

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.633.6

ИОНИЗАЦИЯ И ТАУТОМЕРИЯ ТИОФЛУОРЕСЦЕИНА В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ *N*-ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА

© 2006 Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян

Исследованы протолитические и таутомерные превращения Тιοфлуоресцеина в мицеллярном растворе катионного ПАВ *N*-цетилпиридиний хлорида при ионной силе 0.05 моль/л.

Продолжив исследования Тιοфлуоресцеина в различных средах [1-4], мы изучили его протолитические и таутомерные превращения в мицеллярном растворе катионного ПАВ *N*-цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) при ионной силе, I , 0.05 моль/л (NaCl). Это соединение в отличие от Флуоресцеина в данном аспекте исследовано крайне мало, несмотря на его ценные оптические свойства [5,6]. Кроме того, представляется важным выяснить, насколько замена гетероатома кислорода на серу повлияет на значения констант ионизации и на характер таутомерии. Нами использован препарат Тιοфлуоресцеина, синтезированный В.П. Мартыновой в лаборатории А.В. Ельцова и переданный нам Д.В. Самойловым [5,6]. Чистота и индивидуальность препарата доказаны упомянутыми исследователями при помощи методов элементного анализа и ТСХ. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d^6) измерен на приборе Bruker AM-500 (500 МГц); δ , м. д.: 6.62 д (2H, 2,7-Н, J_{AB} 8.6 Гц), 7.73 д (2H, 1,8-Н J_{AB} 8.6 Гц), 6.94 с (2H, 4,5-Н), 7.50-7.97 м (4H, C₆H₄COO).

Ключевой характеристикой исследованной системы является определяемая спектрофотометрически с потенциометрическим контролем рН так называемая "кажущаяся" константа ионизации, K_a^a :

$$pK_a^a = pN_w + \lg \frac{\sum [HR^z]}{\sum [R^{z-1}]}, \quad (1)$$

где значение рН относится к непрерывной водной фазе, а равновесные концентрации сопряженных форм индикатора $[HR^z]$ и $[R^{z-1}]$ отнесены к общему объему раствора. Знак суммы означает, что при данном подходе учитываются равновесные концентрации как связанных, так и не связанных псевдофазой форм индикатора.

Ионизация Тιοфлуоресцеина в мицеллярных растворах ЦПХ, как и в случае Флуоресцеина, происходит в три ступени:

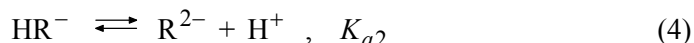
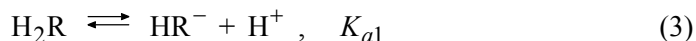
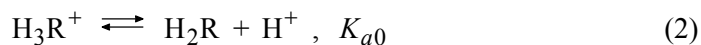


Схема 1 описывает детальное протолитическое равновесие Тιοфлуоресцеина в растворах [1-4].

Для определения констант ионизации (в рассматриваемом случае приравненных к константам диссоциации) использовался спектрофотометрический метод. Спектры измеряли на приборе СФ-46, в 1- и 5-сантиметровых кюветах. Для варьирования значений рН применяли фосфатные и ацетатные буферные растворы, а также разбавленные растворы HCl и NaOH. При этом ионная сила рабочих растворов поддерживалась постоянной и равной 0.05 моль/л (NaCl+компоненты буферных растворов). Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании (25.0±0.1 °C). Исходный раствор красителя готовили в 96% этаноле. Рабочая концентрация красителя была 6·10⁻⁵ моль/л. Растворы катионного ПАВ при данной температуре и концентрации 0.003 моль/л были прозрачными, явно выраженной мутности не наблюдалось. Для измерения спектров поглощения

катионной формы красителя H_3R^+ применяли растворы H_2SO_4 (2 и 3 моль/л). Значения pH определяли при 25 °С с помощью стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по стандартным буферным растворам (1.68, 4.01, 6.86, 9.18).

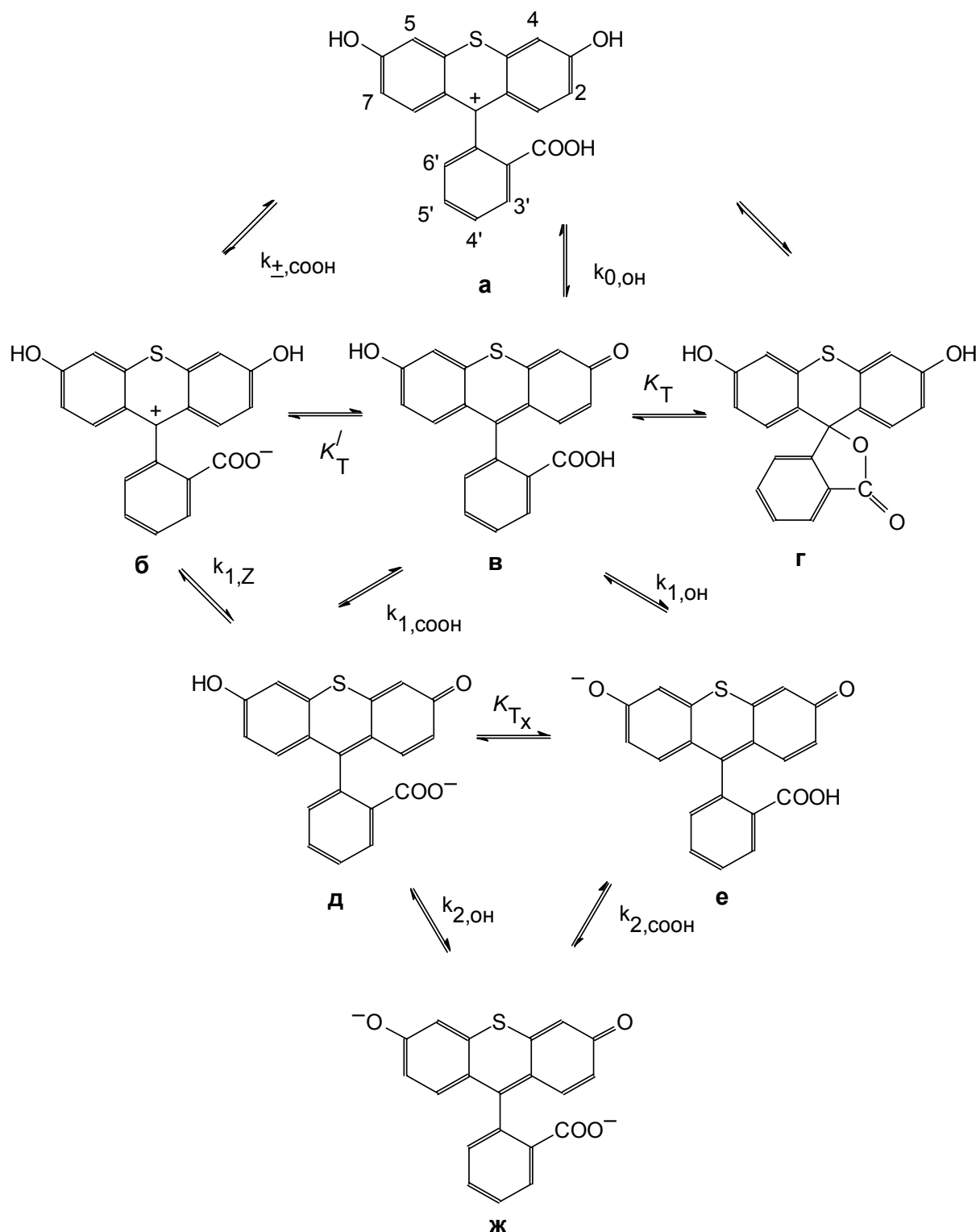


Схема 1. Протолитические равновесия Тиофлуоресцеина.

$$K_T = [\text{г}]/[\text{в}]; K'_T = [\text{б}]/[\text{в}]; K''_T = K_T/K'_T = [\text{г}]/[\text{б}]; K_{Tx} = [\text{е}]/[\text{д}]; k_{\pm,COOH} = a_H a_{\text{б}} / a_a;$$

$$k_{0,OH} = a_H a_{\text{в}} / a_a; k_{1,Z} = a_H a_{\text{д}} / a_{\text{б}}; k_{1,COOH} = a_H a_{\text{д}} / a_{\text{в}}; k_{2,OH} = a_H a_{\text{ж}} / a_{\text{д}}.$$

Для расчетов значений pK_a^a использовались значения оптической плотности при 15 длинах волн ($\lambda = 490\text{--}560$ нм), измеренные при 25°C для 13 растворов с различными значениями pH. Спектр дианиона R^{2-} измерен при pH 12. Расчет значений pK_{a1}^a и pK_{a2}^a проведен на основании измерений в области pH 3.60–6.84 совокупно с коэффициентами молярного поглощения (ϵ) моноаниона HR^- [1-4] с использованием программы CLINP [7]. Соответствующая pH-зависимость поглощения при фиксированной длине волны, одинаковой общей концентрации красителя и длине поглощающего слоя, l , представлена на рис.1. Значение pK_{a0} определено изолированно, из измерений в области pH 1.30–2.00. Значения показателей констант и микроконстант (k) ионизации Тиофлуоресцеина в различных средах приведены в таблице 1. Дополнительные расчеты с помощью найденных значений pK_a^a подтверждают пренебрежимо малый вклад примесей интенсивно окрашенных ионных форм в спектр поглощения в условиях измерения спектров форм H_2R . Спектры ионных и молекулярной форм Тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ представлены на рис.2.

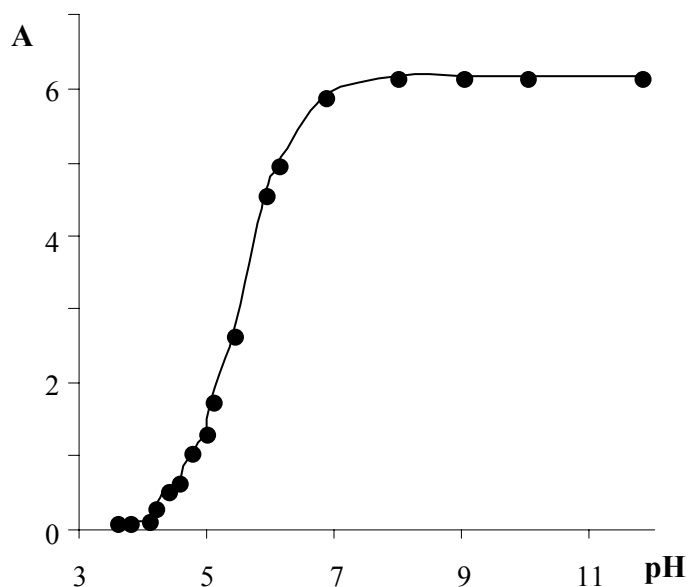
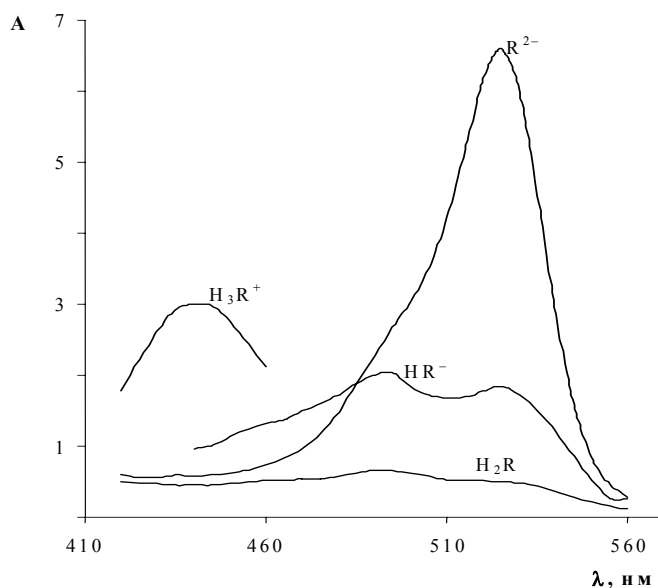


Рис. 1. Пример pH-зависимости оптической плотности Тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ (0.003 моль/л) при $I = 0.05$ моль/л (NaCl); $\lambda = 520$ нм; все значения А приведены к $c(\text{красителя}) = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $l = 5$ см.

Таблица 1. Значения параметров протолитического равновесия Тиофлуоресцеина в различных средах (25 °С)

Константа	ЦПХ (0.003 моль/л) $I = 0.05$ моль/л (NaCl)	Вода, $I \rightarrow 0$ [2]	50% (по массе) водный этанол, $I \rightarrow 0$ [3]
pK_{a0}	0.37 ± 0.03	1.99	0.92
pK_{a1}	4.80 ± 0.08	4.71	6.85
$pK_{a2} = pK_{2,OH}$	5.60 ± 0.03	6.59	7.88
K_T	24	8.4	24
K_T'	–	3.8	0.005
K_T''	–	2.2	4800
$pK_{0,OH}$	1.77	3.11	2.32
$pK_{\pm,COOH}$	–	2.53	4.60
pK_{1Z}	–	4.17	3.20
$pK_{1,COOH}$	3.40	3.58	5.45


Рис. 2. Спектры поглощения сопряженных форм Тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ (0.003 моль/л) при $I = 0.05$ моль/л (NaCl); все значения A приведены к $c(\text{красителя}) = 6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $l = 5$ см.

Значения λ_{\max} , нм ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$, л моль⁻¹ см⁻¹) Тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ равны: R^{2-} : 525 (22.0), HR^- : 495 (6.8), 525 (6.2), H_2R : 490 (0.2), H_3R^+ : 440 (10.0). Значения λ_{\max} , нм ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$, л моль⁻¹ см⁻¹) Тиофлуоресцеина в воде равны: R^{2-} : 511 (16.7), HR^- : 485 (6.0), 505_{пл.} (5.6), H_2R : 438 (3.5), H_3R^+ : 438 (10.8).

Связывание различных форм красителя оценивалось путем использования спектров поглощения. Так, связывание моно- и дианиона (HR^- , R^{2-}) мицеллами ЦПХ происходит в значительной мере за счет электростатического эффекта. Как видно из приведенных выше максимумов поглощения, значение λ_{\max} формы R^{2-} сдвигается батохромно на 14 нм относительно такого в воде, такой же значительный сдвиг λ_{\max} наблюдается и для моноаниона. Нейтральная же форма Тиофлуоресцеина, ограниченно растворимая в воде, хорошо растворяется в мицеллярном растворе ЦПХ, что несомненно свидетельствует о связывании ее псевдофазой ($\Delta\lambda_{\max} = 52$ нм). Связывание катионной формы H_3R^+ положительно заряженной поверхностью мицелл ЦПХ, по-видимому, незначительно ($\Delta\lambda_{\max} = 2$ нм).

Сравнение спектров поглощения Тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ с таковыми для Флуоресцеина в мицеллах ЦПХ и в прямой микроэмульсии на основе ЦПХ [8-10] приводит к заключению, что характер таутомерии этих двух красителей весьма сходен (более подробно вопрос таутомерии будет затронут ниже). Главное же различие заключается в том, что значения ϵ_{\max} катиона и дианиона серосодержащего красителя существенно, примерно в 4 раза, ниже соответствующих значений для его кислородного аналога. Такой же эффект наблюдался нами для Тиофлуоресцеина и его производных и в других средах [2-4,11]. Вероятной причиной снижения значений ϵ_{\max} тиоаналогов флуоресцеина является искажение валентных углов в тиопирановом цикле и планарности ксантенового ядра при увеличении атомного радиуса гетероатома, что нарушает в нем сопряжение.

В рамках электростатической модели значение pK_a^a для данной полностью связанной кислотно-основной пары HR^z/R^{z-1} объясняется в терминах коэффициентов активности переноса (γ_i) и электростатического потенциала слоя Штерна (Ψ), в котором локализованы связанные ионы [12]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} + \lg \frac{f_{R^{z-1}}^m}{f_{HR^z}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT}, \quad (5)$$

где γ_i – коэффициенты активности переноса i -ой частицы из воды в псевдофазу; f_i^m – концентрационные коэффициенты активности в псевдофазе. В подобных системах обычно принимают $f_{R^{z-1}}^m / f_{HR^z}^m = 1$ [12]; это эквивалентно включению величин f в величины γ .

Согласно уравнению (5), формирование эффектов среды $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$ обусловлено как сольватационным эффектом, так и электростатическим потенциалом поверхности раздела (табл.1).

В таблице 2 приведены значения ΔpK_a^a и ΔpK^a для Флуоресцеина и Тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ при $I = 0.05$ моль/л (NaCl).

Таблица 2. Значения эффектов среды для красителей в мицеллах ЦПХ (0.003 моль/л) при $I = 0.05$ моль/л (NaCl) (25 °C)

краситель	ΔpK_{a0}^a	ΔpK_{a1}^a	ΔpK_{a2}^a	$\Delta pK_{0,OH}^a$	$\Delta pK_{1,COOH}^a$	$\Delta pK_{2,OH}^a$
Флуоресцеин [8,9]	-1.16	-0.85	-1.26	-0.71	-1.29	-1.26
Тиофлуоресцеин	-1.70	+0.17	-0.74	-1.34	-0.18	-0.74

Для Тиофлуоресцеина значения $\Delta pK_{0,OH}^a$, $\Delta pK_{1,COOH}^a$ и $\Delta pK_{2,OH}^a$ при переходе от воды к ЦПХ, 0.05 моль/л СГ (табл.2) располагаются в ряд в полном соответствии с типом заряда и природой функциональных групп: значения ΔpK^a наименьшее для катионной кислоты, а для

карбоновой кислоты выше, чем для фенола. В случае Флуоресцеина такая закономерность не соблюдается. Дифференцирование кислотных свойств солиобилизованного красителя мицеллами катионного ПАВ приводит к сближению $\Delta pK_{1,COOH}^a$ и $\Delta pK_{2,OH}^a$, что вполне объяснимо с учетом сдвига таутомерного равновесия нейтральной формы при переходе от воды к псевдофазе мицелл. Различие значений ΔpK_a^a и ΔpK^a Флуоресцеина и Тиофлуоресцеина между собой (табл.2) можно интерпретировать, по-видимому, различной локализацией этих зондов в мицеллах ЦПХ вследствие искажения планарности ксантенового ядра при замене атома кислорода на серу. Все значения ΔpK_a^a (кроме ΔpK_{a1}^a) и ΔpK^a в данном случае отрицательны, что отражает влияние члена $(-\psi F/2.3RT)$. Однако в случае $pK_{1,COOH}^a$ значение pK^i ("внутренняя" константа ионизации [4,12]) возрастает настолько сильно, что компенсирует влияние положительного заряда поверхности мицелл, это объясняет и положительный знак ΔpK_{a1}^a .

Интересно отметить, что значения pK_a Флуоресцеина и Тиофлуоресцеина довольно сходны между собой в воде, в 50%-ном (по массе) водном этаноле [2,3]. Причина дифференцирующего действия кислотно-основных свойств этих двух красителей мицеллами ЦПХ может крыться в соседстве углеводородных радикалов (как известно, по меньшей мере первая метиленовая группа вовлечена в область Штерна [12]), воды и высокой (до 6 моль/л) концентрации электролитов. Такое сочетание, недостижимое в истинных растворах, порождает своеобразие мицелл как реакционной среды [9].

Анализируя полученные спектры поглощения сопряженных форм Тиофлуоресцеина в мицеллярных растворах ЦПХ (рис.2, схема1), можно заключить, что катион в мицеллах существует в виде структуры (а), нейтральная форма – в виде равновесной смеси цвиттер-иона (б), хиноида (в) и бесцветного лактона (г), моноанион – исключительно в виде структуры (д), так как диссоциация карбоксильной группы ($COOH \rightarrow COO^-$) незначительно сказывается на длинноволновой полосе поглощения, дианион – в виде структуры (ж). Доля нейтральной формы, существующей в виде лактонного таутомера, преобладает. Явных признаков цвиттер-иона (б) в спектре формы H_2R в исследованной системе, в отличие от водных растворов [2], не наблюдалось.

На основании изложенного расчет долей таутомеров (α) формы H_2R проводится по уравнению [2-4,9,10]:

$$\varepsilon(H_2R) = \alpha(\mathbf{б}) \cdot \varepsilon(H_3R^+) + \alpha(\mathbf{в}) \cdot \varepsilon(HR^-), \quad (6)$$

превращающегося в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. Это уравнение справедливо, если приравнять значения ε таутомеров (б) и (в) значениям ε форм H_3R^+ (структура (а)) и HR^- (структура (д)). При этом $\alpha(\mathbf{г}) = 1 - \alpha(\mathbf{б}) - \alpha(\mathbf{в})$. Так как доля таутомера (б) статистически незначима, то есть $\alpha(\mathbf{б})=0$, то по уравнению (6) доли таутомеров (в) и (г) соответственно равны 0.039 и 0.936. Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме констант таутомерного равновесия и микроконстант ионизации. Связь этих параметров с константами K_a^a выражается соотношениями при $K_T' \ll K_T$:

$$pK_{a0}^a = pK_{0,OH}^a - \lg(1 + K_T) \quad (7)$$

$$pK_{a1}^a = pK_{1,COOH}^a + \lg(1 + K_T) \quad (8)$$

$$pK_{a2}^a = pK_{2,OH}^a \quad (9)$$

Значения микроконстант диссоциации и K_T Тиофлуоресцеина приведены в таблице 1.

При сравнении свойств изученной мицеллярной системы с таковыми водно-органической смеси интересно отметить, что добавка спирта приводит к заметной дестабилизации цвиттер-иона (б) (табл.1). Этот факт находится в согласии со снижением значения pK_{1Z} и повышением значения $pK_{\pm,COOH}$, поскольку цвиттер-ион Тиофлуоресцеина можно, как и в случае Флуорес-

цеина [13-15], рассматривать в первом приближении как два отдельных заряда. Соответственно и так называемые типы заряда [16] в этих двух случаях будут не 0/- и +/0 (в таком случае можно было бы ожидать некоторого роста первого значения и снижения второго, как это и наблюдается для $pK_{1,COOH}$ и $pK_{0,OH}$), а $\pm/-$ и $+/\pm$.

При общем понижении значений pK_a^a (при переходе от воды к мицеллярному раствору ЦПХ), обусловленном влиянием заряда поверхности катионных мицелл, четко проявляется различие значений pK^a для разных ступеней ионизации флуоресцеина. Смещение положения таутомерных равновесий, происходящее при переходе красителя из водного раствора в псевдофазу, учитывается величинами коэффициентов активности переноса (γ) форм индикатора.

Литература

1. Самойлов Д.В., Мчедлов-Петросян Н.О., Мартынова В.П., Ельцов А.В. Журн. общ. химии. 2000. Т.70. Вып.8. С. 1343-1357.
2. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Самойлов Д.В. Вестник Харьк. университета. 2000. №495. Химия. Вып. 6 (29). С. 113-118.
3. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Мартынова В.П., Самойлов Д.В., Ельцов А.В. Журн. общ. химии. 2002. Т.72. Вып.5. С. 839-847.
4. Мчедлов – Петросян Н.О. Вестник Харьк. нац. университета. 2004. № 626. Химия. Вып. 11(34). С.221 – 312.
5. Eltcov A.V., Smirnova N.P., Ponyaev A.I., Martinova W.P., Schutz R., Hartmann H. J. Luminescence. 1990. Vol. 47. №1. P. 99-105.
6. Ельцов А.В., Поняев А.И., Мартынова В.П. Журн. общ. химии. 1992. Т.62. Вып.7. С.1626-1630.
7. <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
8. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Журн. общ. химии. 1990. Т.60. №4. С. 900-911.
9. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kleshchevnikova V.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V.90. No.4. P.629-640.
10. Саламанова Н.В., Водолазкая Н.А., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьк. нац. университета. 2003. Химия. №596. Вып.10 (33). – С. 137-141.
11. Саламанова Н.В., Водолазкая Н.А., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьк. нац. университета. 2005. №669. Химия. Вып.13 (36). С. 156-161.
12. 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.
13. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии. 1979. Т.34. №6. С.1055-1059.
14. Mchedlov-Petrossyan N.O., Salinas Mayorga R. J.Chem.Soc., Faraday Transactions. 1992. V.88. № 20. P.3025-3032.
15. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Dyes and Pigments. 1999. Vol.43. P.33-46.
16. Бейтс Р. Определение pH. Л.: Химия, 1972. 400 с.

Поступила в редакцию 15 июля 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrossyan. Ionization and tautomerism of Thiofluorescein in N-Cetylpyridinium chloride micellar solution.

The protolytic and tautomeric transformations in cationic surfactant micellar solution of N-cetylpyridinium chloride (CPC) at concentration $3 \cdot 10^{-3}$ M and ionic strength 0.05 M were determined. The pK_a^a values in this system are as follows: $pK_{a0}^a = 0.37$; $pK_{a1}^a = 4.80$; $pK_{a2}^a = 5.60$. The similarity and difference on the ionization and tautomerism of Fluorescein and Thiofluorescein in CPC micellar solution were considered and explained.