рис. 2.1 представлено зміну величин насиченості кольору і питомої колірної відмінності розчинів реагенту HR при варіюванні кислотності середовища.

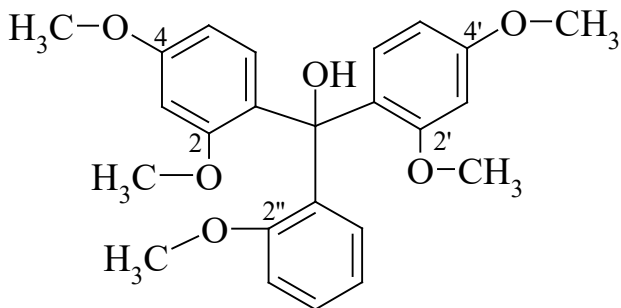


**Рис. 2.1.** Гіпотетичні криві впливу кислотності середовища на величини кольориметричних функцій розчинів барвника HR: а) насиченість кольору; б) питома колірна відмінність [35, 36]

Видно, що крива зміни величини  $S$  за формою подібна до кривої титрування (рис. 2.1 а), а відповідна диференційна форма кривої насиченості кольору у вигляді функції SCD представлена на рис. 2.1 б. Очевидно, що за аналогією зі спектрофотометрією [5], рН середини «стрибка» (рис. 2.1 а) або рН, яке відповідає максимуму на диференційній кривій (рис. 2.1 б), чисельно дорівнює величині  $pKa$ . Цей підхід можна поширити на багатоосновні кислоти і ПФС. Істотний вплив на можливість одночасного визначення величин  $pKa$  в першу чергу буде надавати різниця силових показників функціональних груп ПФС і стійкість його рівноважних форм в широкому інтервалі кислотності до окислювальної деструкції. На відміну від класичних фізико-хімічних методів домогтися диференціювання функціональних груп, близьких за кислотно-основними характеристиками, і визначити відповідні величини  $pKa$  можна, використовуючи переваги кольориметричних функцій як аналітичного сигналу. Так, для розрахунку кольориметричних функцій використовуються спектрофотометричні дані всього видимого діапазону, що виключає некоректний вибір аналітичної довжини хвилі фотометрування. В свою чергу величини молярних коефіцієнтів кольориметричних функцій на 1–2 порядки більші за відповідні величини молярних коефіцієнтів поглинання [2–4], що і дозволяє фіксувати «тонкі» відмінності в спектральних характеристиках рівноважних кислотно-основних форм. До того ж існує можливість попереднього вибору тієї кольориметричної функції, величина якої найбільш значно змінюється в результаті йонізації функціональних груп ПФС.

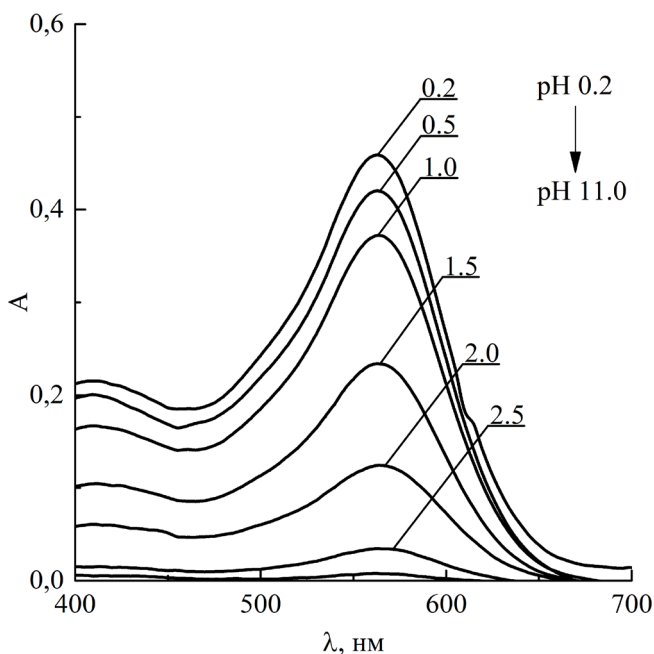
## 2.2. Перевірка адекватності концептуальної моделі

Для експериментальної перевірки запропонованої моделі необхідно використовувати такий барвник, для якого в широкому інтервалі кислотності середовища характерна тільки кислотна дисоціація, що не ускладнена таутомерними рівновагами, а також процесами агрегації, гідролізу, гідроксилювання чи окисної деструкції. Як об'єкт дослідження нами обрано барвник 2,2',2'',4,4'-пентаметокситрифенілкарбінол (пентаметоксичервоний індикатор,  $pK_a = 1,86$  [17]), гідроксильна група якого характеризується кислотністю, наближеною до нижчих монокарбонових кислот:



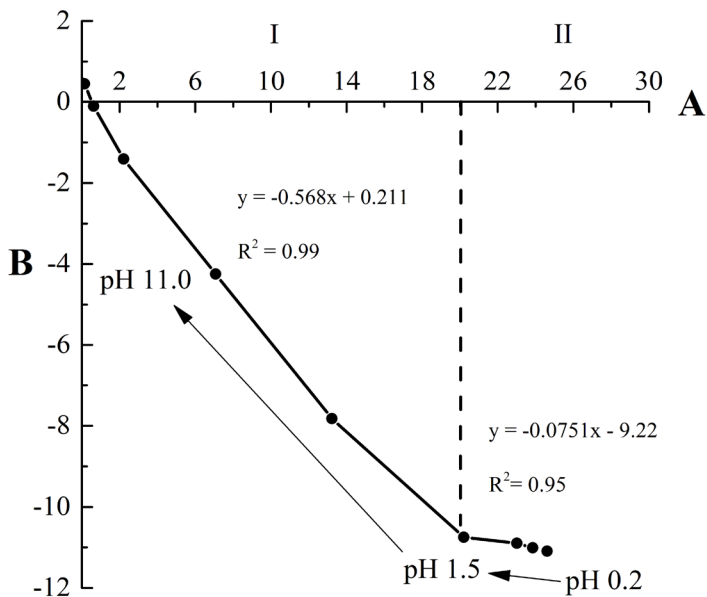
В широкому інтервалі кислотності середовища вивчені спектри поглинання пентаметоксичервоного індикатора (рис. 2.2).

Аналіз отриманих спектрів поглинання в діапазоні 400–700 нм дозволяє зробити висновок, що для досліджуваного барвника, в структурі якого є лише одна функціональна група, здатна до протолізу, спостерігається смуга поглинання з максимумом при 565 нм, інтенсивність якої падає зі збільшенням рН (рис. 2.2), аж до повного знебарвлення розчину.



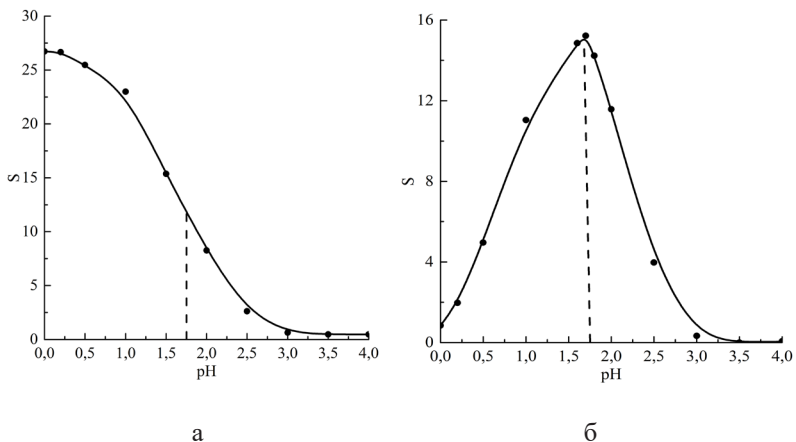
**Рис. 2.2.** Електронні спектри поглинання водних розчинів пентаметоксичервоного індикатора при різних рН (числа на кривих відповідають величинам рН середовища),  $C = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l = 1$  см [35, 36]

Відомо, що для опису кольору досить знати дві його координати, наприклад  $A$  і  $B$  [1, 2]. Тому для дослідження і кількісного опису кольору розчинів пентаметоксичервоного індикатора побудована графічна залежність зміни координат кольору  $A$  і  $B$  в кольорному просторі CIELAB при варіюванні кислотності середовища (рис. 2.3).



**Рис. 2.3.** Зміна кольору розчинів пентаметоксичервоного індикатора в залежності від кислотності середовища в рамках моделі CIELAB [35, 36]

Як видно з рис. 2.3, крива має вигляд ламаної лінії, а відповідні ділянки (I і II) прагнуть до лінійності ( $R^2 = 0,99$  і  $0,95$  відповідно). Таким чином, зміна координат кольору пропорційна зміні концентрації відповідної рівноважної форми барвника. Точка перелому вказує на перехід барвника з однієї кислотно-основної форми в іншу. Більш інформативними є залежності зміни величин  $S$  і  $SCD$  розчинів барвника від pH середовища (рис. 2.4 а, б).



**Рис. 2.4.** Вплив кислотності середовища на величини кольориметричних функцій розчинів пентаметоксичервоного індикатора: а) насиченість кольору; б) питома колірна відмінність [35, 36]

Як видно з рис. 2.4а, рН середини «стрибка» і рН, що відповідає максимуму на диференційній кривій (рис. 2.4б), дорівнюють 1,8. Таким чином, для пентаметоксичервоного індикатора величина  $pKa = 1,8 \pm 0,1$  ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ ), отримана кольориметричним методом, добре узгоджується з літературними даними, що вказує на правильність одержаних результатів.

Також в якості «стандартної речовини» використовували синтетичний барвник ксиленоловий оранжевий (КО), який широко застосовується в хімічному аналізі, характеризується великою кількістю кислотно-основних рівноваг, з достовірно встановленими константами (табл.2.1).

Таблиця 2.1

**Константи йонізації ксиленолового оранжевого**

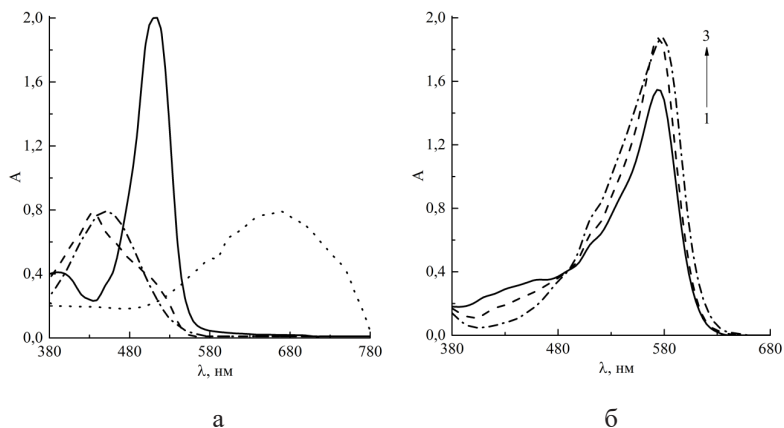
Група	Метод					
	Електрофорез [18, 19]	Потенціометрія [18, 20]		СФМ [21, 22]		ПМР [23]
-SO <sub>3</sub> H	-	-	-	-1,74	-	-
=OH <sup>+</sup>	-	-	-	-1,09	-	-
-COOH	-	-	-	0,76	-	-
-COOH	1,25	2,06	2,00	-	-	1,13
-COOH	2,15	2,16	2,74	-	2,60	2,53
-COOH	3,20	3,56	4,49	-	3,70	3,15
-OH	6,1	7,34	7,50	6,46	6,40	6,28
≡NH <sup>+</sup>	10,0	9,68	10,30	10,46	8,40	8,7
≡NH <sup>+</sup>	-	12,61	12,00	12,28	12,20	10,5

Як видно з табл. 2.1, жоден з наведених фізико-хімічних методів не дає вичерпної інформації про константи всіх наявних функціональних груп. Загалом, наведені константи можна прийняти за «реперні», тобто вихідні, щодо яких будуть порівняні відповідні значення  $pK_a$  КО, отримані кольорометрично.

Спектри світлопоглинання розчинів КО залежно від кислотності середовища наведено на рис. 2.5.

Як видно з рис. 2.5а в кислому середовищі КО має смуги поглинання з максимумами при 510 нм (крива 1), при 450–460 нм (криві 2, 3) і при 670 нм (крива 4). Підвищення рН середовища сприяє утворенню нової кислотно-основної форми КО, яка характеризується максимумом поглинання при 575 нм (рис.2.5б, криві 1–3). За результатами виконаних спектрофотометричних досліджень і

відповідних розрахунків побудована крива залежності величини питомої відмінності кольору (SCD) розчину КО від кислотності середовища (рис. 2.6), на якій спостерігається 9 максимумів. Екстраполяцією кожного максимуму на вісь абсцис отримують відповідні значення рН, які чисельно рівні величинам  $pK_a$  КО в розчині.



**Рис. 2.5.** Вплив кислотності середовища на електронні спектри поглинання розчинів ксиленолового оранжевого: а) 1 – 18M  $H_2SO_4$ , 2 – рН 1, 3 – рН 3, 4 – рН 5; б) 1 – рН 8, 2 – рН 10 3 – 13 рН) [33, 35]

Аналіз наведеної графічної залежності вказує на існування в розчині десяти різнозарядних форм КО, що знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища, відповідні величини констант йонізації узагальнено у табл. 2.2.

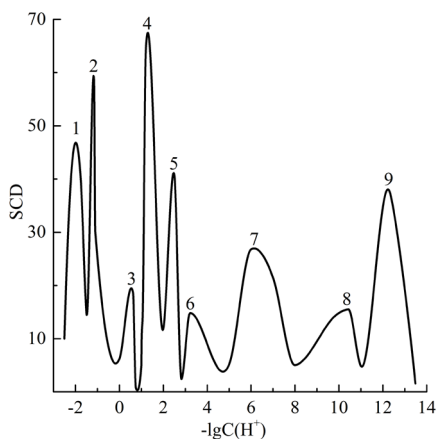


Рис. 2.6. Залежність величини SCD розчину КО від кислотності середовища (1  $-\text{SO}_3\text{H}$ ; 2  $=\text{OH}^+$ ; 3  $-\text{COOH}$ ; 4  $-\text{COOH}$ ; 5  $-\text{COOH}$ ; 6  $-\text{COOH}$ ; 7  $-\text{OH}$ ; 8  $\equiv\text{NH}^+$ ; 9  $\equiv\text{NH}^+$ ) [35, 37]

Таблиця 2.2

**Константи йонізації ксиленолового оранжевого, встановлені методом кольориметрії**

Група	<i>pKa</i>
$-\text{SO}_3\text{H}$	$-1,73 \pm 0,15$
$=\text{OH}^+$	$-1,10 \pm 0,25$
$-\text{COOH}$	$0,70 \pm 0,05$
$-\text{COOH}$	$1,12 \pm 0,05$
$-\text{COOH}$	$2,53 \pm 0,05$
$-\text{COOH}$	$3,05 \pm 0,13$
$-\text{OH}$	$6,31 \pm 0,03$
$\equiv\text{NH}^+$	$10,45 \pm 0,03$
$\equiv\text{NH}^+$	$12,38 \pm 0,02$

Отримані результати (табл. 2.2) корелюють з літературними даними, наведеними в табл. 2.1, що вказує на до-

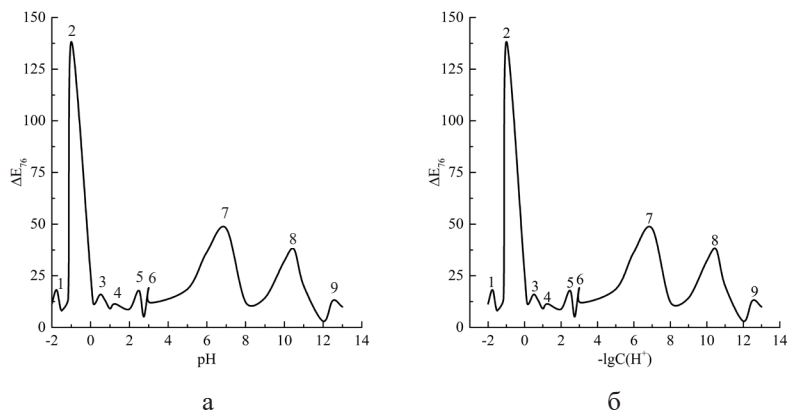
стовірність отриманих результатів і придатність кольорометрії для дослідження кислотно-основних властивостей і встановлення відповідних величин  $pK_a$  функціональних груп ПФС.

### *2.3. Використання функцій повної колірної відмінності і показника жовтизни для визначення констант йонізації*

Однією з КФ є повна колірна відмінність ( $\Delta E$ ), тобто відмінність між двома кольорами, яка розраховується різними способами на основі математичної різниці двох кольорів на базі рівноконтрасних систем [12]. Функція  $\Delta E$  широко застосовується в харчовій і текстильній промисловості [24, 25], медицині і стоматології [26, 27]; в практиці хімічного аналізу  $\Delta E$  використовується при побудові тест-шкал для візуально-кольорометричного визначення різних компонентів [28]. Однак відомості про можливість застосування колірних відмінностей для дослідження протолітичних рівноваг за участю йоногенних угруповань і функціонально-аналітичних груп, необхідні для опису процесів взаємодії реагентів з компонентами різних хімічних систем як неорганічної, так і органічної природи, відсутні. В результаті проведених кольорометричних досліджень і відповідних розрахунків побудовані криві залежності  $\Delta E$  розчинів КО від кислотності середовища.

Один з істотних мінусів колірного простору CIEXYZ – це його нерівномірність, що не дає можливості обчислення колірних відмінностей. Тому були розроблені повторювані системи стандартів передачі кольору, а саме – універсальні моделі, в рамках яких можна було б встановлювати відповідність кольорів, такі як колірні

простори CIELuv і CIELAB, які дозволяють визначати  $\Delta E$  [12]. Використовуючи масив спектрофотометричних даних і відповідні розрахунки, нами побудовані криві залежності  $\Delta E$  від величини кислотності середовища (рис. 2.7 а, б).



**Рис. 2.7. Залежність величини  $\Delta E$  ксиленолового оранжевого від кислотності середовища в моделі: а) CIELuv; б) CIELAB (1 –  $SO_3H$ ; 2  $=OH^+$ ; 3  $-COOH$ ; 4  $-COOH$ ; 5  $-COOH$ ; 6  $-COOH$ ; 7  $-OH$ ; 8  $\equiv NH^+$ ; 9  $\equiv NH^+$ ) [32, 35]**

Модель CIELuv не знайшла широкого застосування у зв'язку з незручністю при перерахунку координат кольору, проте отримані значення  $\Delta E$  і вид залежності від кислотності середовища (рис. 2.7) дозволяють говорити про існування в розчині десяти кислотно-основних форм КО, рівноваги між якими характеризуються дев'ятьма константами рівноваги, що узгоджується з відомими літературними даними наведеними в табл. 2.1. Більш адаптованим до колірних розрахунків простір CIELAB створений в 1976 році. Вид залежності  $\Delta E_{76} = f(-\lg C_{H^+})$  в системі CIELAB (рис. 2.7б) аналогічний до рис. 2.7а,

проте слід зазначити більшу диференціацію піків в порівнянні з моделлю *CIELuv*. Як видно з рис.2.7 (а, б), криві мають по дев'ять максимумів, знаходженням абсцис яких визначають відповідні значення  $-\lg C_{H^+}$ , чисельно рівні *pKa* (табл.2.3). Слід зазначити, що значення *pKa* отримані з використанням моделей *CIELuv* і *CIELAB* відповідно рівні між собою.

Таблиця 2.3

**Константи йонізації ксиленолового оранжевого, встановлені з використанням функцій повної колірної відмінності  $\Delta E_{uv}$  та  $\Delta E_{76}$  (n=3, P=0,95)**

№, п/п	Група	<i>pKa</i> *
1	-SO <sub>3</sub> H	-1,75±0,15
2	=OH <sup>+</sup>	-1,10±0,25
3	-COOH	0,75±0,05
4	-COOH	1,25±0,05
5	-COOH	2,50±0,05
6	-COOH	3,00±0,13
7	-OH	6,50±0,03
8	≡NH <sup>+</sup>	10,50±0,03
9	≡NH <sup>+</sup>	12,50±0,02

Наведені в табл. 2.3 *pKa*\* є загальними (єдиними) для моделей *CIELuv* і *CIELAB*, що свідчить про адекватність даних моделей, не дивлячись на деякі відмінності в методології розрахунків функцій  $\Delta E$  в одному і іншому випадку. Як впливає з порівняльного аналізу даних табл. 2.3 і 2.1, отримані з використанням функцій  $\Delta E$  результати корелюють між собою, що говорить про принципову мож-

ливість використання функцій  $\Delta E$  для визначення  $pKa$  в розчинах ПФС.

В цілому, слід зазначити, що проблема створення однорідного колірною простору до теперішнього часу не вирішена, проте існуючі рішення дозволяють одноманітно тлумачити явища, пов'язані з колірним сприйняттям і колірними розрахунками, а система CIELAB дозволяє оцінювати повну колірну відмінність зразків з достатньою точністю.

Аналогічно досліджена можливість застосування КФ показника жовтизни ( $Y_1$ ), що розраховується в рамках колірною простору CIE XYZ на підставі спектрофотометричних даних і характеризує зміну кольору зразка від білого до жовтого. Показник жовтизни використовується для оцінки якості в текстильній і харчовій промисловості [1, 30, 31]. На рис. 2.8 наведено залежність показника жовтизни водних розчинів КО від величини кислотності середовища, а відповідні величини  $pKa$  представлено у табл.2.4.

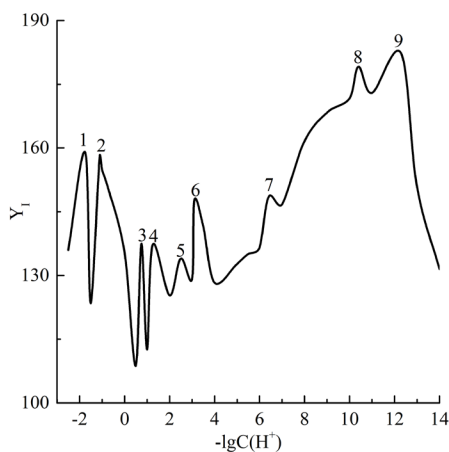


Рис. 2.8. Вплив кислотності середовища на зміну показника жовтизни розчинів ксиленолового оранжевого: 1  $-\text{SO}_3\text{H}$ ; 2  $\equiv\text{OH}^+$ ; 3  $-\text{COOH}$ ; 4  $-\text{COOH}$ ; 5  $-\text{COOH}$ ; 6  $-\text{COOH}$ ; 7  $-\text{OH}$ ; 8  $\equiv\text{NH}^+$ ; 9  $\equiv\text{NH}^+$

[33, 35]

Таблиця 2.4

**Константи йонізації ксиленолового оранжевого,  
встановлені з використанням функції показника  
жовтизни (n=3; P=0,95)**

№, п/п	Група	<i>pKa</i>
1	-SO <sub>3</sub> H	-1,75±0,03
2	=OH <sup>+</sup>	-1,10±0,03
3	-COOH	0,75±0,03
4	-COOH	1,25±0,03
5	-COOH	2,50±0,03
6	-COOH	3,10±0,03
7	-OH	6,41±0,03
8	≡NH <sup>+</sup>	10,42±0,03
9	≡NH <sup>+</sup>	12,35±0,03

Таким чином, використання колірних характеристик хімічних систем в якості аналітичного сигналу розширює можливості вивчення кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних сполук [32–35].

### Список використаної літератури

1. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / K.Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi, P. Sastri // *Talanta*. 1996. V 43. P. 1187–1206.
2. Ivanov V. M., Kuznetsova V. M. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // *Russian Chemical Reviews*. 2001. V. 70. P. 357–373.
3. Ivanov V. M., Monogarova O. V., Oskolok K. V. Capabilities and Prospects of the Development of a Chromaticity

- Method // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. P. 1165–1178.
- Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, И. С. Ефимова // *Методы и объекты химического анализа*. 2014. V. 9. С. 4–11.
  - Пешкова В. М., Грмова М. И. *Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии* / под ред. Алимарина. Москва: Высшая школа, 1976. 280 с.
  - Альберт А., Сергент А. *Константы ионизации кислот и оснований*. Москва: Химия, 1964. 178 с.
  - Chebotarev A. N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. С. 55–59.
  - Ivanov V. M., Tsepkov M. G., Figurovskaya V. N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange // *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2010. V. 51. С. 370–373.
  - Ivanov V. M., Adamova E. M., Figurovskaya V. N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. V. 65, № 9. С. 473–481.
  - Chebotarev A. N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry // *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. V. 86. С. 627–634.
  - Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 219. С. 1165–1171.
  - Домасев М. В., Гнатюк С. П. *Цвет, управление цветом*,

- цветовые расчеты и измерения. Санкт-Петербург: Питер, 2009. 224 с.
13. Кривошеев М. И., Кустарев А.К. Цветовые. Москва: Энергоиздат, 1990. 240 с.
  14. Ивенс Р. М. Введение в теорию цвета. Москва: Мир, 1964. 442 с.
  15. Кириллов Е. А. Цветоведение. Москва: Легпромбытиздат, 1987. 128 с.
  16. Зернов В. А. Цветоведение. Москва: Книга, 1972. 239 с.
  17. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. Boca Raton: CRC Press, 2008. 416 с.
  18. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications // Pure and Applied Chemistry. 1983. V. 7. С. 1137–1230.
  19. Electrophoretic determination of pK-values of indicators and their relation to colour changes / I.Mori, M. Shinogi, E. Falk, Y. Kiso // Talanta. 1972. V. 19. С. 299–306.
  20. Ghjlivand M. B., Bamdad F., Chasemi J. A potentiometric study of protonation and complex formation of xylenol orange with alkaline earth and aluminum ions // Talanta. 1998. V. 5. С. 875–894.
  21. Rechák B., Körbl. J. Metallchrome indicatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate. Dissoziationskonstanten von xylenolorange // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 1960. V. 3. С. 797–810.
  22. Manshi K., Dey A. Absorptiometric study of the chelates formed between the lantanoids and xylenol orange // Microchimica Acta. 1968. V. 5. С. 1059–1065.
  23. Костроміна Н. А., Кирилов А. І. Дослідження ксиленолового оранжевого та о-крезолсульфофталексону-S методом протонного резонансу // Укра-

- інський хімічний журнал. 1977. V. 43. С. 454–459.
24. Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions / L. Yuerong, L. Jianliang, Z. Lingyun [та ін.] // *Food Chemistry*. 2003. V. 80. С. 283–290.
  25. Clinical evaluation of perceptibility of color differences between natural teeth and all-ceramic crowns / I. Shigemi, Y. Aki, S. Maiko [та ін.] // *Journal of Dentistry*. 2009. V. 37. С. 57–63.
  26. Color difference thresholds in dental ceramics / G. Razvan, P. María M., J. Luis [та ін.] // *Journal of Color and Appearance in Dentistry*. 2010. V. 38. С. 57–64.
  27. Bong-Joon K., Yong-Keun L. Influence of the shade designation on the color difference between the same shade-designated resin composites by the brand // *Dental Materials*. 2009. V. 9. С. 1148–1154.
  28. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. Москва: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
  29. Kinetics of colour change during storage of dried garlic slices as affected by relative humidity and temperature / P. Somkiat, S. Saijai, S. Supranee [та ін.] // *Journal of Food Engineering*. 2004. V. 62. С. 1–7.
  30. Jha S. N., Kingsly A., Chopra S. Non-destructive determination of firmness and yellowness of mango during growth and storage using visual spectroscopy // *Biosystems Engineering*. 2006. V. 94. С. 397–402.
  31. Corzo O. Bracho N., Marjal J. Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration // *Journal of Food Engineering*. 2006. V. 75. С. 21–26.
  32. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Ефимова И. С., Бевзюк Е. В. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием

- функції повного кольорового розличчя // Укр. хім. журн. 2013. Т. 79, № 1. С. 18–21.
33. Chebotaryov A., Snigur D., Bevziuk K., Efimova I. The yellowness index use for the acid-base equilibrium study in xylenol orange aqueous solutions // Вестник ОНУ. Хімія. 2013. Т.18, № 2. С. 35–40.
34. Чеботарёв А. Н., Снігур Д. В., Ефімова І. С. Цветометрические функции полного цветового различия и показателя желтизны количественные характеристики кислотно-основных свойств пеларгонидина // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2013. № 2. С. 139–142.
35. Снігур Д. В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук : дис. канд. хім. наук : 02.00.02 – Ужгород, 2018. – 152 с.
36. Чеботарёв А. Н., Снігур Д. В., Бевзюк Е. В. К вопросу о возможностях цветометрии в исследовании кислотно-основных равновесий красителей в растворах // Методы и объекты химического анализа. 2017. Т. 12, № 2. С. 76–84.
37. Чеботарьов О. М., Єфімова І. С., Борисюк Н. А., Снігур Д. В. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження. // Методы и объекты химического анализа. 2011. V. 6. С. 207–213.

## РОЗДІЛ 3

### МОЖЛИВОСТІ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ ТА КОЛЬОРОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ В РОЗЧИНАХ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНІВ

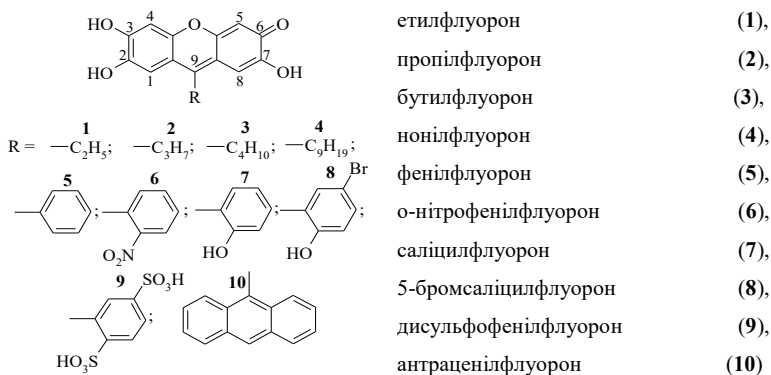
Відомо, що величини  $pK_a$  дозволяють оцінити напрямок і ступінь протікання багатьох хімічних процесів (реакцій), оскільки ця величина визначає стан протолітичної рівноваги в хімічній системі, а отже – вид і реакційну здатність рівноважних йонно-молекулярних форм компонентів, а також і характер електростатичних взаємодій. Особливу цінність представляють методи, що дозволяють отримати термодинамічні значення  $pK_a$ . Проте для вирішення більшості завдань аналітичної хімії, біохімії та хімічної технології достатньо оперувати концентраційними величинами  $pK_a$ , що позначається на тенденціях розвитку експериментальних методів дослідження протолітичних рівноваг в розчинах [1]. Незважаючи на успіхи методів теоретичного розрахунку  $pK_a$ , заснованих на можливостях методу QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – кількісний взаємозв'язок структура-властивість), що використовують проміжні результати квантово-хімічних розрахунків [2], продовжують розвиватися і експериментальні методи визначення  $pK_a$ . Інструментальним методам дослідження кислотно-основних властивостей в розчинах притаманний ряд недоліків. Так, основними вимогами при потенціометричному і спектрофотометричному дослідженні кислотно-основних властивостей органічних речовин є їх чистота і стійкість у всьому діапазоні кислотності. Детальне обговорення можливостей класичних (спектрофотометрія, потен-

ціометрія, кондуктометрія) і відносно недавно запропонованих методів визначення  $pK_a$  (капілярний електрофорез, різні варіанти високоефективної рідинної хроматографії) виконано авторами [1]. Слід зазначити, що класичні фізико-хімічні методи дослідження кислотно-основних рівноваг в розчинах постійно удосконалюються і модернізуються. Особливо останнє відноситься до спектрофотометрії, що в першу чергу обумовлено доступністю апаратури і простотою отримання відповідного аналітичного сигналу. У разі, якщо реагент являє собою одноосновну кислоту, визначення  $pK_a$  не представляє труднощів. Завдання значно ускладнюється при переході до поліфункціональних сполук, спектри поглинання рівноважних форм яких перекриваються, а розрахунок  $pK_a$  в таких випадках передбачає використання складних математичних методів, кореляційних рівнянь, лінеаризацію функції гіперболічного синуса, розрахунок ортогональної функції тощо [3-5]. До недоліків перерахованих способів слід віднести нехтування деякими експериментальними даними, спрощення математичної моделі рівноважної хімічної системи, що обмежує їх придатність до дослідження поліфункціональних (багатоосновних) сполук, функціональні групи яких характеризуються близькими величинами  $pK_a$ . Найбільш ефективними способами визначення  $pK_a$  в таких випадках слід вважати підходи, засновані на використанні даних усього досліджуваного спектрального діапазону, застосування факторного аналізу і методу найменших квадратів, що реалізовано в ряді програмних пакетів [6, 7]. Однак практичне використання таких програм обмежене їх важкодоступністю і складністю призначеного для користувача інтерфейсу. Раніше авторами [8] була розроблена програма SpectroCalc- $H_5A$  для спектрофотометричного дослідження протолітичних рівноваг, роз-

рахунку величин  $pKa$  і спектральних характеристик рівноважних форм речовини. Алгоритм програми заснований на методах ітерації, множинного регресійного аналізу за методом найменших квадратів і детально описаний в роботі [8].

З іншого боку, до перспективних методів дослідження кислотно-основних рівноваг слід віднести кольорометрію. Оскільки в основі визначення  $pKa$  лежить аналіз залежності будь-якої екстенсивної властивості досліджуваної сполуки від кислотності середовища, в якості таких властивостей можуть виступати і кольорометричні функції. Розрахунок функцій насиченості кольору, а також питомої і повної колірної відмінності в рівноконтрастній системі колірних координат CIELAB є досить ефективним підходом при визначенні  $pKa$  функціональних груп органічних барвників [9–12]. Можливостям методу кольорометрії присвячено кілька оглядових статей [13–16], а застосуванню його для дослідження протолітичних властивостей в розчинах присвячений ряд робіт несистематичного характеру на прикладі окремих представників різних класів сполук [9–12, 17].

Як об'єкти дослідження нами обрано ряд структуроподібних оксиксантиєнових барвників – 2,3,7-триоксифлуоронів. В даний час ці барвники використовуються в практиці хімічного аналізу в якості аналітичних реагентів для визначення йонів металів, що легко гідролізуються. Такий вибір об'єктів дослідження дозволить не тільки провести порівняльне вивчення можливостей спектрофотометрії і кольорометрії при визначенні величин  $pKa$  функціональних груп барвників, а й оцінити ефективність використання в якості аналітичного сигналу величин кольорометричних функцій.



Більшість ТОФ можна розглядати як слабкі багатоосновні кислоти, в розчинах яких протікає ряд послідовних протолітичних перетворень в залежності від рН середовища. В широкому інтервалі кислотності середовища вивчено спектри поглинання вищевказаних ТОФ. Спостережувані зміни в електронних спектрах, викликані протіканням кислотно-основних процесів з участю функціональних груп ТОФ, в цілому подібні.

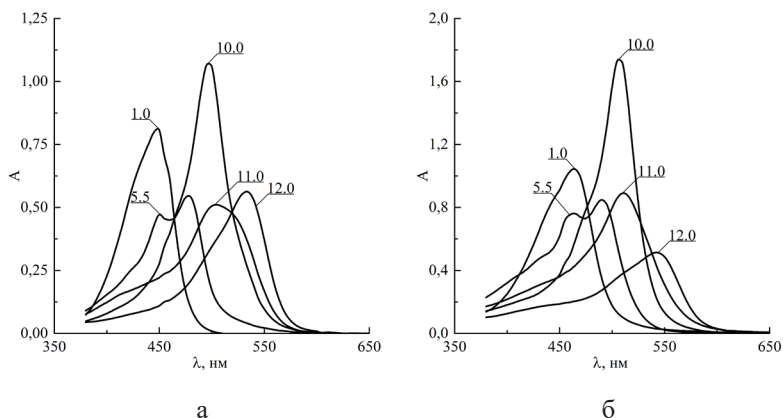
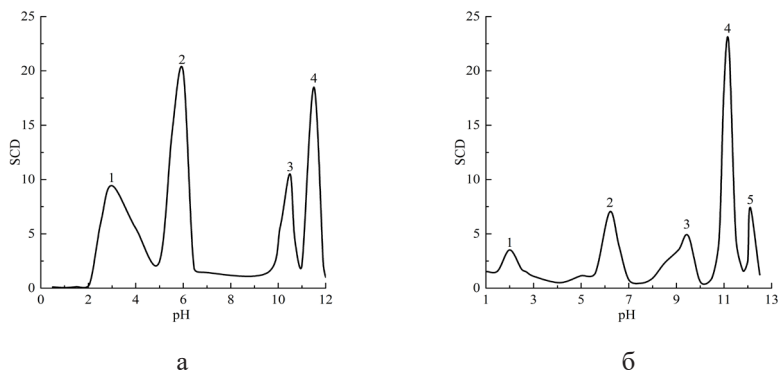


Рис. 3.1. Спектри поглинання ТОФ: а) етилфлуорон; б) 5-бромсаліцилфлуорон;  $C_{\text{ТОФ}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l = 1$  см; числа на кривих відповідають рН середовища [21, 22]

Для прикладу наведено спектри поглинання ТОФ, що не містить (рис. 3.1 а) і містить (рис. 3.1 б) в замісниках R функціональних груп, здатних до протолізу.

У кислому середовищі ТОФ існують в протонованому за атомом Оксигену карбонільної групи формі, у якій неподілена електронна пара Оксигену вже не бере участі в загальному ланцюгу супряження. Підвищення рН призводить до депротонування карбонільного Оксигену ТОФ і супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання. При подальшій ступінчастій дисоціації гідроксильних груп ТОФ в положеннях 2, 3 і 7 відщеплення протонів збільшує ланцюг сполучення і супроводжується батохромним зсувом смуг поглинання аніонних форм ТОФ. У разі протолітичних рівноваг за участю кислотно-основних груп замісника R спектральні ефекти незначні (рис. 3.1 б), оскільки замісник R в положенні 9 безпосередньо не включений в загальну систему спряжених зв'язків ТОФ. Це, в свою чергу, пояснює наявність в літературі даних про константи йонізації гідроксильних груп в положеннях 2, 3 і 7, а також про константи протонізації карбонільного Оксигену ТОФ [18]. Величини  $pK_a$ , розраховані на основі спектрів поглинання за допомогою програми SpectroCalc-H<sub>3</sub>A, наведені в таблиці 3.1.

Інтерес викликає використання кольорометричних функцій для визначення  $pK_a$  ТОФ і порівняння можливостей спектрофотометрії і кольорометрії. Величини кольорометричних функцій змінюються при переході від однієї кислотно-основної форми барвника до іншої. Однією з переваг кольорометрії перед класичними інструментальними методами є можливість вибору як аналітичного сигналу функції, величина якої найбільш значно змінюється в результаті йонізації функціональних груп барвника. На рис. 3.2 наведено залежності величини  $SCD$  для деяких ТОФ від рН середовища.



**Рис. 4.2.** Зміна величини питомої відмінності кольору розчинів від кислотності середовища: а) етилфлуорон; б) 5-бромсаліцилфлуорон;  $C_{\text{ТОФ}}=2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> [21, 22]

Як видно з рис. 3.2 а, в разі етилфлуорону, як і інших ТОФ, у яких замісник в положенні 9 не приймає участі в протолітичних перетвореннях, на представленій кривій спостерігається чотири піки, що вказують на існування п'яти рівноважних форм барвника, які знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища. У разі, коли замісник R в положенні 9 містить центри кислотно-основної взаємодії, характер кривої зміни питомої відмінності кольору ускладнюється (рис. 3.2 б) і з'являються нові піки. Знаходженням абсциси кожного максимуму визначені величини  $pK_a$  ТОФ (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1

**Константи йонізації 2,3,7-триоксіфлуоронів у водних розчинах (n=3; P=0,95) [21, 22]**

Барвник	Група	Кольоро-метрія	Спектрофотометрія	Літературні дані* [18-20]
Етилфлуорон	=ОН <sup>+</sup>	3,0±0,1	3,09±0,12	2,98

продовження Таблиці 3.1

	7-OH	6,3±0,1	6,30±0,13	6,31
	2-OH	10,5±0,1	10,42±0,10	-
	3-OH	11,7±0,2	11,73±0,09	-
Пропілфлу- орон	=OH <sup>+</sup>	3,0±0,1	3,05±0,10	3,08-3,27
	7-OH	6,2±0,1	6,19±0,12	6,17-6,26
	2-OH	10,5±0,1	10,48±0,13	10,47-10,80
	3-OH	11,6±0,2	11,71±0,15	11,70-12,00
Бутилфлу- орон	=OH <sup>+</sup>	3,7±0,1	3,71±0,09	3,45
	7-OH	6,3±0,1	6,33±0,11	6,28
	2-OH	10,4±0,1	10,35±0,13	-
	3-OH	11,5±0,2	11,58±0,12	-
Нонілфлу- орон	=OH <sup>+</sup>	2,9±0,1	2,90±0,13	2,95
	7-OH	6,5±0,1	6,51±0,12	6,50
	2-OH	10,3±0,2	10,32±0,15	10,34
	3-OH	12,2±0,2	12,19±0,12	12,24
Фенілфлу- орон	=OH <sup>+</sup>	2,8±0,1	2,87±0,11	1,90-3,00
	7-OH	6,4±0,1	6,42±0,13	6,12-9,40
	2-OH	9,9±0,1	9,91±0,12	9,85-10,50
	3-OH	12,1±0,2	12,22±0,17	11,4-12,8

продовження Таблиці 3.1

о-Нітрофеніл- флуорон	=ОН <sup>+</sup>	2,5±0,1	2,54±0,12	2,60
	7-ОН	6,2±0,2	6,21±0,10	6,27
	2-ОН	9,9±0,1	9,93±0,13	-
	3-ОН	11,2±0,1	11,22±0,11	-
Саліцил- флуорон	=ОН <sup>+</sup>	3,5±0,1	3,54±0,12	3,58
	7-ОН	6,0±0,1	6,01±0,10	6,07
	2-ОН	9,8±0,1	9,81±0,13	-
	3-ОН	11,1±0,2	11,17±0,11	-
	2'-ОН	9,2±0,1	9,25±0,12	-
5-Бромсалі- цилфлуорон	=ОН <sup>+</sup>	2,0±0,1	2,03±0,12	-
	7-ОН	6,2±0,1	6,28±0,10	-
	2-ОН	11,2±0,1	11,15±0,09	-
	3-ОН	12,1±0,2	12,14±0,13	-
	2'-ОН	9,5±0,1	9,54±0,11	-
Дисульфофе- нілфлуорон	-SO <sub>3</sub> H	0,8±0,1	-	-
	-SO <sub>3</sub> H	1,4±0,1	-	-
	=ОН <sup>+</sup>	2,8±0,1	2,75±0,11	2,79
	7-ОН	6,3±0,1	6,34±0,12	6,39
	2-ОН	10,7±0,1	10,61±0,13	10,68
	3-ОН	11,4±0,2	11,28±0,15	11,39

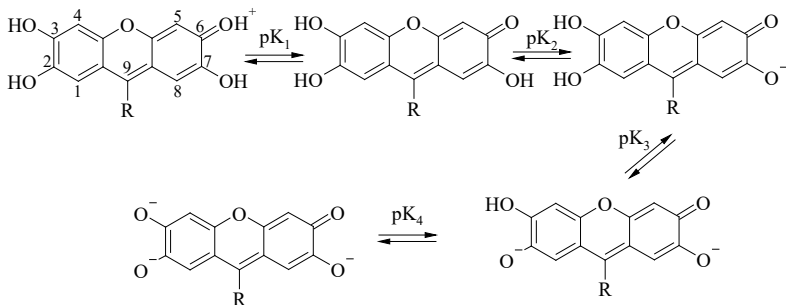
закінчення Таблиці 3.1

Антрацені- лфлуорон	=ОН <sup>+</sup>	2,5±0,1	2,45±0,12	2,50
	7-ОН	6,2±0,1	6,12±0,11	6,17
	2-ОН	10,8±0,2	10,71±0,09	10,72
	3-ОН	12,5±0,2	12,51±0,10	12,47

\* наведені величини *pKa* ТОФ при йонній силі 0,1 М

Як видно з табл. 3.1, літературні дані про величини *pKa* ТОФ в деяких випадках, наприклад для фенілфлуорону, розрізняються на 3 одиниці, що ускладнює вибір достовірних значень. Слід зазначити, що відповідно до літературних даних [18–20] не всі функціональні групи етил-, бутил- саліцил-, о-нітрофеніл-, дисульфофеніл- і 5-бромсаліцилфлуорону охарактеризовані відповідними величинами *pKa*. З таблиці 3.1 видно, що використання хемометричних алгоритмів, реалізованих в програмі SpectroCalc-H<sub>5</sub>A, дозволяє розширити можливості спектрофотометрії при визначенні *pKa* функціональних груп замісника R. У свою чергу, метод кольорометрії дозволяє зафіксувати навіть «тонкі» відмінності поглинальної здатності ТОФ, викликані депротонуванням -SO<sub>3</sub>H груп дисульфофенілфлуорону.

Аналіз отриманих спектрофотометричних і кольорометричних даних, з урахуванням основних теоретичних відомостей про структуру і реакційну здатність ТОФ дозволяє запропонувати наступну узагальнену схему протолітичних перетворень у водних розчинах:



У кислому середовищі ТОФ існують у протоніваній за карбонільним Оксигеном формі, підвищення рН середовища призводить до депротонування і утворення електронейтральної молекули ТОФ. Слід зазначити, що в роботі [18] було обговорено порядок дисоціації гідроксильних груп ТОФ і вказано на рівну ймовірність дисоціації кожної з них. Однак, найбільш вірогідною представляється дисоціація 7-ОН групи ксантенового кільця, що знаходиться в орто-положенні до електроноакцепторної карбонільної групи. Далі протікає ступінчаста дисоціація гідроксильних груп в положеннях 3 і 2 відповідно. Наявність кислотно-основних центрів взаємодії в замісника R ксантенового кільця призводить до ускладнення представленої схеми в зв'язку з появою в розчині нових рівноважних форм ТОФ [18, 19, 21, 22].

### Список використаної літератури

1. Zevatskii Yu. E., Samoilov D. V., Mchedlov–Petrosyan N.O. Contemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79, № 9. P. 1859–1889.
2. Poy K., Popelieil P. Predictive QSPR modeling of the acidic

- dissociation constant (pKa) of phenols in different solvents // *J. Phys. Org. Chem.* 2009. V. 22, № 3. P. 186–196.
3. Popović G. V., Pfindt L. B., Moskovljević V. M. Derivative spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid–base equilibria // *Talanta.* 2001. V. 55. P. 363–370.
  4. Asuero A. G. A hiperbolic sine procedure for the spectrophotometric evaluation of acidity constants for two – step overlapping equilibria // *J. Analyt. Chem.* 2009. V. 64, № 10. P. 1026–1030.
  5. Wahbi A. M., El–Yazbi F. A., Barary M. H., Sabri S. M. Application of orthogonal functions to spectrophotometric analysis. Determination of dissociation constants // *Int. J. Pharm.* 1993. V. 92. P. 15–21.
  6. Gonen Y., Rytwo G. Using a Matlab Implemented Algorithm for UV – vis Spectral Resolution for pKa Determination and Multicomponent Analysis // *Anal. Chem. Insights.* 2009. V. 4. P. 21–27.
  7. Booksh K. S, Kowalski B. R. Comments on the DATA ANalysis (DATAN) algorithm and rank annihilation factor analysis for the analysis of correlated spectral data // *J. Chemometr.* 1994. V. 8. P. 287– 292.
  8. Совин О. Р., Пацай І. О. Програма «SpectroCalc–H5A» для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // *Методы и объекты хим. Анализа.* 2012. Т. 7, № 2. С. 74–80.
  9. Chebotarev A. N., Snigur D. V. Study of the acid– base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70, № 1. P. 55–59.
  10. Ivanov V. M., Tsepkov M. G., Figurovskaya V. N. Optical, tsvetometric, and acid– base characteristics of methyl orange // *Moscow University Chemistry Bulletin.* 2010. V. 51, № 6. P. 370–373.

11. Ivanov V. M., Adamova E. M., Figurovskaya V. N. Acid–base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // *J. Analyt. Chem.* 2010. V. 659, № 5. P. 473–481.
12. Chebotarev A. N., Snigur D. V. Study of the acid–base properties of morin by tristimulus colorimetry // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86, № 4. P. 627–634.
13. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry/ K. Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi, C. Sastri // *Talanta.* 1996. V. 43. P. 1187–1206.
14. Ivanov V. M., Kuznetsova O. V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70, № 5. P. 357–373.
15. Ivanov V. M., Monogarova O. V., Oskolok K. V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70, № 10. P. 1165–1178.
16. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк, И. С. Ефимова // *Методы и объекты хим. анализа.* 2014. Т. 9, № 1. С. 4–11.
17. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 219. P. 1165–1171.
18. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. Москва: Наука, 1973. 182 с.
19. Антонович В. П. Диспергированные триоксифлуоронаты сильногидролизующихся ионов металлов в фотометрическом анализе: дисс. докт. хим. наук: 02.00.02 / ФХИ им. А. В. Богатского. Одесса, 1985. 472 с.

20. Топоров С. В. Спектрофотометрическое определение олова(IV) с помощью экстрагирующихся триоксифлуороновых комплексов: дисс. канд. хим. наук: 02.00.02 / ФХИ им. А. В. Богатского. Одесса, 1992. 136 с.
21. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В., Пацай И. О. О возможностях цветометрии и спектрофотометрии в исследовании протолитических равновесий 2,3,7-триоксифлуоронов // Укр. хим. журн. 2017. Т. 83, №5. С. 63–70.
22. Снігур Д. В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук : дис. канд. хім. наук : 02.00.02 – Ужгород, 2018. – 152 с.

## РОЗДІЛ 4

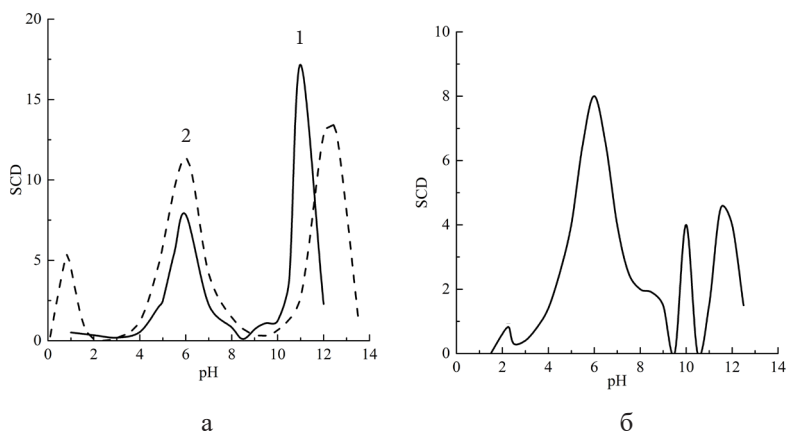
# ЗАСТОСУВАННЯ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ КОНСТАНТ ЙОНІЗАЦІЇ ТА ЙОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СКЛАДУ І ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ СПОЛУК У РОЗЧИНАХ

### 4.1. Гідроксоантрахінонові барвники

В даний час кількість органічних реагентів зростає, проте вивчення їх хімічних властивостей, і перш за все протолітичних, новими методами, в тому числі і кольорометричним, представляє теоретичний і практичний інтерес. У свою чергу, інтерес представляє зафіксувати зміни кислотно-основних властивостей функціональних груп структуроподібних гідроксоантрахінонових барвників при переході від алізарину (1,2-дигідроксоантрахінон) до його сульфоподібного аналогу алізаринового червоного S (1,2-дигідроксоантрахінон-3-сульфоїкислоти натрієва сіль) і алізарин-комплексону (1,2-дигідроксіантрахінон-3-метілімін-N,N-диоцтова кислота) методом кольорометрії. Відомості про стан цих барвників в розчинах і величини  $pK_a$  їх функціональних груп, наведені в [1–6], помітно відрізняються і не можуть бути детально зіставлені, а схеми протолітичних перетворень досі залишаються дискусійними. Кольорометрично досліджувався алізариновий червоний S [5], однак не всі його функціональні групи охарактеризовані відповідними величинами  $pK_a$ .

Величини кольорометричних функцій (показник жовтизни, насиченість, питома і повна колірна відмінність і ін.) змінюються при переході від однієї кислотно-основної форми ПФС до іншої. Однією з переваг кольорометрії

перед класичними інструментальними методами є можливість вибору як аналітичного сигналу однієї з функцій, величина якої помітно змінюється в результаті участі функціональних груп ПФС в протолітичних процесах. Проведені фізико-хімічні дослідження і відповідні розрахунки дають підставу стверджувати, що найбільшу інформацію в даному випадку несе насиченість кольору (S), яка після математичного перетворення в величину питомої відмінності кольору (SCD) дозволяє визначити  $pK_a$  функціональних груп алізаринів (рис. 4.1).



**Рис. 4.1.** Зміна величини кольориметричної функції SCD від pH середовища: а) алізарин – 1 і алізариновий червоний S – 2; б) алізарин-комплексон [34, 36]

Як видно з рис. 4.1 а, в разі алізарину і алізариновий червоного S на представлених кривих спостерігається два і три максимуми відповідно, що вказує на існування кількох кислотно-основних форм ПФС, які перебувають в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища. Необхідно відзначити, що сульфо-група з ізольованою  $\pi$ -електронною системою значно не впливає

на спектрофотометричні характеристики. Встановлено, що метод кольорометрії дозволяє зафіксувати навіть «тонкі» відмінності в поглинальній здатності частинки, викликане депротонуванням  $-SO_3H$  групи алізаринового червоного S. Аналіз рис. 4.1 б свідчить про існування в розчині алізарин-комплексона п'яти рівноважних йонно-молекулярних форм. Асиметрія і розширення максимуму в інтервалі рН 5÷8 (рис. 4.1б) може побічно вказувати на існування в розчині алізарин-комплексона таутомерних рівноваг, які накладаються на процеси йонізації. Знаходженням абсциси кожного максимуму, згідно з рекомендаціями [7–12], отримані відповідні значення рН, чисельно рівні величинам  $pKa$  функціональних груп алізаринових барвників в розчині (табл. 4.1.).

Таблиця 4.1

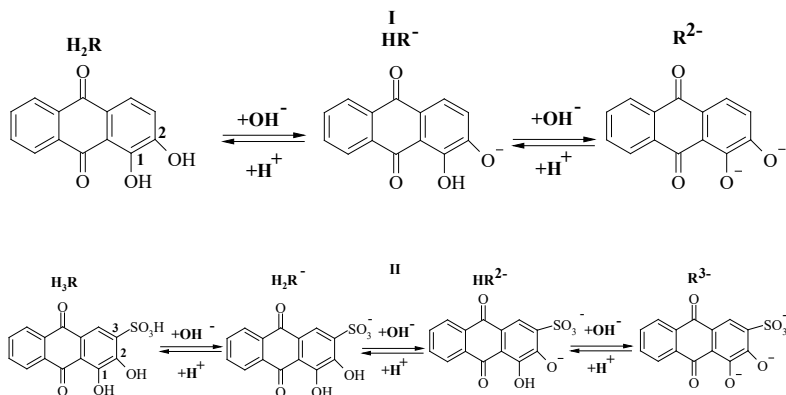
**Константи йонізації гідроксоантрахінонових барвників у водних розчинах (n=3, P=0,95) [34, 36]**

Барвник	Група	Кольорометрія	Спектрофотометрія	Літературні дані [1-6]
Алізарин	$pKa_{-2-OH}$	6,0±0,2	6,2±0,1	6,1
	$pKa_{-1-OH}$	12,5±0,1	12,6±0,2	12,2
Алізариновий червоний S	$pKa_{-SO_3H}$	0,8±0,1	-	-
	$pKa_{-2-OH}$	5,5±0,1	5,5±0,1	5,00; 5,40-5,69
	$pKa_{-1-OH}$	12,1±0,1	12,3±0,2	11,00; 11,25
Алізарин-комплексон	$pKa'_{-COOH}$	2,5±0,1	2,5±0,1	2,49
	$pKa''_{-COOH}$	5,8±0,2	5,6±0,1	5,56
	$pKa_{-2-OH}$	10,0±0,1	10,1±0,2	10,07
	$pKa_{-1-OH}$	11,5±0,2	11,9±0,2	11,98

Як видно з табл. 4.1, уведення в молекулу алізарину електроноакцепторної сульфо-групи призводить до зміщення електронної густини, збільшення рухливості протонів гідроксогруп і, як наслідок, посилення кислотних властивостей алізаринового червоного S. Однак, введення такого замісника, як сульфо-група, не могло привести до настільки істотної зміни  $pK_{a_{-1-OH}}$  ( $\Delta pK_a \sim 1$ ), що непрямо може вказувати на неточність літературних даних [1–5]. У свою чергу, кольорометричні дослідження ряду структуроподібних алізаринових барвників і визначення відповідних величин  $pK_a$  показує їх монотону і закономірну зміну. Цікаво, що в роботі [5], присвяченій кольорометричному вивченню кислотно-основних властивостей алізаринового червоного S, не визначено константу дисоціації сульфо-групи. Ймовірно, автори не мали на меті визначити  $pK_a$  сильно кислотного центру алізаринового червоного S, оскільки сульфо-група не приймає участі в комплексоутворенні з іонами металів і відповідає за поліпшення розчинності реагенту у воді. У разі алізарин-комплексону важливо відзначити перевагу кольорометрії, що полягає в одночасному визначенні  $pK_a$  всіх функціональних груп ПФС. Раніше [1–4, 6] для встановлення відповідних величин  $pK_a$  алізарин-комплексона використана комбінація методів потенціометрії та спектрофотометрії. В цілому, величини  $pK_a$  встановлені методом кольорометрії, узгоджуються з отриманими нами спектрофотометрично, а також з літературними даними, що вказує на їх достовірність і можливість використання кольорометрії в якості альтернативи класичним інструментальним методам визначення  $pK_a$  функціональних груп ПФС в розчинах. До того ж використання методу кольорометрії дозволяє мінімізувати помилку, викликану неправильним вибором довжини хвилі фотометрування

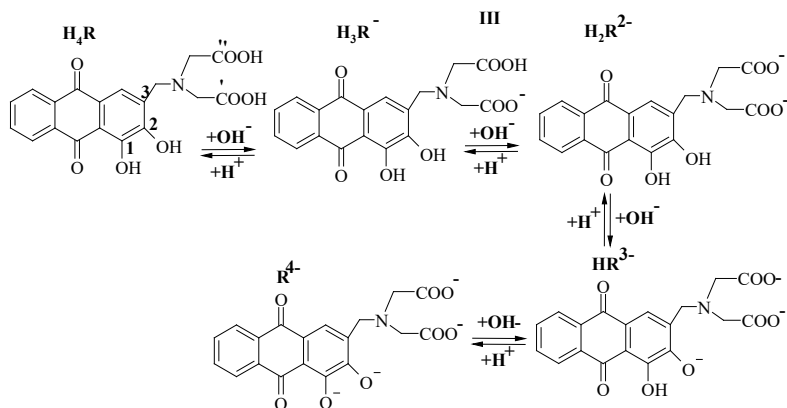
розчинів і накладенням таутомерних рівноваг на процеси йонізації.

На підставі експериментальних даних, їх теоретичної інтерпретації, а також моделюванні протолізу алізаринів в програмних пакетах Marvin 5.9.1. і ACDLabs Professional 6.0 запропонована схема дисоціації функціональних груп алізарину (I) і алізаринового червоного S (II) у водному розчині:

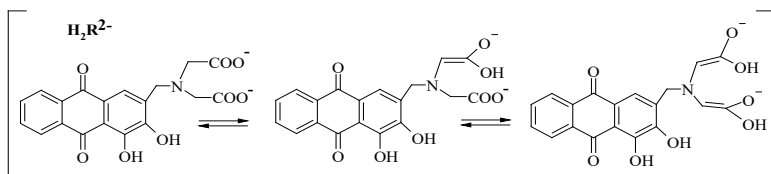


У кислому середовищі алізарин і алізариновий червоний S існують в молекулярних формах  $H_2R$  і  $H_3R$  відповідно. Схеми йонізації цих барвників подібні і відрізняються лише можливістю існування форми  $H_2R^-$ , що утворюється при дисоціації сульфо-групи алізариновий червоного S. Аналіз взаємозв'язку «структура-реакційна здатність» дозволяє очікувати, що кислотні властивості 2-ОН-групи в антрахіноновому фрагменті молекули виражені сильніше, ніж у 1-ОН-групи, і найбільш ймовірним є утворення форм  $HR^-$  і  $HR^{2-}$  барвників. У лужному середовищі протікає йонізація гідроксильної групи в положенні 2 і утворення відповідних аніонних форм  $R^{2-}$  і  $R^{3-}$ . У разі алізарин-комплексона (III), в структурі якого

присутні дві карбоксильні групи, в кислому середовищі існує частка  $H_4R$ .

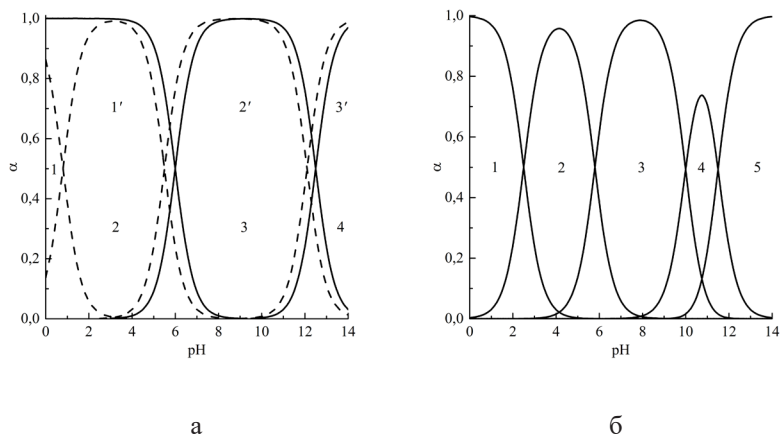


За результатами квантово-хімічних розрахунків в середовищі програми HyperChem Pro 6 напівемпіричним методом CNDO можна судити, що депротонування карбоксильних груп відбувається з утворенням форм  $H_3R^-$  і  $H_2R^{2-}$ . Для форми  $H_2R^{2-}$  можна припустити існування таутомерних рівноваг:



Подальша ступінчаста дисоціація гідроксо-груп алізарин-комплексона протікає аналогічно алізарину і алізариновому червоному S. Існуючі в водному розчині йонно-молекулярні форми гідроксоантрахінонових барвників знаходяться в динамічній рівновазі в залежності

від кислотності середовища і можуть бути представлені у вигляді відповідних діаграм розподілу (рис. 5.2).



**Рис. 4.2.** Діаграми розподілу йонно-молекулярних форм у водному розчині: а) алізарин (суцільна лінія), алізариновий червоний S (пунктирна лінія); б) алізарин-комплексон [34, 36]

Як видно з рис. 4.2 а, у водних розчинах алізарину і алізаринового червоного S існують три і чотири рівноважні кислотно-основні форми відповідно. Необхідно відзначити, що визначення  $pK_a$  дисоціації сульфо-групи, що протікає в сильно кислому середовищі, часто не можливо методами потенціометрії і спектрофотометрії в зв'язку з методичними особливостями цих методів, проте можливо кольорометрично. У разі алізарин-комплексона в діапазоні рН 8–13 в розчині барвника співіснують три його рівноважні форми (рис. 4.2 б), що певною мірою ускладнює визначення відповідних  $pK_a$  класичними фізико-хімічними методами, але не є перешкодою для кольорометрії. Ймовірно, цим можна пояснити помітний розкид величин  $pK_a$  (табл. 4.1), доступних з літературних джерел [1–6].

## 4.2. Трифенілметанові барвники

Синтетичні трифенілметанові барвники, такі як тимоловий синій, бромтимоловий синій, феноловий червоний, бромфеноловий червоний, пірокатехінової фіолетовий, еріохромціанін R, хромазуrol S та ін., використовуються в практиці хімічного аналізу як рН-індикатори [3], як компоненти різних сенсорів в мікробіологічних дослідженнях [1], металохромні індикатори й в фотометрії. Їх вибір в якості об'єктів дослідження обумовлений тим, що схеми їх протолітичних перетворень досі залишаються дискусійними [13, 14].

Як відомо, зміна кислотності розчинів барвників викликає якісну зміну їх спектрів поглинання, що виражається в зміщенні смуг поглинання. Для ілюстрації цих ефектів на рис. 4.3 представлені спектри світлопоглинання розчинів ТС і БТС при різних значеннях рН.

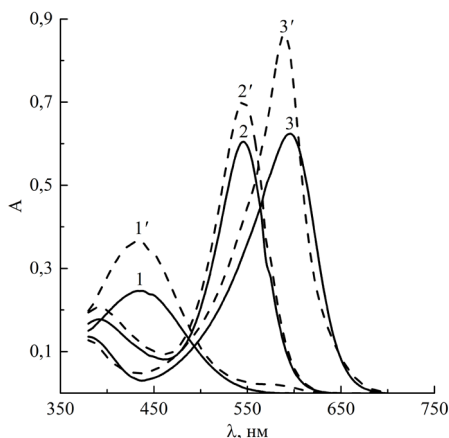


Рис. 4.3. Вплив кислотності середовища на спектри поглинання розчинів ТС та БТС: 1 – рН=1; 1' – 3М  $H_2SO_4$ ; 2 – рН=7; 2' – рН=5; 3, 3' – рН=11 [30, 36]

Як видно з рис. 4.3, спектри світлопоглинання ТС і БТС подібні. У кислому середовищі досліджувані барвники, ймовірно, знаходяться в протонуваній за карбонільним Оксигеном формі (криві 1 і 1', рис. 4.3). Необхідно відзначити, що максимальний вихід протонуваної форми для ТС спостерігається при рН менше 1, а для БТС – при кислотності середовища порядку 3М  $H_2SO_4$ . Мабуть, це пов'язано зі зниженням основності карбонільного Оксигену за рахунок введення в молекулу атомів бромю. Підтвердженням цього може бути помітний гіпсохромний зсув смуги поглинання до 420–430 нм (криві 2 і 2', рис. 4.3) при переході до слабокислого (БТС) і нейтрального (ТС) середовища, оскільки протонування-депротонування сульфогрупи з ізольованою  $\pi$ -електронною системою не супроводжується значним перерозподілом електронної густини в молекулі і відповідно не проявляється в електронних спектрах поглинання. У лужному середовищі  $pH > 8$  протікає дисоціація ОН-груп ТС і БТС, яка супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання до 590–595 нм і гіперхромними ефектом (криві 3 і 3', рис. 4.3).

На підставі отриманих спектрофотометрических даних розраховані кольориметричні функції (координати кольору, насиченість та ін.). Як приклад, на рис. 4.4 представлені залежності насиченості кольору досліджуваних ПФС від рН середовища.

Як видно, представлені залежності мають S-подібну форму і подібні кривим титрування. При їх диференціюванні отримані значення кольориметричних функцій SCD і побудовані графіки в координатах SCD (рН) (рис. 4.5 а). Також побудовані залежності зміни повної колірної відмінності розчинів ТС і БТС в координатах  $\Delta E_{76}(pH)$  (рис. 4.5 б).

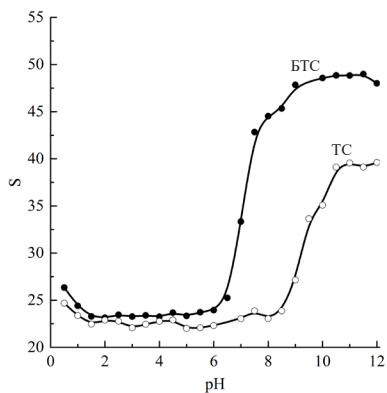


Рис. 4.4. Вплив рН середовища на насиченість кольору розчинів ТС і BTC [30, 36]

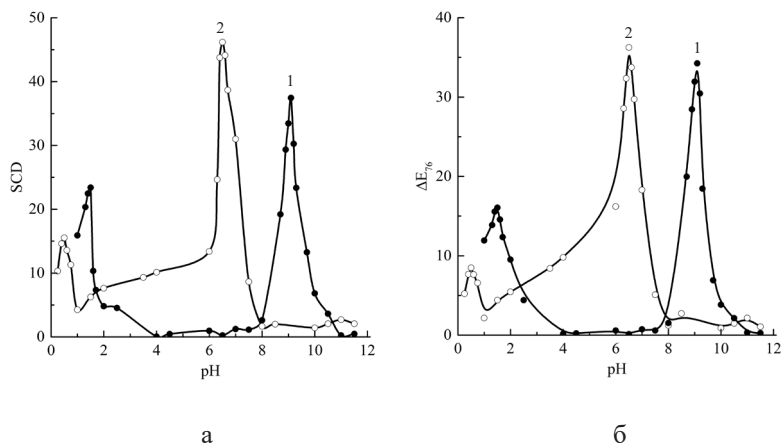


Рис. 4.5. Залежності величин кольориметричних функцій SCD (а) і  $\Delta E_{76}$  (б) водних розчинів ТС (1) і BTC (2) від рН середовища [30, 36]

Форми спостережуваних піків і положення максимумів щодо осі рН для обох функцій добре збігаються (рис. 4.5), що

дозволяє зробити висновок про придатність розглянутих кольорометричних функцій для визначення величин  $pKa$  барвників. Слід зазначити, що збіг екстремумів кривих  $SCD(pH)$  і  $\Delta E_{76}(pH)$  можна пояснити взаємозв'язком цих кольорометричних функцій формулою:

$$SCD = \sqrt{\frac{(\Delta E_{76})^2 + Q}{(\Delta pH)^2}},$$

де параметр  $Q$  визначається як:

$$Q = -(\Delta L)^2 + 2(A_1 A_2 + B_1 B_2) - 2\sqrt{(A_1^2 + B_1^2)(A_2^2 + B_2^2)}.$$

Очевидно, що кольорометричні функції  $SCD$  і  $\Delta E_{76}$  лінійно пов'язані одна з одною і відрізняються тільки чисельно, а їх екстремуми досягаються при одних і тих же значеннях  $pH$ . Результати визначення значень  $pKa$  тимолового синього і бромтимолового синього, знайдені методами кольорометрії і спектрофотометрії, а також відомі літературні дані представлені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

**Константи йонізації ТС і БТС у водних розчинах  
( $n=3$ ;  $P=0,95$ ) [30, 36]**

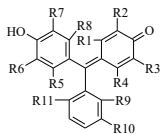
Метод визначення $pKa$		Тимоловий синій		Бромтимоловий синій	
		$pKa_1$ (4''=OH <sup>+</sup> )	$pKa_2$ (4' -OH)	$pKa_1$ (4''=OH <sup>+</sup> )	$pKa_2$ (4' -OH)
Кольорометрія	SCD	1,5±0,2	9,0±0,2	0,5±0,1	6,5±0,2
	$\Delta E_{76}$	1,8±0,1	9,1±0,2	0,5±0,2	6,5±0,1
Спектрофотометрія		–	8,9±0,1	–	6,6±0,1
Довідкові дані [1, 3]		1,65	8,9÷9,2	–	6,9÷7,3

Як видно з табл. 4.2, величини  $pKa$ , отримані методами кольорометрії і спектрофотометрії, близькі

між собою. Порівняння цих даних за критерієм Стьюдента підтверджує відсутність значимої різниці між величинами  $pKa$ , отриманими кольорометричним і спектрофотометричним методами, що вказує на їх правильність. Слід зазначити, що спектрофотометрично не вдалося визначити значення  $pKa_1$  як для ТС, так і для БТС. Мабуть, це можна пояснити існуванням в кислих розчинах досліджуваних барвників додаткових таутомерних рівноваг, які протікають паралельно з процесом їх дисоціації.

Відмінності величин  $pKa$  для ТС і БТС можна пояснити тим, що введення електронегативних атомів бром у орто-положення до гідроксильних груп в структурі молекули призводить до зміщення електронної густини і збільшення рухливості протонів і, як наслідок, до посилення кислотних властивостей БТС в порівнянні з ТС. На нашу думку, першу константу дисоціації ТС і БТС слід пояснити депротонуванням карбонільної групи. Аналіз залежностей  $SCD(pH)$  і  $\Delta E_{76}(pH)$  для ТС і БТС (рис. 4.5) вказує на існування в їх розчинах трьох кислотно-основних форм, які знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища. Для пояснення спостережуваної асиметричності піків цих залежностей слід припустити, що в розчинах, крім процесів йонізації, реалізуються додаткові процеси таутомерних перетворень йонно-молекулярних форм досліджуваних ПФС. Можливість існування в розчинах сульфоталейнових барвників поряд з процесами йонізації таутомерних рівноваг відзначалася раніше [14].

## Аналогічно досліджено ряд трифенілметанових барвників:



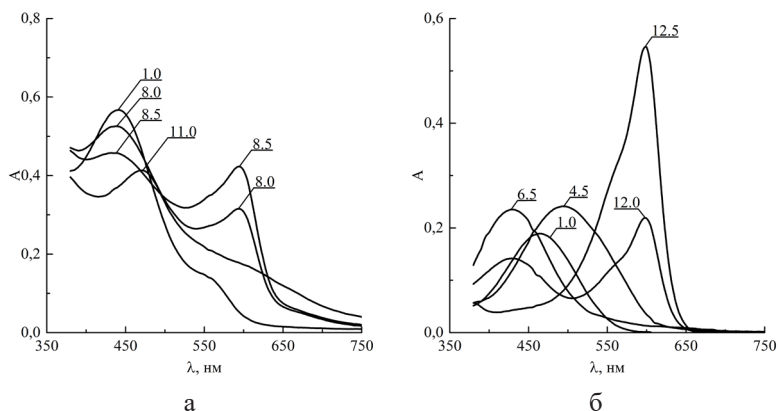
- 1:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=R_{11}=-H$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 2:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-H$ ;  $R_9=R_{10}=-Br$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 3:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-H$ ;  $R_9=R_{10}=-Br$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 4:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{10}=-H$ ;  $R_9=R_{11}=-CH_3$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 5:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-H$ ;  $R_9=R_{10}=-CH_3$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 6:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{10}=-H$ ;  $R_9=R_{11}=-Br$ ;  $R_9=-CH_3$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 7:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-H$ ;  $R_9=R_{10}=-CH_3$ ;  $R_9=-SO_3H$
- 8:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{10}=-H$ ;  $R_9=R_{11}=-OH$
- 9:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-H$ ;  $R_9=R_{10}=-COOHR_9=-SO_3H$
- 10:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-Cl$ ;  $R_{10}=-SO_3H$
- 11:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-Cl$ ;  $R_{10}=-SO_3H$
- 12:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-Cl$ ;  $R_{10}=-SO_3H$
- 13:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{11}=-Cl$ ;  $R_{10}=-SO_3H$
- 14:  $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{10}=-H$ ;  $R_9=R_{11}=-COOH$

- |                       |            |       |
|-----------------------|------------|-------|
| феноловий             | червоний   | (1),  |
| бромфеноловий         | червоний   | (2),  |
| бромфеноловий         | синій      | (3),  |
| крезоловий            | червоний   | (4),  |
| бромкрезоловий        | пурпуровий | (5),  |
| бромкрезоловий        | зелений    | (6),  |
| ксиленоловий          | синій      | (7),  |
| пірокатехіновий       | фіолетовий | (8),  |
| еріохромціанін R (9), |            |       |
| хромазуrol S (10),    |            |       |
| тимоловий             | синій      | (11), |
| бромтимоловий         | синій      | (12), |
| ксиленоловий          | оранжевий  | (13), |
| алюмініон (14)        |            |       |

Як приклад, на рис. 4.6 наведено спектри поглинання трифенілметанових барвників з найбільшим числом функціональних груп здатних до протолізу.

Як видно з рис. 4.6 а, в спектрах поглинання розчинів пірокатехінового фіолетового можна виділити дві основні смуги поглинання в кислому середовищі з максимумом при 430 нм і в лужному ( $pH > 8$ ) – при 605 нм, а також ізобестичну точку при 490 нм, що вказує на існування динамічної рівноваги між йонно-молекулярними формами ПФС. Слід зазначити, що на підставі спостережуваних ефектів спектрофотометрично можна визначити лише одну  $pKa$  барвника, що не співвідноситься з числом функціональних груп пірокатехінового фіолетового, здатних до йонізації. У разі хромазуrolа S (рис. 4.6 б) в

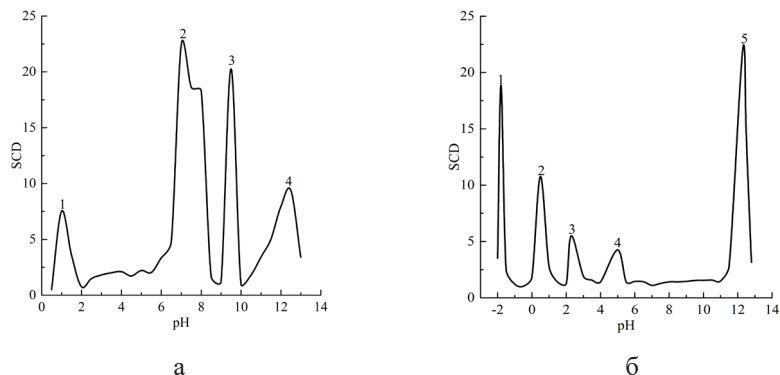
кислому середовищі (рН 1) в спектрі барвника присутня одна смуга поглинання з максимумом поглинання при 455 нм. Підвищення рН до 4,5 супроводжується батохромним зсувом смуги поглинання на 35 нм і гіперхромним ефектом. У нейтральному середовищі (рН 6,5) спостерігається гіпсохромний зсув на 70 нм, а в лужному середовищі (рН 12,0-12,5) – батохромний на 175 нм.



**Рис. 4.6.** Електронні спектри поглинання: а) пірокатехінової фіолетовий (8); б) хромазурул S (10);  $C = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l = 1$  см; числа на кривих відповідають значенням рН середовища [35, 36]

Слід зазначити, що смуги поглинання помітно перекриваються, а виражені ізобестичні точки відсутні, що часто є перешкодою для достовірного визначення величин  $pK_a$  спектрофотометричним методом. Дещо спростити обробку таких спектрів і розрахувати відповідні величини  $pK_a$  (табл. 4.3) дозволяє залучення хемометричних алгоритмів, реалізованих в ряді пакетів програм обробки експериментальних даних, таких як SpectroCalc-H5A. Однак більший інтерес представляє оцінити можливості методу кольорометрії для вирішення подібних завдань,

оскільки математичний апарат розрахунку КФ вельми простий і не вимагає значних витрат часу в порівнянні з застосуванням хемометричних методів. На рис. 4.7 наведені залежності зміни величин SCD від рН середовища для пірокатехінового фіолетового і хромазуrola S.



**Рис. 4.7.** Вплив рН на величини питомої відмінності кольору розчинів: а) пірокатехіновий фіолетовий (8); б) хромазуrol S (10);  $C = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> [35, 36]

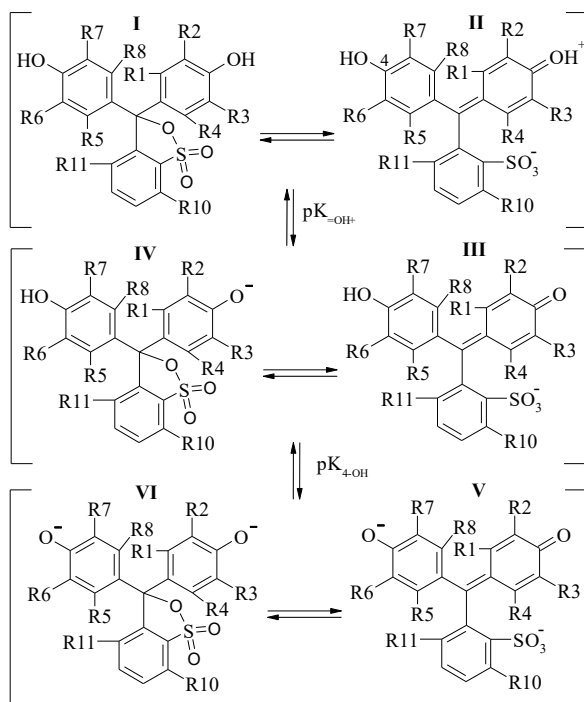
Як видно з рис. 4.7 а, в разі пірокатехінового фіолетового на представленій кривій спостерігається чотири піки, що вказує на існування п'яти кислотно-основних форм ПФС, які перебувають в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища. У разі хромазуrola S на кривій (рис. 4.7 б) спостерігається п'ять піків, які свідчать про існування в розчині хромазуrola S шести рівноважних йонно-молекулярних форм. Величини  $pK_a$  функціональних груп ТФК в розчинах узагальнено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

**Константи йонізації трифенілметанового барвників у водних розчинах (n=3; P=0,95) [35, 36]**

Барвник	Група	Кольорометрія	Спектрофотометрія	Літературні дані [1-3]
Феноловий червоний	=ОН <sup>+</sup>	1,2±0,1	1,1±0,2	1,3
	4-ОН	8,4±0,1	8,5±0,2	7,6-7,9
Бромфеноловий червоний	=ОН <sup>+</sup>	0,5±0,1	-	-
	4-ОН	6,5±0,1	6,6±0,1	6,5
Бромфеноловий синій	=ОН <sup>+</sup>	0,3±0,1	-	-
	4-ОН	4,0±0,1	4,1±0,1	3,6-4,0
Крезоловий червоний	=ОН <sup>+</sup>	1,5±0,2	1,3±0,1	1,4
	4-ОН	8,1±0,1	8,2±0,2	8,2-8,3
Бромкрезоловий пурпуровий	=ОН <sup>+</sup>	0,4±0,1	-	-
	4-ОН	6,5±0,2	6,7±0,2	6,1-6,3
Бромкрезоловий зелений	=ОН <sup>+</sup>	0,3±0,1	-	-
	4-ОН	4,6±0,1	4,7±0,1	4,6
Ксиленоловий синій	=ОН <sup>+</sup>	1,5±0,1	1,4±0,1	-
	4-ОН	9,5±0,2	9,3±0,1	9,5
Пірокатехіновий фіолетовий	=ОН <sup>+</sup>	1,0±0,2	-	<1,0
	4-ОН	7,5±0,1	7,9±0,1	6,9-8,0
	5-ОН	9,6±0,1	10,1±0,1	7,8-10,2
	5'-ОН	12,5±0,2	12,4±0,2	10,8-12,8
Еріохромціанін R	=ОН <sup>+</sup>	0,9±0,1	-	<1,0
	3'-COOH	2,4±0,2	2,4±0,1	1,4-2,3
	3-COOH	5,6±0,1	5,7±0,2	5,4-5,7
	4-ОН	12,3±0,2	13,0±0,1	11,8-12,1
Хромазуrol S	-SO <sub>3</sub> H	-1,8±0,1	-	-2
	=ОН <sup>+</sup>	0,5±0,2	-	-1,6-0,4
	3'-COOH	2,3±0,1	2,3±0,2	2,2-2,4
	3-COOH	5,1±0,1	5,0±0,1	4,7-5,0
	4-ОН	12,3±0,2	12,4±0,1	11,4-12,4

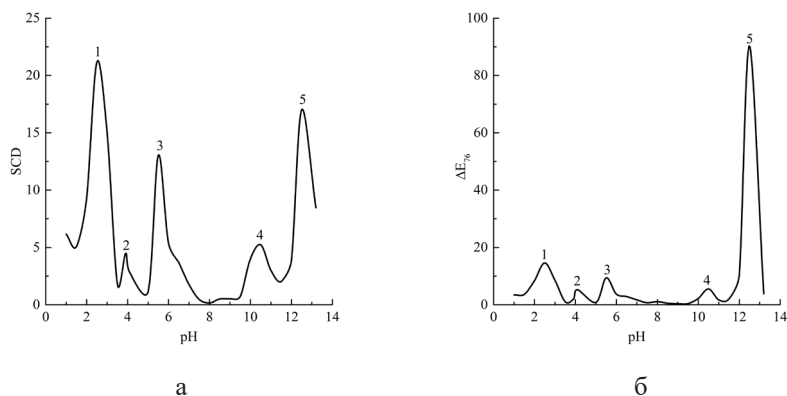
Як видно з табл. 4.3, величини  $pK_a$ , отримані методами кольорометрії і спектрофотометрії, близькі між собою. Аналіз отриманих експериментальних даних і їх теоретичної інтерпретації з урахуванням відомих відомостей про стані ТФК дозволяє запропонувати наступну ймовірну схему кислотно-основних рівноваг у водних розчинах трифенілметанових барвників:



У кислому середовищі трифенілметанові барвники можуть існувати в молекулярній лактонній формі I та у вигляді таутимеру II, який депротонується ( $pK_{a_{OH^+}}$ ) з утворенням переважно аніонної форми III, стабільність якої вища, ніж відповідної енольної форми IV. При подальшому підвищенні рН відбувається дисоціація ( $pK_{a_{4-OH}}$ ) гідроксильної групи і утворення аніонної

форми V, для якої можна також припустити існування таутомеру VI. При наявності інших іоногенних ФГ схема кислотно-основних рівноваг в розчинах відповідних трифенілметанових барвників дещо ускладнюється.

Окремо варто розглянути алюмінон. Кольорометричні криві зміни питомої та повної колірної відмінності наведено на рис. 4.8.



**Рис. 4.8. Вплив рН на величини питомої (а) та повної відмінності кольору розчинів алюмінію [33, 36]**

Як видно з рис. 4.8 (а, б), форма представлених кривих в досліджуваному діапазоні значень рН вказує на існування шести форм ПФС, які знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища. Встановлені величини  $pK_a$  узагальнено в табл. 4.4, а відповідну схему рівноваг наведено нижче.

Як видно за першим ступенем дисоціює 3"-карбоксільна група, яка знаходиться в орто-положенні до електроноакцепторної карбонільної групи, і утворюється аніонна форма 2. Карбоксільні групи в положеннях 3 і 3' характеризуються досить близькими значеннями

$pK_a$  (3,9 і 5,5), а їх кислотні властивості підсилюють, що знаходяться в орто-положеннях (4 і 4' відповідно) до них гідроксильні групи, які виявляють негативний індуктивний ефект.

Таблиця 4.4

**Константи йонізації алюмініону в водних розчинах  
( $n=3$ ;  $P=0,95$ ) [33, 36]**

Метод	$pK_a$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$	$pK_{a5}$
Кольориметрія SCD		2,50±0,11	3,95±0,13	5,53±0,10	10,51±0,12	12,55±0,13
Кольориметрія $\Delta E_{76}$		2,53±0,12	4,10±0,10	5,52±0,13	10,55±0,11	12,50±0,11
Спектрофотометрія		2,46±0,11	–	5,21±0,10	10,23±0,11	12,44±0,13
Довідкові дані [1-3]		–	3,90; 3,89	–	9,76	13,00; 13,7

По четвертій ступені, найімовірніше, дисоціює гідроксогрупа в положенні 4. Негативний мезомерний ефект може проявляти одне заміщене бензолне кільце по відношенню до іншого, що сприяє делокалізації негативного заряду, що утворюється при дисоціації гідроксогруп в положенні 4' аніону 6 і збільшує його стабільність. Існуючі в водному розчині йонно-молекулярні форми (1–6) алюмініона знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища і можуть бути представлені у вигляді відповідної діаграми розподілу (рис. 4.9).

Як видно з рис. 4.9, у вузькому інтервалі рН 2–5 у водному розчині алюмініону одночасно можуть існувати три - чотири його кислотно-основні форми, що значно ускладнює визначення  $pK_a$  класичними оптичними і електрохімічними методами.

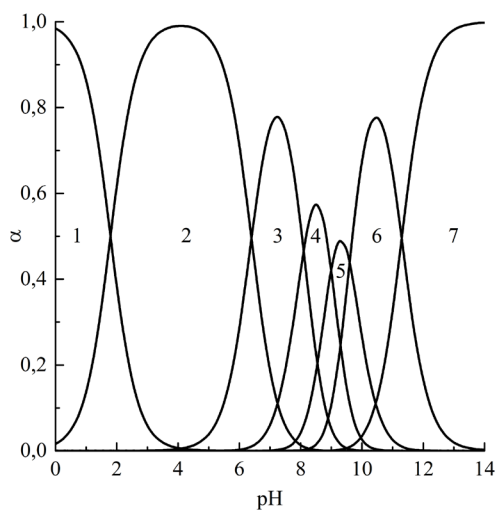
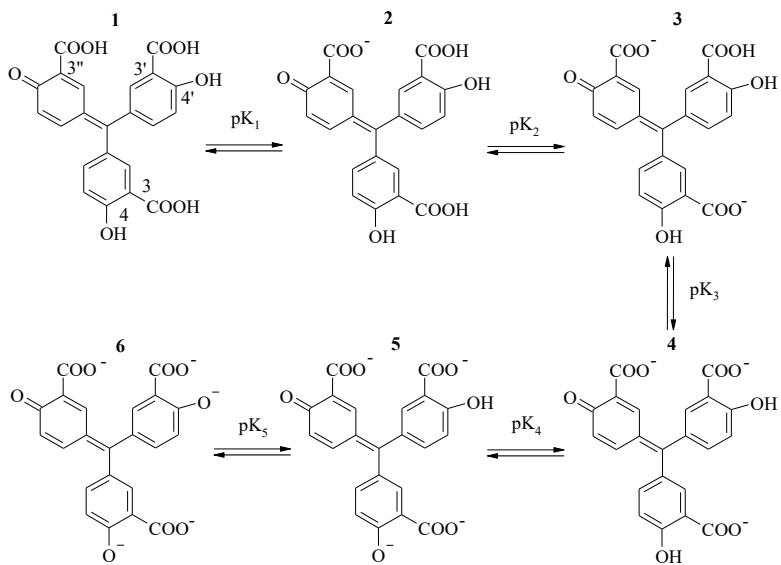
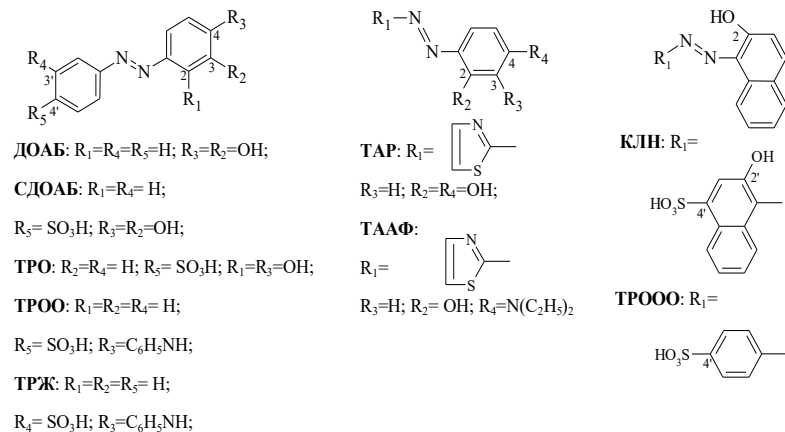


Рис. 4.9. Діаграма розподілу рівноважних форм алюмінію [33, 36]

### 4.3. Моноазобарвники

Досліджено низку таких азобарвників: 3,4-діоксіазобензол (ДОАБ), 4>-сульфо-3,4-діоксиазобензол (СДОАБ), калькон (КЛН), 4-(2-тіазолілазо) резорцин (ТАР), 4-(2-тіазолілазо)-5-диетил-м-амінофенол (ТААФ), тропеолін О (ТРО), тропеолін ОО (ТРОО), тропеолін ООО (ТРООО) і тропеолін Ж (ТРЖ).

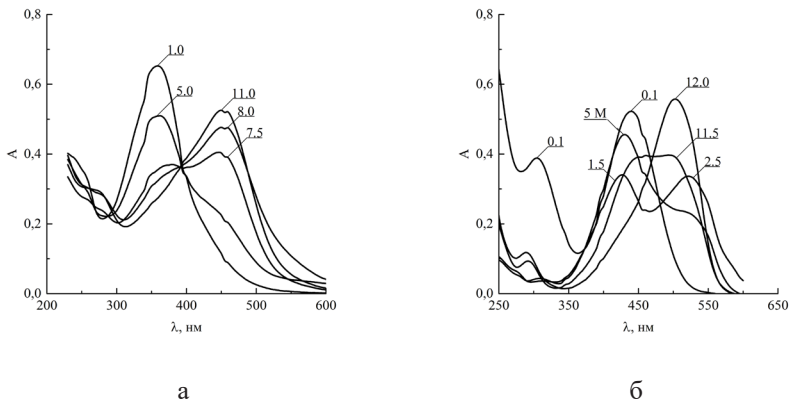
Вивчення кислотно-основних рівноваг в розчинах азосполук спектрофотометричним методом досить складне завдання, оскільки протонування/депротонування азо-групи, зазвичай, не супроводжується істотною зміною у спектрах поглинання.



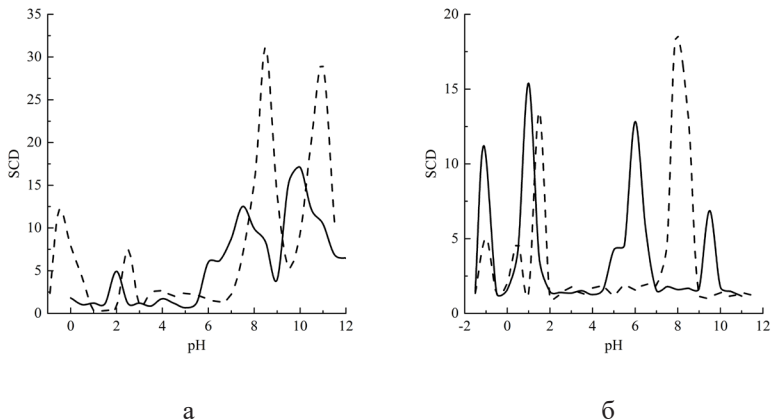
Спектри поглинання досліджуваних сполук на прикладі ДОАБ і ТААФ представлені на рис. 4.10. Так, для ДОАБ (рис. 4.10а) в кислому середовищі (рН 1-5) в спектрах поглинання спостерігається одна інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 350 нм, а підвищення рН середовища призводить до батохромного зсуву смуги поглинання до 445 нм. До того ж в спектрах поглинання

(рис. 4.10а) присутня виражена ізобестична точка при 390 нм. Істотно складніше досліджувати кислотно-основні рівноваги в розчинах поліфункціональних і гетероциклічних азобарвників. У таких випадках накладення процесів йонізації низки функціональних груп і таутомерія не дозволяють виділити ізобестичні точки, а також віднести смуги поглинання до тієї чи іншої рівноважної йонно-молекулярної форми. Як приклад такого випадку, можна розглянути спектри поглинання ТААФ (рис. 4.10б). У середовищі 5М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в спектрі ТААФ присутня одна інтенсивна смуга з максимумом при 445 нм, а при рН 0,1 її інтенсивність падає і з'являється друга смуга поглинання з максимумом при 300 нм. Підвищення рН призводить до зникнення смуги поглинання при 300 нм, зменшення інтенсивності світлопоглинання при 445 нм і формування нової смуги поглинання з максимумом при 515 нм. У лужному середовищі спостерігається збільшення інтенсивності і гіпсохромний зсув смуги поглинання до 495 нм. В цілому, в спектрах поглинання ТААФ виражені ізобестичні точки відсутні. Для визначення величин  $pK_a$  кольорометричним методом розраховані значення питомої колірної відмінності розчинів азобарвників залежно від рН.

Як приклад, на рис.4.11 (а,б) представлені зазначені залежності для ДОАБ і ТААФ, а також їх найближчих аналогів СДОАБ і ТАР. З рис. 4.11 видно, що наведені криві  $SCD=f(pH)$  для ДОАБ, СДОАБ, ТАР і ТААФ мають чіткі піки, кількість котрих відповідає кількості здатних до протолізу ФГ азобарвників. Отримані криві аналогічного виду і для інших досліджених ПФС.



**Рис. 4.10.** Спектри поглинання розчинів азобарвників: а) ДОАБ; б) ТААФ;  $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l = 1$  см; числа на кривих відповідають значенням кислотності середовища [28, 36]



**Рис. 4.11.** Вплив рН середовища на зміну величини питомої відмінності кольору розчинів: а) ДОАБ (суцільна лінія) і СДОАБ (пунктирна лінія); б) ТАР (суцільна лінія) і ТААФ (пунктирна лінія);  $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> [28, 36]

Для підтвердження правильності визначення величин  $pK_a$  ПФС (табл. 4.5) використовували спектрофотометрію з ітераційним алгоритмом розрахунку і метод QSPR.

Таблиця 4.5

**Константи йонізації азобарвників у розчині  
( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) [28, 36]**

Барвник	Група	Кольорометрія	Спектрофотометрія	QSPR
ДОАБ	-N=N-	2,0±0,1	-	-
	3-OH	7,6±0,2	7,8±0,1	8,1
	4-OH	10,1±0,1	9,9±0,2	-
СДОАБ	4'-SO <sub>3</sub> H	-0,7±0,1	-	-1,0
	-N=N-	2,5±0,2	-	-
	3-OH	8,5±0,2	8,3±0,2	8,8
	4-OH	11,2±0,1	11,1±0,1	11,7
КЛН	-SO <sub>3</sub> H	-0,7±0,1	-	-0,6
	4'-N=N-	0,6±0,2	0,5±0,2	-
	o-OH	7,4±0,1	7,5±0,1	7,5
	p-OH	12,2±0,1	12,3±0,1	11,9
ТАР	-N=	-1,1±0,1	-	-1,2
	-N=N-	1,0±0,1	0,9±0,1	-
	2-OH	6,0±0,2	5,9±0,1	7,2
	4-OH	9,8±0,1	9,9±0,2	9,2
ТААФ	-N=	-1,0±0,1	-0,9±0,2	-1,1
	-N=N-	0,6±0,2	0,5±0,1	-
	4-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,5±0,1	1,6±0,1	1,7
	2-OH	7,8±0,2	7,7±0,1	7,5

продовження Таблиці 4.5.

ТРО	4'-SO <sub>3</sub> H	-0,8±0,1	-	-0,9
	-N=N-	0,5±0,1	0,7±0,1	-
	2-OH	6,5±0,1	6,6±0,1	-
	4-OH	12,0±0,2	11,8±0,2	12,0
ТРОО	4'-SO <sub>3</sub> H	-0,6±0,1	-	-
	-N=N-	0,8±0,1	0,9±0,1	0,8
	-NH-	2,0±0,1	1,9±0,1	1,3
ТРООО	4'-SO <sub>3</sub> H	-0,7±0,1	-	-
	-N=N-	2,0±0,1	1,9±0,1	-
	2-OH	8,5±0,1	8,3±0,1	11,8
ТРЖ	3'-SO <sub>3</sub> H	-0,8±0,1	-	-1,0
	-N=N-	0,9±0,1	1,0±0,2	-
	-NH-	2,1±0,2	2,2±0,1	1,2

З табл. 4.5 видно, що значення  $pK_a$ , які отримані методами кольорометрії і спектрофотометрії, узгоджуються між собою, що вказує на їх правильність. Слід зазначити, що спектрофотометрично не вдається визначити  $pK_a$  сильнокислотних сульфо-груп і в більшості випадків  $pK_a$  азо-груп. Ймовірно, домогтися диференціювання ФГ, близьких за кислотно-основними характеристиками, а також зафіксувати рівноваги за участю сильнокислотних сульфо-груп і визначити відповідні величини  $pK_a$  можна, використовуючи переваги КФ як аналітичного сигналу. До них можна віднести виключення можливості некоректного вибору аналітичної довжини хвилі фотометрування при накладенні таутомерних рівноваг на процеси дисоціації. До того ж відомо, що величини молярних коефіцієнтів КФ на 1–2 порядки перевищують відповідні величини молярних коефіцієнтів поглинання. Останнє, ймовірно, і дозволяє фіксувати «тонкі» відмінності в спектральних

характеристиках рівноважних кислотно-основних форм. Можливості комп'ютерного розрахунку, що базується на методі QSPR, обмежені, хоча і дозволяють у багатьох випадках оцінити величини  $pKa$ , особливо сульфо-груп, що дозволяє додатково підтвердити правильність результатів, отриманих кольорометричним методом. Слід зазначити, що в деяких випадках (СДОАБ, ТАР, ТРОО, ТРООО, ТРЖ) значення  $pKa$ , визначені методом QSPR, помітно відрізняються, що викликано недосконалістю існуючих алгоритмів. Аналогічно досліджено 4-(2-піридилазо)резорцин (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

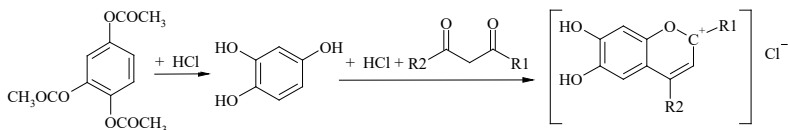
**Константи йонізації 4-(2-піридилазо)резорцину в водних розчинах ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) [32, 36]**

Група	$pKa_{сд}$	$pKa_{Y_1}$	$pKa^*$	$pKa_{лт}$
—N=N—	3,00±0,14	3,00±0,14	3,01±0,10	3,07
<i>n</i> —ОН	5,50±0,11	5,50±0,11	5,50±0,12	5,50
<i>o</i> —ОН	12,05±0,12	12,00±0,12	12,02±0,11	12,04

Як видно з табл. 4.6 кількість визначених нами  $pKa$  відповідає кількості функціональних груп 4-(2-піридилазо)резорцину, здатних приймати участь у протолітичних процесах. Величини  $pKa$ , визначені методом кольорометрії, корелюють між собою та з літературними даними [15–21], що вказує на принципову можливість використання даних кольорометричних функцій при дослідженні протолітичних властивостей ПФС і спрощує математичний апарат, використовуваний для обчислення  $pKa$ , а також скорочує час виконання експерименту та опрацювання результатів.

#### 4.4. Похідні бензопірилію та флавоноїди

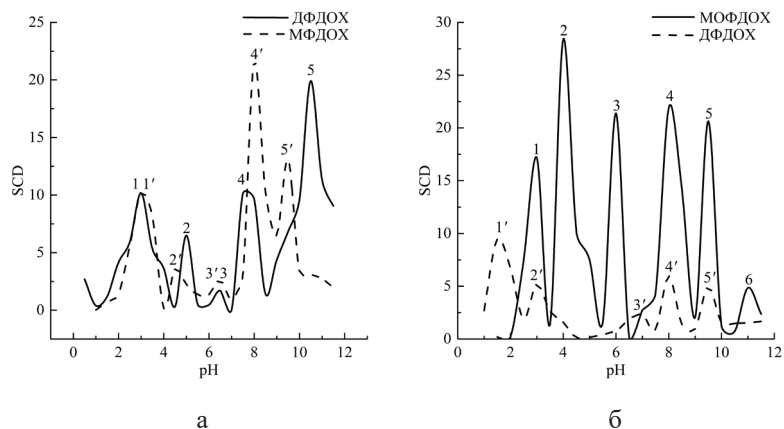
Для дослідження процесів гідроксилування синтезовані ПФС – похідні 6,7-дигідроксибензопірилію згідно наведеної схеми:



$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  (ДМДОХ);  $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$  (МФДОХ);  
 $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$  (ДФДОХ);  $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$  (МОФДОХ);

Для синтезованих нами ПФС – похідних 6,7-дигідроксибензопірилію на основі масиву спектрофотометричних даних обчислені КФ їхніх розчинів при різній кислотності середовища (рис. 4.12).

Як видно, криві мають п'ять чітких максимумів, що відповідають ряду кислотно-основних рівноваг. Виняток становить МОФДОХ (рис. 4.12 б), для якого на кольорометричній кривій з'являється ще один максимум, який відповідає дисоціації гідроксильної групи фенільного замісника, а асиметричність піків може вказувати на існування таутомерії. Відповідні величини констант узагальнені у табл. 4.6. Як видно, метод кольориметрії дозволяє зафіксувати всі кислотно-основні процеси у водних розчинах похідних 6,7-дигідроксибензопірилію і описати їх відповідними константами рівноваги, зокрема й величинами констант гідроксилування ( $pK_f$ ).



**Рис. 4.12. Залежність величини питомої відмінності кольору розчинів реагентів від кислотності середовища: а) ДМДОХ і МФДОХ; б) МОФДОХ і ДФДОХ [29, 36]**

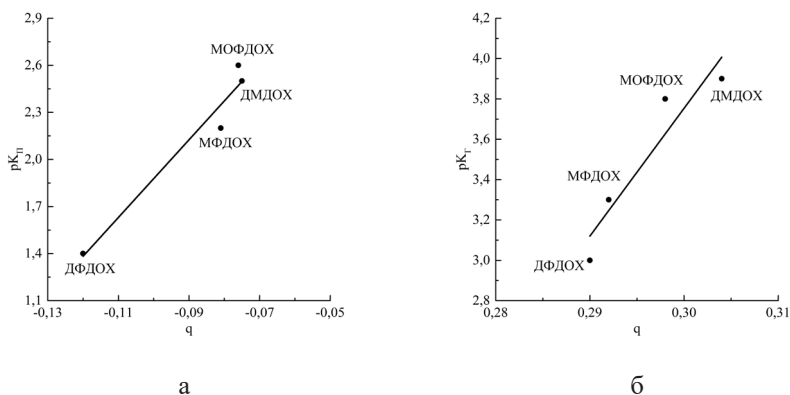
Таблиця 4.7

**Константи йонізації похідних  
6,7-дигідроксибензопірилію у розчині (n=3, P=0,95)  
[29, 36]**

Реагент	$pK_{II}$	$pK_{III}$	$pKa_{2-OH}$	$pK_{анг}$	$pKa_{6-OH}$	$pKa_{2'-OH}$
ДМДОХ	$2,5 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,1$	-
МФДОХ	$2,2 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,2$	-
ДФДОХ	$1,4 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$	-
МОФДОХ	$2,6 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,2$

За результатами квантово-хімічних розрахунків в середовищі програми HyperChem Pro 6 напівемпіричним методом CNDO встановлено, що найбільший негативний заряд зосереджений на гетероциклічному атомі Оксигену бензопірілієвого фрагмента і, ймовірно, саме він протонується в сильнокислому середовищі. У молекулах цих сполук позитивний заряд делокалізовано

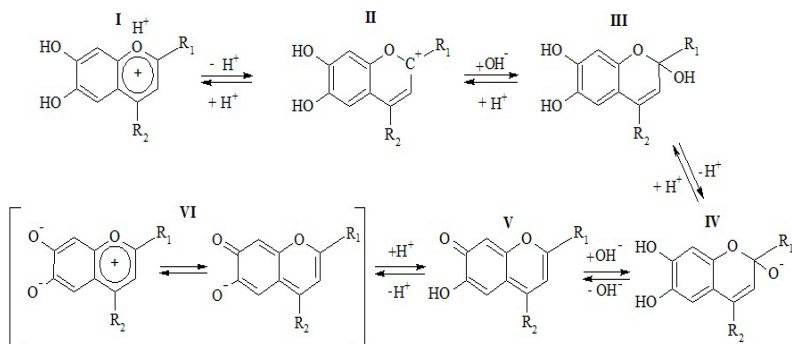
по ароматичному кільцю, однак розрахунки показують, що дещо більший позитивний заряд зосереджений на атомі Карбону в положенні 2 і небезпідставно припускати про можливе гідроксилування барвника в цьому положенні. Також виявлено, що відповідні значення констант протонування ( $pK_{II}$ ) і гідроксилування ( $pK_{Г}$ ) закономірно змінюються в залежності від величини заряду гетероциклічного Оксигену і 2-С атомів бензопірилієвого фрагмента (рис. 4.13).



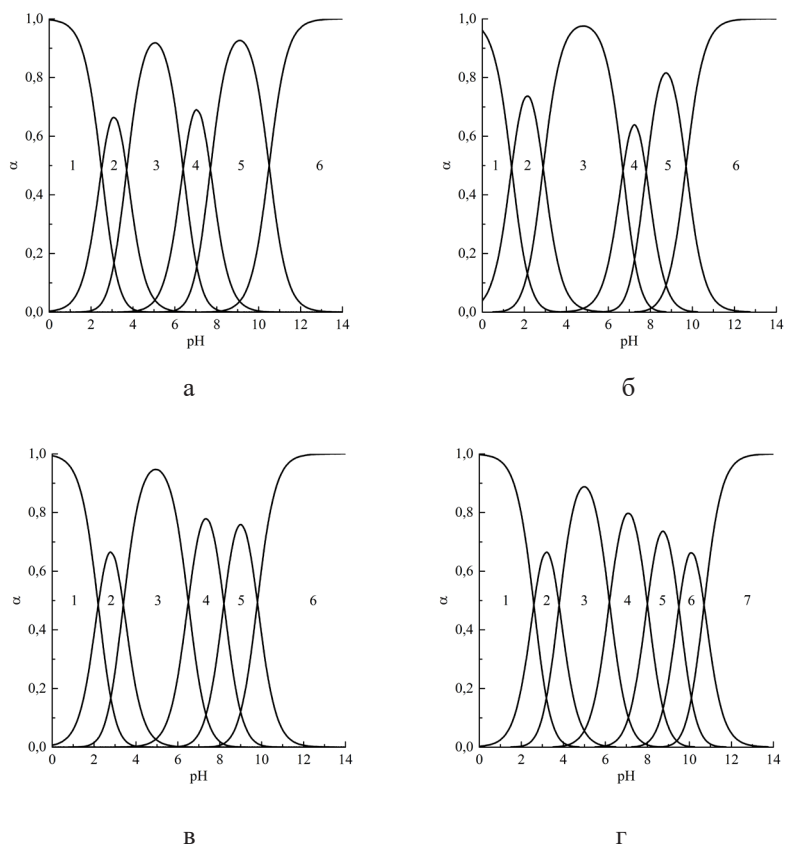
**Рис. 4.13.** Залежність величин констант протонування (а) і гідроксилування (б) від величини заряду на атомах кисню і 2-С бензопірилієвого фрагмента [29, 36]

З рис. 4.13 видно, що представлені залежності прагнуть до прямолінійності ( $R^2 = 0,90-0,95$ ), що побічно може вказувати на правильність отриманих величин  $pK_{II}$  і  $pK_{Г}$  і придатність методу кольорометрії для дослідження кислотно-основних рівноваг в розчинах барвників в разі накладення процесів прототропії та гідроксилування на рівноваги протолізу.

Запропоновано наступну схему кислотно-основних рівноваг, згідно з якою в кислому середовищі відбувається протонування гетероциклічного Оксигену з утворенням форми I. При підвищенні рН середовища відбувається гідроксилування катіону II з утворенням псевдооснови III. Надалі протікає дисоціація гідроксильної групи в положенні 2 з утворенням форми IV. Далі найбільш імовірним процесом представляється відщеплення гідроксильної групи, що супроводжується таутомеризацією, з утворенням енергетично більш вигідної форми ангідрооснови (*pKанг*) V. Підвищення рН призводить до йонізації ангідрооснови і утворення суміші таутомерів VI. У разі МОФДОХ схема рівноваг ускладнюється у зв'язку з появою VII форми в результаті дисоціації 2'-ОН групи фенільного замісника.

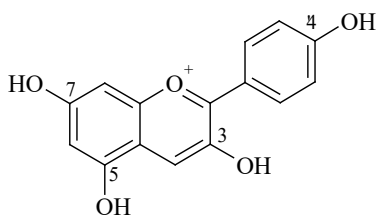


Відповідні діаграми розподілу рівноважних форм досліджених ПФС наведено на рис. 4.14.

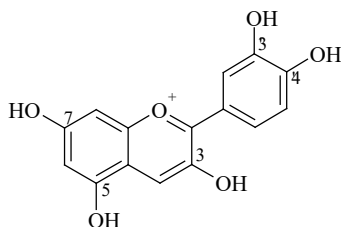


**Рис. 4.14.** Діаграми розподілу рівноважних форм похідних 6,7-дигідроксибензопірілію: а) ДМДОХ; б) МФДОХ; в) ДФДОХ; г) МОФДОХ [29, 36]

Аналогічно досліджені кислотно-основні рівноваги антоціанідинів: пеларгонідину та ціанідину. З метою ідентифікації їх екстрактів зареєстровано електронні спектри в інтервалі довжин хвиль 400–600 нм і порівняно із наведеними у літературі [22].

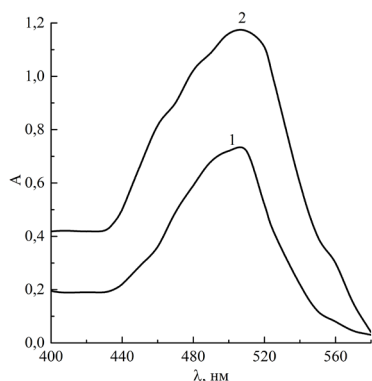


Пеларгонідин

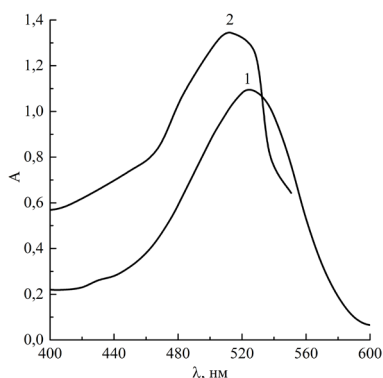


Ціанідин

Як видно з рис. 4.15 (а, б), одержані спектри досліджуваних барвників практично не відрізняються від літературних.



а

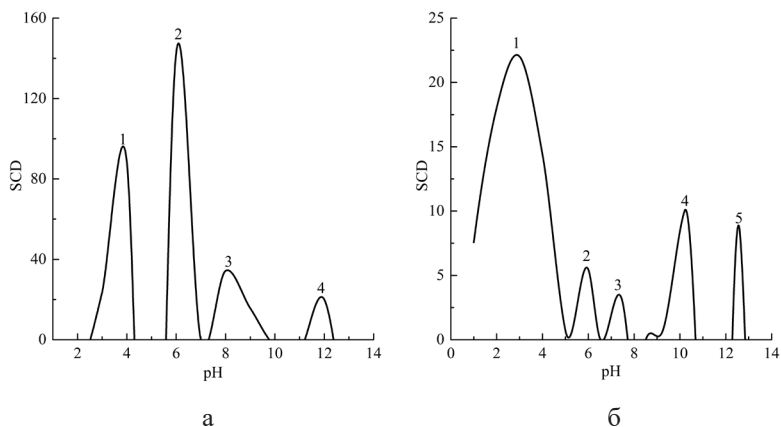


б

**Рис. 4.15.** Електронні спектри пеларгонідину (а) і ціанідину (б): 1 – спектри наведені у роботі [22], 2 – спектри досліджуваних екстрактів,  $l = 1\text{ см}$  [10, 36]

Смуги поглинання достатньо інтенсивні, широкі, з видимими перегинами та невизначеними максимумами поглинання при  $510 \pm 5\text{ нм}$  для пеларгонідину і  $525 \pm 5\text{ нм}$  для ціанідину, що говорить про наявність лабільної

хромофорної системи спряжених зв'язків з ФГ, які містять електродонорні атоми Оксигену та електропозитивні атоми Гідрогену. У антоціанідинів електрон гетероциклічного атому Оксигену приймає участь в утворенні  $\pi$  – зв'язків в гетероароматичному кільці, внаслідок чого молекула стає хромофором. Антоціанідиновий хромофорний фрагмент чутливий до наявності ауксохромів у різних положеннях, що пояснює варіювання кольору в широкому діапазоні – від рожево-червоного до синьо-фіолетового, в залежності від кислотності середовища. Тому можна прогнозувати, що такі органічні сполуки легко прийматимуть участь в протолітичних рівновагах з утворенням нових кислотно-основних форм, і не виключається можливість таутомерних перетворень деяких з них.



**Рис. 4.16.** Залежність величини SCD розчинів пеларгонідину (а) і ціанідину (б) від кислотності середовища [10, 36]

На рис. 4.16 наведено графічні залежності величини SCD від кислотності середовища, які дозволяють встановити значення  $pK_a$  для барвників пеларгонідину і ціанідину (табл. 4.7). Результати проведених досліджень

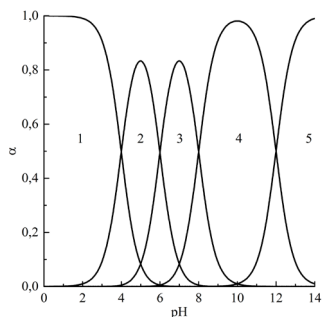
покладено в основу побудови діаграм розподілу виявлених кислотно-основних форм антоціанідинів (рис. 4.17).

Таблиця 4.8

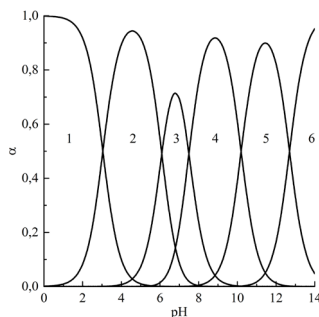
**Константи йонізації пеларгонідину і ціанідину  
( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) [10, 36]**

Пеларгонідин		Ціанідин	
Група	$pK_a$	Група	$pK_a$
-ОН (4')	$4,00 \pm 0,10$	-ОН (4')	$3,05 \pm 0,10$
-ОН (7)	$6,00 \pm 0,10$	-ОН (3')	$6,10 \pm 0,10$
-ОН (3)	$8,00 \pm 0,10$	-ОН (7)	$7,50 \pm 0,10$
-ОН (5)	$12,00 \pm 0,10$	-ОН (3)	$10,20 \pm 0,10$
-	-	-ОН (5)	$12,70 \pm 0,10$

*Примітки:* цифра у дужках вказує на положення -ОН груп у молекулах антоціанідинів



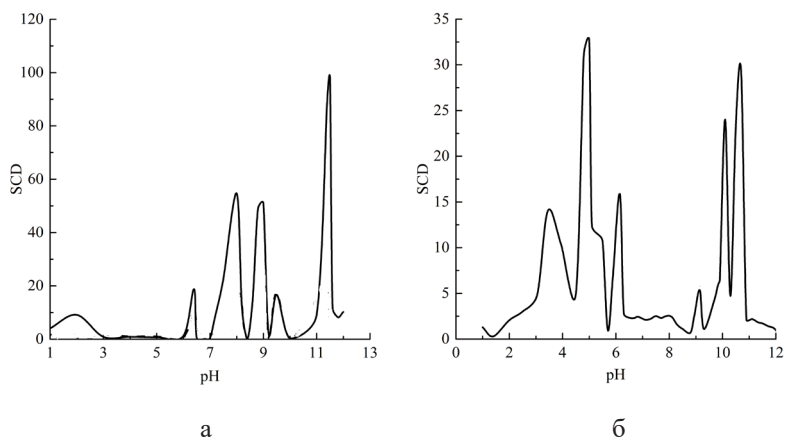
а



б

**Рис. 4.17. Діаграми розподілу кислотно-основних форм пеларгонідину (а) і ціанідину (б) в залежності від кислотності середовища [10, 36]**

Окремої уваги заслуговують похідні бензопірилію – флавоноїди кверцетин і морин, які застосовуються у фармацевтичній промисловості завдяки їх антиоксидантній активності, а також в хімічному аналізі в якості аналітичних реагентів [4, 23]. Необхідно відзначити, що визначення  $pK_a$  ФГ цих сполук є складною задачею, про що свідчить розрізненість і суперечливість літературних даних, а для деяких ФГ відповідні величини  $pK_a$  взагалі відсутні. Ймовірно, це пов'язано з їх здатністю до окислювальної деструкції киснем повітря [24–27]. Відповідні залежності зміни КФ від рН середовища наведено на рис. 4.18.



**Рис. 4.18.** Зміна величини кольориметричної функції SCD від рН середовища в атмосфері азоту: а) кверцетин; б) морин [11, 12, 36]

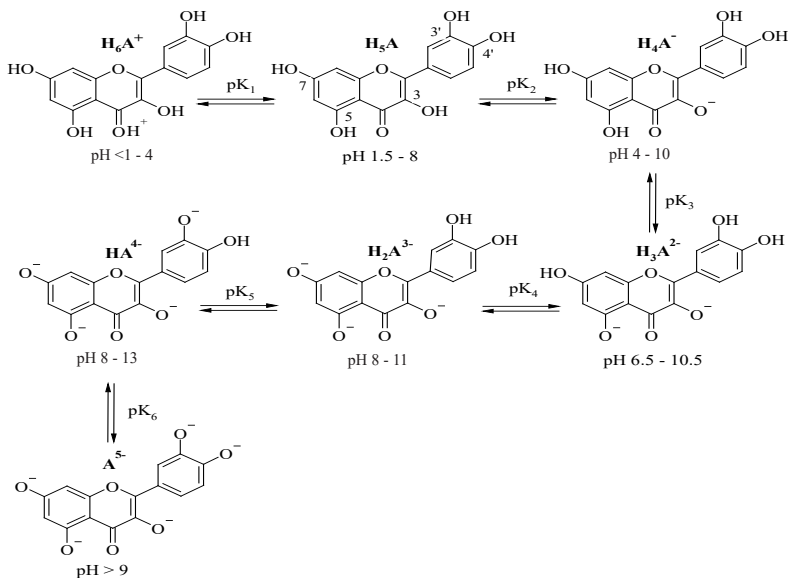
Як видно (рис. 4.18), криві мають по шість максимумів, що однозначно вказує на існування в розчині семи йонно-молекулярних форм кверцетину та морину, які характеризуються відповідними величинами  $pK_a$  (табл. 4.8, 4.9). Як видно з табл. 4.8, для кверцетину спектро-

фотометричним методом, на відміну від кольорометричного, не вдається визначити значення  $pK_a$  близьких за кислотністю гідроксильних груп в положеннях 3' і 7, а також константу протонування карбонільного атома Оксигену. Це демонструє переваги кольорометрії перед спектрофотометрією і вказує на принципову можливість використання кольорометрії для дослідження протолітичних рівноваг в розчинах легко окиснюваних сполук. За сукупністю результатів досліджень запропоновано ймовірну схему йонно-молекулярних рівноваг кверцетину в розчинах в широкому інтервалі рН.

Таблиця 4.8

**Константи йонізації кверцетину у розчині  
( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) [11, 36]**

Метод	$pK_{ac=OH^+}$	$pK_{a3-OH}$	$pK_{a5-OH}$	$pK_{a7-OH}$	$pK_{a3'-OH}$	$pK_{a4'-OH}$
Кольорометрія	$1,8 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,1$
Спектрофотометрія	-	$6,6 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,1$	-	-	$11,4 \pm 0,1$



Згідно з представленою схемою при підвищенні рН відбувається відщеплення протона від протонованої карбонільної групи ( $H_6A^+$ ) з утворенням електронейтральної ( $H_5A$ ) молекули кверцетину. Аналіз взаємозв'язку «структура – реакційна здатність» дає підставу стверджувати, що спочатку дисоціює 3-ОН-група, яка знаходиться в о-положенні до електроноакцепторної карбонільної групи, внаслідок чого в розчині утворюється перша аніонна форма ( $H_4A^-$ ). У свою чергу, йонізація ОН-групи в положенні 3 призведе до сильного мезомерного ефекту з перенесенням електронної густини на пірокатехіновий фрагмент, що утруднить дисоціацію ОН-груп в положеннях 3' і 4'. Слід очікувати, що кислотні властивості ОН-груп в положенні 5 в порівнянні з гідроксогрупами в положеннях 7, 3' і 4' виражені сильніше, про що свідчить можливість комплексоутворення кверцетину з йонами металів за участю ОН-групи в положенні 5 і карбонільної групи в положенні 4 при блокуванні 3-ОН-групи. Можна припустити дисоціацію 5-ОН-групи з утворенням форми  $H_3A^{2-}$ , що в свою чергу ускладнить дисоціацію гідроксильних груп пірокатехінового фрагменту. На підставі викладеного вище найбільш ймовірними видаються дисоціація 7-ОН-групи і поява в розчині форми  $H_2A^{3-}$ . Проведені квантово-хімічні розрахунки в середовищі програми HyperChem Pro 6 напівемпіричним методом CNDO дозволяють судити про протікання подальшої ступінчастої дисоціації ОН-груп в положеннях 3' і 4' з утворенням аніонних форм  $HA^{4-}$  і  $A^{5-}$  відповідно. Діаграму розподілу рівноважних форм наведено на рис. 4.19.

У випадку ізомеру кверцетину – морину відповідні величини  $pKa$  наведено у табл. 4.9, а на порядок дисоціації суттєво впливає утворення водневих зв'язків.

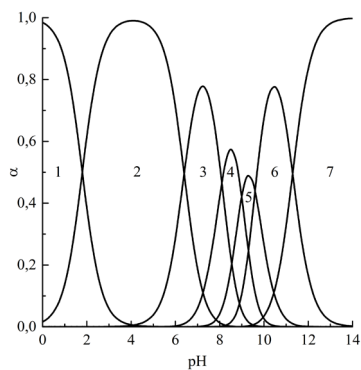
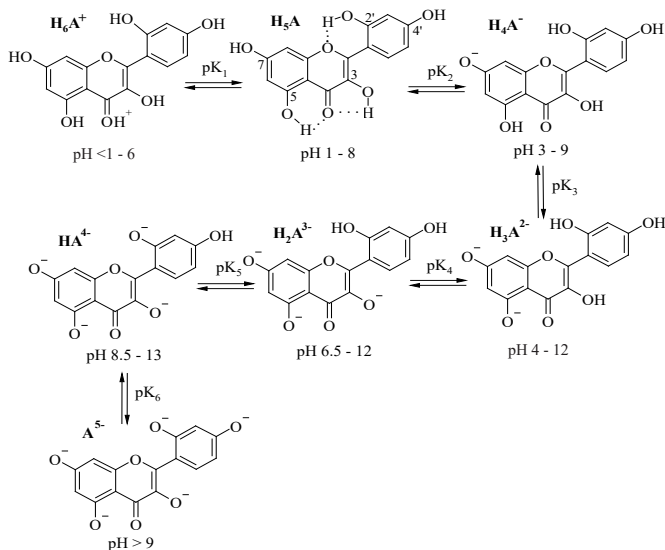


Рис. 4.19. Діаграма розподілу рівноважних форм кверцетину [11, 36]

Таблиця 4.9

**Показники констант йонізації морину в розчині  
( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) [12, 36]**

Метод	$pK_{aC-OH^+}$	$pK_{a7-OH}$	$pK_{a5-OH}$	$pK_{a3-OH}$	$pK_{a2-OH}$	$pK_{a4-OH}$
Кольориметрія	$3,5 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,2$	$10,1 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,1$
Спектрофотометрія	-	$5,0 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,2$	-	-	$10,6 \pm 0,2$



Утворення системи водневих зв'язків в молекулі морину призводить до підвищення основності карбонільного Оксигену. Включення 3-ОН і 5-ОН груп морину в псевдоароматичний цикл підвищеної стабільності за рахунок водневих зв'язків  $C2'OH...O$  помітно послаблює їхні кислотні властивості в порівнянні з кверцетином. Підвищення кислотності гідроксильних груп фенільного кільця морину в порівнянні з кверцетином, ймовірно, також можна пояснити перерозподілом електронної густини в зв'язку з утворенням стійкої системи водневих зв'язків. При підвищенні рН середовища відбувається відщеплення протона від протонованої карбонільної групи ( $H_6A^+$ ) з утворенням електронейтральної молекули морину ( $H_5A$ ). Наявність системи міцних водневих зв'язків в структурі морину ускладнює дисоціацію гідроксильних групи в положеннях 3 і 5, які є більш кислотними у кверцетині. Результати квантово-хімічних розрахунків дають підставу стверджувати про дисоціацію 7-ОН-групи, внаслідок чого в розчині утворюється перша аніонна форма ( $H_4A^-$ ). Слід очікувати, що кислотні властивості ОН-групи в положенні 5 в порівнянні з гідроксогрупами в положеннях 3, 2' й 4' виражені сильніше. Можна припустити дисоціацію 5-ОН-групи з утворенням форми  $H_3A^{2-}$ , що ускладнить дисоціацію гідроксильних груп резорцинового фрагменту. На підставі вище викладеного найбільш ймовірними видаються дисоціація 3-ОН-групи і поява в розчині форми  $H_2A^{3-}$ . Проведені квантово-хімічні розрахунки дозволяють судити про протікання подальшої ступінчастої дисоціації ОН-груп в положеннях 2' і 4' з утворенням в розчині аніонних форм  $HA^{4-}$  і  $A^{5-}$  відповідно. Діаграму розподілу рівноважних форм морину наведено на рис. 4.20.

Виходячи з аналізу вищевикладених результатів, проведено порівняльну характеристику кольорометрії

з відомими інструментальними методами визначення величин  $pK_a$ .

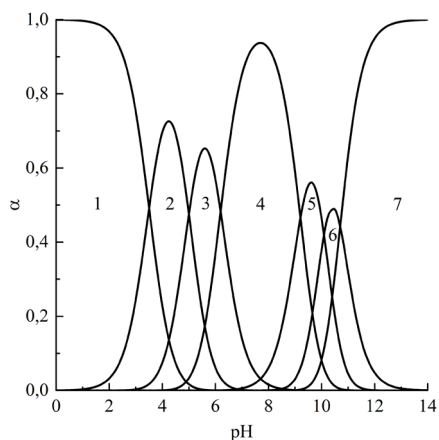


Рис. 4.20. Діаграма розподілу рівноважних форм морину [12, 36]

Загальновідомо, що істотним обмеженням потенціометричного і кондуктометричного методів є застосування розчинів високих концентрацій, а отже і використання значної кількості вихідних речовин. Ці методи дозволяють визначати  $pK_a$  в обмеженому інтервалі, проте є досить точними і простими. Аналогічно можна охарактеризувати і вольтамперометричний метод, який дозволяє оцінити вплив на величини  $pK_a$  температури, йонної сили і природи органічних розчинників. Метод ВЕРХ сприяє роботі з малими кількостями досліджуваної речовини, але істотно поступається іншим методам за вартістю і складністю використання. Капілярний електрофорез є досить ефективним методом дослідження протолітичних властивостей речовин. До його недоліків слід віднести неможливість визначення величин  $pK_a$  функціональних груп близьких за кислотно-основними властивостями. Недоліками розрахункових способів визначення величин

*pKa* речовин є їх недостатня точність і неможливість оцінити вплив на величини *pKa* температури, йонної сили і природи розчинника. Спектрофотометрія і кольориметрія не поступаються методу капілярного електрофорезу, але є більш простими і загальнодоступними. До переваг кольориметрії слід віднести можливість одночасно визначити величини *pKa* всіх функціональних груп речовини, здатних до протолізу, в тому числі і близьких за властивостями, що додатково скорочує час вивчення кислотно-основних властивостей речовини. До того ж можливо зафіксувати та кількісно описати такі процеси, як гідроксилування, а накладання таутомерії на кислотно-основні рівноваги не заважає встановленню величин *pKa* функціональних груп забарвлених ПФС. Використання величин кольориметричних функцій рівноважних форм ПФС в якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину про існуючі кислотно-основні рівноваги в широкому інтервалі кислотності середовища і встановити йонно-молекулярний склад [28–36].

### Список використаної літератури

1. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators / Boca Raton: CRC Press, 2008. 416 с.
2. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications // Pure and Applied Chemistry. 1983. V. 55. P. 1137–1230.
3. Bishop E. Indicators / Oxford: Pergamon Press, 1972. 746 с.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Москва: Химия, 1965. 390 с.
5. Ivanov V. M., Adamova E. M., Figurovskaya V. N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin

- Red S) // *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. V. 65. P. 488–496.
6. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны и комплексонаты металлов / Москва: Химия, 1970. 416 с.
  7. Ivanov V. M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects / *Russian Chemical Reviews*. 2001. V. 70. P. 357–373.
  8. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В., Ефимова И. С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор). // *Методы и объекты химического анализа*. 2014. V. 9. С. 4–11.
  9. Ivanov V. M., Monogarova O. V., Oskolok K. V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. P. 1165–1178.
  10. Чеботарьов О. М., Єфімова І. С., Борисюк Н. А., Снігур Д. В. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження. // *Методы и объекты химического анализа*. 2011. Т. 6. С. 207–213.
  11. Chebotarev A. N., Snigur D. V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. P. 55–59.
  12. Chebotarev A. N., Snigur D. V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. V. 86. P. 627–634.
  13. Kolthoff I.M. The color changes of sulfonphthaleins, benzeins, and phthaleins // *Journal of Physical Chemistry*. 1931. V.35. P. 1433–1447.
  14. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных

- растворах / Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, 2004. 326 с.
15. Ghasemi J., Niazi A., Kubista M., Elbergali A. Spectrophotometric determination of acidity constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary methanol–water mixtures // *Analytica Chimica Acta*. 2002. V. 445. P. 335–342.
  16. Ghasemi J., Nayebi S., Kubista M., Sjogreen B. A new algorithm for the determination of protolytic constants from spectrophotometric data in multiwavelength mode: Calculations of acidity constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) in mixed nonaqueous-water solvents // *Talanta*. 2006. V.68, №4. P. 1201-1214.
  17. Ghasemi J., Peyman H., Niazi A. Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions / *J. of the Chinese Chem. Soc.* 2007. V.54, №4. P. 1093-1097.
  18. Ghasemi J., Ahmadi S., Kubista M. Amin Forootan Determination of Acidity Constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary acetonitrile + water mixtures / *J. Chem. Eng. Data*. 2003. V.48. P. 1178–1182.
  19. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения / М.: Наука, 1982. 230 с.
  20. Rouhollahi A., Kiaie F. M., Ghasemi J., Kubista M. Multiwavelength spectrophotometric determination of protolytic constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) in binary dioxane + water mixtures // *Polish J. Chem.* 2005. V.79. P. 1251–1263.
  21. Ghasemi J., Niazi A., Maeder M. Spectrophotometric studies on the protonation and nickel complexation equilibria of 4-(2-pyridylazo)resorcinol using global analysis in aqueous solution // *J. Braz. Chem. Soc.* 2007. V.18, № 2. P. 267–272.

22. Клышев Л. К., Бандюкова В. А., Алюкина Л. С. Флавоноиды растений / Алма-Ата: Наука, 1978. 220с.
23. Георгиевский В. П., Рыбаченко А. И., Казаков А. А. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений / Ростов-на-Дону: Изд. Рост. Ун-та, 1988. 142 с.
24. Momic T., Savic J., Cernigoj U. [et al.] Protolytic equilibria and photodegradation of quercetin in aqueous solution // Collect. Czech. Chem. Commun., 2007. V.72, №11. P. 1447–1460.
25. Herrero-Martinez J., Sanmartin M., Roses M. [et al.] Determination of dissociation constants of flavonoids by capillary electrophoresis // Electrophoresis, 2005. V. 26. P. 1886–1895.
26. Зенкевич И. Г., Гущина С. В. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, вып. 4. С. 382–387.
27. Біла Н. І., Білий О. В., Пронько Л. М., Попов О. А. Методика визначення констант дисоціації флавоноїдів // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. 2012. Т. 65, вип. 2. С. 110–114.
28. Snigur D. V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry // J. Appl. Spectrosc. 2018. V. 85. P. 21–26.
29. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. A tristimulus colorimetric study of the acid–base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions // Moscow university chemistry bulletin. 2017. V.58, №4. P. 187–191.
30. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В. Цветометрическое исследование кислотно-основных равновесий

- тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологи. 2016. Вип. 4 (108). С. 25–31.
31. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Гузенко Е. М., Ефимова И. С., Щербакова Т. М. Метод химической цветометрии в исследовании протолитических свойств цианидина // Вестник ОНУ. Химия. 2012. Т. 16, № 4. С. 28–33.
  32. Чеботарьов О., Снігур Д., Бевзюк К. Кислотно-основні та кольорометричні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2014. Т. 55, № 1. С. 207–212.
  33. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В. Цветометрическое изучение кислотно-основных равновесий алюминона в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологи. 2013. Вип. 6 (92). С. 85–87.
  34. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В. Цветометрическое изучение протолитических равновесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 3. С. 22–28.
  35. Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В. К вопросу о возможностях цветометрии в исследовании кислотно-основных равновесий красителей в растворах // Методы и объекты химического анализа. 2017. Т. 12, № 2. С. 76–84.
  36. Снігур Д. В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук : дис. канд. хім. наук : 02.00.02 – Ужгород, 2018. – 152 с.

## ЗАКЛЮЧЕННЯ

Протягом тривалого часу розвиток методу стримувалося недостатнім рівнем технічного розвитку, тому одночасно з розробкою системи CIELAB створювалися кольорометричні прилади та розрахункові методи, що дозволяють використовувати колірні вимірювання в практиці хімічного аналізу. Слід зазначити, що розширення областей застосування кольорометрії служить стимулом для вдосконалення наявних приладів, а також створення відповідного програмного забезпечення. В цілому можна сказати, що використання колірних характеристик в аналітичній хімії розширює можливості дослідження процесів, що відбуваються в аналізованих зразках. З цією метою створені кольорометричні прилади та розрахункові методи, що дозволяють реєструвати зміну кольору і використовувати колірні вимірювання при аналізі різних об'єктів.

Огляд опублікованих робіт по кольорометрії, а також і власних досліджень авторів показав, що в останні роки метод стрімко розвивався, що пов'язано із можливостями отримувати вичерпну інформацію про колір та його зміну для різноманітних хімічних систем, процесів та речовин: кислотно-основні рівноваги, комплексоутворення, нові та модифіковані аналітичні реагенти та тест-системи для поза лабораторного аналізу тощо. Власне кольорометрія є надійним методом визначення констант дисоціації забарвлених поліфункціональних органічних сполук в тому числі й у випадку близькості відповідних функціональних груп за кислотно-основними властивостями за рахунок вибору кольорометричної функції зміна величини якої є найбільш значущою в даному конкретному випадку.

Вибір кольорометричних функцій в якості аналітичного сигналу уможливило як підвищення чутливості визначення аналізу, збільшення селективності можливе

за рахунок використання багато параметричних рівнянь. До того ж розширення аналітичних можливостей методу відбувається за рахунок попереднього сорбційного або екстракційного концентрування, а особливої уваги заслуговують методи попереднього концентрування із визначенням кольорометричних функцій або візуальним детектуванням, що з успіхом використовується в тест-методах аналізу.

Узагальнення досліджень, які представлені в даній монографії, пов'язані з вирішенням низки загальних питань аналітичної хімії та теоретичних основ методів вивчення кислотно-основних рівноваг у водних розчинах поліфункціональних органічних сполук. В монографії обґрунтовані теоретичні основи та експериментальні підходи до застосування кольорометричних функцій в якості аналітичного сигналу при дослідженні кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних органічних сполук, встановленні співіснуючих рівноважних форм та їх визначенні. Представлено концептуальну модель, яка описує зміну кольорометричних функцій при кислотно-основних перетвореннях поліфункціональних сполук органічних сполук у розчинах та запропоновано кольорометричний спосіб дослідження кислотно-основних рівноваг і непрямого визначення йонно-молекулярного складу в розчинах поліфункціональних органічних сполук. Використання в якості аналітичного сигналу величин кольорометричних функцій (питомої і повної колірної відмінності, показника жовтизни) дозволяє диференціювати функціональні групи, які є близькими за кислотно-основними характеристиками, визначити відповідні величини  $pK_a$  і отримати цілісну картину про існуючі кислотно-основні рівноваги в широкому інтервалі кислотності середовища.

Особливості застосування кольорометричного методу та його переваги перед спектрофотометрією показані на прикладі поліфункціональних сполук (азо-, трифенілметанових, ксантенових, похідних антрахінону і пірилію), а також проаналізовані кольорометричні функції питомої і повної колірної відмінності, показника жовтизни і відзначено, що для визначення констант йонізації придатні всі зазначені функції, а використання функцій повної колірної відмінності та показника жовтизни дозволяє спростити математичний апарат.

*Наукове видання*

**Чеботарьов** Олександр Миколайович  
**Снігур** Денис Васильович

**Кольорометрія в дослідженні кислотно-  
основних рівноваг у розчинах  
поліфункціональних органічних сполук**

*Монографія*

Підп. до друку 21.05.2020. Формат 60x84/16.

Ум.-друк. арк. 7,09. Тираж 100 пр.

Зам. № 2090.

**Видавець**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

**Виготовлювач**

ТОВ «Друкарський Дім»

Україна, 65091, м. Одеса, вул. Картамишевська, буд. 9Д

Тел.: (0482) 32 82 04, 34 44 80.