

УДК 543.42.062+544.77+547.633.6

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫХ ИНДИКАТОРОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННОГО ДИМЕРНОГО ПАВ**Е. В. Пушкаревская, С. В. Шеховцов, Н. А. Водолазкая**

Изучены кислотно-основные равновесия сульфопфталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ (16-4-16). Обнаружено дифференцирующее действие мицелл димерного ПАВ по отношению к кислотной ионизации сульфопфталеинов, выраженное в большей степени, чем в мицеллах обычного катионного ПАВ. Оценено значение электростатического потенциала мицелл димерного катионного ПАВ, которое составляет около 120 мВ.

Ключевые слова: кислотно-основное равновесие, сульфопфталеиновый индикатор, мицелла димерного ПАВ, «кажущаяся» константа ионизации, дифференцирующее действие, электростатический потенциал.

Димерные ПАВ (Gemini surfactants) представляют собой новый класс поверхностно-активных веществ, имеющих две углеводородные цепочки и две полярные головные группы, которые связаны между собой спейсерной группой [1-5]. При этом спейсер может быть гидрофобным (алифатическим или ароматическим), гидрофильным (полиэстер), коротким (две метиленовых группы) или длинным (20 и более метиленовых групп), жестким (стильбен) или гибким (полиметиленовая цепочка) [1, 2]. Димерные ПАВ известны в патентной литературе с 1935 года, в то время как первые научные сообщения об исследованиях этих ПАВ появились в 1971 году в работах Бантона и др. [1, 3, 5].

По сравнению с обычными ПАВ димерные аналоги обладают рядом специфических свойств: низкими значениями критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуры Крафта, высокой поверхностной активностью и солубилизирующей способностью, многообразием образующихся по форме агрегатов [1-6]. Одной из наиболее изученных, с точки зрения физико-химических свойств, групп димерных ПАВ являются бис-четвертичные аммониевые соли [1, 5, 7].

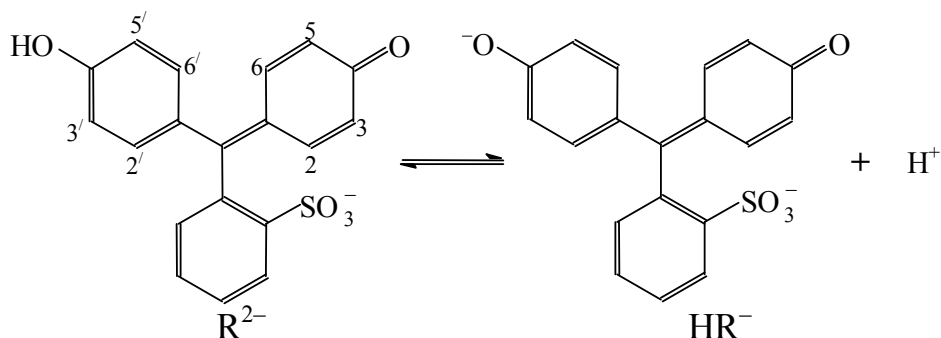
Хорошо известно, что идеальными зондами для исследования сольватационных свойств организованных растворов, в частности мицелл димерных ПАВ, являются индикаторные красители [2, 5, 7-9], спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительно реагирует на локальное окружение. К настоящему времени имеется множество работ, посвященных изучению протолитических равновесий органических электролитов, в частности индикаторов, в мицеллярных растворах обычных ПАВ разных типов [8], и практически отсутствуют данные о таких исследованиях в растворах, содержащих мицеллы димерных ПАВ.

Ключевой характеристикой индикатора в организованных растворах является определяемая спектрофотометрически с потенциометрическим контролем рН так называемая «кажущаяся» константа ионизации, K_a^a [8]:

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

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.

Таким образом, нами было синтезировано димерное бис-четвертичное аммониевое ПАВ (Br^- , $C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+ - (CH_2)_4 - N(CH_3)_2C_{16}H_{33}, Br^-$, 16-4-16), аналогичное по структуре «мономерному» ПАВ цетилтриметиламмоний бромиду для изучения его влияния на спектральные и кислотно-основные свойства ряда сульфопфталеиновых индикаторов (Рис. 1).

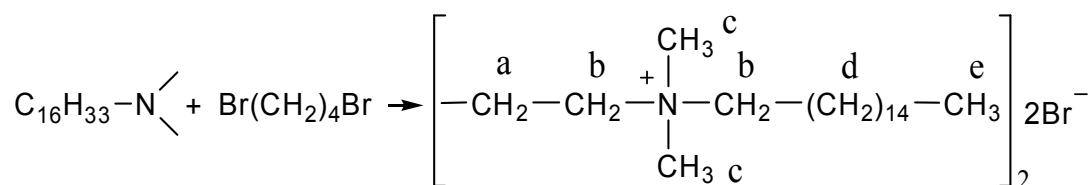


Индикатор	2,2'	3,3'	5,5'	6,6'
Феноловый красный (ФК)	H	H	H	H
Бромфеноловый синий (БФС)	H	Br	Br	–
Бромкрезоловый зеленый (БКЗ)	CH ₃	Br	Br	–
Бромтимоловый синий (БТС)	–	CH(CH ₃) ₂	Br	CH ₃

Рисунок 1. Структурные формулы сульфопфталеиновых индикаторов и схема их ионизации.

Экспериментальная часть

Синтез димерного ПАВ (16-4-16) проводили по следующей методике. Смесь *n*-гексадецилдиметиламина (100 г) и 1,4-дибромбутана (40 г) в *n*-бутаноле (100 мл) нагревали в течение 6 часов при постоянном механическом перемешивании:



Температуру поддерживали постоянной в интервале 95 – 105 °С. Затем теплый раствор перелили в широкогорлую колбу вместимостью 1.5 л и при сильном перемешивании добавили 1 л ацетона. Через 15 с выпал белый осадок димерного ПАВ. Через сутки осадок отфильтровали под вакуумом и промыли ацетоном (100 мл). Выход сухого технического продукта составил 111 г (79%).

Перекристаллизацию проводили два раза. В химическом стакане объемом 0.5 л при нагревании растворили 111 г полученного димерного ПАВ в 150 мл свежеперегнанного хлороформа. Раствор быстро отфильтровали под вакуумом через стеклянный фильтр в широкогорлую колбу вместимостью 2 л и при сильном перемешивании добавили 1.1 л ацетона. Полученный раствор нагрели до кипения и оставили медленно охлаждаться. Через сутки осадок отфильтровали под вакуумом и высушили при температуре 90 – 100 °С и давлении 40 мм. рт. ст. в течение 3 часов. Общий выход продукта составил 103 г (73%).

Химическое строение синтезированного вещества было подтверждено ¹H ЯМР спектроскопией. Спектр ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆) был измерен на приборе Mercury Varian VX-200 (200 МГц), м. д.: 0.831 т (6H, eH, *J*=6.5 Гц), 1.215 м (56H, dH), 1.649 м (8H, bH), 2.995 с (12H, cH), 3.213 м (4H, aH).

Сульфопфталеиновые индикаторы (Шосткинский завод химреактивов) использовались без дополнительной очистки.

Хлорид натрия, фосфорная, уксусная и хлороводородная кислоты были квалификации ХЧ; тетраборат натрия перекристаллизовывали из воды при температуре 60 °С, затем сушили на воздухе. Для приготовления буферных растворов использовался раствор NaOH, защищенный от CO₂. Значения pH варьировали при помощи боратных, фосфатных и ацетатных буферных растворов, а также растворов HCl и NaOH. Ионная сила во всех системах составляла 0.05 М (NaCl + компоненты буферного раствора или HCl). Кислотность варьировали от pH = 12 до 1 М HCl, при pH < 1.3 ионная сила превышала значение 0.05 М.

Известно, что растворы димерных ПАВ при высоких концентрациях электролитов или увеличении концентрации самого ПАВ склонны к мицеллярным перестройкам [6]. Так в нашем случае при концентрации 1 М HCl растворы ПАВ (1·10⁻⁴ М) становились очень вязкими и по-

являлся белый осадок, вероятно, вследствие полиморфных превращений. Также без добавок каких-либо электролитов по мере увеличения концентрации ПАВ (в области $(0.1-1) \cdot 10^{-3}$ М) растворы становились очень вязкими и гелеподобными.

Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании (25.0 ± 0.1 °С).

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis Varian Cary 50 в кварцевых кюветках с длиной поглощающего слоя 1 см и с точностью 1 нм при температуре 25 °С. Исходные растворы красителей готовили в воде; их концентрация в рабочих растворах была порядка 10^{-5} М.

Значения рН определяли при 25 °С с помощью рН-метра Professional Meter PP-20 фирмы Sartorius (градуировка стеклянного электрода была произведена с помощью стандартных буферных растворов 1.68, 4.01, 6.86, 9.18).

Кондуктометрические измерения были выполнены при помощи кондуктометра CyberScan Con11 фирмы 'Eutech instruments' при 20 °С с точностью 0.1 μ См.

Результаты и обсуждение

Значение ККМ димерного ПАВ было определено из кондуктометрических данных (эксперимент воспроизводился три раза). Величина ККМ, полученная из зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ, лежит в области $(0.9-1) \cdot 10^{-4}$ М (рис. 2).

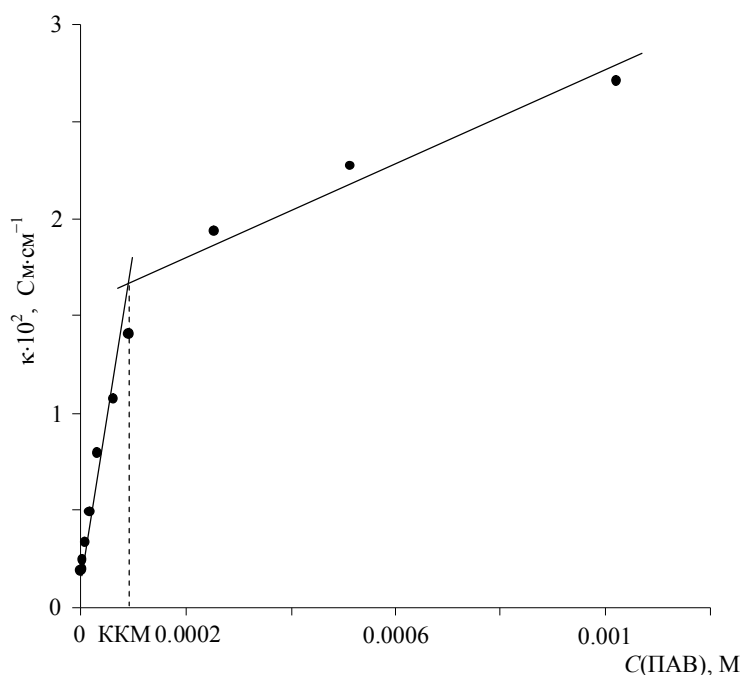


Рисунок 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации димерного ПАВ, 20 °С.

Значение pK_a^a , характеризующее равновесие ионизации сульфоталеиновых красителей в мицеллярных растворах, рассчитывали по уравнению:

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

где A – поглощение красителя при соответствующем значении рН; $A_{R^{2-}}$, A_{HR^-} – значения A при полном превращении красителя в форму R^{2-} и HR^- соответственно.

В таблице 1 приведены значения pK_a^a и λ_{max} изученных красителей в мицеллах димерного ПАВ (16-4-16).

Таблица 1. Значения pK_a^a и λ_{\max} сульфотфалеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), $I = 0.05$ М, 25°C

Индикатор	pK_a^a (ΔpK_a^a) ^a	ΔpK_a^a , ЦТАБ ^б , 0.05 М КВr [8]	λ_{\max} , нм ($\Delta\lambda_{\max}$) ^a	
			HR ⁻	R ²⁻
БТС	6.88±0.05 (-0.42)	-0.35	417 (-18)	627 (11)
ФК	7.29±0.03 (-0.71)	-0.92 ^с	423 (-7)	572 (14)
БКЗ	3.59±0.01 (-1.31)	-0.84	423 (-21)	628 (11)
БФС	2.19±0.06 (-2.01)	-1.37	427 (-11)	604 (13)

^a $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$; $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$ (в мицеллах ПАВ) – λ_{\max} (в воде). ^б ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид. ^с в системе ЦПХ (цетилпиридиний хлорид), 0.05 М КСl.

На рис. 3 представлены спектры поглощения сопряженных форм фенолового красного и бромтимолового синего в мицеллах димерного ПАВ. Гипсохромное смещение полосы поглощения моноаниона и bathochromный сдвиг дианиона сульфотфалеинов являются характерными для мицеллярных растворов катионных ПАВ [8]. Во всех случаях положения максимумов спектров поглощения сопряженных форм сульфотфалеиновых индикаторов в мицеллах димерного ПАВ совпадают с величинами, полученными для мицеллярных систем обычных катионных ПАВ [8].

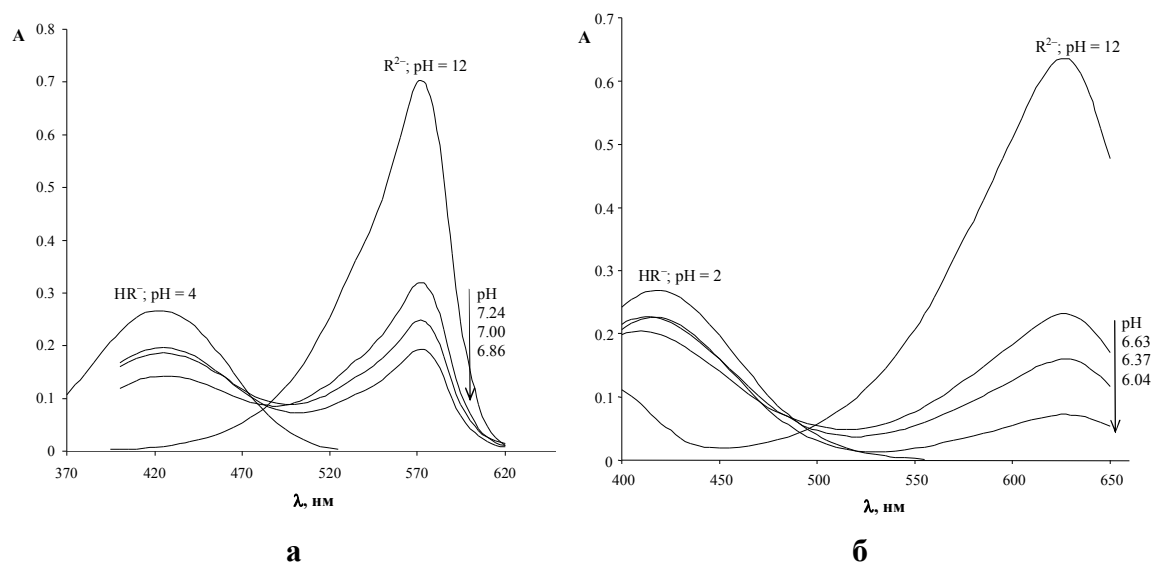


Рисунок 3. Спектры поглощения фенолового красного (а) и бромтимолового синего (б) в мицеллах димерного ПАВ ($1 \cdot 10^{-4}$ М), $I = 0.05$ М, 25°C

Хорошо известно, что мицеллярные растворы катионных ПАВ проявляют значительное дифференцирующее действие, напоминающее таковое для смесей воды с диполярными апротонными растворителями [8]. Дифференцирующее действие мицелл катионных ПАВ по отношению к ионизации сульфотфалеинов, весьма сходно с действием ДМСО, ацетонитрила, ацетона и их смесей с водой [8]. Как видно из данных таблицы 1, мицеллярные растворы димерного ПАВ проявляют аналогичное влияние на кислотную ионизацию сульфотфалеиновых индикаторов. Однако стоит отметить, что

значения ΔpK_a^a в мицеллах димерного ПАВ значительно превышают таковые для мицелл ЦТАБ, то есть связывание сопряженных форм сульфоталеинов мицеллами димерного ПАВ при концентрациях вблизи ККМ приводит к некоторому усилению ионизации моноаниона и смещению кислотно-основного равновесия в сторону дианионной формы. Такое влияние на значения pK_a^a , объясняется наличием у димерной молекулы ПАВ второй положительно заряженной головной группы, которая дополнительно влияет на связывание анионов красителей, и, таким образом, наблюдается бóльший вклад электростатической составляющей в величины pK_a^a согласно общепринятой электростатической модели, описывающей протолитические равновесия в мицеллярных системах [8]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}, \quad (3)$$

где pK_a^{ac} – значение pK_a^a в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой; pK_a^w – показатель термодинамической константы ионизации в водном растворе; γ_i – коэффициент активности переноса i -ой частицы из водной фазы в псевдофазу, который отражает характер её сольватации; f_i^m – концентрационный коэффициент активности i -ой частицы; значения f_i^m обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения γ_i [8]; Ψ – электростатический потенциал в области локализации связанных ионов или молекул. Первые три слагаемых правой части уравнения (3) обозначают через pK_a^i (K_a^i – «внутренняя» («intrinsic») константа ионизации).

Таким образом, для расчетов значений Ψ уравнение (3) приобретает следующий вид при 25°C:

$$\Psi = 59.16(pK_a^i - pK_a^a). \quad (4)$$

Так, полагая, что pK_a^i равно значению pK_a^a индикаторов (1) в мицеллах неионного ПАВ или (2) в мицеллах ЦТАБ при высокой ионной силе (4 М КСl) [8], можно оценить значение электростатического потенциала мицелл димерного катионного ПАВ. Расчеты с помощью уравнения (4) дают следующие результаты. При первом способе оценки получаем значение Ψ поверхности мицелл димерных ПАВ (16-4-16) порядка 150 ± 20 мВ, тогда как для мицелл ЦТАБ в этом случае величина Ψ порядка 130 мВ. Второй способ оценки дает для мицелл димерных ПАВ значение $\Psi = 124 \pm 4$ мВ, а для мицелл ЦТАБ – $\Psi \sim 90$ мВ.

В первом случае результаты расчетов показывают довольно большой разброс значений Ψ , несмотря на сходство в строении используемых индикаторов, вследствие неодинакового дифференцирующего действия мицелл катионных и неионных ПАВ по отношению к кислотной ионизации индикаторов. Использование в качестве pK_a^i значения pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах ЦТАБ при высокой ионной силе (4 М КСl) дает меньший разброс значений Ψ , из-за локализации индикаторов в слое Штерна одних и тех же мицелл.

Таким образом, в данной работе кондуктометрическим методом определено значение ККМ синтезированного димерного бис-четвертичного аммониевого ПАВ (16-4-16), исследованы кислотно-основные равновесия сульфоталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах этого ПАВ и обнаружено сильное дифференцирующее действие мицелл димерного ПАВ по отношению к кислотной ионизации сульфоталеинов, выраженное в бóльшей степени, чем в мицеллах обычного катионного ПАВ. Оценено значение электростатического потенциала мицелл димерного катионного ПАВ, которое составляет около 120 мВ.

Литература

1. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series / Ed. R. Zana, J. Xia. – Marcel Dekker, 2004. – 331 p.
2. Menger F.M., Littau C.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10083-10090.
3. Rosen M.J., Tracy D.J. // J. Surf. Deterg. – 1998. – Vol. 1. – P. 547-554.
4. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2006. – Vol. 55. – P. 381-390.
5. Карпичев Е.А. // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5. – С. 140-145.
6. Bernheim-Groswasser A., Zana R., Talmon Y. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 4005-4009.
7. Tehrani-Bagha A.R., Singh R.G., Holmberg K. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 376. – P. 112-118.
8. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Х.: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2004. – 326с.
9. Shahir A.A., Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Kakeman J., Yousefi A. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 305. – P. 219-226.

Reference

1. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series / Ed. R. Zana, J. Xia. – Marcel Dekker, 2004. – 331 p.
2. Menger F.M., Littau C.A. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 10083-10090.
3. Rosen M.J., Tracy D.J. // J. Surf. Deterg. – 1998. – Vol. 1. – P. 547-554.
4. Shukla D., Tyagi V.K. // J. Oleo Sci. – 2006. – Vol. 55. – P. 381-390.
5. Karpichev E.A. // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii. – 2009. – №5. – S. 140-145.
6. Bernheim-Groswasser A., Zana R., Talmon Y. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104. – P. 4005-4009.
7. Tehrani-Bagha A.R., Singh R.G., Holmberg K. // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 376. – P. 112-118.
8. Mchedlov-Petrosyan N.O. Differencirovanie sily' organicheskikh kislot v istinny'h i organizovanny'h rastvorah. - H.: Har'kovskiy nacional'ny'y universitet imeni V.N. Karazina, 2004. – 326 s.
9. Shahir A.A., Rashidi-Alavijeh M., Javadian S., Kakeman J., Yousefi A. // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 305. – P. 219-226.

Поступила в редакцию 08 октября 2013 г.

О. В. Пушкаревська, С. В. Шеховцов, Н. О. Водолазка. Кислотно-основні рівноваги сульфопфталеїнових індикаторів у мицелярних розчинах катіонної димерної ПАР.

Досліджено кислотно-основні рівноваги сульфопфталеїнових індикаторів у мицелярних розчинах димерної біс-четвертинної амонієвої ПАР (16-4-16). Виявлено диференціюючу дію мицел димерної ПАР щодо кислотної іонізації сульфопфталеїнів, яка виражена у більшому ступені, ніж у мицелах звичайної ПАР. Оцінено значення електростатичного потенціалу мицел димерної катіонної ПАР, яке дорівнює близько 120 мВ.

Ключові слова: кислотно-основна рівновага, сульфопфталеїновий індикатор, мицела димерної ПАР, «уявна» константа іонізації, диференціююча дія, електростатичний потенціал.

E. V. Pushkarevskaya, S. V. Shekhovtsov, N. A. Vodolazkaya. Acid-base equilibria of sulfonephthalein indicators in micellar solutions of cationic dimeric surfactant.

The acid-base equilibria of sulfonephthalein indicators in micellar solutions of dimeric bis-quaternary ammonium surfactant (16-4-16) have been investigated. A differentiating impact of dimeric surfactant micelles toward acidic ionization of sulfonephthalein indicators has been found. This effect is more expressed than in usual cationic

surfactant micelles. The electrostatic potential value in dimeric surfactant micelles was estimated to be about 120 mV.

Key words: acid-base equilibria, sulfonephthalein indicator, micelle of dimeric surfactant, apparent ionization constant, differentiating impact, electrostatic potential.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).