

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ С ПОМОЩЬЮ 4-ГИДРОКСИСТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Д. В. Снигур^{1*}, Ю. П. Жукова², Я. И. Студеняк², А. Н. Чеботарёв¹

УДК 543.42.062:543.3

¹ Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 65082, Украина, Одесса; e-mail: denis270892@yandex.ru

² Ужгородский национальный университет, 88000, Украина, Ужгород; e-mail: yulyazhukova@i.ua

(Поступила 26 сентября 2019)

Методами цветометрии и спектрофотометрии изучены кислотно-основные свойства двух новых 4-гидроксистироловых красителей и определены соответствующие константы ионизации и гидроксирования. Показано, что изменение соотношения вода:диметилсульфоксид вызывает существенные изменения в спектрах светопоглощения красителей и соответствующих цветометрических функций. Установлено, что использование показателя желтизны позволяет определять умеренные содержания воды в диметилсульфоксиде (1–30 %), а при анализе таких смесей во всем интервале возможных содержаний целесообразно применять функцию насыщенности цвета, линейность которой наблюдается в более широких концентрационных диапазонах (0–99 %).

Ключевые слова: 4-гидроксистироловые красители, цветометрия, спектрофотометрия, кислотно-основные свойства, определение воды.

The acid-base properties of two new 4-hydroxytyrilyl dyes were studied using colorimetric and spectrophotometry methods. Corresponding ionization and hydroxylation constants were determined. It is shown that the change in the water:dimethylsulfoxide ratio causes significant changes in the light absorption spectra of dyes and in the corresponding colorimetric functions. It was found that the use of the yellowness index allows one to determine moderate water content in dimethylsulfoxide (1–30 %). Color saturation function is advisable to use for analyzing such mixtures in the entire range of possible contents because its linearity is observed in the wide concentration ranges (0–99%).

Keywords: 4-hydroxytyrilyl dyes, colorimetry, spectrophotometry, acid-base properties, determination of water.

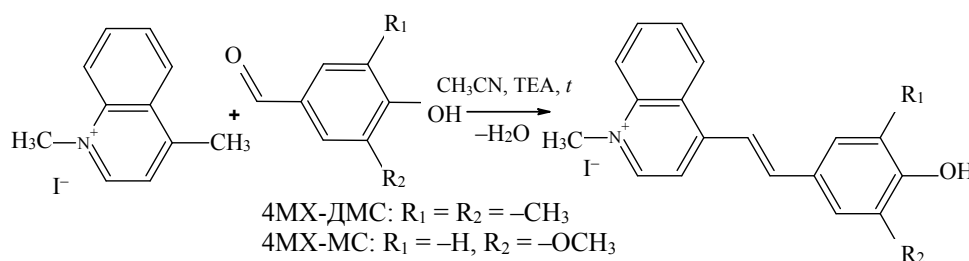
Введение. Вода — вещество, которое обладает уникальными физико-химическими свойствами, поэтому даже ее следовые количества могут резко влиять на свойства и поведение других веществ и растворителей. В органическом синтезе, технологии высокочистых, полупроводниковых и других функциональных материалов вода является нежелательной примесью [1–3]. Несмотря на то что вода в объектах анализа может существовать в разных формах (кристаллизационная, конституционная, адсорбционная), в подавляющем большинстве случаев задача сводится к установлению общего содержания воды. Основным методом определения содержания воды — метод Фишера [4, 5], применяются и другие методы: газовая хроматография [6, 7], кондуктометрия [8] и ИК спектроскопия [9]. Разрабатываются различные тест-методы определения воды в органических растворителях, например, базирующиеся на измерении кислотности раствора, полученного при внесении в органические растворители лимонной кислоты или гидросульфата натрия индикаторной тест-полосой, содержащей конго

DETERMINATION OF WATER IN DIMETHYL SULFOXIDE BY TRISTIMULUS COLORIMETRIC METHOD USING 4-HYDROXYSTYRYL DYES

D. V. Snigur^{1*}, Yu. P. Zhukova², Ya. I. Studenyak², A. N. Chebotarev¹ (¹ I. I. Mechnikov Odessa National University, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: denis270892@yandex.ru; ² Uzhhorod National University, Uzhhorod, 88000, Ukraine; e-mail: yulyazhukova@i.ua)

красный [10]. В последнее время для определения воды разрабатываются высокочувствительные флуоресцентные зонды [11—15] и спектрофотометрические методы с использованием сольватохромных красителей [16, 17]. Следует отметить, что цветометрический метод, который успешно зарекомендовал себя при изучении кислотно-основных свойств красителей [18—21] и разработке методики количественного и полуколичественного определения аналитов разной природы [22], для определения содержания воды не использовался. В качестве реагентов, чувствительных к изменению сольватационных характеристик среды, интерес представляют мероцианиновые красители, обладающие высокими молярными коэффициентами светопоглощения и уникальными сольватохромными свойствами [23, 24]. В работе [25] показана принципиальная возможность использования некоторых 4-гидроксистириловых красителей на основе 1-октилпиридиния для спектрофотометрического определения состава водно-органических смесей. В настоящей работе разработан колориметрический (цветометрический) способ определения воды в органических растворителях с использованием сольватохромии 4-гидроксистириловых красителей.

Эксперимент. 4-Гидроксистириловые красители (4MX-МС и 4MX-ДМС) синтезированы путем взаимодействия эквивалентных количеств йодида 1-метилхинолиния с соответствующими производными 4-гидроксibenзальдегида при кипении в ацетонитриле в присутствии каталитических количеств триэтиламина (ТЕА):



После охлаждения реакционной массы кристаллический осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали. В отсутствие кристаллического осадка избыток растворителя отгоняли, а остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из метанола. Оценку чистоты полученных красителей проводили методом тонкослойной хроматографии, а подтверждение структуры — методом ¹H ЯМР спектроскопии (400 МГц, DMSO-*d*₆) для 4MX-МС δ, м.д.: 9.86 (уш.с, 1 H), 9.25 (д, 1H, 6.4 Гц), 9.03 (д, 1H, 8.4 Гц), 8.41 (д, 1H, 6.8 Гц), 8.39 (д, 1H, 8.4 Гц), 8.23 (т, 1H, 8 Гц), 8.06—8.15 (дд, 2H, 16.4 Гц)*, 8.02 (т, 1H, 7.6 Гц), 7.61 (с, 1H), 7.38 (д, 1H, 8 Гц), 6.87 (д, 1H, 8.4 Гц), 4.49 (с, 3H), 3.91 (с, 3H); для 4MX-ДМС δ, м.д.: 9.23 (д, 1H, 6.4 Гц), 9.09 (уш.с, 1H), 9.03 (д, 1H, 8.8 Гц), 8.39 (дд, 2H, 6.8 Гц/8.4 Гц), 8.24 (т, 1H, 7.5 Гц), 8.10—8.05 (дд, 2H, 16.5 Гц)*, 8.02 (т, 1H, 8 Гц), 7.63 (с, 2H), 4.49 (с, 3H), 2.24 (с, 6H).

Исходные растворы красителей 4MX-МС и 4MX-ДМС с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, растворы с меньшими концентрациями — соответствующим разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Кислотность среды создавали универсальным буферным раствором или добавлением растворов серной кислоты и гидроксида калия. Реактивы имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометрах Shimadzu UV-2600 и СФ-56 в интервале 380—780 нм в термостатированных при 25 °С кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-160, откалиброванным по стандартным буферным растворам.

Использовали цветометрические (колориметрические) функции: *L*, *A*, *B* — координаты цвета в системе CIELAB; показатель желтизны (*Y_I*); насыщенность цвета (*S*); удельное цветовое различие (SCD). Координаты цвета *X*, *Y*, *Z* и *L*, *A*, *B* рассчитывали на основании зарегистрированных спектров

* Наблюдается двойной дублет диметиновой цепочки со значительным искажением интенсивности составляющих полос, а именно наложение составляющих дублетов, что приводит к значительному увеличению интенсивности составной полосы при значительном уменьшении интенсивности разделенных (не совпадающих) частей дублетов.

поглощения в видимой области (380—780 нм) с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра СФ-56. Величины S , SCD и Y_I определяли по формулам:

$$S^2 = A^2 + B^2, \quad (1)$$

$$SCD = \Delta S / \Delta pH, \quad (2)$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 — насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 ;

$$Y_I = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y}, \quad (3)$$

где X, Y, Z — координаты цвета.

Для определения pK методом цветотрии в ряд мерных колб емкостью 25 мл вносили по 5 мл раствора исследуемого красителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, создавали кислотность среды в диапазоне pH 2—14 (ΔpH 0.1) и разбавляли до метки водным раствором соответствующей кислотности.

При исследовании возможности определения состава водно-органических смесей готовили водно-диметилсульфоксидные растворы с концентрацией красителя после разбавления $2 \cdot 10^{-5}$ М, варьируя содержание воды от 0 до 99 %. Зарегистрированы спектры поглощения растворов и рассчитаны цветотрические функции насыщенности цвета и показателя желтизны.

Результаты и их обсуждение. Спектры поглощения водных растворов исследуемых красителей представлены на рис. 1. Видно, что изменения в спектрах поглощения 4МХ-МС и 4МХ-ДМС в целом подобны. Повышение pH среды приводит к постепенному переходу красителей из катионной формы в электронейтральную, что сопровождается батохромным сдвигом (~150 нм) полосы поглощения (ПП) при наличии изобестической точки ~450 нм. В щелочной среде интенсивность поглощения снижается, что наиболее четко проявляется в случае 4МХ-МС (рис. 1, а) и, вероятнее всего, вызвано гидроксильрованием красителя.

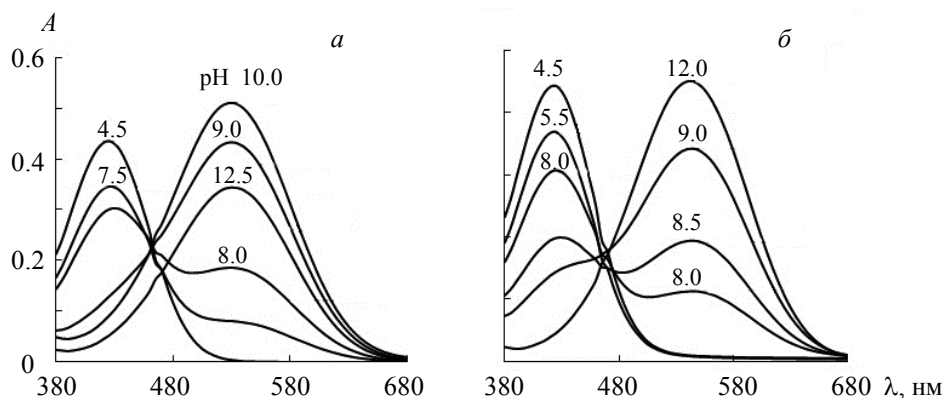


Рис. 1. Спектры поглощения 4МХ-МС (а) и 4МХ-ДМС (б) при различной кислотности среды; $C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1$ см

Т а б л и ц а 1. Константы ионизации (pK_a) и гидроксильрования (pK_r) 4-гидроксистириловых красителей в водных растворах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Краситель	pK_a^*	pK_a^{**}	pK_r^*	pK_r^{**}
4МХ-МС	8.4 ± 0.2	8.3 ± 0.1	13.5 ± 0.2	13.3 ± 0.2
4МХ-ДМС	8.6 ± 0.2	8.7 ± 0.1	13.9 ± 0.2	13.8 ± 0.2

* Определено цветотрически.

** Определено спектрофотометрически.

Для определения констант ионизации (pK_a) и гидроксильрования (pK_r) (табл. 1) исследуемых красителей первоначально полученные спектрофотометрические данные обрабатывали по методу сдвига равновесия. Тангенсы угла наклона полученных прямых близки к единице, что указывает на участие в кислотно-основных превращениях одного протона и одной гидроксильной группы. Рассчи-

таны изменения SCD в зависимости от pH среды (рис. 2). Анализ представленных на рис. 2 данных позволяет сделать вывод о близости кислотно-основных свойств 4МХ-МС и 4МХ-ДМС и определить соответствующие константы ионизации и гидроксирования. Как следует из табл. 1, величины pK_a и pK_r 4-гидроксистириловых красителей в водных растворах, полученные с использованием методов цветометрии и спектрофотометрии, близки, что свидетельствует об их правильности.

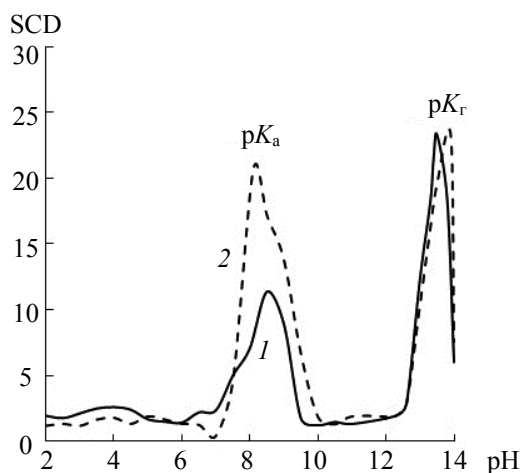


Рис. 2. Зависимость удельного различия цвета растворов 4МХ-МС (1) и 4МХ-ДМС (2) от кислотности среды

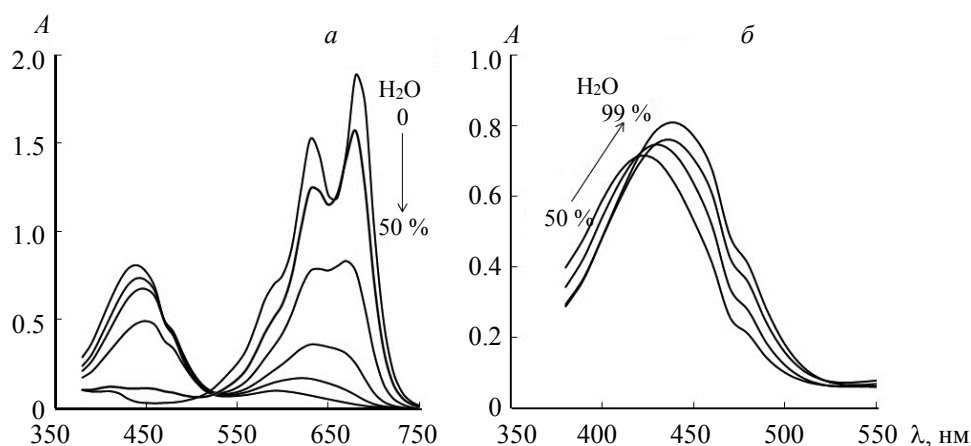


Рис. 3. Спектры поглощения 4МХ-ДМС в водно-диметилсульфоксидных растворах: содержание воды <50 (а) и >50 об.% (б); $C = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1$ см

Поскольку изменения в спектрах поглощения и цветометрических функциях красителей подобны, влияние на них соотношения вода:диметилсульфоксид показано на примере 4МХ-ДМС. Как видно из рис. 3, а (содержание воды <50 %), в среде диметилсульфоксида в спектре поглощения 4МХ-ДМС присутствует составная ПП с максимумами при 625 и 690 нм, интенсивность которой падает с увеличением содержания воды в системе. При этом появляется новая ПП с максимумом ~440 нм, интенсивность которой возрастает с увеличением содержания воды. Отметим, что при содержании воды >50 % длинноволновая составная ПП исчезает, а коротковолновая возрастает по интенсивности и батохромно сдвигается (рис. 3, б).

Изменение колориметрических функций показателя желтизны и насыщенности 4МХ-ДМС в зависимости от содержания воды (об.%) в системе представлено на рис. 4. Видно, что в области небольших содержаний воды показатель желтизны практически линейно ($R^2 = 0.9925$) возрастает с увеличением содержания воды (<40 % H_2O) и принимает вид кривой насыщения. В свою очередь насы-

ценность цвета (рис. 4, б) растворов уменьшается с увеличением содержания воды и описывается линейным уравнением ($R^2 = 0.9624$). Использование показателя желтизны позволяет определять умеренные содержания воды в диметилсульфоксиде (1—30 %), а при анализе таких смесей во всем интервале возможных содержаний целесообразно применять функцию насыщенности цвета, линейность которой наблюдается в более широких концентрационных диапазонах (0—99 %).

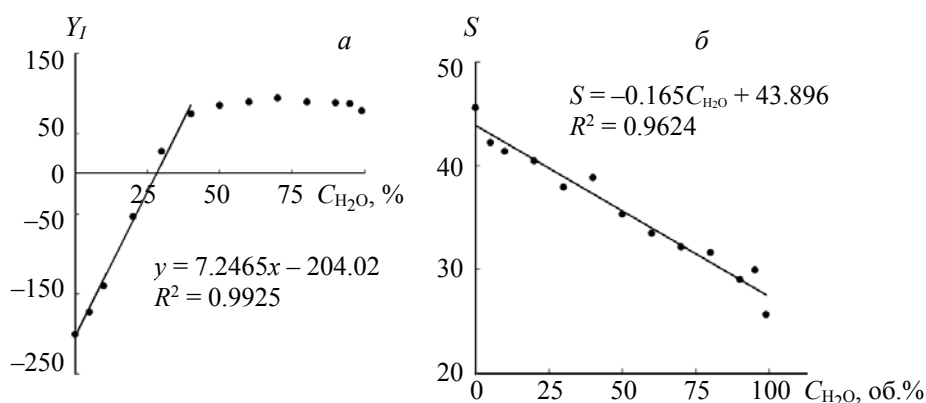


Рис. 4. Зависимость колориметрических функций показателя желтизны (а) и насыщенности цвета (б) растворов 4МХ-ДМС от содержания воды; $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$

Заключение. Методами спектрофотометрии и колориметрии изучены кислотно-основные свойства двух новых 4-гидроксистириловых красителей, установлены соответствующие константы ионизации и гидроксирования. Показано, что изменение соотношения воды и диметилсульфоксида в системе приводит к существенным изменениям электронных спектров поглощения этих красителей и соответствующих колориметрических функций. Установлено, что показатель желтизны возрастает, а насыщенность цвета уменьшается с увеличением содержания воды в системе. Предложены уравнения, удовлетворительно описывающие связь колориметрических функций с содержанием воды.

- [1] Т. А. Бланк, Л. П. Эксперианова. Вісн. Харків. нац. ун-ту, Хімія, **16** (2008) 27—38
- [2] Л. П. Эксперианова. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды, Харьков, Ин-т монокристаллов (2011) 179—215
- [3] Дж. Митчелл, Д. Смит. Акватметрия, Москва, Химия (1952) 165—224
- [4] V. Kestens, P. Conneely, A. Bernreuther. Food Chem., **106** (2008) 1454—1459
- [5] K. Fischer. Angew. Chem., **48** (1935) 394—396
- [6] W. K. O'Keefe, F. T. T. Ng, G. L. Rempel. J. Chromatogr. A, **1182** (2008) 113—118
- [7] R. Nußbaum, D. Lischke, H. Paxmann, B. Wolf. Chromatographia, **51** (2000) 119—121
- [8] M. S. Ribeiro, L. Angnes, F. R. P. Rocha. J. Braz. Chem. Soc., **24** (2013) 418—422
- [9] S. Cho, H. Chung, Y.-A. Woo, H.-J. Kim. Bull. Kor. Chem. Soc., **26** (2005) 115—118
- [10] В. Г. Амелин, А. В. Третьяков, Т. А. Степанова. Журн. аналит. химии, **65**, № 3 (2010) 321—324
[V. G. Amelin, A. V. Tretyakov, T. A. Stepanova. J. Anal. Chem., **65**, N 3 (2010) 316—318]
- [11] H. S. Jung, P. Verwilt, W. Y. Kim, J. S. Kim. Chem. Soc. Rev., **45** (2016) 1242—1256
- [12] K. H. Kim, W. J. Lee, J. N. Kim, H. J. Kim. Bull. Kor. Chem. Soc., **34** (2013) 2261—2266
- [13] V. E. Gontcharenko, A. M. Lunev, I. V. Taydakov, V. M. Korshunov, A. A. Drozdov, Y. A. Belousov. IEEE Sens. J., **19** (2019) 7365—7372
- [14] J. S. Kim, M. G. Choi, Y. Huh, M. H. Kim, S. H. Kim, S. Y. Wang, S.-K. Chang. Bull. Kor. Chem. Soc., **27** (2006) 2058—2060
- [15] K. P. Wang, Y. Lei, J. P. Chen, Z. H. Ge, W. Liu, Q. Zhang, Z. Q. Hu. Dyes and Pigments, **151** (2018) 233—237
- [16] H. Park, S. Chang. Dyes and Pigments, **122** (2015) 324—330
- [17] P. R. Sahoo, K. Prakash, A. Kumar, S. Kumar. Chem. Select, **2**, N 21 (2017) 5924—5932

- [18] **А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур, Ю. П. Жукова, Е. В. Бевзюк, Я. И. Студеняк, Я. Р. Базель.** Журн. общ. химии, **87**, № 2 (2017) 216—224 [**A. N. Chebotarev, D. V. Snigur, Yu. P. Zhukova, K. V. Bevziuk, Ya. I. Studenyak, Ya. R. Bazel.** Russ. J. Gen. Chem., **87**, N 2 (2017) 196—203]
- [19] **Д. В. Снигур, А. Н. Чеботарев, Е. В. Бевзюк.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 1 (2018) 27—32 [**D. Snigur, A. Chebotarev, K. Bevziuk.** J. Appl. Spectr., **85**, N 1 (2018) 21—26]
- [20] **A. Shokrollahi, E. Zare.** J. Mol. Liq., **219** (2016) 1165—1171
- [21] **А. Н. Чеботарев, Д. В. Снигур, Е. В. Бевзюк.** Методы и объекты хим. анализа, **12**, № 2 (2017) 76—84
- [22] **В. М. Иванов, О. В. Моногарова, К. В. Осолок.** Журн. аналит. химии, **70**, № 10 (2015) 1011—1025 [**V. M. Ivanov, O. V. Monogarova, K. V. Oskolok.** J. Anal. Chem., **70**, N 10 (2015) 1165—1178]
- [23] **А. В. Кулинич, А. А. Ищенко.** Успехи химии, **78**, № 2 (2009) 151—175 [**A. V. Kulinich, A. A. Ishchenko.** Russ. Chem. Rev., **78**, N 2 (2009) 141—164]
- [24] **Ю. П. Жукова, Я. И. Студеняк.** Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Хім., **34**, № 2 (2015) 40—44
- [25] **Yu. Zhukova, Ya. Studenyak, L. Fetjko, D. Pogan.** Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хім., **39**, № 1 (2018) 45—51