

УДК 543.42.062+544.77+547.633.6

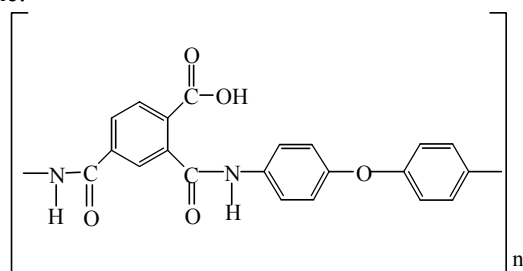
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА© 2005 Е.С. Бакай, Н.А. Водолазкая, О.Н. Безкровная¹, Н.О. Мчедлов-Петросян

Исследованы спектральные и кислотно-основные свойства сульфоталеинового индикатора бромтимолового синего в полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) различного состава и с разным количеством монослоев. Определены "кажущиеся" константы диссоциации, K_a^a , индикатора в пленках ЛБ, полученных на основе полиамидокислоты, модифицированной ионами Pb^{2+} и катионного ПАВ. Эффект среды при переходе от водного раствора к пленкам ЛБ ($\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$) для бромтимолового синего совпадает по знаку и близок по величине к таковому в мицеллярных растворах катионных ПАВ.

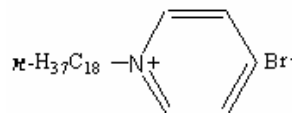
Формирование наномолекулярных слоев на границе раздела вода-воздух методом Ленгмюра-Блоджетт с последующим перенесением их на твердые подложки применяют для конструирования наноразмерных, высокоупорядоченных структур с точно контролируемой толщиной и направленной ориентацией в пространстве [1-15]. Особый интерес для микроэлектроники, создания сенсоров, электропроводников в электрографии, оптических элементов памяти, многоцветных жидких кристаллов представляют пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), содержащие молекулы хромофорных органических соединений, способных изменять свои спектральные характеристики под воздействием различных факторов, например, кислотности среды [7, 15]. Чаще всего такие соединения не образуют собственного монослоя на поверхности воды вследствие достаточно высокой растворимости. В таком случае их вводят в пленки с помощью амфифильного вещества – матрицы, удерживающей молекулы хромофора на поверхности раздела фаз [7, 15]. На основании вышесказанного весьма актуальным является исследование спектральных и кислотно-основных свойств индикаторных красителей, находящихся в пленках ЛБ. Однако в настоящее время работ в этом направлении имеется не так много [15].

Целью настоящей работы являлся поиск оптимальных условий для получения стабильных пленок ЛБ, содержащих хорошо изученный в различных средах, включая организованные растворы, сульфоталеиновый индикатор – бромтимоловый синий [16], а также получение его спектральных и кислотно-основных характеристик в этой системе.

Нами использованы полиамидокислота (ПАК) [(4,4-дифенилоксид)-2-карбокситерефталамид], синтезированная в Черниговском педагогическом институте и идентифицированная на кафедре химии ВМС Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, и *n*-октадецилпиридиний бромид (ОДПБ) ("хч"). Структурные формулы веществ приведены ниже.



ПАК

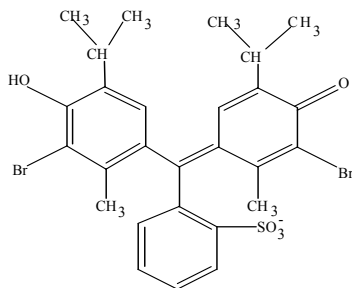


ОДПБ.

Для повышения стабильности монослоев полиамидокислоты, которая в целом недостаточно гидрофобна, вводили в водный раствор ионы свинца (в виде $Pb(NO_3)_2$), образующие с кислотой

¹ Институт монокристаллов НАН Украины

поверхностную соль [17]. Препарат красителя бромтимолового синего (БТС), химически чистый, использовали без дополнительной очистки:



моноанион (HR^-) БТС.

Этот краситель ранее уже исследовался в нашей лаборатории [18].

Для получения пленок ЛБ с красителем на поверхность водной субфазы, содержащей ионы свинца, микропипеткой наносили рабочий раствор ПАК с ОДПБ и БТС. В качестве растворителя для внесения ОДПБ и БТС использовали хлороформ (предварительно очищенный), поскольку он практически не смешивается с водой, быстро испаряется и хорошо растекается по поверхности воды. Раствор ПАК готовили в смеси *N,N*-диметилформамида с хлороформом (1:1). Несмотря на возможность взаимодействия бромид-ионов, вносимых с ОДПБ, с ионами Pb^{2+} и переход последних в водную фазу при обработке пленки ЛБ буферными растворами, дополнительные опыты показали, что это наблюдается лишь для незначительной доли ионов Pb^{2+} . После испарения растворителя устанавливали давление нанесения (25 мН/м), которое выбирали в области прямолинейного участка изотермы сжатия, что отвечает жидкоконденсированному состоянию [7, 15, 17]. Монослои наносили методом Шеффера [17]. После каждого цикла опускания/поднятия, что соответствует нанесению одного монослоя, подложку (стеклянную пластинку) сушили в течение 20 мин. С БТС был получен ряд стабильных окрашенных пленок ЛБ следующего состава: ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ в соотношении компонентов 1:1, с количеством монослоев, n , равным 40; ПАК : ОДПБ (1:1), $n=40$; ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ (1:1), $n=60$. Мольная доля красителя в пленках ЛБ составляла 20%.

Для варьирования кислотности в пленке ЛБ подложку вымачивали 10 минут в буферных растворах с различными значениями pH, условно принимая, что кислотность в исследуемых мультислоях будет такой же, как и в водном буферном растворе [7, 15]. Дополнительные опыты показали стабильность пленки с красителем при вымачивании ее в растворах; перехода компонентов в водную фазу не наблюдалось. Затем пленку высушивали и фотометрировали. Вышеуказанное время вымачивания обеспечивает постоянство значений оптической плотности. Различные значения pH создавали боратными, фосфатными и ацетатными буферными растворами; для варьирования кислотности использовали также растворы хлороводородной кислоты и гидроксида натрия. Ионную силу, I , растворов поддерживали постоянной и равной 0.05 моль/л (NaCl). Значения pH определяли с помощью стеклянного электрода в цепи с переносом при 25 °С.

Для измерения спектров поглощения использовали спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО). Измерения оптической плотности (A) проводили против стеклянной подложки сравнения, с нанесенной на нее пленкой без красителя. Подложки устанавливали в специальный держатель.

Кислотно-основное равновесие бромтимолового синего ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$) в пленках ЛБ можно описать с помощью "кажущейся" константы диссоциации, K_a^a :

$$pK_a^a = \text{pH}_w + \lg \frac{[\text{HR}^-]}{[\text{R}^{2-}]} = \text{pH}_w + \lg \frac{A_{\text{R}^{2-}} - A}{A - A_{\text{HR}^-}}, \quad (1)$$

где pH_w – кислотность водной фазы; $A_{\text{R}^{2-}}$ и A_{HR^-} – оптические плотности при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению индикатора в одну из крайних форм. Такой подход давно применяется для количественного описания равновесий индикаторов в различных ультрамикрорегетерогенных системах [16, 18, 19].

В основе электростатической модели для индикаторов, полностью связанных псевдофазой, лежит выражение [16, 18, 19]:

$$pK_a^a = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2.3RT}, \quad (2)$$

где K_a^i – "внутренняя" константа диссоциации; Ψ – электростатический потенциал в области локализации красителя. Под эффектами среды для pK_a^a индикаторов подразумевают разность соответствующего pK_a^a и pK_a в воде (pK_a^w) [16].

Полученные спектральные и кислотно-основные характеристики БТС в различных пленках ЛБ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения λ_{\max} (нм) и pK_a БТС в различных системах

Система	$\lambda_{\max}^{HR^-}$	$\lambda_{\max}^{R^{2-}}$	pK_a
Водный раствор [16], $I=0.05$ моль/л	436	616	7.21
Мицеллярный раствор катионного ПАВ <i>N</i> -цетилпиридиний хлорид (0.003 моль/л), $I=0.05$ моль/л [19]	425	634	6.36
ПАК : ОДПБ, $n=40$	415	635	6.1 ± 0.2
ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ, $n=40$	415	635	5.3 ± 0.2
ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ, $n=60$	415	635	5.9 ± 0.2

Некоторые типичные спектры поглощения БТС, полученные в одной из изученных систем при варьировании кислотности среды, представлены на рис. 1.

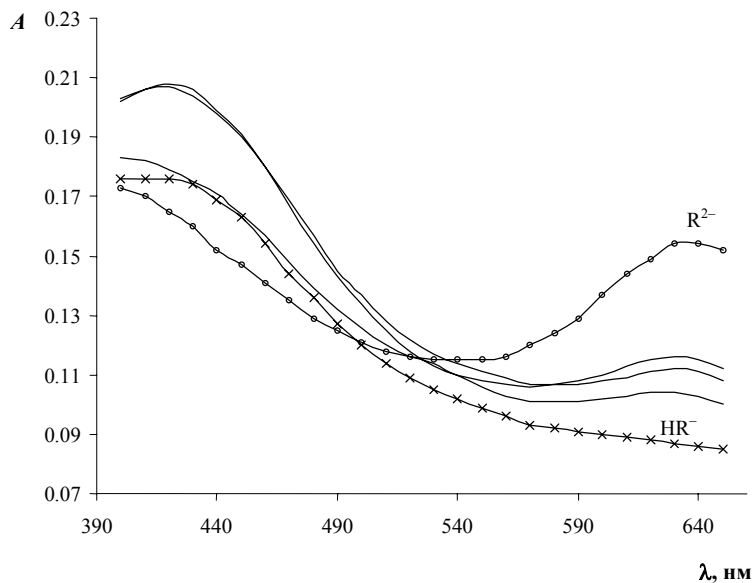


Рис. 1. Спектры поглощения БТС в пленках ЛБ состава ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ (1:1), $n=60$ при варьировании pH от 6.4 до 5.2; спектры форм R^{2-} и HR^- измеряли при значениях pH 12.0 и 2.0 соответственно.

Как известно, в подобных пленках ЛБ красители могут находиться в окружении гидрофильных групп ПАК, а также гидрофильной и гидрофобной группы ПАВ катионного типа [7]. Такое окружение напоминает состояние реагента в мицеллах катионных ПАВ. В связи с этим сравним влияние катионных ПАВ в водной среде и твердой пленке ЛБ на спектральные и кислотно-основные свойства БТС. Как видно из таблицы 1, гипсо- и батохромное смещение полос поглощения соответственно форм HR^- и R^{2-} , характерное для перехода от воды к мицеллярным

растворам катионных ПАВ, в мультислоях выражено даже сильнее. Понижение значений pK_a^a БТС по сравнению с pK_a^w объясняется вкладом в константу диссоциации электростатической составляющей ($\Psi F / 2.3RT$) согласно уравнению (2), поскольку значение pK_a^i для этого красителя, как известно, выше pK_a^w [16, 18].

Таким образом, полученные спектральные и кислотно-основные характеристики БТС в полимерных пленках ЛБ, модифицированных ионами Pb^{2+} и катионного ПАВ, свидетельствуют о возможности использования данной системы для разработки оптических pH-сенсоров.

Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. Блинов Л.М. Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1263 – 1300.
3. Блинов Л.М. Успехи химии. 1988. Т.155. С.443-479.
4. Uekita M., Awaji Y., Murata M. Thin Solid Films. 1988. V.160. P.21-32.
5. Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y. Thin Solid Films. 1988. V.160. P.15-20.
6. Арсланов В.В. Успехи химии. 1994. Т.63. № 1. С.3-42.
7. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Истрашкина Е.В., Сумина Е.Г. Журн. физ. химии. 1997. Т.71. № 7. С.1292-1295.
8. Takahashi Masashi, Kobayashi Koichi, Takaoka Kyo, Takada Tatsuo, Tajima Kazuo. Langmuir. 2000. V.16. P. 6613-6621.
9. Vranken N., Van der Auwerraer M., De Schryver F.C., Lavoil H., Belanger P., Salesse C. Langmuir. 2000. V.16. No. 24. P. 9518-9526.
10. Weixing L., Weinua G., Huilin Z., Pingsheng H. Langmuir. 2000. V.16. No.11. P.5137-5141.
11. Wang S., Lunn R., Krafft M.P., Leblanc R.M. Langmuir. 2000. V.16. No.6. P. 2882-2886.
12. Ohnuki H., Desbat B., Giffard M., Izumi M., Smakubo T., Mabon G., Delhaes P. Synth. Metals. 2001. V.120. No.1-3. P.889-890.
13. Cha J., See Y-K., Lee J., Chang T. Synth. Metals. 2001. V.117. No. 1-3, P.149 –152.
14. Репинский С.М., Свешникова Л.Л., Бадмаева И.А. Сборник научных трудов. Хабаровск: Дальнаука; изд-во ДВГУПС. 2002. Т. 1. С.94 – 96.
15. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Докл. РАН. 2003. Т. 388. № 5. С.643 – 645.
16. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, 2004. 326 с.
17. Безкровная О.Н., Мchedlov-Петросян Н.О., Саввин Ю.Н. Журн. физ. химии. 2003. Т.77. № 12. С.2206-2211.
18. Mchedlov-Petrosyan N.O., Timiy A.V. and Vodolazkaya N.A. J. Mol. Liquids. 2000. V.87. P. 75–84.
19. Мchedlov-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Журн. общ. химии. 1990. Т.60. № 4. С.900-911.

Поступила в редакцию 14 июня 2005 г

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). E.S. Bakay, N.A. Vodolazkaya, O.N. Bezkravnaya, N.O. Mchedlov-Petrosyan. The acid-base equilibria of bromothymol blue in Langmuir-Blodgett polymeric films of various composition.

The spectral and acid-base properties of the sulfonephthalein indicator bromothymol blue in Langmuir-Blodgett polymeric films of various composition and with various number of monolayers were studied. "Apparent" dissociation constants, K_a^a , of the indicator in Langmuir-Blodgett films of polyamic acid modified with Pb^{2+} ions and cationic surfactant were determined. The effect of the medium in the case of Langmuir-Blodgett films ($\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$) is similar for bromothymol blue to that in micellar solutions of cationic surfactants.