

УДК 543.42.062 + 547.633.6

Н.А. Водолазкая

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА В СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛАХ ЦВИТТЕРИОННОГО СУЛЬФОБЕТАИНОВОГО ПАВ С КАТИОННЫМ, АНИОННЫМ И НЕИОННЫМ ПАВ

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина, E-mail: vodolazkaya@univer.kharkov.ua

При помощи спектрофотометрического метода определены показатели «кажущихся» констант ионизации флуоресцеина в смешанных мицеллах цвиттерионного ПАВ – цетилдиметиламмонийпропансульфоната – с катионным, анионным и неионным ПАВ. По спектрам поглощения красителя сделаны выводы о таутомерии молекулярных и ионных форм.

Ключевые слова: флуоресцеин, мицеллы, спектры поглощения красителя, константы ионизации

Флуоресцеин благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам находит широкое применение при исследовании истинных и коллоидных растворов, а также в биохимии, биомедицине, фотофизике и других сопредельных науках [1–4]. Спектры поглощения и флуоресценции этого красителя сильно зависят от pH [2, 5–8] и поэтому для его рационального использования необходимо располагать данными о константах ионизации индикатора в соответствующих растворителях.

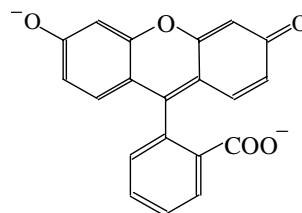
Флуоресцеин достаточно подробно исследован в органических и водно-органических смесях, в мицеллярных растворах ПАВ и других организованных системах [2, 9–11].

Ранее [12] нами было изучено поведение флуоресцеина и его производных в мицеллах цвиттерионного амфифила. Однако в литературе отсутствуют данные о константах ионизации флуоресцеина в бинарных смесях ПАВ, содержащих цвиттерионное сульфобетаиновое ПАВ, которое может взаимодействовать как с анионными и катионными, так и с неионными ПАВ [13, 14]. При этом во всех случаях образуются изотропные прозрачные мицеллярные растворы в отличие, например, от смесей катионного и анионного ПАВ.

Поэтому, продолжив систематическое исследование протолитических свойств флуоресцеина [2], мы изучили кислотно-основные и таутомерные превращения

флуоресцеина в смешанных мицеллах цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ (цетилдиметиламмонийпропансульфонат, ЦДАПС) с катионным (цетилтриметиламмоний бромид, ЦТАБ), анионным (*n*-додецилсульфат натрия, ДСН) и неионным (Тритон X-100, ТХ-100) поверхностно-активными веществами.

Структурная формула дианиона, R²⁻, флуоресцеина приведена ниже:



Значения pK_a , отвечающие равновесиям ступенчатой ионизации красителя [уравнения (1–3)], были определены при 25.0 °С и ионной силе, I, объемной фазы 0.05 М (NaCl + компоненты буферного раствора или HCl) при помощи спектрофотометрического метода с потенциометрическим контролем pH водной фазы [12].



Концентрация красителя была порядка 10^{-6} – 10^{-5} М, суммарная концентрация ПАВ в бинарной смеси составляла 1.5×10^{-3} М в случае добавок ЦТАБ к цвиттерионному ПАВ и 5×10^{-3} М – с добавками ДСН или ТХ-100. Таким образом, на одну мицеллу ПАВ приходилось не более одной молекулы красителя, если считать, что число агрегации для данного сорта мицелл порядка 100 [15].

При исследовании индикаторных красителей в мицеллярных растворах ПАВ ключевой характеристикой является так называемая «кажущаяся» константа ионизации, K_a^a (верхний индекс обозначает слово «apparent») [2, 10, 15]. Отношение концентраций равновесных форм индикатора ($\text{HR}^z \rightleftharpoons \text{R}^{z-1} + \text{H}^+$) в коллоидной системе определяется при помощи спектрофотометрического метода, а значение pH_w характеризует объемную (водную) фазу и определяется потенциометрически в цепи с переносом, включающей стеклянный электрод в качестве индикаторного и хлоридсеребряный как электрод сравнения.

Фактически K_a^a является константой двухфазного кислотно-основного равновесия при условии полного или частичного связывания обеих или одной из равновесных форм индикатора мицеллярной псевдофазой [10, 15].

В основе общепризнанной электростатической модели для индикаторов, связанных мицеллами, лежит уравнение, связывающее значение $\text{p}K_a^a$ и электростатический потенциал (Ψ) в области локализации связанных ионов или молекул [10, 15].

Стандартная методика определения $\text{p}K_a^a$. Для флуоресцеина равновесия (2) и (3) сильно перекрываются, поэтому значения $\text{p}K_a^a$ были рассчитаны из зависимостей светопоглощения от pH при фиксированной длине волны и постоянной общей концентрации красителя согласно уравнению (4) с использованием компьютерной программы CLINP [16].

$$A = \frac{A_{\text{H}_2\text{R}} h^2 + A_{\text{HR}^-} h K_{a1} + A_{\text{R}^{2-}} K_{a1} K_{a2}}{h^2 + h K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}, \quad (4)$$

где A – светопоглощение при соответствующем значении pH; $A_{\text{H}_2\text{R}}$; A_{HR^-} ; $A_{\text{R}^{2-}}$ – светопоглощение в условиях полного превращения красителя в соответствующую форму; $h = 10^{-\text{pH}}$.

Для определения значений $\text{p}K_{a1}^a$ и $\text{p}K_{a2}^a$ использовали 15–20 рабочих растворов с различными значениями pH и в среднем 20 аналитических длин волн. Спектры ионов R^{2-} измеряли при pH 9–12 в разбавленных растворах NaOH. Так как равновесие (1) сильно смещено в кислую область в изучаемых средах, то спектр формы H_3R^+ зафиксировать не удалось и значения $\text{p}K_{a0}^a$ не были определены.

Величины светопоглощений моноаниона при различных длинах волн можно рассчитать, имея значения $\text{p}K_{a1}^a$ и $\text{p}K_{a2}^a$, по уравнению (5) в интервале $\text{p}K_{a1}^a \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{a2}^a$:

$$A_{\text{HR}^-} = A + (A - A_{\text{H}_2\text{R}}) h (K_{a1})^{-1} + (A - A_{\text{R}^{2-}}) (h)^{-1} K_{a2}. \quad (5)$$

Уточнение экспериментально найденных значений $A_{\text{H}_2\text{R}}$ было выполнено при $\text{pH} \leq \text{p}K_{a1}^a$ с помощью уравнения (6):

$$A_{\text{H}_2\text{R}} = A + (A - A_{\text{HR}^-}) (h)^{-1} K_{a1} + (A - A_{\text{R}^{2-}}) (h)^{-2} K_{a1} K_{a2}, \quad (6)$$

чтобы избежать какого-либо влияния следов интенсивно окрашенных форм HR^- и R^{2-} флуоресцеина на спектры нейтральных форм.

Типичные спектры поглощения флуоресцеина от pH представлены на рис. 1.

Результаты определения $\text{p}K_a^a$ ступенчатой ионизации флуоресцеина приведены в табл. 1. В таблице 2 представлены спектральные характеристики ионных и молекулярных форм красителя.

Ступенчатая диссоциация флуоресцеина представлена на схеме 1 [2].

Все структуры флуоресцеина в растворах являются окрашенными, за исключением лактона IV, бесцветного из-за sp^3 -гибридизации узлового атома углерода. Анионы HR^- и R^{2-} флуоресцеиновых красителей также могут иметь лактонное строение (не показаны на схеме 1), но лишь в том случае, когда в качестве заместителей в положениях 2,4,5,7 имеются нитрогруппы [2]. Что же касается

таутомерии однозарядных анионов HR^- , то известно, что в случае узких полос поглощения (частицы VI и VII) ионизация карбоксильной группы проявляется в спектрах и приводит к гипсохромному сдвигу максимума на

несколько нанометров [2]. В ходе данного исследования таутомерной формы моноаниона в виде частицы VI зафиксировано не было (см. табл. 2).

Таблица 1. Значения pK_a^a флуоресцеина в различных системах при $I = 0.05$ М (NaCl + компоненты буферного раствора), 25 °С

Система	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a
вода, $I \rightarrow 0$ [2]	4.45±0.02	6.80±0.01
неионное ПАВ (Твин-80) [2]	6.33	6.56
ЦТАБ, $I = 4$ М (KCl) [11]	6.41±0.10	7.17±0.06
цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), $I = 0.05$ М (KCl) [2]	3.60±0.05	5.54±0.11
1.5×10^{-3} М ЦДАПС, $I = 0.05$ М (NaCl) [12]	5.95±0.04	6.80±0.03
мольная доля ЦТАБ в смеси [ЦТАБ – ЦДАПС] ΣC (ПАВ) = 1.5×10^{-3} М		
0.25	5.22±0.06	6.29±0.02
0.50	4.75±0.17	5.87±0.08
0.75	4.59±0.05	5.98±0.02
1	4.27±0.03	5.55±0.02
мольная доля ДСН в смеси [ДСН – ЦДАПС] ΣC (ПАВ) = 5×10^{-3} М		
0.25	6.22±0.17	6.57±0.12
0.50	5.99±0.09	6.23±0.09
0.75	5.42±0.13	6.19±0.06
1 ¹	–	–
мольная доля ТХ-100 в смеси [ТХ-100 – ЦДАПС] ΣC (ПАВ) = 5×10^{-3} М		
0.25	5.87±0.16	6.87±0.25
0.50	5.96±0.08	6.65±0.04
0.75	6.33±0.04	6.75±0.03
1 (Твин-80)	6.33	6.56

¹ В мицеллах ДСН значения pK_a^a флуоресцеина не были определены, так как формы HR^- и R^{2-} не связываются отрицательно заряженной поверхностью

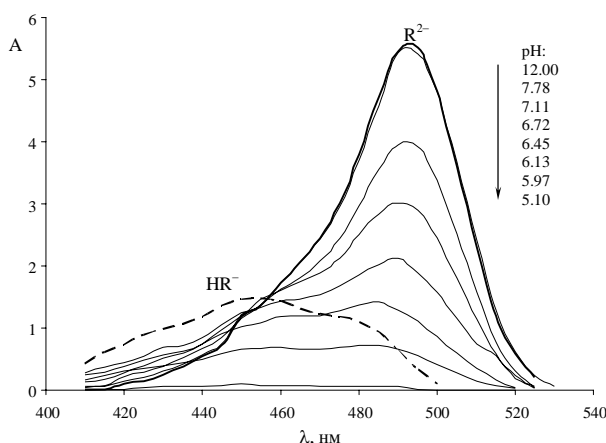


Рис. 1. Спектры поглощения флуоресцеина при варьировании pH в смешанных мицеллах ЦДАПС и ТХ-100 при ΣC (ПАВ) = 5×10^{-3} М, мольная доля ТХ-100 равна 0.5. Спектр формы HR^- рассчитан совокупно со значениями pK_{a1}^a и pK_{a2}^a и уточнен по уравнению (5)

Таблица 2. Спектральные свойства флуоресцеина в различных системах при I = 0.05 М (NaCl + компоненты буферного раствора), 25 °С

Система	λ_{\max} , нм / $E_{\max} \times 10^{-3}$, М ⁻¹ см ⁻¹		
	H ₂ R	HR ⁻	R ²⁻
вода [2]	437(13.9); 470(4.0); 485(3.0)	454(32.7); 474(33.8)	491(88.0)
неионное ПАВ (Твин-80) [2]	– ¹	453–455; 469–473	490–492
ЦТАБ, I = 4 М (KCl) [11]	465; 490	455; 480	500
1.5×10 ⁻³ М ЦДАПС, I = 0.05 М (NaCl) [12]	465; 495	455; 475	500
мольная доля ЦТАБ в смеси [ЦТАБ – ЦДАПС] ΣС (ПАВ) = 1.5×10 ⁻³ М			
0.25	460; 480-485	455; 485	500
0.50	455-460; 480–485	455; 485	500
0.75	460; 480–485	460; 485	500
1	455; 480–485	455; 485	500
мольная доля ДСН в смеси [ДСН – ЦДАПС] ΣС (ПАВ) = 5×10 ⁻³ М			
0.25	445(1.01); 475(0.67)	460(22.67); 475(23.10)	491(82.59)
0.50	445(0.95); 490(0.33)	455(32.87); 470(32.65)	491(84.47)
0.75	440(8.48); 480(2.05)	460(26.27); 475(29.64)	490(84.82)
1 ²	–	–	–
мольная доля ТХ–100 в смеси [ТХ–100 – ЦДАПС] ΣС (ПАВ) = 5×10 ⁻³ М			
0.25	– ³	460(42.89); 490(40.90)	499(85.65)
0.50	– ³	455(21.87); 475(17.51)	493(82.93)
0.75	– ³	455(39.97); 480(37.39)	491(91.20)
1	см. λ_{\max} в этой таблице для неионного ПАВ (Твин-80)		

^{1,3} Наблюдается сильное обесцвечивание нейтральной формы флуоресцеина из-за образования бесцветного лактона. ² В мицеллах ДСН значения λ_{\max} флуоресцеина не были определены, так как формы HR⁻ и R²⁻ не связываются отрицательно заряженной поверхностью

Протолитические равновесия флуоресцеина в смеси цвиттерионного и катионного ПАВ. Из литературных данных известно [14], что присутствие мицелл катионных и цвиттерионных ПАВ увеличивает «кажущуюся» кислотность сопряженных форм 2-фенилацетилфурана и 2-фенилацетилтиофена. Это объясняется сродством мицелл этих ПАВ к енольной форме этих двух

субстратов. Кроме того, в данной работе рассматриваются вопросы ассоциации некоторых анионных красителей с цвиттерионными мицеллами, влияние добавок сульфобетаинового ПАВ на полимерный гель, содержащий краситель – феноловый красный, а также спектральные характеристики азокрасителей в растворах цвиттерионных ПАВ и их смесях с ионными и неионными ПАВ [14].

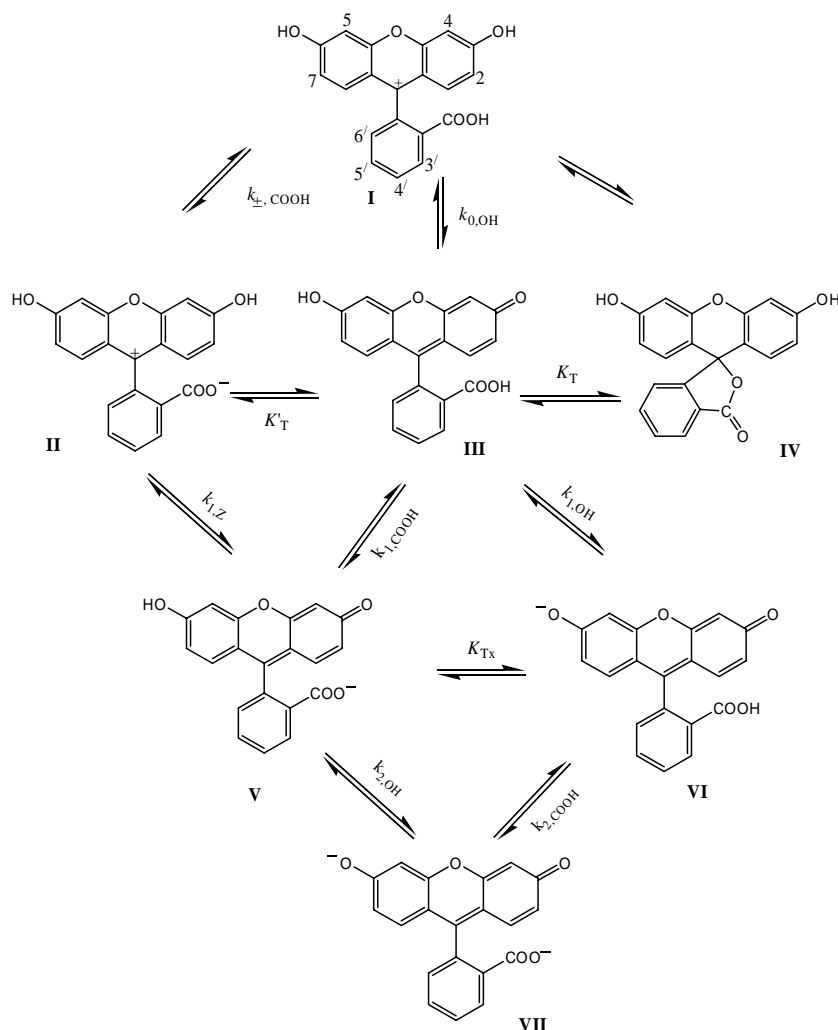


Схема 1. Протолитические превращения флуоресцеина: $K_T = [IV] / [III]$; $K'_T = [II] / [III]$; $K_{Tx} = [VI] / [V]$; $k_{\pm COOH} = a_{H^+} a_{II} / a_I$; $k_{0,OH} = a_{H^+} a_{III} / a_I$; $k_{1,Z} = a_{H^+} a_V / a_{II}$; $k_{1,COOH} = a_{H^+} a_V / a_{III}$; $k_{2,OH} = a_{H^+} a_{VII} / a_V$; $k_{1,OH} = a_{H^+} a_{VI} / a_{III}$; $k_{2,COOH} = a_{H^+} a_{VII} / a_{VI}$.

Из полученных данных видно (табл. 2), что по сравнению с водными растворами наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения формы R^{2-} флуоресцеина на 9 нм для смешанных мицелл. Это свидетельствует о связывании дианиона как смешанными мицеллами, так и катионными, и цвиттерионными мицеллами за счет гидрофобного и электростатического взаимодействий.

Анализ полученных спектров поглощения моноаниона HR^- флуоресцеина показывает сдвиг второго максимума полосы поглощения на 11 нм в смешанных и катионных мицеллах по сравнению с водой, что подтверждает связывание этой формы наноагрегатами.

Спектральные характеристики формы HR^- флуоресцеина в мицеллах цвиттергента напоминают таковые в мицеллах неионного ПАВ (табл. 2). Характер спектра моноаниона флуоресцеина свидетельствует о преобладании таутомера (V) (см. схему 1) [2] как для смешанных, так и для мицелл катионных и цвиттерионных ПАВ, и водных растворов.

Для нейтральной формы H_2R изученного красителя наблюдается гипсохромный сдвиг второго значения λ_{max} примерно на 10 нм относительно водного раствора и исчезновение полосы поглощения в районе 437 нм, относящейся к полярному цвиттерионному таутомеру II. Это характерно для неводных и

водно-органических сред [2]. Форма H_2R флуоресцеина полностью связывается смешанными мицеллами, а также мицеллами цвиттерионного и катионного ПАВ из-за ее малой растворимости в воде. По форме спектра нейтральной формы (табл. 2) можно судить о наличии поглощающих частиц (III), находящихся в равновесии с лактонными структурами (IV), во всех системах [2]. Сильное обесцвечивание растворов в области рН, соответствующей полному выходу нейтральной формы флуоресцеина, свидетельствует о сильном сдвиге таутомерного равновесия [хиноид (III) \rightleftharpoons лактон (IV)] в сторону образования бесцветного лактона как в смешанных, так и в мицеллах катионного и цвиттерионного ПАВ.

Спектральные характеристики всех форм индикатора в смешанных мицеллярных растворах напоминают таковые для мицелл катионных ПАВ, что свидетельствует о большем электростатическом взаимодействии ионных форм флуоресцеина с головными группами катионного ПАВ в смешанных мицеллах. Следовательно, несмотря на высокий дипольный момент гидрофильной части амфифила, агрегаты последнего можно рассматривать скорее как мицеллы катионного ПАВ с ковалентно фиксированными в эквивалентном количестве противоионами (группы SO_3^-) и в целом их воздействие на связанные молекулы и ионы красителей аналогично эффектам нейтральных мицелл.

Из таблицы 1 видно, что значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a флуоресцеина возрастают при увеличении содержания цвиттерионного ПАВ (рис. 2). Как известно [15], неионные добавки повышают значения pK_a^a органических реагентов в случае мицелл катионных ПАВ, таким образом, появление нейтральных молекул в области Штерна приводит к снижению поверхностной плотности заряда и, следовательно, снижает значение $|\Psi|$ поверхности катионных мицелл [10, 15]. Это свидетельствует о том, что в данном случае цвиттергент ведет себя как неионная добавка [12, 15]. Например, в смеси неионного ПАВ (Твин-80) и катионного ПАВ *N*-цетилпиридиний хлорида (молярная доля последнего равна 0.2), $\sum C_{ПАВ} = 0.003$ М, $I = 0.05$ М значения показателей «кажущихся» констант

ионизации, pK_{a1}^a и pK_{a2}^a составили 5.83 и 6.68 соответственно [17]. Сравнение этих данных с изученными нами системами смешанных мицелл ЦТАБ и ЦДАПС, показывает, что цвиттерионное ПАВ в данном случае проявляет свойство неионной добавки.

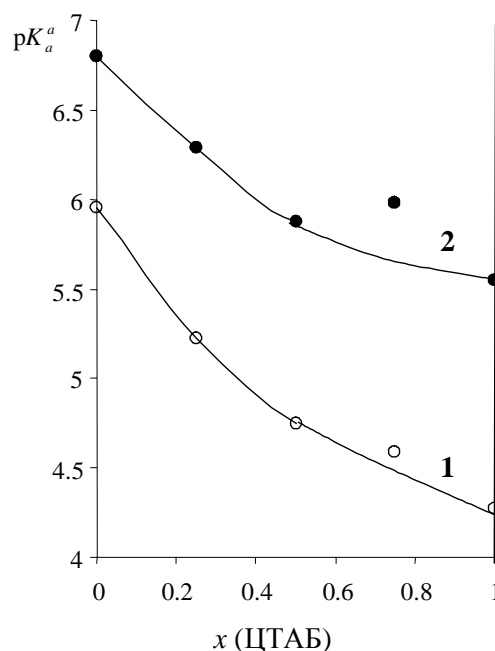


Рис. 2. Зависимость значений pK_a^a флуоресцеина в смеси цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС) и катионного ПАВ (ЦТАБ) от мольной доли ЦТАБ, $\sum C$ (ПАВ) = 1.5×10^{-3} М, $I = 0.05$ М (NaCl + компоненты буферного раствора); 1 – pK_{a1}^a , 2 – pK_{a2}^a

Таким образом, в смеси катионного и цвиттерионного ПАВ последнее ведет себя как неионное ПАВ, увеличивая значения как pK_{a1}^a , так и pK_{a2}^a флуоресцеина, а, следовательно, снижает значение $|\Psi|$ в смешанных мицеллах за счет появления нейтральных молекул в области Штерна, что приводит к снижению поверхностной плотности заряда.

Протолитические равновесия флуоресцеина в смеси цвиттерионного и анионного ПАВ. Из таблицы 2 видно, что не наблюдается сдвига максимума полосы поглощения формы R^{2-} для смешанных мицелл по сравнению с таковым для водных растворов, в то время как в мицеллярных растворах цвиттерионного ПАВ без добавок ДСН λ_{max} сдвигается на 9 нм. Это свидетельствует о полном связывании дианиона флуоресцеина цвиттерионными мицел-

лами, но не смешанными мицеллами цвиттерионного и анионного ПАВ.

Анализ полученных спектров поглощения моноаниона HR^- флуоресцеина показывает, что сдвиг максимума полосы поглощения по сравнению с водными растворами незначителен, иногда в пределах погрешности измерения ± 5 нм, что может свидетельствовать о неполном связывании этой формы псевдофазой смешанных мицелл. Характер спектра моноаниона данного красителя [2] позволяет заключить, что форма HR^- находится преимущественно в виде карбоксилатного таутомера V (см. схему) в смешанных анион-цвиттерионных мицеллах.

Форма H_2R флуоресцеина полностью связывается псевдофазой данного типа. Как и в случае смешанных мицелл катионного и цвиттерионного ПАВ, нейтральная форма находится в виде поглощающей частицы III в равновесии с бесцветной лактонной структурой (IV). Обесцвечивание растворов нейтральной формы флуоресцеина свидетельствует о сильном сдвиге таутомерного равновесия в сторону образования бесцветного лактона в смешанных мицеллах данного типа.

Что же касается изменений величин $\text{p}K_a^a$ красителя с увеличением мольной доли анионного ПАВ в смеси, то наблюдается небольшое возрастание показателей значений ступенчатой диссоциации флуоресцеина. Это может объясняться вкладом в $\text{p}K_a^a$ электростатической составляющей $(-\frac{\Psi F}{2.303RT})$ [10, 15].

Протолитические равновесия флуоресцеина в смеси цвиттерионного и неионного ПАВ. Из полученных спектральных данных для дианиона R^{2-} флуоресцеина в смешанных мицеллах цвиттерионного и неионного ПАВ при различной мольной доле последнего (рис. 1 и табл. 2) можно сделать следующие выводы. По мере увеличения мольной доли неионного ПАВ в смешанных цвиттерион-неионных мицеллах, λ_{max} сдвигается гипсохромно по сравнению с таковым в мицеллах ЦДАПС и уже примерно при мольной доле TX-100, равной 0.5, становится таким же как в воде. Это может свидетельствовать о неполном связывании формы R^{2-} флуоресцеина по мере появления в слое Штерна смешанных мицелл молекул неионного ПАВ, что приводит к

ослаблению электростатического взаимодействия дианиона с аммониевым центром молекул ЦДАПС.

Судя по спектрам поглощения моноаниона HR^- флуоресцеина (табл. 2), практически не наблюдается сдвига максимума полосы поглощения по сравнению с водными растворами, что свидетельствует о неполном связывании этой формы смешанными мицеллами. Моноанион HR^- флуоресцеина в данной системе, как и в предыдущих случаях, находится преимущественно в виде карбоксилатного таутомера V при всех соотношениях ЦДАПС и TX-100. Такой характер таутомерии моноаниона флуоресцеина наблюдается как в водных растворах, так и в смешанных мицеллах ЦДАПС и различного вида ПАВ.

Форма H_2R флуоресцеина практически полностью обесцвечивается в смешанных мицеллах неионного и цвиттерионного ПАВ по сравнению как с водными растворами, так и с другими смешанными мицеллами. Это подтверждает сильный сдвиг таутомерного равновесия [хиноид (III) \rightleftharpoons лактон (IV)] в сторону образования бесцветного лактона IV. Видимо, это отражает взаимодействие молекулярной формы красителя с оксиэтиленовыми цепочками неионного ПАВ. Известно, что слой Штерна неионных мицелл, представляющий собой оксиэтиленовую «мантию», имеет достаточно низкое значение эффективной диэлектрической проницаемости (порядка 30–40) [15]. Такое микроокружение, по всей видимости, и приводит к сильному сдвигу таутомерного равновесия в сторону лактонной структуры, которая преобладает в средах с достаточно низкой диэлектрической проницаемостью [2].

По полученным данным видно (табл. 1), что значение $\text{p}K_{a1}^a$ по сравнению с водными растворами увеличивается в мицеллах как цвиттерионного ПАВ, так и неионного ПАВ. При этом в мицеллах неионного ПАВ в большей степени, чем в мицеллах ЦДАПС, то есть свойства мицеллярных растворов ЦДАПС напоминают свойства мицелл неионных ПАВ, а не мицелл катионных ПАВ [12]. По мере увеличения мольной доли Тритона X-100 в смешанных цвиттерион-неионных мицеллах значения $\text{p}K_{a1}^a$ закономерно увеличиваются.

Что же касается значений pK_{a2}^a , то как в мицеллах ЦДАПС, Тритона X-100, так и в смешанных мицеллах их изменения по сравнению с водными значениями незначительны. Это, вероятно, объясняется неполным связыванием дианиона данными агрегатами.

По полученным кислотно-основным характеристикам флуоресцеина в смешанных мицеллах цвиттерионного и неионного ПАВ можно заключить, что добавка неионного ПАВ к мицеллам ЦДАПС по отношению к кислотно-основным свойствам красителя усиливает «неионный» характер влияния мицелл цвиттерионного ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностно-активные вещества использовались без дополнительной очистки: цетилдиметиламмонийпропансульфонат (99.0 %) фирмы «Fluka», *n*-додецилсульфат натрия (99.0 %) фирмы «Вектон», цетилтриметиламмоний бромид (99.0 %) и Тритон X-100 фирмы «Sigma». Использовали флуоресцеин, применявшийся ранее в нашей лаборатории [12].

Методика приготовления растворов.

Исходные растворы ПАВ готовили весовым методом. Объемный метод для приготовления растворов не является подходящим, так как возникают трудности при перенесении навески в колбу вследствие обильного вспенивания вещества.

Растворы красителя готовили весовым методом с последующим разбавлением. Так как краситель полностью не растворялся, то его

раствор пропускали через бумажный складчатый фильтр. Концентрацию флуоресцеина устанавливали спектрофотометрически, применяя закон Бугера-Ламберта-Бера. Значение молярного коэффициента светопоглощения флуоресцеина принимали равным $88000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при $\lambda_{\text{max}} = 491 \text{ nm}$ [2].

Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ($t = 25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$). Значения pH варьировали при помощи фосфатных, ацетатных либо боратных буферных растворов, а также растворов хлороводородной кислоты (при $\text{pH} < 4$).

Для измерения светопоглощения использовался спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО). При проведении эксперимента использовались стеклянные кюветы 1 и 5 см, в зависимости от интенсивности окраски раствора, при том, чтобы значения светопоглощения не были ниже 0.1 и выше 1.3.

Для измерения ЭДС использовался pH-метр pH-151МИ. Значение pH водной фазы измеряли при термостатировании ($t = 25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$) при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, градуированной по стандартным буферным растворам.

Автор выражает благодарность своим студентам-дипломникам Лариной О.В., Пушкаревской Е.В. и Грищенко Л.В. за определение констант ионизации флуоресцеина в мицеллярных средах, а также профессору Н.О. Мчедлову-Петросяну за плодотворное обсуждение результатов.

Кислотно-основні та таутомерні рівноваги флуоресцеїну у змішаних міцеллах цвітеріонної сульфобетаїнової ПАР з катіонною, аніонною та неионною ПАР

Н.О. Водолазька

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна, vodolazkaya@univer.kharkov.ua*

За допомогою спектрофотометричного методу визначено показники «уявних» констант іонізації флуоресцеїну у змішаних міцеллах цвітеріонної ПАР – цетилдиметиламмонійпропансульфонату – з катіонною, аніонною та неионною ПАР. По спектрах поглинання барвника зроблено висновки про таутомерію молекулярних та іонних форм.

Ключові слова: флуоресцеїн, міцели, спектри поглинання барвника, константи іонізації

Acid-base and tautomeric equilibria of fluorescein in mixed micelles of zwitterionic sulfobetaine surfactant with cationic, anionic and nonionic surfactants

N.A. Vodolazkaya

V.N. Karazin Kharkov National University
4 Svoboda Sq., Kharkov, 61022, Ukraine, vodolazkaya@univer.kharkov.ua

Values of “apparent” ionization constants of fluorescein were determined in mixed zwitterionic surfactant micelles – cetyldimethylammoniopropanesulfonate – with cationic, anionic and nonionic surfactants by spectrophotometric method. The tautomerism of both molecular and ionic forms has been found from the absorption spectra of dyes.

Keywords: fluorescein, micelles, absorption spectra of dye, ionization constants

ЛИТЕРАТУРА

1. Haugland R.P. Handbook of fluorescent probes and research products. – Eugen: Molecular Probes, 2002. – 966 p.
2. Мчедлов-Петросян Н.О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? // Вестник Харьковского национального университета. Химия. – 2004. – № 626, вып.11 (34). – С. 221–312.
3. Balzani V., Ceroni P., Gestermann S. et al. Fluorescent guests hosted in fluorescent dendrimers // Tetrahedron. – 2002. – V. 58. – P. 629–637.
4. Lavis L.D., Rutkovski T.J., Raines R.T. Tuning the pK_a of fluorescein to optimize binding assays // Anal. Chem. – 2007. – V. 79, N 17. – P. 6775–6782.
5. Biswas S., Bhattacharya S.Ch., Sen P.K., Moulik S.P. Absorption and emission spectroscopic studies of fluorescein dye in alkanol, micellar and microemulsion media // J. Photochem Photobiol. A. – 1999. – V. 123. – P. 121–128.
6. Gholivand M.B., Ghasemi J.B., Saaidpour S., Mohajeri A. Spectrophotometric study of the effects of surfactants and ethanol on the acidity constants of fluorescein // Spectrochim. Acta, Part A. – 2008. – V. 71. – P. 1158–1165.
7. Niazi A., Yazdanipour A., Ghasemi J. et al. Spectrophotometric determination of the dissociation constants of fluorescein in micellar media // Croat. Chem. Acta. – 2009. – V. 82, N 4. – P. 753–759.
8. Niazi A., Yazdanipour A., Ghasemi J. et al. Spectrophotometric investigation of the acidity constants of fluorescein in various water-organic solvent media // Chem. Eng. Comm. – 2008. – V. 195. – P. 1257–1268.
9. Kibblewhite J., Drummond C.J., Grieser F., Thistlethwaite P.J. Lipoidal eosin and fluorescein derivatives as probes of the electrostatic characteristics of self-assembled surfactant-water interfaces // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93, N 21. – P. 7464–7473.
10. Mchedlov-Petrossyan N.O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: differentiating influence of the pseudophase and salt effects // Pure Appl. Chem. – 2008. – V. 80, N 7. – P. 1459–1510.
11. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kleshchevnikova V.N. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1994. – V. 90, N 4. – P. 629–640.
12. Водолазкая Н.А., Шахова П.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых красителей в водных мицеллярных растворах цвиттерионного сульфобетаинового поверхностно-активного вещества // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 1081–1089.
13. Li F., Li G.-Z., Chen J.-B. Synergism in mixed zwitterionic-anionic surfactant solutions and the aggregation numbers of the mixed micelles

- // Colloids and Surfaces. A. – 1998. – V. 145. – P. 167–174.
14. *Guo L.N.* Solution behavior of dye – surfactant association // J. Colloid Interface Sci. – 1994. – V. 63, N 2. – P. 334–346.
15. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Харьков: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
16. *Холин Ю.В.* CLINP 2.1, a software program for computation of stability constants and physicochemical parameters of complex compounds in solutions, extractational and sorptional systems on the base of composition-property dependencies [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
17. *Mchedlov-Petrosyan N.O., Timiy A.V., Vodolazkaya N.A.* Ionization and tautomerism of fluorescein dyes in mixed micellar solutions // Вісник Харківського національного університету. – 2002. – № 549, вип. 8 (31). – С. 144–157.

Поступила 06.09.2013, принята 15.01.2014