

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

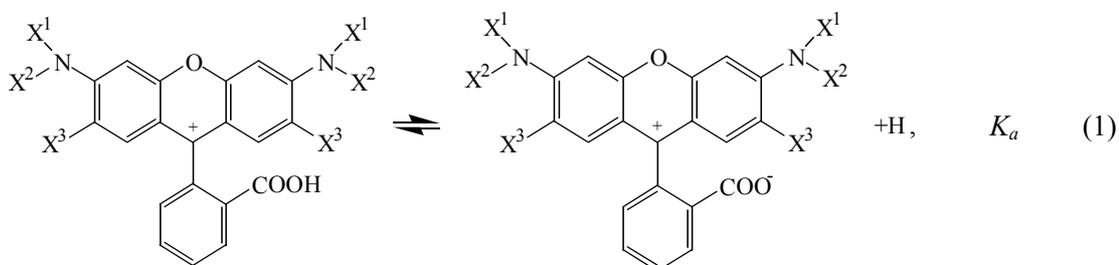
УДК 547.633.6

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ© 2005 А.Г. Якубовская, О.А. Завада, Н.А. Водолазкая, В.И. Алексеева¹,
Н.О. Мчедлов-Петросян

При помощи спектрофотометрического метода определены значения "кажущихся" констант диссоциации двух родаминовых красителей, *N,N'*-дибутилродамина и родамина 19, в мицеллярных растворах анионного ПАВ *n*-додецилсульфата натрия при различных ионных силах объемной фазы, а также неионных ПАВ. Результаты сопоставлены с данными для родамина Б, исследованного ранее.

Соединения родаминового ряда относятся к числу наиболее широко применяемых в различных областях химии, фотофизики и биохимии красителей благодаря своим уникальным оптическим свойствам [1-7]. Ряд работ посвящен поведению родаминов в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) и в других видах организованных растворов [3-8]. Между тем, количественное описание протолитических равновесий родаминов в подобных системах до настоящего времени практически отсутствовало. Предыдущая работа, выполненная в нашей лаборатории, была посвящена изучению кислотно-основных равновесий родамина Б, **1**, в растворах коллоидных ПАВ [9]. Продолжив систематические исследования протолитических равновесий красителей в лиофильных ультрамикрорегетерогенных системах [9 – 12], мы при помощи спектрофотометрического метода определили "кажущиеся" константы диссоциации двух родаминовых красителей, *N,N'*-дибутилродамина, **2**, и родамина 19, **3**, в тех же условиях. Протолитические свойства этих интенсивно флуоресцирующих красителей до настоящего времени практически не исследовались.

Равновесие диссоциации катиона HR^+ с превращением в цвиттерин R представлено ниже.



Родамин Б, **1**: $X^1 = X^2 = C_2H_5$, $X^3 = H$; *N,N'*-дибутилродамин: **2**: $X^1 = H$, $X^2 = n-C_4H_9$, $X^3 = H$; родамин 19, **3**: $X^1 = H$, $X^2 = C_2H_5$, $X^3 = CH_3$.

Бесцветные лактонные структуры нейтральных форм (внутренние эфиры), характерные для родаминов в условиях дефицита водородных связей [13], в исследованных системах в ощутимых количествах не образуются, так как интенсивность длинноволновых полос поглощения катионных и нейтральных форм, HR^+ и R соответственно, практически одинакова, как и в водных растворах.

Основной характеристикой индикатора в мицеллярном растворе ПАВ является величина "кажущейся" константы кислотно-основной диссоциации, K_a^a , определяемая из спектров поглощения с одновременным контролем рН водной фазы при помощи стеклянного электрода [10, 11, 14, 15]; для родаминов pK_a^a имеет вид:

$$pK_a^a = pH_w + \lg ([HR^+]/[R]). \quad (2)$$

¹ НИОПиК, г. Москва

Отношение концентраций равновесных форм индикатора находят из электронных спектров поглощения.

Красители такого типа обычно локализуются в гидрофильной области мицелл, и их кислотно-основные свойства чувствительны к природе микроокружения [9 – 12, 14, 15]. В настоящей работе мы использовали неионные ПАВ – Тритон X 100 и Твин 80, и анионное ПАВ – додецилсульфат натрия (ДСН). Мицеллярные растворы ДСН были модифицированы добавками NaCl.

Экспериментальная часть

В работе использовали додецилсульфат натрия (98.1%) фирмы Merck, Тритон X 100 и Твин 80 фирмы Sigma без дополнительной очистки. Родамины применялись в виде хлоридов. Препарат *N,N'*-дибутилродамина синтезирован и очищен одним из соавторов (В.И.А.). Хроматографически чистый препарат родамина 19 использовали в нашей лаборатории ранее [12].

Хлорид натрия, хлороводородная и уксусная кислоты были квалификации "хч". Использовали раствор NaOH, защищенный от CO₂. pH контролировали при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по водным стандартным буферным растворам (pH 1.68, 4.01, 6.86, 9.18). Значения pH варьировали растворами NaOH, HCl и ацетатными буферными растворами. Ионная сила (*I*) создавалась добавками хлорида натрия с учетом вклада в ионную силу компонентов буферных смесей. Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании (*t*=25.0±0.1⁰C). Растворы *N,N'*-дибутилродамина готовились в соответствующих мицеллярных растворах, так как в воде индикатор плохо растворим. Исходный раствор родамина 19 был водным. Все растворы ПАВ при данной температуре и концентрации были прозрачными, явно выраженной мутности не наблюдалось.

Спектры поглощения измеряли на приборе СФ-46. Значения pK_a^a красителей определяли спектрофотометрически, как описано ранее [9 – 12]. Рабочая концентрация красителей была (6-9)·10⁻⁶ моль/л. В качестве аналитических длин волн использовали область 500-555 нм. Для окончательных расчетов значений pK_a^a использовали зависимость разности значений поглощений при 510-520 нм и 535-545 нм от pH.

Обсуждение результатов

О влиянии мицеллярного микроокружения на протолитические свойства зонда можно судить, строго говоря, лишь при условии полного связывания ионов (молекул) индикатора мицеллами. В нашем случае достигается полное связывание обеих форм красителей мицеллами как неионных ПАВ, так и ДСН (при различных значениях ионной силы объемной фазы); основанием для такого утверждения являются ранее проведенные исследования с родамином Б в мицеллярных растворах этих же ПАВ [9], а также некоторые дополнительные опыты, результаты которых будут опубликованы отдельно. Косвенно подтверждают такой вывод и данные других авторов [8]. Поведение индикаторов в мицеллярных растворах описывается электростатической моделью, в основе которой для индикаторов, полностью связанных мицеллами ионных ПАВ, лежит выражение (3) [9 – 12]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg\left[\frac{\gamma_R f_R^m}{\gamma_{HR^+} f_{HR^+}^m}\right] - \psi F / 2.3RT, \quad (3)$$

где pK_a^{ac} – значение pK_a^a в условиях полного связывания индикатора мицеллярной псевдофазой ("complete"); pK_a^w – термодинамическое значение pK_a в воде; γ_R и γ_{HR^+} – коэффициенты активности переноса из водной фазы в мицеллярную псевдофазу; f_R^m и $f_{HR^+}^m$ – концентрационные коэффициенты активности; ψ – электростатический потенциал слоя Штерна в месте локализации индикатора; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – число Фарадея.

Первые два слагаемых принято обозначать через pK_a^i (K_a^i – "внутренняя" константа диссоциации). Как известно, один из наиболее распространенных вариантов оценки электростатического потенциала области Штерна – приравнивание значения pK_a^i в ионных мицеллах зна-

чению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ [9, 12]. Уравнение (3) преобразуется к следующему виду:

$$\psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^{ac}) \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

В таблице 1 приведены значения pK_a^{ac} исследуемых красителей, полученные в мицеллярных растворах неионных ПАВ и ДСН при варьировании ионной силы объемной фазы. Значения pK_a^{ac} всех трех родаминов в мицеллярных растворах как ДСН, так и неионных ПАВ незначительно различаются между собой, что, вероятно, свидетельствует об одинаковой локализации хромофоров данных зондов в соответствующих мицеллах. При увеличении ионной силы от 0.05 до 0.4 моль/л в мицеллярных растворах ДСН, в соответствии с общепризнанными представлениями [12], происходит экранирование поверхностного заряда мицелл, снижение абсолютного значения ψ и, следовательно, уменьшение pK_a^{ac} красителей (уравнение 3).

Таблица 1. Значения pK_a^{ac} родаминовых красителей в мицеллярных растворах ПАВ (0.01 моль/л), 25°C

ПАВ	I, моль/л (NaCl)	pK_a^{ac}		
		родамин 19	N,N'-дибутилродамин	родамин Б [9]
ДСН	0.05	5.26±0.05	5.51±0.05	5.32±0.03
ДСН	0.4	4.61±0.05	4.39±0.07	4.54±0.03
Твин 80	0.05	4.29±0.02	–	4.17±0.02 ^a
Тритон X 100	0.05	4.25±0.02	4.25±0.03	4.15±0.03 ^a

^a с ПАВ = 0.05 моль/л, I = 0.01 моль/л

Влияние мицелл ПАВ на кислотно-основное равновесие родаминов сводится к различию значений pK_a^{ac} и pK_a^w . Величина pK_a^w для родамина Б равна 3.22, а для родамина 19 составляет 3.15 [16]. Так как диссоциирующие группы COOH родамина Б, родамина 19 и N,N'-дибутилродамина находятся в остатке фталевой кислоты, практически несопряженной с ксантеновым фрагментом, то можно предположить, что значение pK_a^w N,N'-дибутилродамина примерно такое же, как и для упомянутых водорастворимых родаминов. В случае неионных ПАВ эффект среды $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$ имеет положительные значения для родаминов, так как форма R существует главным образом в виде цвиттериона R^\pm [9], следовательно, мы имеем дело с типом заряда $+\pm$. В таком случае полуколичественные оценки [17] позволяют ожидать эффектов среды примерно таких же, как и для нейтральных кислот, то есть роста pK_a , что и наблюдается в действительности. В мицеллярных растворах анионного ПАВ при I = 0.05 моль/л значения ΔpK_a^{ac} родаминов существенно больше, чем в случае неионных ПАВ, из-за дополнительного вклада в pK_a^{ac} электростатической составляющей $-\psi F / 2.3RT$ (уравнение 3). Так, для родамина 19 значения ΔpK_a^{ac} составляют 2.11 (мицеллы ДСН), 1.14 (мицеллы Твина 80) и 1.10 (мицеллы Тритона X 100).

Оценка электростатического потенциала поверхности мицелл ДСН по уравнению (4) дает следующие результаты. Так, значения ψ (± 5 мВ) поверхности мицелл ДСН при I=0.05 моль/л, полученные с помощью pK_a^{ac} родамина 19, N,N'-дибутилродамина и родамина Б, составляют: – 60, – 75 и – 69 мВ, соответственно, а при I=0.4 моль/л: – 21, – 8 и – 23 мВ, соответственно. Таким образом, величины электростатического потенциала поверхности мицелл ДСН, полученные с использованием значений pK_a^{ac} N,N'-дибутилродамина, заметно отличаются от ψ , рассчитанных с использованием pK_a^{ac} родамина 19 и родамина Б. Теоретические расчеты значений ψ мицелл ДСН [12] согласуются с результатами, полученными с помощью pK_a^{ac} рода-

мина Б [9, 12] и родамина 19. Вероятно, локализация N,N' -дибутилродамина в мицеллах как ДСН, так и неионных ПАВ несколько иная из-за строения данного зонда, чем красителей **1** и **3**, что отражается на оценке электростатического потенциала.

Анализ спектров поглощения индикаторов **2** (рис. 1) и **3** (рис. 2) показывает, что они плохо разрешены между собой, чем напоминают таковые для родамина Б.

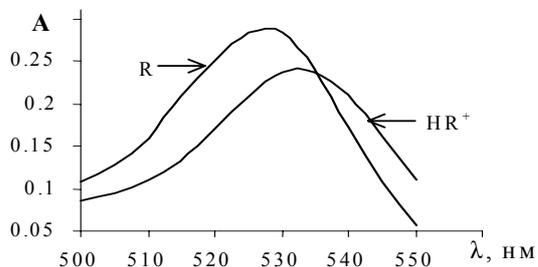


Рис. 1. Спектры поглощения различных форм красителя **2** в мицеллярном растворе ДСН (0.01 моль/л) при $I=0.05$ моль/л (NaCl); pH=1.2 (HR^+) и 12 (R).

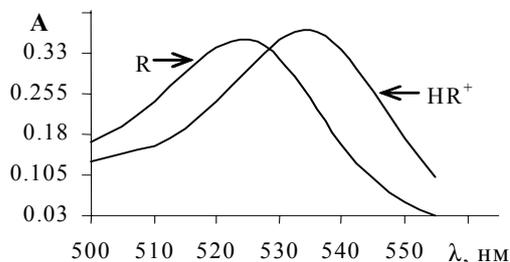


Рис. 2. Спектры поглощения различных форм красителя **3** в мицеллярном растворе Твин 80 (0.01 моль/л) при $I=0.05$ моль/л (NaCl); pH=1.2 (HR^+) и 12 (R).

В таблице 2 приведены спектральные характеристики сопряженных форм родаминовых красителей в мицеллярных растворах ПАВ. Интересно отметить, что значения λ_{\max} соответствующих форм родамина 19 и N,N' -дибутилродамина в мицеллах как ДСН, так и неионных ПАВ практически совпадают между собой и мало зависят от природы ПАВ. Гипсохромный сдвиг полос поглощения соединений **2** и **3** относительно таковых для родамина Б обусловлен различиями в строении исследованных индикаторов; как известно, диалкиламиногруппа является более электронодонорным заместителем, чем алкиламиногруппа.

Таблица 2. Спектральные характеристики родаминовых красителей в мицеллярных растворах ПАВ (0.01 моль/л), 25°C

ПАВ	I , моль/л (NaCl)	родамин 19		N,N' -дибутилродамин		родамин Б [9]	
		λ_{\max}^R , нм	$\lambda_{\max}^{HR^+}$, нм	λ_{\max}^R , нм	$\lambda_{\max}^{HR^+}$, нм	λ_{\max}^R , нм	$\lambda_{\max}^{HR^+}$, нм
ДСН	0.05	525	533	527	532	555	560
ДСН	0.4	525	535	528	535	555	565
Твин 80	0.05	524	534	–	–	552 ^a	564 ^a
Тритон X 100	0.05	525	535	525	535	552 ^a	564 ^a

^a с ПАВ = 0.05 моль/л, $I = 0.01$ моль/л

Выводы

Впервые исследованы спектральные и кислотно-основные свойства N,N' -дибутилродамина и родамина 19 в мицеллярных растворах анионного и неионных ПАВ. Получены значения показателей "кажущихся" констант ионизации в условиях полного связывания, pK_a^{ac} , N,N' -дибутилродамина и родамина 19 в мицеллярных растворах ПАВ. Проведен сравнительный анализ кислотно-основных характеристик N,N' -дибутилродамина и родамина 19 с таковыми для родамина Б. Показано, что кислотно-основные свойства исследуемых индикаторов в мицеллах анионного и неионных ПАВ сходны со свойствами родамина Б. Это объясняется одинаковой локализацией хромофорной части родаминов в соответствующих мицеллах.

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
2. Snare M.J., Treloar F.E., Ghiggino K.P., Thistlethwaite P.J. J. Photochem. 1982. V.18. P.335-346.
3. Ediger M.D., Dominique R.P., Fayer M.D. J. Chem. Phys. 1984. V.80. No.3. P.1246-1253.
4. Maiti N.C., Krishna M.M.G., Britto P.J., Periasamy N. J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. No.51. P.11051-11060.
5. Ishibashi K., Sato O., Baba R., Hashimoto K., Fujishima A. J. Electroanal. Chem. 1999. V.465. P.195-199.
6. Yuan D.O., Koga K., Kouroggi Y., Fujita K. Tetrahedron Lett. 2001. V.42. P.6727-6729.
7. Zhang Y.J., Cao W.X., Xu J. Chin. J. Chem. 2002. V.20. P.322-326.
8. Pal P., Zeng H., Durocher G., Girard D., Giasson R., Blanchard L., Gaboury L., Villeneuve L. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V.98. P.65-72.
9. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Doroshenko A.O. J. Fluorescence. 2003. V.13. No.3. P.235-248.
10. Мchedlov-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Химическая физика. 1996. Т.15. С.105-120.
11. Mchedlov-Petrossyan N.O., Timiy A.V., Vodolazkaya N.A. J. Molec. Liquids. 2000. V.87. P.75-84.
12. Мchedlov-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: изд. Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. 2004. 326 с.
13. Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1985. Т.59. № 12. С.3000-3004.
14. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. V.85. P.551-560.
15. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1989. V.85. P.561-578.
16. Lopez Arbeloa F., Urrecha Aquirresacona I., Lopez Arbeloa I. Chem. Physics. 1989. V.130. P.371-378.
17. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1972. 400 с.

Поступила в редакцию 22 июля 2005 г

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). A.G. Yakubovskaya, O.A. Zavada, N.A. Vodolazkaya, V.I. Alekseeva, N.O. Mchedlov-Petrossyan. The acid-base equilibria of rhodamine dyes in micellar solutions of colloidal surfactants.

The "apparent" dissociation constants of two rhodamine dyes, *N,N'*-dibutylrhodamine and rhodamine 19, were determined in micellar solutions of anionic surfactant sodium *n*-dodecylsulfate at various ionic strengths of the bulk phase, as well as of nonionic surfactants. The data are compared with those obtained previously for rhodamine B.