

УДК 544.72:543.05:543.42:544.43

Д. В. Снігур, О. М. ЧеботарьовОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com**ВИКОРИСТАННЯ ПІДХОДІВ КОЛЬОРОМЕТРІЇ
В ДОСЛІДЖЕННІ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ РІВНОВАГ
У РОЗЧИНАХ БАРВНИКІВ (ОГЛЯД)**

Представлену роботу присвячено обґрунтуванню теоретичних основ і експериментальних підходів з використання величин кольориметричних функцій при вивченні кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних органічних сполук. Проаналізовано концептуальну модель, в основі якої лежить аналіз зміни величин кольориметричних функцій при кислотно-основних перетвореннях поліфункціональних сполук. Відмічено, що використання величин кольориметричних функцій дозволяє диференціювати функціональні групи з близькими кислотно-основними характеристиками, визначити відповідні величини констант іонізації і отримати інформацію про існуючі кислотно-основні рівноваги в широкому інтервалі рН. Висвітлено можливості використання кольориметрії на прикладах різних класів барвників (азо-, трифенілметанових, ксантенових, похідних антрахінону і пірилію), а також проаналізовані величини кольориметричних функцій питомої і повної колірної відмінності та показника жовтязни. Показано, що для визначення pK_a придатні всі зазначені функції, а використання функцій повної колірної відмінності дозволяє спростити математичний апарат обробки експериментальних даних. Визначені переваги кольориметрії перед класичними інструментальними методами вивчення протолітичних рівноваг в розчинах поліфункціональних сполук.

Ключеві слова: кольориметрія, кольориметричні функції, спектрофотометрія, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації, поліфункціональні сполуки.

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 [1]. У свою чергу, вивчення кислотно-основних рівноваг є важливим етапом дослідження органічних сполук, зокрема аналітичних реагентів, оптимізації умов хіміко-аналітичних визначень, а також планування експерименту з використанням екстракції, іонного обміну тощо. Кількісною характеристикою кислотно-основних властивостей речовини є показник константи рівноваги реакції перенесення протону (pK_a) [2]. 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 форм компонентів, а також характер взаємодії між ними [3, 4]. 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 [5], що спонукає до розвитку експериментальних підходів. Це стосується, насамперед, достатньо простого за отриманням аналітичного сигналу та доступного за апаратурним оснащенням

спектрофотометричного метода. 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. До недоліків 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 . Ефективними способами визначення pK_a в таких випадках вважаються підходи, засновані на використанні даних усього досліджуваного спектрального діапазону, застосуванні факторного аналізу та метода найменших квадратів. Однак практичне використання таких підходів обмежене малою доступністю програмного забезпечення та складністю розрахунків. Зазначене вище й обумовлює актуальність удосконалення нових методів дослідження кислотно-основних процесів, з'ясування співвідношення концентрацій рівноважних форм речовин і відповідних величин pKa ПФС, що можна віднести до завдань аналітичної хімії. Оскільки в основі визначення pKa лежить аналіз залежності будь-якої екстенсивної властивості досліджуваної сполуки від рН середовища, такою властивістю можуть виступати кольориметричні функції (інтегральні характеристики параметрів оптичного поглинання досліджуваного об'єкта) [6-8].

Дана робота присвячена обґрунтуванню та узагальненню теоретичних основ та експериментальних підходів до застосування кольориметричних функцій в якості аналітичного сигналу при дослідженні кислотно-основних рівноваг в розчинах поліфункціональних сполук.

У попередніх роботах [9, 10] нами запропоновано концептуальну (змістовну) модель, що описує зміну величин кольориметричних функцій при дисоціації барвників, а в роботах [6-12] детально описані підходи до обчислення величин кольориметричних функцій (КФ).

У випадку, коли молекула органічної сполуки є одноосновною кислотою типу HR, яка у водному розчині дисоціює згідно зі схемою:



процес її дисоціації описується відповідною константою рівноваги:

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

На рисунку представлено зміну величин насиченості кольору і питомої колірної відмінності розчинів реагенту HR при варіюванні кислотності середовища. Видно, що крива зміни величини S реагенту подібна до кривої титрування (рисунок а), а відповідна диференційна форма кривої насиченості кольору у вигляді функції SCD представлена на рисунку б. Зрозуміло, що рН середини «стрибка» титрування (рисунок а) або значення рН, що відповідає максимуму на диференційній кривій (рисунок б), чисельно дорівнює величині pK_a .

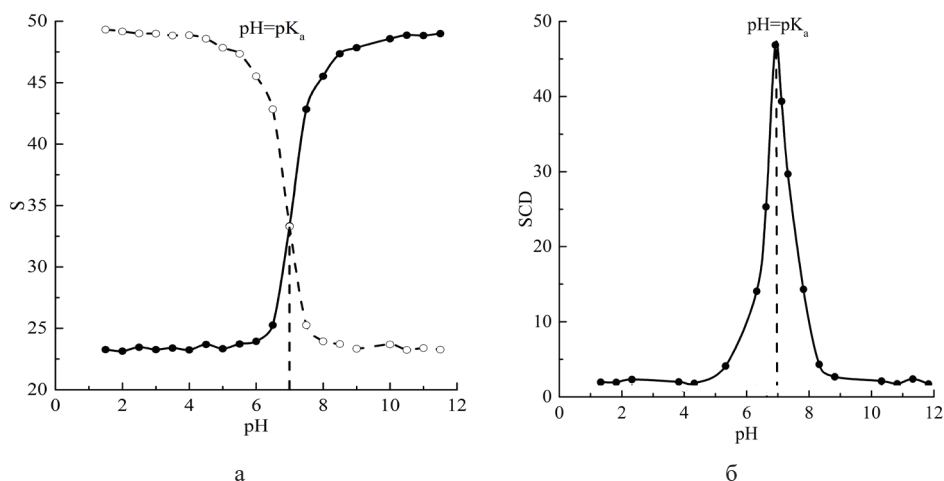


Рис. Гіпотетичні криві впливу кислотності середовища на величини кольориметричні функцій розчинів барвника НР: а) насиченість кольору; б) питома колірна відмінність [10].

Fig. Hypothetical curves of influence of acidity on values of colorimetric functions of dye solutions: a) color saturation; b) specific color discrimination [10].

Цей підхід можна поширити і на ПФС. Істотний вплив на можливість одночасного визначення величин pK_a усіх ФГ в першу чергу буде чинити різниця їхніх силових показників і стійкість відповідних рівноважних форм до окиснювальної деструкції в широкому інтервалі кислотності. На відміну від класичних фізико-хімічних методів, домогтися диференціювання за кислотно-основними властивостями ФГ, близьких за величинами pK_a , можна, використовуючи переваги КФ як аналітичного сигналу. Для розрахунку значень КФ застосовуються спектрофотометричні дані всього видимого діапазону, що виключає некоректний вибір аналітичної довжини хвилі фотометрування. У свою чергу, величини молярних коефіцієнтів КФ на 1-2 порядки перевищують відповідні величини молярних коефіцієнтів поглинання, що дозволяє фіксувати «тонкі» відмінності в спектральних характеристиках рівноважних форм ПФС.

Справедливість використання даної моделі перевірено з використанням 2,2',2'',4,4'-пентаметокситрифенілкарбінолу (пентаметоксичервоний індикатор (ПМЧ) з $pK_a = 1,86$), який є одноосновною кислотою. Із використанням зміни величини SCD розчинів барвника від pH середовища отримане методом кольориметрії значення pK_a складає $1,81 \pm 0,10$ ($n=3$; $P=0,95$) [9, 10], що добре узгоджується з літературними даними.

В якості модельної ПФС обрано ксиленоловий оранжевий (КО), величини pK_a якого достовірно [13-18] встановлені незалежними інструментальними методами. Нами детально досліджено зміни величин КФ (на прикладі функцій з різним ступенем складності обчислення) питомої (SCD) [19] і повної колірної відмінності (ΔE_{76} , ΔE_{2000} , ΔE_{Luv}) [20], а також показника жовтизни (Y_I) [21] від кислотності середовища. Залежності всіх перевірених кольориметричних

функцій від кислотності середовища мають по дев'ять піків, що відповідають низці протолітичних рівноваг за участю ФГ КО. Необхідно відзначити, що використання функцій повного колірною розрізнення або показника жовтизни при спрощених розрахунках призводить до отримання результатів, аналогічних функції питомої колірної відмінності [20].

У роботі [22] наведені результати порівняльного дослідження можливостей кольорометрії та спектрофотометрії з хемометричними алгоритмами для визначення величин pK_a ПФС на прикладі структуроподібних оксиксантенових барвників – 2,3,7-тріоксіфлуоронів (ТОФ), які можна розглядати як слабкі багатоосновні кислоти. Необхідно зазначити, що зміни в електронних спектрах, викликані перебігом кислотно-основних процесів за участю ФГ, в усіх ТОФ подібні [22, 23]. Варто відмітити, що у випадку протолітичних рівноваг за участю кислотно-основних груп замісника R спектральні ефекти незначні, 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 протонування карбонільного оксигену ТОФ. На прикладі змін величин кольорометричних функцій при переході від однієї кислотно-основної форми етилфлуорону, як і інших ТОФ, в яких замісник в положенні 9 не бере участі у протолітичних перетвореннях, на кривих спостерігатиметься чотири піки, що вказують на існування п'яти рівноважних форм ТОФ. У випадку, коли замісник R в положенні 9 містить центри кислотно-основного характеру, вид кривої зміни питомої відмінності кольору ускладнюється за рахунок появи нових піків. Варто відзначити, що літературні дані про величини pK_a ТОФ в деяких випадках, наприклад для фенілфлуорону, розрізняються на 3 одиниці, що ускладнює вибір достовірних значень. Відмічено [22, 24], що використання ітераційних алгоритмів дозволяє розширити можливості спектрофотометрії при визначенні pK_a ФГ в разі перекривання смуг в спектрах поглинання окремих форм, що проявляється в можливості зафіксувати протолітичні перетворення за участю кислотно-основних центрів замісника R, проте кольорометрія дозволяє зафіксувати тонкі відмінності в поглинальній здатності ТОФ.

Кольорометричний метод успішно застосовано для вивчення кислотно-основних властивостей барвників різних класів: азосполуки [25, 26], трифенілметанові барвники [10, 27-29], похідні антрахінону [30, 31] та бензопірилію [32], а також гідроксистирилових барвників [33].

Варто відзначити, що детальний аналіз зміни кольорометричних функцій від кислотності середовища дозволяє виявляти таутомерію. Наприклад, уширення та асиметричність піків на кривих $SCD = f(pH)$ спостерігались у випадку алізаринів [31], діоксихроменолів [32] та 4-гідроксистирилових барвників [33] іонно-молекулярні форми яких схильні до прототропії.

Низка трифенілметанових барвників детально досліджена спектрофотометричним та кольорометричним методами нами у роботах [10, 27-29]. Показано, що спектрофотометрично не вдається визначити константи протонування карбонільного оксигену для бромованих і поліфункціональних трифенілметанових барвників, що, ймовірно, можна пояснити як результат спільної дії низки фак-

торів: накладення таутомерних рівноваг, посилення кислотності ФГ бромованих похідних, співіснування кількох йонно-молекулярних форм ПФС у вузьких інтервалах рН та ін. [34].

Дослідженню стану азосполук кольориметричним методом присвячено ряд робіт [25, 26, 35], оскільки 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 [36]. Аналіз узагальнюючих робіт [6-8] з використання кольориметричного методу в аналітичних дослідженнях дозволяє припустити, що домогтися диференціювання ФГ, близьких за кислотно-основними характеристиками і визначити відповідні величини pK_a можна використовуючи переваги КФ як аналітичного сигналу. До таких переваг можна віднести виключення можливості некоректного вибору аналітичної довжини хвилі фотометрування при накладенні таутомерних рівноваг на процеси дисоціації. До того ж відомо [6-8], що величини молярних коефіцієнтів КФ на 1-2 порядки перевищують відповідні величини молярних коефіцієнтів поглинання. Одночасне поєднання перелічених особливостей, ймовірно, і дозволяє фіксувати «тонкі» відмінності в спектральних характеристиках рівноважних кислотно-основних форм ПФС.

Окремої уваги заслуговують флавоноїди кверцетин і морин, які застосовуються у фармацевтичній промисловості завдяки їх антиоксидантній активності, а також в хімічному аналізі в якості аналітичних реагентів [37]. Необхідно відзначити, що визначення pK_a ФГ цих сполук є складним завданням, про що свідчить розрізненість і суперечливість літературних даних, а для деяких ФГ відповідні величини pK_a взагалі відсутні [38]. Нами із використанням підходів кольориметричного методу встановлено константи іонізації відповідних ФГ кверцетину [39] та морину [40] й запропоновано детальну схему кислотно-основних рівноваг. Варто відзначити, що встановлені інтервали існування відповідних рівноважних форм кверцетину узгоджуються з його реакційною здатністю в процесах електроокиснення/електровідновлення, адсорбції тощо [41, 42].

Виходячи з аналізу викладених результатів, можна навести порівняльну характеристику кольориметрії з відомими інструментальними методами визначення величин pK_a . Істотним обмеженням потенціометричного і кондуктометричного методів є застосування розчинів високих концентрацій, а отже і використання значної кількості вихідних речовин. Ці методи дозволяють визначити pK_a в обмеженому інтервалі, проте є досить точними і простими. 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 проте не дозволяє проводити визначення величин pK_a функціональних груп близьких за кислотно-основними властивостями. Недоліком розрахункових (теоретичних) способів визначення величин pK_a речовин залишається їх недостатня точність. Спектрофотометрія і кольориметрія не поступаються методу капілярного електрофорезу, але є більш простими і загальнодоступними. До переваг кольориметрії слід віднести можливість одночасно визначити величини pK_a 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 pK_a функціональних груп забарвлених ПФС. Використання величин кольориметричних функцій в якості аналітичного сигналу дозволяє отримати інформацію про кислотно-основні рівноваги в широкому інтервалі рН і встановити іонно-молекулярний склад розчинів ПФС.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антонович В.П., Стоянов А.О. К вопросам истории и методологии аналитической химии. Одесса: Астропринт. – 2015. – 144 с.
2. Reijenga J., Hoof A., Loon A. Teunissen B. Development of methods for the determination of pKa values // Anal. Chem. Ins. – 2013. – Vol. 8. – P. 53-71. <https://dx.doi.org/10.4137/ACI.S12304>.
3. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov–Petrosyan N.O. Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – Vol. 79, N 9. – P. 1859-1889. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363209090138>.
4. Zevatski Y.E., Samoilov D.V. Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution // Russ. J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 47, N 10. – P. 1445-1467. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070428011100010>.
5. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents // J. Phys. Org. Chem. – 2009. – Vol. 22, N 3. – P. 186-196. <https://dx.doi.org/10.1002/poc.1447>.
6. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. – 1996. – Vol. 43, N. 8. – P. 1187-1206. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1).
7. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. 2001. – Vol. 70, N 5. – P. 357-373. <https://dx.doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>.
8. Чеботарьов А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 4-11.
9. Снігур Д.В. Застосування кольориметричних 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.
10. Чеботарьов А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В. К вопросу о возможностях цветометрии в исследовании кислотно-основных равновесий красителей в растворах // Методы и объекты хим. анализа. – 2017. – Т. 12, № 2. – С. 76-84.
11. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. Санкт-Петербург: Питер, 2009. – 224 с.
12. 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. – Vol. 70, N 10. – P. 1165-1178. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815100111>.
13. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications // Pure Appl. Chem. – 1983. – Vol. 7. – P. 1137-1230. <https://dx.doi.org/10.1515/iupac.55.0017>.
14. Mori I., Shinogi M., Falk E., Kiso Y. Electrophoretic determination of pK-values of indicators and their relation to colour changes // Talanta. – 1972. – Vol. 19. – P. 299-306. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(72\)80080-8](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(72)80080-8).
15. 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. – Vol. 5. – P. 875-894. [https://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140\(97\)00335-4](https://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140(97)00335-4).
16. Rechák B., Körbl J. Metallchrome indicatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate. Dissoziationskonstanten von xylenolorange // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1960. – Vol. 3. – P. 797-810. <https://doi.org/10.1135/cccc19600797>.
17. Manshi K., Dey A. Absorptiometric study of the chelates formed between the lanthanoids and xylenol orange // Microchim. Acta. – 1968. – Vol. 5. – P. 1059-1065. <https://dx.doi.org/10.1007/BF01221178>.

18. Костроміна Н.А., Кирилов А.І. Дослідження ксиленолового оранжевого та о-крезолсульфогфталексону-S методом протонного резонансу // Укр. хім. журн. – 1977. – Т. 43, № 5. – С. 454–459.
19. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. Метод кольориметрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 207-213.
20. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Єфімова І.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.
21. Chebotaryov A., Snigur D., Bevziuk K., Efimova I. The yellowness index use for the acid-base equilibrium study in xylenol orange aqueous solutions // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, № 2. – С.35-40.
22. Чеботарёв А.Н. Снігур Д.В., Бевзюк Е.В., Пацай І.О. О возможностях цветиметрии и спектрофотометрии в исследовании протолитических равновесий 2,3,7-триоксифлуоронов // Укр. хим. журн. – 2017. – Т. 83, № 5. – С. 63–70.
23. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. 182 с.
24. 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.
25. 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. – Vol. 85. – P. 21–26. <https://dx.doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>.
26. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange // Moscow University Chem. Bull. – 2010. – Vol. 51, № 6 – P. 370–373. <https://doi.org/10.3103/S0027131410060076>.
27. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Цветиметрическое исследование кислотно-основных равновесий тимолового синего и бромтимолового синего в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологи. – 2016. – № 4 (108). – С. 25-31.
28. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В. Цветиметрическое изучение кислотно-основных равновесий алюминона в водных растворах // Вопросы химии и хим. технологи. – 2013. – № 6 (92). – С. 85-87.
29. 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. – Vol. 219. – P. 1165–1171. <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.050>.
30. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // J. Analyt. Chem. – 2010. – Vol. 659, N 5. – P. 473–481. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934810050072>.
31. Чеботарёв А.Н., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В. Цветиметрическое изучение протолитических равновесий в растворах гидроксиантрахиноновых красителей // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 3. – С. 22-28.
32. 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 Chem. Bulletin. – 2017. – Vol. 58, N 4. – P. 187-191. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040095>.
33. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Y.P., Bevziuk K.V., Studenyak Y.I., Bazel Y.R. Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions // Russ. J. Gen. Chem. – 2017 – Vol. 87, N 2. – P. 196-203. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363217020074>.
34. 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.
35. Чеботарьов О.М., Снігур Д.В., Бевзюк Е.В. Кислотно-основні та кольориметричні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 2014. – Т. 55, № 1. – С. 207–212.
36. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. – 1982. 230 с.
37. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шука Л., Влчил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир. – 1979. – С. 752.
38. Зенкевич И.Г., Гуцина С.В. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, №. 4. – С. 382 – 387.
39. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // J. Anal. Chem. - 2015. – Vol. 70, N 1. – P. 55-59. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815010062>.

40. *Chebotarev A.N., Snigur D.V.* Study of the acid-base properties of morin by tristimulus // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2016. – Vol. 86, N 4. – P. 815-820. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363216040095>.
41. *Maqueira-Espinosa L., Aucelio R.Q., da Silva A.R., Pérez-Gramatges A.* Role of a cationic surfactant in mediating interaction of flavonoids with 3-mercaptopropionic acid capped CdTe quantum dots (3MPA-CdTe QDs) // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2018. – Vol. 553. – P. 195-202 <https://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.051>.
42. *Yazdanshenas R., Gharib F.* Protonation equilibria studies of quercetin in aqueous solutions of ethanol and dimethyl sulphoxide // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 224. – P. 1227-1232 <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.108>

Стаття надійшла до редакції 26.01.2020

Д. В. Снігур, А. Н. Чеботарев

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ ЦВЕТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР)

Представленная работа посвящена обоснованию теоретических основ и экспериментальных подходов по использованию величин цветиметрических функций при изучении кислотно-основных равновесий в растворах полифункциональных органических соединений. Проанализирована концептуальная модель, в основе которой лежит анализ изменения величин цветиметрических функций при кислотно-основных превращениях полифункциональных соединений. Отмечено, что использование величин цветиметрических функций позволяет дифференцировать функциональные группы с близкими кислотно-основными характеристиками, определить соответствующие величины констант ионизации и получить информацию о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале pH. Освещены возможности использования цветиметрии на примерах различных классов красителей (азо, трифенилметановых, ксантеновых, производных антрахинона и пирилия), а также проанализированы величины цветиметрических функций удельного и полного цветового различия и показателя желтизны. Показано, что для определения pK_a пригодны все указанные функции. Отмечены преимущества цветиметрии над классическими инструментальными методами изучения протолитических равновесий в растворах полифункциональных соединений.

Ключевые слова: цветиметрия; цветиметрические функции; спектрофотометрия; кислотно-основные равновесия; константы ионизации; полифункциональные соединения.

D. V. Snigur, A. N. Chebotarev

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net; 270892denis@gmail.com

THE USE OF TRISTIMULUS COLORIMETRY METHOD APPROACHES IN ACID-BASE EQUILIBRIUM STUDY IN DYES SOLUTIONS (REVIEW)

The present review is concerned with application possibility of tristimulus colorimetry method and argumentation of theoretical basis, and experimental approach of tristimulus colorimetry functions values use as analytical response in studies of acid-base equilibria in solutions of multifunctional organic compounds. A conceptual model is proposed, it is based on the

change in tristimulus colorimetry function values in the ionization of functional groups of multifunctional compounds. The definitions of the corresponding terms are described. It has been established that use tristimulus colorimetry functions value as analytical response allows differentiating similar in acid-base characteristics functional groups, to determine the corresponding values of the ionization constants and to build a holistic picture about existing acid-base equilibria in a wide range of acidity of the medium. The values of tristimulus colorimetry functions of the specific and total color difference, the yellowness index, as well as the principles of their calculation within different color spaces by the example of polyfunctional compounds (about 50), namely different classes of dyes (azo-, triphenylmethane, xanthene, anthraquinone and pyrilium derivatives). It is established that all specified functions are suitable for the determination of pK_a , and the use of functions of full color difference makes it possible to simplify the mathematical apparatus for processing experimental data. The advantages of tristimulus colorimetry method before classical instrumental methods (spectrophotometry, potentiometry, conductometry) of studying acid-base equilibria in solutions of polyfunctional compounds are shown.

Keywords: tristimulus colorimetry; tristimulus colorimetry functions; spectrophotometry; acid-base equilibria; ionization constants; polyfunctional compounds.

REFERENCES

1. Antonovich V.P., Stoyanov A.O. *K voprosam istorii i metodologii analiticheskoy khimii*. [To questions of history and methodology of analytical chemistry] O: Astroprint, 2015, 144 p. (in Russian)
2. Reyenga Dzh., Khof A., Lun A. Teunissen B. *Development of methods for the determination of pKa values*. Anal. Chem. Ins., 2013, vol. 8, pp. 53-71. <https://dx.doi.org/10.4137/ACI.S12304>.
3. Zevatskiy Yu.Ye., Samoylov D.V., Mchedlov–Petrosyan N.O. *Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2009, vol. 79, no 9, pp. 1859-1889. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363209090138>.
4. Zevatskiy Yu.Ye., Samoylov D.V. *Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution*. Russ. J. Org. Chem., 2011, vol. 47, no 10, pp. 1445-1467. <https://dx.doi.org/10.1134/S107042801100010>.
5. Poy K., Popelieľ P. *Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents*. J. Phys. Org. Chem., 2009, vol. 22, no 3, pp. 186-196. <https://dx.doi.org/10.1002/poc.1447>.
6. Prasad K., Rakhim S., Vidzhayaleksmi P., Sastri S. *Basic aspects and application of tristimulus colorimetry*. Talanta. 1996, vol. 43, no 8, pp. 1187-1206. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01871-1](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(96)01871-1).
7. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev, 2001, vol. 70, no 5, pp. 357-373. <https://dx.doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>.
8. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk Ye.V., Yefimova I.S. *Analiz tendentsiy razvitiya v aspekte iskhodnogo tsvetometrii (Obzor)*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza., 2014, vol. 9, no 1, pp. 4-11. (in Russian)
9. Snigur D.V. *Ispol'zovaniye kol'tsevykh metrisheskikh funktsiy v rannikh stadiyakh kislотно-osnovnykh protsessov: avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. khim. nauk: spets. 02.00.02 "Analitichna khimiya"* Uzhgorod, 2018, 24 p. (in Ukrainian)
10. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk E.V. *K voprosu o vozmozhnykh tsvetakh v issledovanii kislотно-osnovnykh ravновesiy krasiteley v reshenii*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza, 2017, vol. 12, no 2, pp. 76-84. (in Russian)
11. Domasev M.V., Gnatyuk S.P. *Tsvet, upravleniye tsvetom, tsvetovyye raschety i izmereniya*. [Color, color management, color calculations and measurements]. Sankt-Peterburg: Piter, 2009, 224 p. (in Russian)
12. 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, vol. 70, no 10, pp. 1165-1178. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815100111>.
13. Khulanitskiy A., Glab S., Akkerman G. *Compleximetric indicators: characteristics and applications*. Pure Appl. Chem., 1983, vol. 7, pp. 1137-1230. <https://dx.doi.org/10.1515/iupac.55.0017>. (in Russian)
14. Mori I., Shinogi M., Fal'k Ye., Kiso Yu. *Elektroforeticheskoye opredeleniye pK-znacheniy pokazateley i ikh svyaz' s izmeneniyami tsveta*. Talanta., 1972, vol. 19, pp. 299-306. [https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(72\)80080.8](https://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(72)80080.8).

15. 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, vol. 5, pp. 875–894. [https://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140\(97\)00335-4](https://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140(97)00335-4).
16. Rechák B., Körbl J. *Metallchrome indicatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate. Dissoziationskonstanten von xylenolorange*. Collect. Czech. Chem. Commun., 1960, vol. 3, pp. 797–810. <https://doi.org/10.1135/cccc19600797>.
17. Manshi K., Dey A. *Absorptiometric study of the chelates formed between the lanthanoids and xylenol orange*. Microchim. Acta, 1968, vol. 5, pp. 1059–1065. <https://dx.doi.org/10.1007/BF01221178>.
18. Kostromina N.A., Kirilov A.Í. *Doslídzhennya ksilenolovogo oranzhevogo ta o-krezolsul'foitaleksonu-S metodom protonnogo rezonansa*. Ukr. khim. zhurn, 1977, vol. 43, pp. 454–459. (in Ukrainian)
19. Chebotar'ov O.M., Yefimova I.S., Borisyuk N.A., Snigur D.V. *Metod kol'orometrii v dosledzhennykh kislotno-osnovnykh kharakteristikakh barvinov roslinnogo pokhoda*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza, 2011, vol. 6, no 4, pp. 207–213. (in Ukrainian)
20. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Yefimova I.S., Bevzyuk E.V. *Issledovaniye protoliticheskikh ravnovesiy v rastvorakh krasiteley s ispol'zovaniyem funktsiy polnogo tsvetovogo razlichiya*. Ukr. khim. zhurn, 2013, vol. 79, no 1, pp. 18–21. (in Russian)
21. Chebotarev A., Snigur D., Bevzyuk K., Yefimova I. *Ispol'zovaniye indeksa zheltizny dlya issledovaniya kislotno-osnovnogo ravnovesiya v vodnykh rastvorakh ksilenolovogo apel'sina*. Vestnik ONU. Khimiya, 2013, vol.18, no 2, pp.35–40.
22. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk Ye.V., Patsay I. O. *Vozmozhnosti tsvetometrii i spektrofotometrii v issledovanii protoliticheskikh ravnovesiy 2,3,7-trioksisfluoronov*. Ukr. khim. Zhurn, 2017, vol. 83, no5, pp. 63–70. (in Russian)
23. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksisfluorony*. [Trioxylfluoroniums] Moskva: Nauka, 1973. 182 p. (in Russian)
24. Sovin O.R., Patsay Í.O. *PROGRAMMA «SpectroCalc – H5A» dlya rozovykh kislot, osnovannykh na spektrofotometrichnykh spektrakh*. Metody i ob'yekty khimicheskogo analiza, 2012, vol. 7, no 2, pp. 74–80. (in Russian)
25. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevzyuk K.V. *Kislotno-osnovnyye svoystva azokrasiteley v rastvore, izuchennom s pomoshch'yu spektrofotometrii i kolorimetrii*. J. Appl. Spectr., 2018, vol. 85, pp. 21–26. <https://dx.doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
26. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. *Opticheskkiye, tsvetometricheskkiye i kislotno-osnovnyye kharakteristiki metilovogo oranzhevogo*. Moscow university chem. bulletin, 2010, vol. 51, pp. 370–373. <https://doi.org/10.3103/S0027131410060076>.
27. Chebotarov A.N., Snigur D.V. *Tsvetometricheskoye issledovaniye kislotno-osnovnykh ravnovesiy timolovogo sinego i bromtimolovogo sinego v vodnykh rastvorakh*. Voprosy khimii i khim. Tekhnologii, 2016, no 4 (108), pp. 25–31. (in Russian)
28. Chebotarov A.N., Snigur D.V. *Tsvetometricheskoye izucheniye kislotno-osnovnykh ravnovesiy alyuminona v vodnykh rastvorakh*. Voprosy khimii i khim. Tekhnologii, 2013, no 6 (92), pp. 85–87. (in Russian)
29. 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, vol. 219, pp. 1165–1171. <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.050>.
30. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. *Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S)*. J. Analyt. Chem, 2010, vol. 659, no 5, pp. 473–481. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934810050072>.
31. Chebotarov A.N., Snigur D.V., Bevzyuk E.V. *Tsvetometricheskoye izucheniye protoliticheskikh ravnovesiy v rastvorakh gidroksoantrakinonovykh krasiteley*. Izv. VUZov. Khimiya i khim. Tekhnologiya, 2017, vol.60, no 3, pp. 22–28. (in Russian)
32. 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, vol. 58, no 4, pp. 187–191. <https://doi.org/10.3103/S0027131417040095>.
33. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Zhukova Y.P., Bevziuk K.V., Studenyak Y.I., Bazel Y.R. *Tristimulus colorimetric and spectrophotometric study of the state of 4-hydroxystyryl dyes in aqueous solutions*. Russ. J. Gen. Chem., 2017, vol. 87, no 2, pp. 196–203. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363217020074>.
34. Mchedlov-Petrosyan N.O. *Differentsirovaniye sily organicheskikh kislot v istinnykh i organizovannykh rastvorakh*. Khar'kov: Izdatel'stvo Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta imeni V. N. Karazina, 2004, 326 p. (in Russian)

35. Chebotar'ov O.M., Snigur D.V., Bevzyuk E.V. *Kislотно-osnovni ta kol'orometrichni kharakteristiki 4-(2-piridilazo)rezortsinu u vodnikh rozchinakh*. Visnik L'vivs'kogo universitetu. Seriya khimichna, 2014, vol. 55, no 1, pp. 207–212. (in Ukrainian)
36. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya* [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds]. Moscow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian)
37. Khol'tsbecker Z., Divish L., Kral M., Shukha L., Vlachil F. *Organicheskiye reagenty v neorganicheskom analize*. [Organic Reagents in Inorganic Analysis] Moscow, Mir, 1979, 752p. (in Russian)
38. Zenkevich I.G., Gushchina S.V. *Opredele niye konstant dissotsiatsii soyedineniy, okislyayushchikhsya kislородом vozdukha v vodnykh rastvorakh (na primere kvartetina)*. Zhurnal analiticheskoy khimii., 2010, vol. 65, no 4, pp. 382 – 387. (in Russian)
39. Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements*. J. Anal. Chem., 2015, vol. 70, no 1, pp. 55-59. <https://dx.doi.org/10.1134/S1061934815010062>.
40. Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Study of the acid-base properties of morin by tristimulus*. Russ. J. Gen. Chem, 2016, vol. 86, no 4, pp. 815-820. <https://dx.doi.org/10.1134/S1070363216040095>.
41. Maqueira-Espinosa L., Aucelio R.Q., da Silva A.R., Pérez-Gramatges A. *Role of a cationic surfactant in mediating interaction of flavonoids with 3-mercaptopropionic acid capped CdTe quantum dots (3MPA-CdTe QDs)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, vol. 553, pp. 195-202 <https://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.051>
42. Yazdanshenas R., Gharib F. *Protonation equilibria studies of quercetin in aqueous solutions of ethanol and dimethyl sulphoxide*. J. Mol. Liq., 2016, vol. 224, pp. 1227-1232, <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.108>