

Н.О. Мчедлов-Петросян<sup>1</sup>, О.Н. Безкровная<sup>2</sup>, Н.А. Водолазкая<sup>1</sup>

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна

пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна, E-mail: mchedlov@karazin.ua

<sup>2</sup> НТК Інститут монокристалів Національної академії наук України

пр. Науки, 60, Харків, 61001, Україна

В данной статье обобщен цикл работ авторов, посвящённых плёнкам Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) на основе полиамидокислоты, поли(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида (ПАК), функционализированных органическими красителями. Данные, опубликованные ранее, дополнены результатами новых экспериментов. Монослои полиамидокислоты формируются на поверхности воды, содержащей  $1 \times 10^{-5}$  М ионов  $Pb^{2+}$ ; при pH 5.8–6.0 молекулярная площадка в расчёте на повторяющееся звено  $S_m = (0.52 \pm 0.02)$  нм<sup>2</sup>. Характер кривых сжатия зависит от pH субфазы из-за наличия карбоксильной группы в звене полимера. Монослои, а соответственно и ПЛБ, полученные из них методом Шефера на твёрдой подложке, модифицировались n-октадециловым спиртом и бромидом N-n-октадецилпиридиния, а также кислотнo-основными индикаторами и люминофорами. Для этого использовались n-дециловые эфиры флуоресцеина и эозина, бенгальский розовый Б, n-гептадециловый эфир родамина Б, N,N'-ди-n-октадецилпродамин, бромтимоловый синий, хинальдиновый красный и двоянный хинальдиновый красный. ПЛБ состояли, как правило, из 30–60 монослоёв и содержали от 2 до 23 мольных процентов красителей. Характер спектров флуоресценции и поглощения родаминовых и гидроксиксантеновых соединений в смешанных ПЛБ, а также в мультислоях бромида N-n-октадецилпиридиния и стеариновой кислоты указывает на то, что матрица ослабляет димеризацию и дальнейшую агрегацию этих красителей.

Методика определения кажущихся констант ионизации,  $K_a^{app}$ , красителей заключалась в погружении ПЛБ в течение 1–5 минут в водные растворы с разными значениями pH, высушивании на воздухе в течение нескольких минут и последующем измерении спектров поглощения. Эксперименты велись, как правило, при ионной силе 0.05 М, поддерживаемой добавками NaCl, и температуре 20 °С.

Анализ полученных таким образом значений  $pK_a^{app}$  ( $\equiv -\lg K_a^{app}$ ) позволяет заключить, что они в целом близки к соответствующим значениям, найденным в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эти значения можно разделить на три группы. В ПЛБ, состоящих только из бромида N-n-октадецилпиридиния и не содержащих ПАК, значения  $pK_a^{app}$  близки к значениям этих же индикаторов в мицеллах катионных ПАВ и в каплях микроэмульсии на основе хлорида N-цетилпиридиния; наблюдается сильное дифференцирующее действие псевдофазы матрицы. Значение электростатического потенциала в области локализации индикатора в этих ПЛБ оценено равным +107 мВ. Вторую группу составляют значения  $pK_a^{app}$  индикаторов в ПЛБ на основе ПАК, модифицированных как n-октадециловым спиртом, так и бромидом N-n-октадецилпиридиния, и относящиеся к кислой области pH. В этих условиях карбоксильные группы ПАК не ионизированы, и значения  $pK_a^{app}$  близки к полученным в ПЛБ катионного ПАВ. Наконец, третья группа значений  $pK_a^{app}$  отвечает области pH 4–10. Здесь происходит ионизация карбоксильных групп ПАК, и интервал перехода окраски индикаторов аномально растянут. Именно такие индикаторные равновесия перспективны с точки зрения их использования в pH-сенсорных устройствах. Полученные данные сопоставлены с результатами других авторов. Кроме того, интерпретированы особенности диссоциации четырёх- и трёхзарядных катионов красителя двоянного хинальдинового красного и отличие её от диссоциации двухзарядного катиона хинальдинового красного.

**Ключевые слова:** полиамидокислота, плёнки Ленгмюра–Блоджетт, органические красители, флуоресценция, pH-чувствительные индикаторные плёнки, кажущиеся константы ионизации, электростатический потенциал

## ВВЕДЕНИЕ

Плѐнки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) относятся к числу объектов, наиболее широко используемых в современных нанотехнологиях [1–3]. При этом одна из важных областей применения ПЛБ связана с использованием органических красителей, в частности, люминофоров [4–5]. С другой стороны, своеобразной и перспективной разновидностью ПЛБ являются системы на основе полимеров [6–12].

Распространѐнным подходом при создании сенсорных устройств для контроля pH водных сред является использование красителей, в том числе флуоресцентных. Сигнал таких оптических сенсоров кислотности среды основан на изменении спектральных свойств pH-чувствительных красителей. Однако многие такие индикаторные соединения не образуют собственного устойчивого монослоя на поверхности раздела вода/воздух. Поэтому для их внесения на водную поверхность используют различные плѐнкообразующие матрицы. Миниатюризация сенсорных устройств, имеющих в своем составе

молекулы различных реагентов, требует развития технологии, позволяющей осуществлять их концентрирование в плѐнке и формировать наноразмерные структуры с точно контролируемой толщиной и направленной ориентацией молекул в пространстве. Поскольку минимизация времени отклика сенсора напрямую связана с уменьшением толщины мембраны, важным является получение ультратонких наноразмерных структур с сенсорными свойствами. При этом работы, посвященные полимерным ПЛБ, содержащим красители, сравнительно немногочисленны [13–15]. Поэтому создание и исследование полимерных ПЛБ с инкорпорированными в них красителями представляет интерес.

ПЛБ на основе полиамидокислот отличаются высокой механической и химической стабильностью [6]. Поэтому нами была проведена серия исследований некоторых таких систем с использованием полиамидокислоты, поли(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида, ПАК (рис. 1) и красителей, главным образом pH-индикаторного типа.

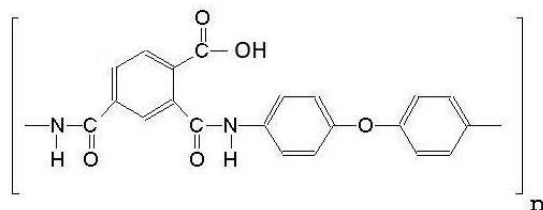


Рис. 1. Структурная формула повторяющегося звена полиамидокислоты

Плѐнки модифицировались ионными добавками: ионами  $Pb^{2+}$ , способными ассоциировать с группами  $COO^-$ , и катионным поверхностно-активным веществом бромидом *N*-*n*-октадецилпиридиния, ОДПБ, а также неионным поверхностно-активным *n*-октадециловым спиртом, ОДС, способным встраиваться в мультислои ПЛБ. В отдельных случаях для сравнения использованы ПЛБ стеариновой кислоты либо ОДПБ. В качестве красителей использовались главным образом ксантеновые, а также сульфофталеиновые и стироловые. Подробности экспериментов содержатся в статьях [16–21], диссертациях [22, 23] и монографии [24]. Ценная

информация о ПЛБ на основе полиамидокислот имеется в обзоре Арсланова [6]. Целью настоящей статьи является обобщение этих результатов, дополнение их новыми данными и развитие представлений о протолитических равновесиях в полимерных мультислоях, а также выяснение возможности применения их в сенсорных устройствах.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛѐНОК И МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полиамидокислота была синтезирована в Черниговском педагогическом университете; идентификация проведена на кафедре химии

высокомолекулярных соединений Киевского национального университета имени Тараса Шевченко. Прочие реактивы были главным образом квалификации ХЧ. Стеариновая кислота очищалась пятикратной перекристаллизацией из 96 %-ного водного этанола. Органические растворители дополнительно перегонялись, вода была бидистиллированной. Использовалась ванна Ленгмюра производства НИОПиК (г. Долгопрудный, Российская Федерация). Значения pH определяли при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, откалиброванной с помощью стандартных буферных растворов. Спектры поглощения измеряли на приборе Specord M 40, спектры флуоресценции – на приборе Hitachi F-4010 и на установке СДЛ-2. Анализ состава пленок ЛБ проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре XPS-800 «Kratos».

Исходные растворы полиамидокислоты с концентрацией  $(2.5-5.0) \times 10^{-4}$  М готовили в смеси хлороформа с диметилацетамидом (либо диметилформамидом) в объёмном соотношении 1:1. Начальные поверхностные концентрации составляли  $(5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4})$  мг см<sup>-2</sup>. Данный полимер слишком гидрофилен для получения устойчивой двумерной фазы на границе раздела вода/воздух. При растекании макромолекул на водной поверхности возможна их деформация, а также размещение полярных групп вне поверхности раздела. Поэтому формирование монослоёв осуществлялось на субфазе, содержащей  $1 \times 10^{-5}$  М ионов Pb<sup>2+</sup>, вводимых в виде нитрата свинца в воду, находящуюся в равновесии с атмосферой (pH = 5.8–6.0). Ионы свинца, взаимодействуя с карбоксильными группами ПАК и образуя соль, способствуют удерживанию полимерной цепи на поверхности субфазы.

В случае смешанных ПЛБ, ПАК + ОДС и ПАК + ОДПБ, поверхностно-активные вещества вносились в исходные растворы вместе с полиамидокислотой. При получении ПЛБ на основе стеариновой кислоты и ОДПБ, не содержащих ПАК, раствор поверхностно-активного вещества с концентрацией  $1 \times 10^{-3}$  М готовили в хлороформе. Исходные растворы красителей с концентрацией  $(5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3})$  М также готовили в хлороформе; для приготовления монослоёв,

содержащих краситель, эти растворы смешивали с растворами ПАК (или ПАК + ОДС, ПАК + ОДПБ) и затем наносили на поверхность воды.

Неопределённость параметров монослоёв при измерении двумерного давления  $\pi$  составляла  $\pm 0.3$  мН м<sup>-1</sup>, а при оценках молекулярной площадки  $S_m$ :  $\pm (0.01-0.02)$  нм<sup>2</sup>. Эти значения, как и значения площади,  $A$ , относятся к одному повторяющемуся звену. Значение  $S_m$  для стеариновой кислоты найдено равным  $0.215$  нм<sup>2</sup>; согласно литературным данным,  $S_m = 0.210$  нм<sup>2</sup> [25]; для пентадекановой кислоты оптимальным считается значение  $S_m = 0.208$  нм<sup>2</sup> [26], а для бегеновой –  $0.20$  нм<sup>2</sup> [27].

При pH = 5.8–6.0 значение  $S_m$  для ПАК составляет  $(0.52 \pm 0.02)$  нм<sup>2</sup>. Введение кислоты или щелочи снижает стабильность монослоёв. Добавление ОДС и особенно ОДПБ способствует увеличению давления коллапса,  $\pi_k$ , монослоёв ПАК. При добавлении одной молекулы ОДПБ сначала на два, а затем на одно звено ПАК предельная площадь на повторяющемся звено ПАК,  $S_m$ , увеличивается. При добавке ОДС  $S_m$  увеличивается при добавлении одной молекулы ОДС на звено ПАК и несколько уменьшается при добавлении одной молекулы ОДС на два звена ПАК (рис. 2 и рис. 3). По всей видимости, уменьшение площадей связано не только с диффузией части макромолекул в водную субфазу, но и с возможным более компактным расположением пленки, что подтверждали кривые стабильности и релаксационные свойства монослоёв на поверхности субфазы.

Далее соотношение ПАК:ОДС и ПАК:ОДПБ будет указываться в расчёте на одно повторяющееся звено, а содержание красителя в монослоях и ПЛБ будет выражаться в мольных процентах.

Предполагалось, что при pH  $\geq 5.8$  все группы COOH ионизированы. Характер изотермы сжатия и значение  $S_m$  зависят от поверхностной концентрации ПАК; увеличение pH субфазы приводит к уменьшению значения  $S_m$  монослоя ПАК, а повышение температуры его увеличивает. Мультислои изготавливались иногда на кварцевых, но главным образом на стеклянных подложках методом горизонтального лифта по Шеферу [28]. Оптимальное

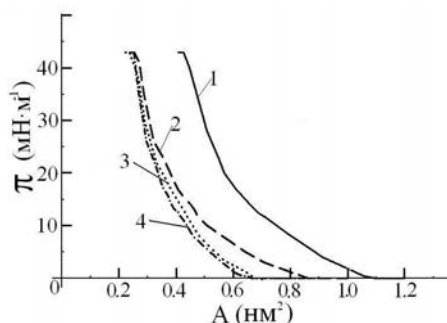
двумерное давление нанесения на подложку в основном 25–30 мН м<sup>-1</sup>.

Время погружения подложек, содержащих красители, в водные растворы с различными значениями pH, создаваемыми буферными смесями (а при pH < 4 – растворами HCl) при ионной силе 0.05 М, поддерживаемой хлоридом натрия, составляло от 1 до 5 минут (в случае красителя бенгальского розового Б: 10 мин). Затем подложки высушивались на воздухе в течение нескольких минут и помещались в спектрофотометр. Из полученных спектров вычитали спектры холостых образцов, содержащих все компоненты, кроме красителя. Опыты проводились, как правило, при 20 °С. Обратимость изменений спектров поглощения плёнок при погружении в водные растворы с различными значениями pH была удовлетворительной. При хранении в течение нескольких месяцев и даже лет индикаторные плёнки практически не изменяли своих свойств. Другие подробности экспериментов с монослоями и ПЛБ имеются в упомянутых работах [16–22].

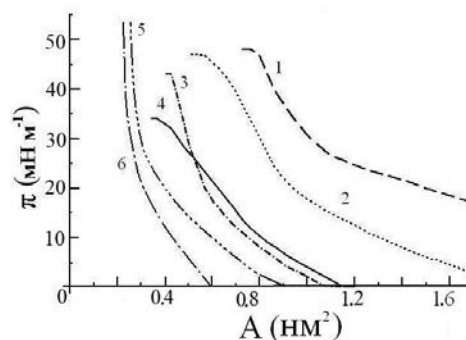
Расчёты с использованием значений констант образования гидроксокомплексов

свинца(II) показывают, что при pH 5.8–6.0 в водном растворе не более 1 % металла существует в виде PbOH<sup>+</sup> [18]. Анализ состава плёнок показал, что первоначальное соотношение C<sub>Pb</sub>/C<sub>N</sub> составляет 0.23, что соответствует одному иону Pb<sup>2+</sup> на две группы COO<sup>-</sup>, но через 5 мин после погружения в стандартные буферные растворы с pH = 1.68 и 9.18 значение C<sub>Pb</sub>/C<sub>N</sub> снижается до 0.036 и 0.127, соответственно. С другой стороны, при соотношении ПАК:ОДПБ = 1:1 указанное соотношение падает до 0.014, что является указанием на заметное вытеснение ионов Pb<sup>2+</sup> катионами *N*-*n*-октадецилпиридиния. Типичные кривые сжатия ( $\pi - A$ ) монослоёв представлены на рисунках 2 и 3.

Концентрацию красителей в растворах подбирали таким образом, чтобы они не выделялись в отдельную фазу при повышении их содержания в формируемом монослое и при этом можно было зарегистрировать спектр поглощения при нанесении не более 100 слоёв. При нанесении большого количества слоёв вероятно накопление неровностей и, как следствие, снижение переноса монослоя на подложку.



**Рис. 2.** Изотермы сжатия смешанных монослоёв на субфазе, содержащей 1·10<sup>-5</sup> М Pb<sup>2+</sup> (кроме кривой 4): соотношение ПАК:ОДС = 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5 (4)



**Рис. 3.** Изотермы сжатия для исследуемых систем, содержащих и не содержащих *n*-гептадециловый эфир родамина Б (ГДРБ): ПАК+ОДПБ (1 : 1) + 28 мол. % ГДРБ; ПАК+ОДС (5 : 4) + 22 мол. % ГДРБ (2); ПАК+ОДС (1 : 1) (3); ПАК+ОДПБ (1 : 1) (4); стеариновая кислота + 3 мол. % ГДРБ (5); стеариновая кислота + 1.5 мол. % ГДРБ (6). Зависимости 1–4 получены на субфазе, содержащей ионы Pb<sup>2+</sup>

Более подробно структура монослоёв рассмотрена в диссертации [22]. ПАК с различными добавками, но без красителей, образуют сравнительно более плотный монослой, «разрыхление» которого

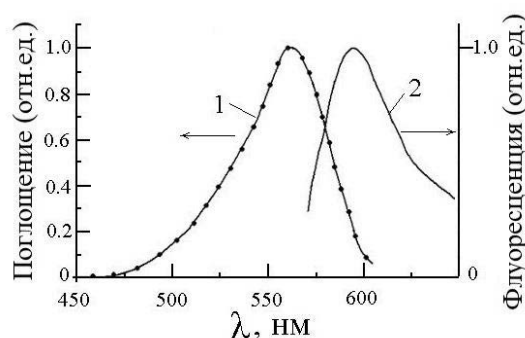
становится возможным при введении крупных молекул красителя.

Структуру ПЛБ исследовали на примере плёнки ПАК+ОДПБ (1 : 1), методом атомно-силовой микроскопии [19]. Не содержащая

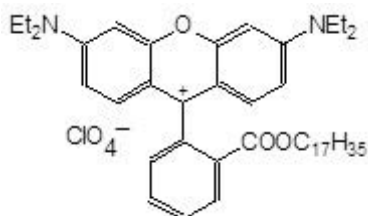
краситель 10-слойная плёнка достаточно однородна по толщине и вязкоупругим свойствам; размер зёрен варьирует в пределах от 10 до 20 нм<sup>2</sup>. В такой же плёнке, содержащей 5 мол. % красителя *n*-децил-флуоресцеина, поры стали больше и углубления увеличились. При дальнейшем увеличении содержания красителя до 14 мол. % увеличивается разброс зёрен по размерам вплоть до 150 нм, и встречаются островки красителя.

#### КРАСИТЕЛИ В ПЛБ: СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Электронные спектры поглощения и флуоресценции красителей в ПЛБ были исследованы главным образом на примере ксантеновых соединений. Так, на рис. 4 представлены спектры *n*-гептадецилового эфира родамина Б (рис. 5).



**Рис. 4.** Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя ГДРБ в плёнке ПАК+ОДПБ (1 : 1) + 6 мол. % ГДРБ; плёнки получены по схеме АВВВАВВВ (60 монослоёв, содержащих краситель, при общем числе слоёв 240); Pb<sup>2+</sup>-содержащая субфаза, рН = 5.8, при  $\pi = 30 \text{ мН м}^{-1}$ . Спектры нормированы по максимуму



**Рис. 5.** Катион *n*-гептадецилового эфира родамина Б (ГДРБ)

В данном случае для регистрации флуоресценции с целью снижения агрегации красителя и, соответственно, концентрационного тушения, мультислойную структуру получали чередованием слоёв АВВВАВВВ (А – слой смеси ПАК+ОДПБ, который содержит краситель, полученный на Pb<sup>2+</sup> – содержащей субфазе; В – слой ОДПБ, который приготовлен на чистой субфазе и не содержит красителя). Длины волн максимумов поглощения и флуоресценции равны  $564 \pm 1 \text{ нм}$  и  $594 \pm 2 \text{ нм}$ , соответственно.

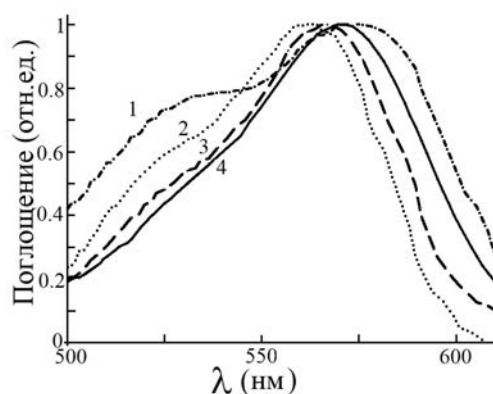
Тем не менее, спектры несколько уширены по сравнению со спектрами в разбавленных растворах. Аналогичный

эффект наблюдался в работе Алексеевой и др. для ПЛБ, состоящих только из красителей: *n*-дециловых эфиров флуоресцеина, эозина и родамина Б [5]. В литературе можно найти данные о кривых сжатия монослоёв и о спектрах поглощения и флуоресценции в ПЛБ других родаминовых красителей [15, 29]. Проблема димеризации родаминов в водных растворах и её спектральные проявления рассмотрены нами в специальной работе [30]. Как известно, нарастание поглощения в области коротковолнового плеча (вблизи 524 нм) при снижении поглощения родамина Б в максимуме (вблизи 556 нм) свидетельствует о появлении

димеров в растворах. В ПЛБ значения максимума полосы претерпевает bathochromный сдвиг, как и в работе Алексеевой и др. [5], при этом признаки димеризации (агрегации) налицо (рис. 6).

Максимумы поглощения димеров и мономеров ГДРБ в ПЛБ лежат в области 530 нм и 564–572 нм, соответственно. Отношение поглощения при 530 нм и при  $\lambda_{\max}$  мономера варьирует от 0.80 в плёнке чистого красителя (кривая 1 на рис. 6) до 0.50–0.71 в

60-слойных ПЛБ различных составов, но несколько снижается до 0.42–0.44 при использовании плёнок, полученных по схеме АВВВАВВВ (60 монослоёв, содержащих краситель, при общем числе слоёв 240). Можно считать установленным, что таким путём в значительной мере устраняется возможность образования агрегатов из молекул красителя, находящихся в соседних монослоях.

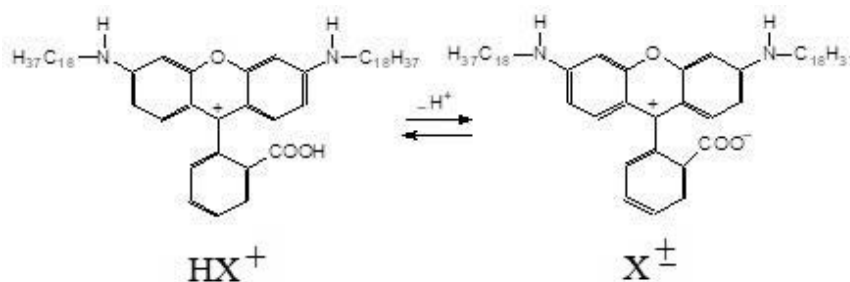


**Рис. 6.** Нормированные спектры поглощения красителя ГДРБ: в плёнке, нанесенной путём полива чистого красителя (1); в ПЛБ стеариновой кислоты с 6.5 мол. % ГДРБ (2); в ПЛБ ПАК+ОДС (1 : 1), 17.3 мол. % ГДРБ (3); в ПЛБ ПАК+ОДПБ (1 : 1), 28 мол. % ГДРБ (4). Плёнки 2–4 состоят из 60 одинаковых слоёв и получены на субфазе, содержащей ионы  $Pb^{2+}$

Полуширины полос поглощения (рис. 6, кривые 2–4) равны 61–67 нм, не говоря уже о кривой 1, в то время как на рис. 4 эти значения составляют около 50 нм. Это явление может быть обусловлено, помимо димеризации

(агрегации), также и неоднородностью распределения красителя.

Другой исследованный нами родаминовый краситель, *N,N'*-ди-*n*-октадецилродамин (ДОДР), является не только флуорофором, но и кислотно-основным индикатором (рис. 7):



**Рис. 7.** *N,N'*-ди-*n*-октадецилродамин (ДОДР)

Этот краситель использовался в наших работах в виде хлоридной или перхлоратной солей. ДОДР не образует стабильной мономолекулярной пленки на водной поверхности, обладающей давлением более

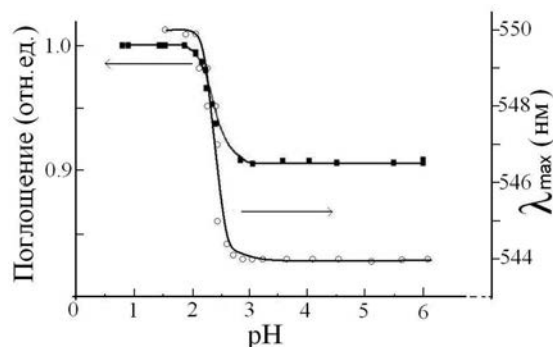
10 мН/м. Плёнка неравномерная, носит кластерный характер, визуально заметны участки скопления красителя. Поэтому для получения монослоев, содержащих краситель ДОДР, использовали различные

амфифильные матрицы (стеариновую кислоту, ОДПБ и ПАК+ОДС) с концентрацией ДОДР  $(0.5-3.0) \times 10^{-4}$  М.

Здесь также наблюдаются признаки димеризации красителя [20]. Но при этом

отчётливо проявляется зависимость положения максимума поглощения мономерной формы от рН (рис. 8, табл. 1).

Рассмотрим в качестве примера поведение ДОДР в ПЛБ стеариновой кислоты (рис. 9, 10).

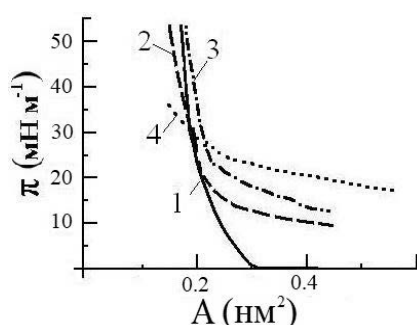


**Рис. 8.** Зависимость величины поглощения и  $\lambda_{\max}$  красителя *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроламида хлорида (5.6 мол. %), в 80-слойной пленке ЛБ ДОДР + ОДПБ в зависимости от рН водной среды

**Таблица 1.** Спектральные свойства *N,N'*-диокадецилпроламина (2 мол. %) в ПЛБ различного состава

Система	рН <sup>а</sup>	Давление переноса, мН м <sup>-1</sup>	Поглощение, $\lambda_{\max}$ , нм ( $\pm 1$ )	Флуоресценция $\lambda_{\max}$ , нм ( $\pm 1$ )
ПАК + ОДПБ (1 : 1) <sup>б</sup>	6.0	30	543	590
ПАК + ОДПБ (1 : 1) <sup>б</sup>	1.2	30	551	592
ПАК + ОДПБ (1 : 1) <sup>б</sup>	6.0	30	543	573
ПАК + ОДПБ (1 : 1)	6.0	15	543	583
ОДПБ	6.0 <sup>г</sup>	25	542	–
ОДПБ	1.5	25	550–551	–
Стеариновая кислота	6.0 <sup>д</sup>	30	543	584
Стеариновая кислота	0.9	30	550	579

Примечания: <sup>а</sup> Значения рН растворов, в которые погружались подложки. <sup>б</sup> Соотношение поглощения в максимумах поглощения димера и мономера:  $0.77 \pm 0.02$ . <sup>в</sup> Введение слоев ОДС между слоями, содержащими краситель, по схеме АВВВАВВВ. <sup>г</sup> Соотношение поглощения в максимумах поглощения димера и мономера:  $0.75 \pm 0.05$ . <sup>д</sup> Соотношение поглощения в максимумах поглощения димера и мономера:  $0.73 \pm 0.05$



**Рис. 9.** Изотермы сжатия монослоёв стеариновой кислоты, содержащих 0 (1), 0.5 (2), 1 (3) и 2 (4) мол. % *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроламина на водной субфазе; краситель использован в виде перхлората; рН = 6.0

В работе Зайцева и др. [31] даны кривые сжатия монослоёв стеариновой кислоты с родаминовым красителем GM142, качественно напоминающие данные рис. 9.

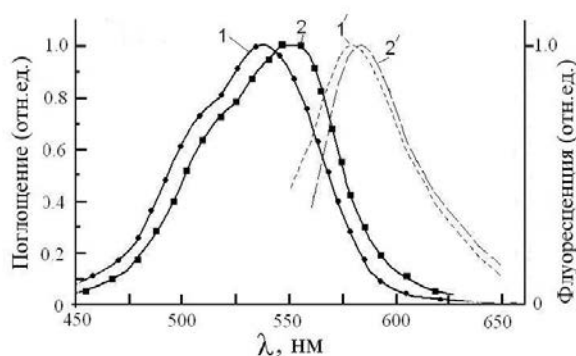
На рисунках 8 и 10 отчётливо проявляется индикаторный характер данного красителя, хотя наблюдающийся при протонировании карбоксилатной группы bathochromный сдвиг

полосы поглощения и аналогичное смещение полосы испускания невелики. Последнее связано с отсутствием сопряжения между ксантоновым хромофором и 2'-карбоксифенильным заместителем. Далее различие спектров катиона и цвиттериона будет использовано для оценки константы протолитического равновесия красителя в ПЛБ. При этом полуширины полос поглощения обеих равновесных форм (рис. 10, кривые 1 и 2) также достаточно велики (75–76 нм).

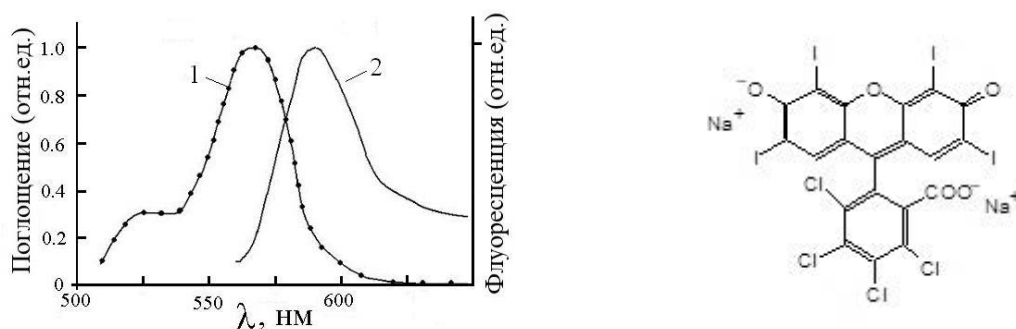
Площадь молекулы (иона) красителя бенгальского розового Б, лежащей хромофорной частью в плоскости монослоя –  $1.30 \pm 0.05 \text{ нм}^2$ , а при содержании в монослое ПАК+ОДС (1 : 1) 11.8 мол. % красителя:

$0.47 \pm 0.05 \text{ нм}^2$ . С ростом давления молекулы сближаются, приобретая ориентационную упорядоченность. Затем, при введении 28.5 мол. % имеет место снижение площади, занимаемой молекулой (ионом) в монослое, при этом хромофорная часть молекулы частично выходит из плоскости поверхности воды. В жидкокристаллическом состоянии имела место более плотная упаковка молекул в монослое, ориентированных под наклоном и вытесненных хромофорной частью на поверхность монослоя.

Этот краситель в дианионной форме также проявляет в плёнке катионного амфифила свои флуоресцентные свойства (рис. 11).



**Рис. 10.** Нормированные спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') форм  $X^{\pm}$  (1, 1') и  $NH^+$  (2, 2') хлорида *N,N'*-ди-*n*-октадецилпропана-2,2'-диамина (2 мол. %) в смеси со стеариновой кислотой. Плёнку, состоящую из 60 слоёв, погружали в течение 5 мин в воду при pH = 5.8 (1, 1') и в водные растворы HCl при pH = 0.9 (2, 2')



**Рис. 11.** Нормированные спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) бенгальского розового Б (35 мол. %) в 60-слойных плёнках ОДПБ

### ОТКЛИК ИНДИКАТОРНЫХ ПЛЁНОК НА ВАРЬИРОВАНИЕ pH ВОДНОЙ ФАЗЫ

Рассмотрим теперь на некоторых примерах поведение pH-чувствительных красителей в ПЛБ. Упомянутый выше флуоресцентный краситель бенгальский

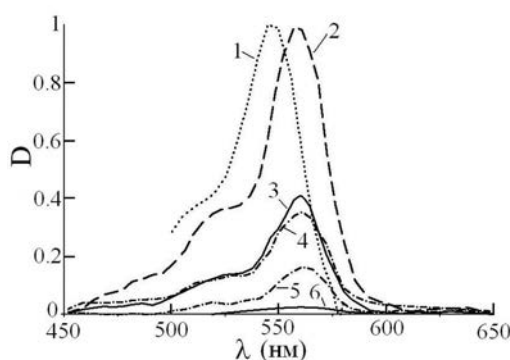
розовый Б является также и кислотно-основным индикатором. На рис. 12 представлены спектры поглощения плёнки, содержащей этот краситель, после погружения в водные растворы с различными значениями pH [18].



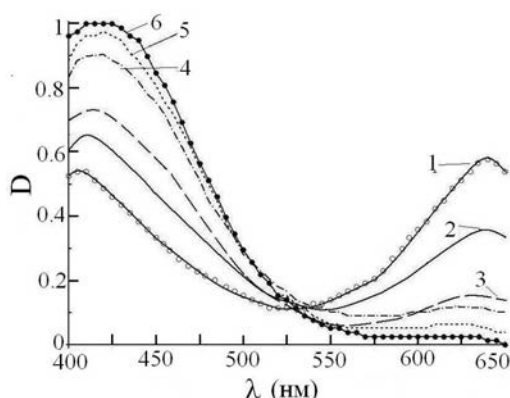
Спектральные кривые (1, 2) соответствуют поглощению двухзарядного аниона  $X^{2-}$  в воде и ПЛБ, соответственно. Для этого красителя, как и для других 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных флуоресцеина, протонирование двухзарядного аниона происходит по группе  $COO^-$ , в результате чего спектры поглощения форм  $HX^-$  и  $X^{2-}$  очень похожи, за исключением батохромного сдвига полосы моноаниона на несколько нанометров [32, 33]. Образующаяся в кислой среде нейтральная форма  $H_2X$  слабо поглощает свет из-за преобладания бесцветного таумера лактонного строения [32], о чём свидетельствует характер кривой (6). Таким образом, в исследованных плёнках интервал

pH 6.9–7.5 приблизительно соответствует равновесию  $H_2X \leftrightarrow HX^- + H^+$ , характеризующемуся константой ионизации  $K_{a1}$ . В этой области pH карбоксильные группы ПАК главным образом ионизированы, но количественная интерпретация кислотно-основного равновесия красителя затруднена двухступенчатым характером ионизации.

Отклик спектров поглощения на варьирование pH отчётливо проявляется и для стандартного кислотно-основного индикатора бромтимолового синего, помещённого в исследуемые плёнки. На рис. 13 представлены спектры поглощения индикатора в плёнке ПАК+ОДПБ (1:1), полученные после погружения в водные растворы с различными значениями pH [17].



**Рис. 12.** Электронные спектры поглощения красителя бенгальского розового Б в воде при pH = 12.0 (1) и в 80-слойной плёнке ПАК + ОДПБ (1 : 1), содержащей 28 мол. % красителя, полученной при  $\pi = 25 \text{ мН м}^{-1}$  на субфазе, содержащей ионы  $Pb^{2+}$ ; спектры измерены после погружения в водные растворы с pH = 9.18 (2), 7.50 (3), 6.86 (4), 4.80 (5) и 1.68 (6). Спектры формы  $X^{2-}$  (1, 2) нормированы по максимуму поглощения формы в ПЛБ

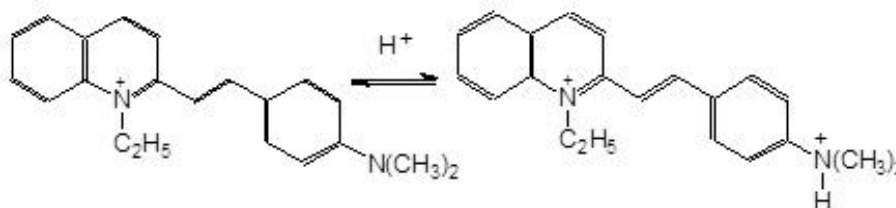


**Рис. 13.** Электронные спектры поглощения бромтимолового синего в 40-слойной плёнке ПАК + ОДПБ (1 : 1), 20 мол. % красителя, выполненной при  $\pi = 22 \text{ мН м}^{-1}$  на  $Pb^{2+}$ -содержащей субфазе; измерения проведены после погружения подложки в водные и буферные растворы при pH = 10.0 (1), 9.18 (2), 8.00 (3), 6.80 (4), 6.40 (5) и 6.00 (6)

В этом случае имеет место равновесие между жёлтым моноанионом и синим дианионом:  $\text{HX}^- \leftrightarrow \text{X}^{2-} + \text{H}^+$  ( $K_{a2}$ ). Полосы поглощения смещаются при переходе от водных растворов к ПЛБ: значение  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{HX}^-$ ) снижается от 436 к 415 нм, а значение  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{X}^{2-}$ ) увеличивается от 616 до 635 нм. Такие гипсо- и батохромный сдвиги типичны для бромтимолового синего при переходе от воды

к неводным, водно-органическим средам и мицеллярным псевдофазам [17, 34].

Другой традиционный кислотно-основный индикатор, хинальдиновый красный, предназначенный для кислой области pH, сохраняет свою функцию и в ПЛБ, превращаясь при протонировании из красного катиона в бесцветный дикатион:



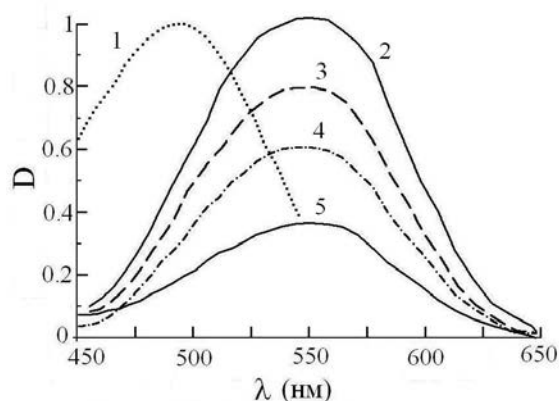
**Рис. 14.** Схема протолитического равновесия хинальдинового красного

В соответствии с принятой выше системой нумерации констант речь идёт о равновесии  $\text{HX}^{2+} \leftrightarrow \text{X}^+ + \text{H}^+$  ( $K_{a(-1)}$ ). Рисунок 15 даёт в случае плёнки ПАК + ОДС картину, типичную для одноцветного индикатора в растворах и мицеллах ПАВ, в то время как батохромный сдвиг полосы (2) по отношению к полосе (1) составляет 52 нм и типичен для перехода катиона  $\text{X}^+$  из воды в неводное окружение [18].

В литературе имеются данные о спектральных свойствах хинальдинового

красного в плёнках поливинилового спирта, полученных испарением водного раствора ПВС на стеклянной пластинке [35]. Показано, что наличие полимерной матрицы ослабляет статическое тушение флуоресценции.

Более сложный характер носят равновесия *n*-децилфлуоресцеина. Этот краситель, как и бенгальский розовый Б, принадлежит к гидроксиксантоновым соединениям. Нейтральная форма может как диссоциировать на ионы ( $\text{HX} \leftrightarrow \text{X}^- + \text{H}^+$ ,  $K_{a1}$ ), так и присоединять протон ( $\text{H}_2\text{X}^+ \leftrightarrow \text{HX} + \text{H}^+$ ,  $K_{a0}$ ):



**Рис. 15.** Электронные спектры поглощения хинальдинового красного в воде при pH = 7.0 (1) и в 60-слойной плёнке ПАК + ОДС состава 1 : 1, 18 мол. % красителя, полученной на  $\text{Pb}^{2+}$ -содержащей субфазе при pH = 5.8 (2). Эти два спектра формы  $\text{X}^+$  нормированы по максимуму поглощения  $\text{X}^+$  в ПЛБ. Спектры этой же плёнки (3–5) получены после 5-минутного погружения в водные растворы HCl: pH = 3.00 (3), 2.24 (4) и 1.55 (5)

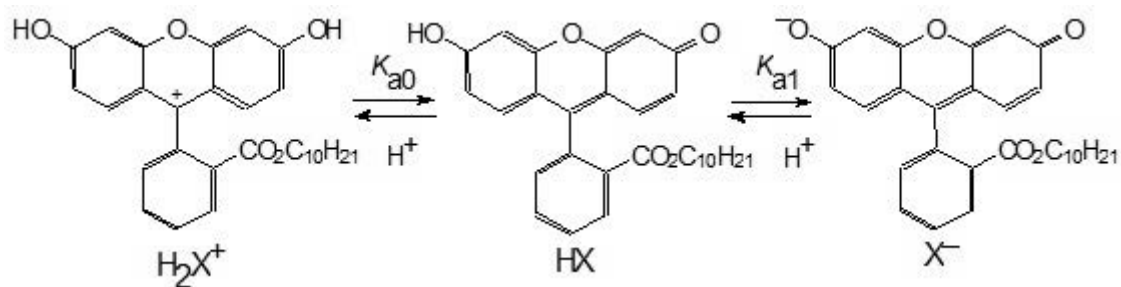


Рис. 16. Схема протолитического равновесия *n*-децилфлуоресцеина

Примеры рН-зависимости плёнок даны на рисунках 17 и 18 [19, 20]. В области низких значений рН появляется полоса поглощения катиона:  $\lambda_{\max}$  ( $H_2X^+$ ) = 456 нм, нейтральной форме НХ отвечает трёхполосный спектр с основными максимумами при 471 и 502–504 нм, а анион  $X^-$  поглощает при 525–526 нм [36–39]. В ПЛБ ОДПБ, не содержащих ПАК, значения  $\lambda_{\max}$  несколько выше: 468 нм ( $H_2X^+$ ), 471 и 511 нм (НХ) и 529 нм ( $X^-$ ). Анионная форма флуоресцирует

( $\lambda_{\max}$  = 550–554 нм). Во всех случаях интервал рН перехода от НХ к  $X^-$  аномально растянут (рис. 17, 18) [20].

Другой ксантеновый краситель, *n*-децилэозин, также проявляет индикаторные свойства в ПЛБ различного состава (рис. 19) [19]. Наличие в молекуле четырёх атомов брома приводит к смещению положения равновесий в кислую область. В результате равновесие  $HX \leftrightarrow X^- + H^+$ , ( $K_{a1}$ ) наблюдается в интервале рН 1–4 (рис. 19, 20).

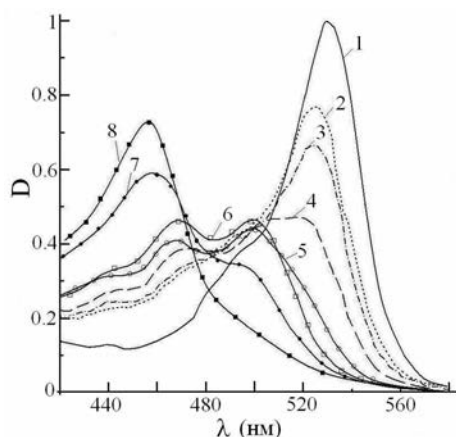


Рис. 17. Спектры поглощения *n*-децилового эфира флуоресцеина в 60-слойной плёнке ПАК + ОДПБ состава 1 : 1, 13 мол. % красителя, после обработки течение 1 мин в водных растворах со значениями рН = 11.2 (1), 8.60 (2), 7.00 (3), 6.10 (4), 4.26 (5), 2.6 (6), 1.40 (7) и 1.10 (8)

Спектры поглощения нейтральной формы, НХ, в указанных системах были измерены после погружения в 2.5 М водный раствор НСl. В первых двух системах максимумы поглощения нейтральной формы

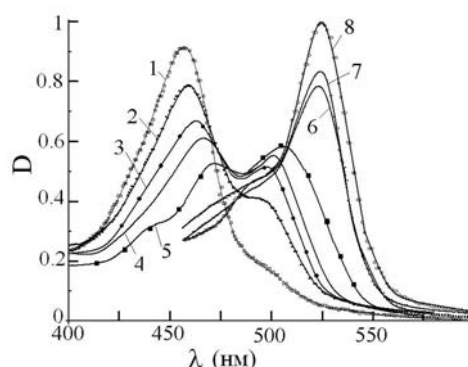


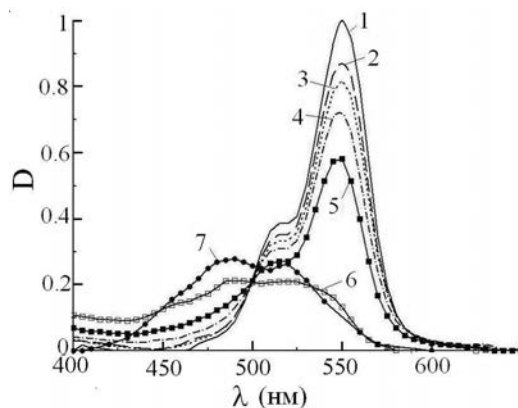
Рис. 18. Спектры поглощения *n*-децилового эфира флуоресцеина в 60-слойной плёнке смеси ПАК + ОДПБ состава 2 : 1, 14 мол. % красителя, после погружения подложки с пленкой на 1 мин в водные растворы с рН = 1.00 (1), 1.26 (2), 1.70 (3), 2.50 (4), 6.40 (5), 9.30 (6), 10.25 (7) и 11.30 (8). Плёнка получена на  $Pb^{2+}$ -содержащей субфазе при рН = 5.8

составляют 488–490 и 520 нм, анионной: 552 нм, а максимум флуоресценции: 584 нм. Как и в случае *n*-децилфлуоресцеина, для *n*-децилэозина все полосы в ПЛБ, состоящей только из катионного ПАВ ОДПБ, смещены

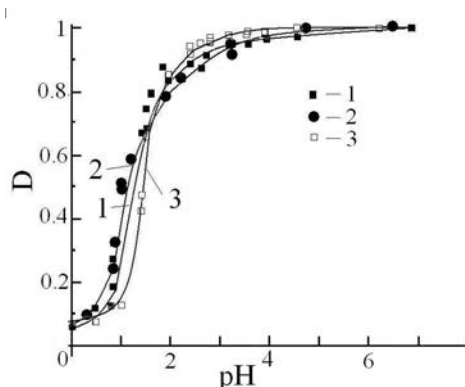
батохромно:  $\lambda_{\max}(\text{HX}) = 495$  и  $535$  нм,  $\lambda_{\max}(\text{X}^-) = 555$  нм; максимум флуоресценции: 587 нм.

Размытость изобестических точек на спектрах поглощения может быть следствием

неравномерности распределения красителей в ПЛБ (например, из-за наличия островков красителей).



**Рис. 19.** Электронные спектры поглощения *n*-децилэозина в 40-слойной плёнке (ПАК + ОДПБ состава 1 : 1, 10 мол. % красителя, выполненной на  $\text{Pb}^{2+}$ -содержащей субфазе; измерения проводились после обработок подложки в водных и буферных растворах при pH = 5.52 (1), 3.90 (2), 2.38 (3), 1.50 (4), 1.00 (5) и в 0.50 М растворе HCl (6) и 2.5 М HCl (7)



**Рис. 20.** Нормированные зависимости величин поглощения при  $\lambda = 552$  нм от pH для *n*-децилэозина в 60-слойной ПЛБ, выполненных на субфазах, содержащих ионы свинца: 1 – ПAK + ОДПБ, 1 : 1, 10 мол. % красителя; 2 – ПAK+ОДПБ, 2 : 1, 20 мол. % красителя; 3 – ОДПБ, 10 мол. % красителя

#### АНАЛИЗ ЗНАЧЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЖУЩИХСЯ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ ИНДИКАТОРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПЛЁНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

Характер отклика спектров поглощения ПЛБ, содержащих красители, на значения pH водной фазы позволяет предположить, что количественную трактовку данных можно проводить с использованием традиционной модели: «индикаторный краситель в псевдофазе» [38, 40]. При этом агрегация молекул (ионов) красителей проявляет себя

явным образом только в случае родаминовых красителей при высоком их содержании в ПЛБ (см. выше). Рассмотрим кислотно-основное равновесие красителя [ур. (1)].



По аналогии с равновесиями индикаторов в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ, микроэмульсиях, суспензиях липосом фосфолипидов и других организованных растворах можно использовать концепцию так называемой

кажущейся (apparent) константы ионизации,  $K_a^{app}$ , [32, 37–40]. Формула для расчёта показателя этой константы,  $pK_a^{app} \equiv -\lg K_a^{app}$ , представлена ниже.

$$pK_a^{app} = pN + \log \frac{[H_j X^z]}{[H_{j-1} X^{z-1}]} = pN + \log \frac{D_{H_{j-1} X^{z-1}} - D}{D - D_{H_j X^z}} \quad (2)$$

Здесь значение  $pN$  относится к водной фазе (буферному раствору или разбавленному раствору HCl), квадратными скобками обозначены равновесные концентрации соответствующих форм в псевдофазе ПЛБ,  $D$  – оптическая плотность при текущем значении  $pN$ , а  $D_{H_{j-1} X^{z-1}}$  и  $D_{H_j X^z}$  – оптические плотности при полном превращении индикатора в соответствующую форму. Далее, можно использовать уравнения, связывающие значение  $pK_a^{app}$  с электростатическим потенциалом,  $\Psi$ , в области локализации равновесных форм индикатора:

$$pK_a^{app} = pK_a^w + \log \frac{\gamma_{H_{j-1} X^{z-1}}}{\gamma_{H_j X^z}} - \frac{\Psi F}{2.303RT} \quad (3)$$

Здесь  $pK_a^w$  – показатель термодинамической константы ионизации индикатора в воде,  $\gamma_{H_{j-1} X^{z-1}}$  и  $\gamma_{H_j X^z}$  – коэффициенты активности переноса соответствующих форм индикатора из воды в псевдофазу,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Или, иначе:

$$pK_a^{app} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2.303RT} \quad (4)$$

где  $pK_a^i$  – показатель так называемой «внутренней» (intrinsic) константы. Поскольку как минимум одна из величин  $\gamma_{H_{j-1} X^{z-1}}$  и  $\gamma_{H_j X^z}$  относится к иону, то она, а, следовательно, и  $pK_a^i$  являются по своей природе внутримолекулярными. Эта часть показателя кажущейся константы ионизации отражает влияние дисперсионных взаимодействий, водородных связей и всех составляющих сольватационных

взаимодействий, которые условно относят к «неэлектростатическим». Для оценок значений  $pK_a^i$  используется целый ряд приёмов [38, 40], из которых наиболее распространённым является приравнивание его значению  $pK_a^{app}$  того же индикатора в мицеллах неионных поверхностно-активных веществ, где  $\Psi$  принимается равным нулю.

Здесь необходимо остановиться на серии работ Петрова и Мёбиуса, опубликованных в период с 1989 по 2000 годы [41–45]. Эти исследования были основаны на определении значений  $pK_a^{app}$  (если использовать наши обозначения) гидрофобного флуоресцентного кислотно-основного индикатора 4-*n*-гептадецил-7-гидроксикумарина в 2D-протяжённых системах (рис. 21).

Вначале монослои неионных [41] и ионных [42] амфифилов, в качестве которых были использованы метиловый эфир арахиновой кислоты и бромид докозил-аммония, соответственно, были исследованы на границе раздела вода/воздух. Затем монослои были изучены на твёрдой подложке [43], после чего была обнаружена зависимость положения равновесия кислотно-основного индикатора в нейтральном монослое метиларахината от толщины мультислоёв арахината кадмия на твёрдой подложке от толщины этих слоёв, то есть от количества монослоёв [44]. При этом оказалось, что по достижении определённого числа монослоёв арахината кадмия значение  $pK_a^{app}$  становится постоянным и на 2.4 единицы превышающим значение в монослое метилового эфира арахиновой кислоты ( $pK_a^{app} = 10.6$  и  $8.2$ , соответственно). Наконец, аналогичное исследование было проведено с индикатором в нейтральном монослое, нанесённом на мультислои докозил-аммония с противоионом  $PO_4^{2-}$  [45]. Здесь постоянное значение  $pK_a^{app}$  индикатора составляет 6.8, причём, как и в случае мультислоёв  $Cd(C_{19}H_{39}COO)_2$ , зависимость выходит на плато при толщине ПЛБ около 25 нм [45].

В итоге этим авторам удалось оценить значения электростатического потенциала упомянутых мультислоёв с использованием значений  $pK_a^{app}$  4-*n*-гептадецил-7-гидроксикумарина:  $\Psi_{m/w}^\infty = -195$  мВ и  $+81$  мВ для

арахината кадмия и гидрофосфата докозиламмония, соответственно [45]. Характер эффектов согласуется с результатами измерений вольтовых потенциалов на

границе раздела воздух/мультислои и не зависит от материала твёрдой подложки (стекло, металл, полупроводник) [44, 45].

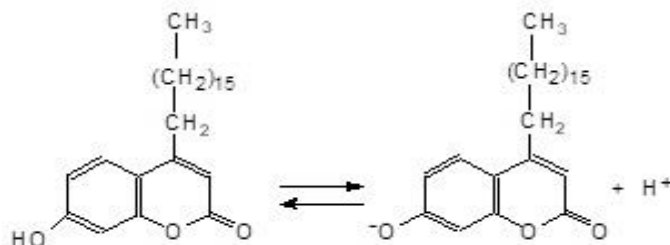


Рис. 21. Схема кислотной диссоциации 4-*n*-гептадецил-7-гидроксикумарина

Экспериментальная процедура в этих исследованиях принципиально отличалась от использованной нами тем, что стеклянная пластинка с ПЛБ и флуоресцентным индикатором помещалась непосредственно в оптическую кювету в качестве четвёртой стенки [43–45]. При этом индикатор находился лишь в монослое и в малом количестве (0.25 мол. %), в то время как в наших опытах – в каждом из монослоёв плёнки и в концентрации на один-два порядка выше. Тем не менее, оценки электростатического потенциала  $\Psi$ , полученные нами (см. ниже), по физическому смыслу не противоречат приведённым выше.

Хотя наши измерения велись через несколько минут после контакта ПЛБ с водным раствором, методология, развитая для индикаторов в мицеллах ПАВ, оказалась применимой и здесь. В связи с этим проблема интерпретации результатов определения pH при помощи оптических сенсоров, сформулированная в известной работе Янаты [46], может оказаться ещё более сложной.

Полученные нами значения  $pK_a^{app}$  можно разделить на три основные группы. Первая группа представлена данными, полученными в плёнках, состоящих только из бромида *N*-*n*-октадецилпиридиния. Эти значения качественно, а в некоторых случаях практически количественно совпадают со значениями  $pK_a^{app}$  в микроэмульсиях на основе катионных ПАВ и в мицеллярных растворах таких ПАВ. Таблица 2 отражает один из примеров такого сопоставления; подробности определения значений в катионной микроэмульсии можно найти в литературе [39].

Очевидно, возможное при высоких содержаниях красителей в плёнках взаимодействие между соседними хромофорами не оказывает существенного влияния на соотношение между концентрациями равновесных форм.

Кроме того, эти существенно различающиеся в ряду индикаторных красителей значения  $\Delta pK_a^{app}$  (табл. 2) показывают универсальность дифференцирующего действия псевдофазы [38, 40], в качестве которой в данном случае выступает матрица ОДПБ.

Ранее было показано, что индикатор *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамин является подходящим реагентом для оценки электростатического потенциала поверхности мицелл ПАВ и родственных структур [37, 38, 47, 48]. Используя уравнение (4) и значение  $pK_a^i = 4.21$ , найденное в мицеллярных растворах неионных ПАВ, можно для области локализации индикатора в ПЛБ ОДПБ оценить значение  $\Psi = +107$  мВ.

Вторая группа исследованных систем представлена плёнками ЛБ на основе ПАК с индикаторами, кислотно-основные равновесия которых относятся к кислой области pH. Особенностью таких систем является то, что введение ПАВ различной природы и в различных концентрациях в плёнку полиамидокислоты сравнительно мало сказывается на значениях  $pK_a^{app}$  (таблица 3; здесь же для сравнения даны некоторые значения из таблицы 2). Это говорит в пользу практически постоянного положительного значения электростатического потенциала при низких значениях pH.

Значимое различие наблюдается только для  $pK_{a0}$  *n*-децилфлуоресцеина. Определённое влияние природы добавленного к

полимеру ПАВ (ОДПБ и ОДС) наблюдается и для двоянного индикатора хинальдинового красного (рис. 22).

**Таблица 2.** Значения  $pK_a^{app}$  и  $\Delta pK_a^{app} = pK_a^{app} - pK_a^w$  индикаторных красителей в плёнках Ленгмюра–Блоджетт октадецилпиридиний бромид и микроэмульсиях: *N*-цетилпиридиний хлорид – бензол – 1-пентанол

Индикатор (мольн. %)	$pK_a^w$	Плётка Ленгмюра–Блоджетт ОДПБ <sup>а</sup>		МЭ в воде: ЦПХ – бензол – 1-пентанол <sup>б</sup>	
		$pK_a^{app}$	$\Delta pK_a^{app}$	$pK_a^{app}$	$\Delta pK_a^{app}$
<i>n</i> -Децилэозин (10 %), $pK_{a1}$	1.90	1.39±0.08	–0.51	0.70±0.15	–1.20
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (23 %), $pK_{a0}$	2.94	0.90±0.20	–2.04	0.94±0.08	–2.00
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (23 %), $pK_{a1}$	6.31	4.00±0.31	–2.31	5.28±0.20	–1.03
Бромтимоловый синий (16 %), $pK_{a2}$	7.30	6.40±0.30	–0.90	6.67±0.01	–0.63
<i>N,N'</i> -ди- <i>n</i> -октадецилродамин (5.6%), $pK_{a0}$	3.22 <sup>в</sup>	2.40±0.20 <sup>г,д</sup>	–0.82	2.53±0.07 <sup>д</sup>	–0.71
Среднее:			–1.15		–1.11

Примечания. <sup>а</sup> Ионная сила субфазы  $I = 0.05$  М. <sup>б</sup> Ионная сила водной фазы  $I = 0.05$  М. <sup>в</sup> Значение для короткоцепочечных аналогов данного гидрофобного родамина. <sup>г</sup>  $I = 0.003–0.03$  М. <sup>д</sup> В мицеллах *N*-*n*-октадецилпиридиний хлорида в воде при  $I = 0.05$  М и 30 °С:  $pK_a^{app} = 2.40 \pm 0.02$

**Таблица 3.** Значения  $pK_a^{app}$  индикаторных красителей в плёнках Ленгмюра–Блоджетт ПАК + ОДПБ

Индикатор (мол. %)	Состав ПЛБ	$pK_a^{app}$
<i>n</i> -Децилэозин (10 %)	ОДПБ	1.39±0.08
<i>n</i> -Децилэозин (10 %)	ПАК + ОДПБ (1 : 1)	1.36±0.25
<i>n</i> -Децилэозин (20 %)	ПАК + ОДПБ (2 : 1)	1.40±0.15
<i>n</i> -Децилэозин (20 %)	ПАК + ОДС (1 : 1)	1.32±0.25
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (23 %), $pK_{a0}$	ОДПБ	0.90±0.20
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (13 %), $pK_{a0}$	ПАК + ОДПБ (1 : 1)	1.63±0.10
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (14 %), $pK_{a0}$	ПАК + ОДПБ (2 : 1)	1.78±0.13
Хинальдиновый красный (18 %), $pK_{a(-1)}$	ПАК + ОДС (1 : 1)	2.3±0.3
Сдвоенный хинальдиновый красный (15 %), $pK_{a(-2)}$	ПАК + ОДС (1 : 1)	1.22±0.07
Сдвоенный хинальдиновый красный (15 %), $pK_{a(-2)}$	ПАК + ОДПБ (1 : 1)	1.91±0.15
Сдвоенный хинальдиновый красный (15 %), $pK_{a(-3)}$	ПАК + ОДС (1 : 1)	0.69±0.06
Сдвоенный хинальдиновый красный (15 %), $pK_{a(-3)}$	ПАК + ОДПБ (1 : 1)	0.35±0.26

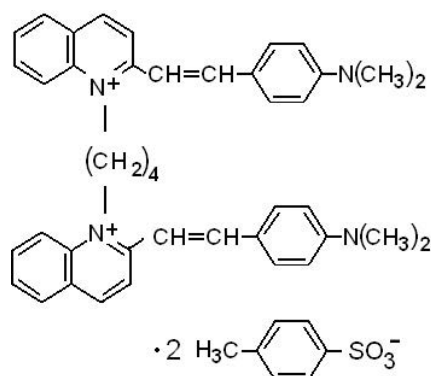
Примечание. Для хинальдинового красного в воде  $pK_{a0}^w = 2.63$

Практическое совпадение значений  $pK_a^{app}$  децилэозина в смешанной системе ПАК + ОДПБ и в ПЛБ катионного ПАВ, а также сравнительная близость этого значения в двух системах для децилфлуоресцеина имеет следующее очевидное объяснение. В кислой среде карбоксильные группы молекул ПАК не диссоциируют, а соседство с пиридиниевыми катионами, вероятно, недостаточно для стабилизации групп  $COO^-$ .

В результате матрица, в которой находится краситель, мало отличается от ПЛБ ОДПБ. При этом противоионами для катионов ОДП<sup>+</sup> в ПЛБ остаются, очевидно, ионы  $Br^-$ . Причём если в случае смесей ПЛБ + ОДПБ, как было отмечено выше, имеет место значительное вытеснение ионов свинца катионом ПАВ, то в смесях с ОДС связывания ионов  $Pb^{2+}$  не происходит из-за протонирования карбоксилатных анионов ПАК.

Кроме того, монослои, содержащие краситель *n*-децилэозин, были сформированы на водной субфазе при pH ~5.8–6.0, поэтому в исследуемых ПЛБ краситель находился в анионной форме. Причем необходимо

отметить, что погружение подложек с нанесёнными мультислоями, содержащими краситель, в растворы при pH = 6 не приводило к росту значения поглощения в максимуме.



**Рис. 22.** Структурная формула катионного красителя двоянного хинальдинового красного в виде дитозилата. Этот краситель был синтезирован И.Л. Мушкало в Институте органической химии НАН Украины

Серия работ Штыкова с соавторами была посвящена исследованию кислотно-основных индикаторов в ПЛБ на основе полиамидо-кислоты с двумя карбоксильными группами. Этот полимер был приготовлен в виде соли, в которой на одно звено с двумя группами  $\text{COO}^-$  приходится два иона  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$  [14, 49, 50]. Свойства данной ПЛБ были исследованы также при помощи эллипсометрического метода [51]. Все значения  $pK_a^{\text{app}}$  индикаторов, найденные в кислой области pH, оказались ниже, чем соответствующие значения в воде; при этом значение для метилового оранжевого оказалось выше, чем в мицеллах катионного ПАВ (2.62 и 0.96–1.58, соответственно) [14], для бензопурпурина 4Б закономерность носит сходный характер (0.50 и -0.45, соответственно) [50], а для Конго красного, напротив, в ПЛБ указанного состава  $pH_{1/2} = -0.37$ , в мицеллах же катионного ПАВ: 0.32, причём в ПЛБ арахидовой кислоты и в воде значения очень близки:  $pH_{1/2} = 4.20$  и 4.35, соответственно [49]. Здесь же отметим работу Такахаши и др., посвящённую состоянию метилоранжа в ПЛБ окта-дециламина [52].

Наконец, третий тип систем – это индикаторные равновесия в средней области

pH. Если для бромтимолового синего переход от ПЛБ чистого катионного ПАВ ОДПБ к плёнкам ПАК + ОДПБ (1 : 1) увеличивает значение  $pK_a^{\text{app}}$  лишь на одну единицу (таблица 4), то для децилфлуоресцеина такое же изменение состава ПЛБ приводит к росту  $pK_a^{\text{app}}$  уже на две единицы. Полученное значение уже мало отличается от  $pK_a^w$  и менее чем на единицу ниже значения в неионных мицеллах {для шести неионных ПАВ значение  $pK_a^{\text{app}}$  варьирует от 6.88 до 7.20, среднее значение: 7.00 [38]}. Наконец, при соотношении ПАК : ОДПБ = 2 : 1 значения  $pK_a^{\text{app}}$  уже более чем на четыре единицы выше, чем в плёнках чистого ОДПБ (табл. 4).

Значения констант ионизации *n*-децилфлуоресцеина определены в области pH вблизи  $pK_{a1}^{\text{app}}$ . Существенное повышение  $pK_{a1}^{\text{app}}$  при избытке ПАК (последняя строка таблицы 4) по сравнению со значением в мицеллах неионных ПАВ (6.88–7.20) [38] однозначно указывает на то, что при pH 7–8 заряд в области локализации индикатора уже существенно отрицательный: расчёт по уравнению (4) с использованием  $pK_a^i = 7.00$  ведёт к оценке  $\Psi = -(79-100)$  мВ. Очевидно, ионизация карбоксильных групп ПАК уже не компенсируется в два раза меньшим



количеством катионных групп *N*-*n*-октадецилпиридиния.

Именно системы такого типа представляются перспективными для создания рН-сенсорных устройств. Изменение значений рН ведёт к постепенному переходу от положительных локального заряда и электростатического потенциала к отрицательным. Значение же

$pK_a^{app}$  *n*-децилфлуоресцеина под влиянием этих изменений увеличивается [ур. (4)], и в результате переход к интенсивно окрашенному и флуоресцирующему аниону оказывается растянутым по шкале рН. Таким образом удаётся охватить необычно широкий интервал рН, в отличие от ПЛБ, состоящей только из ОДПБ.

**Таблица 4.** Значения  $pK_a^{app}$  и  $\Delta pK_a^{app} = pK_a^{app} - pK_a^w$  бромтимолового синего и *n*-децилфлуоресцеина в плёнках Ленгмюра–Блоджетт ПАК + ОДПБ

Индикатор (мол. %)	Состав ПЛБ	$pK_a^{app}$	$\Delta pK_a^{app}$
Бромтимоловый синий (10 %), $pK_{a2}^{app}$	ПАК + ОДПБ (1 : 1)	7.40±0.20	+0.10
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (10 %), $pK_{a1}^{app}$	ПАК + ОДПБ (1 : 1)	6.20±0.20 (6.48±0.16)	-0.11 (+0.17)
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (20 %), $pK_{a1}^{app}$	ПАК + ОДПБ (2 : 1)	8.34±0.11 (8.70±0.16)	+2.03 (+2.39)

Примечание. Различие в оценках  $pK_{a1}^{app}$  *n*-децилфлуоресцеина связано с неоднозначностью оценки спектра поглощения формы  $X^-$  красителя: практически полное превращение в анионную форму достигается при рН = 9.6–10.0, но далее интенсивность поглощения несколько возрастает до рН = 11.2–12.0. Ионная сила субфазы  $I = 0.05$  М

С практической точки зрения важен отклик оптической плотности и интенсивности флуоресценции ПЛБ на изменение рН водной фазы, в которую погружаются плёнки. Пример такого отклика дан на рис. 23. Время погружения в водные буферные растворы составляло 1 мин при 20 °С. Измерения спектров поглощения проводили с 60-слойной плёнкой, а измерения флуоресценции проводили с плёнкой типа АВВВАВВВ..., также содержащей 60 флуоресцирующих монослоёв и 180 монослоёв без красителя.

Такая необычная для кислотно-основных индикаторов протяженность интервала рН перехода окраски относится к так называемым неклассическим явлениям, типичным для сложных сенсорных устройств [53, 54]. В случае *n*-децилфлуоресцеина интервал перехода включает в себя физиологическую область рН [19]. В данном случае, помимо изменения состояния карбоксильных групп, эффект может быть связан как с множественностью мест локализации индикатора в плёнке, так и с присутствием островковых участков чистого красителя. В пользу последнего фактора

говорят упомянутые выше данные атомно-силовой микроскопии.

Зависимости поглощения и интенсивности флуоресценции от рН хорошо повторяются. Плёнки остаются неизменными при хранении в темноте при комнатной температуре в течение двух лет и могут быть многократно использованы. Полученные нами окрашенные и флуоресцирующие ПЛБ, чувствительные к изменению значений рН, могут быть рекомендованы для применения в оптических сенсорах.

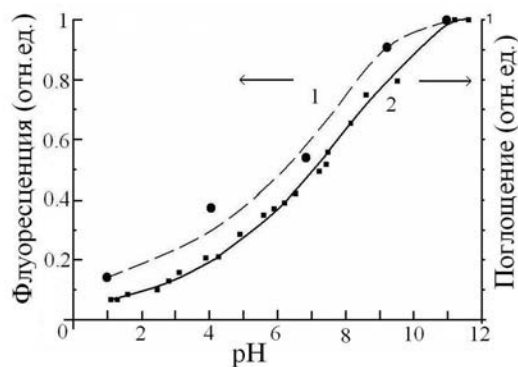
В случае ПЛБ, содержащего индикатор бромтимоловый синий, интервал перехода окраски также растянут. Результаты, представленные на рисунке 24, получены в 40-слойной плёнке; аналогичная зависимость наблюдается для 60-слойной ПЛБ.

Подобные эффекты по своей природе аналогичны «дрейфу» электростатического потенциала мицелл рН-зависимого ПАВ *n*-додецилдиметиламинооксида и вызванному этим изменением значений  $pK_a^{app}$  индикаторов, связанных этими мицеллами, описаны ещё в работе Фунасаки [55].

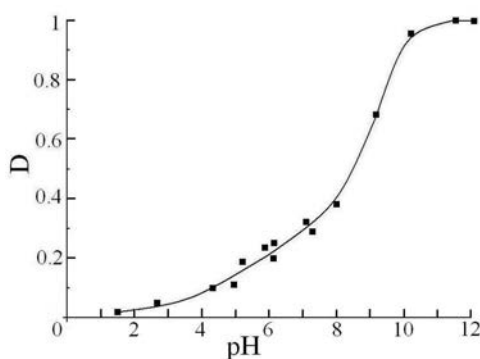
В литературе имеется множество примеров рН-сенсорных устройств, в

которых используется интенсивная флуоресценция флуоресцеина и родственных красителей. Так, описана ковалентная фиксация флуорофора через группу  $\text{NH}_2$  аминифлуоресцеина в матрице, сформированной при помощи золь-гель технологии; рабочий интервал pH: 4–9 [56]. Другой

флуоресцентный сенсор на основе полиуретанового геля имеет рабочий интервал pH 4.5–8.0 [57]. Наконец, создан сенсор на основе проницаемого для ионов водорода гидрогеля, адаптированный к определению pH морской воды в диапазоне 7–9 [58].



**Рис. 23.** Зависимость интенсивности флуоресценции (1) и поглощения света (2) от pH пленки Ленгмюра – Блоджетт (ПАК + ОДПБ, 1 : 1); 13 мол. % *n*-децилфлуоресцеина. Оптическая плотность измерялась при 525 нм, флуоресценция – при 552 нм. Длина



**Рис. 24.** Нормированная зависимость величины поглощения при 630 нм от pH для бромтимолового синего в пленке ПАК + ОДПБ (1 : 1), 20 мол. % красителя

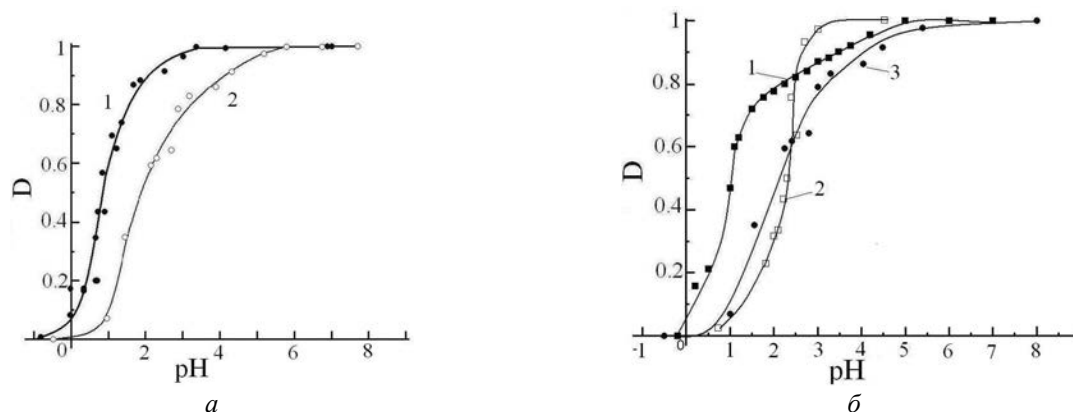
В работе Никитиной и др. исследована серия красителей в желатиновых пленках (изоэлектрическая точка лежит в области pH 4.8–5.1) толщиной 20 микрон [59]. Методика определения кажущихся значений констант ионизации была аналогична использованной в наших работах с ПАК. Значения  $pK_a^{app}$  бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого в желатиновых пленках (2.22 и 3.54) на 1.4–2.0 единиц ниже, чем в водном растворе. Аналогичные эффекты наблюдаются для этих индикаторов

в мицеллах катионных ПАВ. С другой стороны, значение  $pK_a^{app}$  нейтрального красного (= 8.83) на 2.3 единицы выше, чем в водном растворе, что совпадает с эффектом, наблюдаемым для этого индикатора в мицеллах анионного ПАВ. Что касается *n*-децилфлуоресцеина, то здесь интервал pH спектрального перехода простирается от 2 до 10.

Особый интерес представляет сравнение значений  $pK_a^{app}$  хиналидинового красного и двоянного хиналидинового красного

(рис. 25, табл. 5). Диссоциация этих двух соединений схематически изображена на рисунке 26. Кислотность варьировалась при помощи растворов HCl. Равновесия

сдвоенного хиальдинового красного в мицеллярных растворах *n*-додецилсульфата натрия были изучены С.А. Каневской в НИИ химии при Харьковском университете.

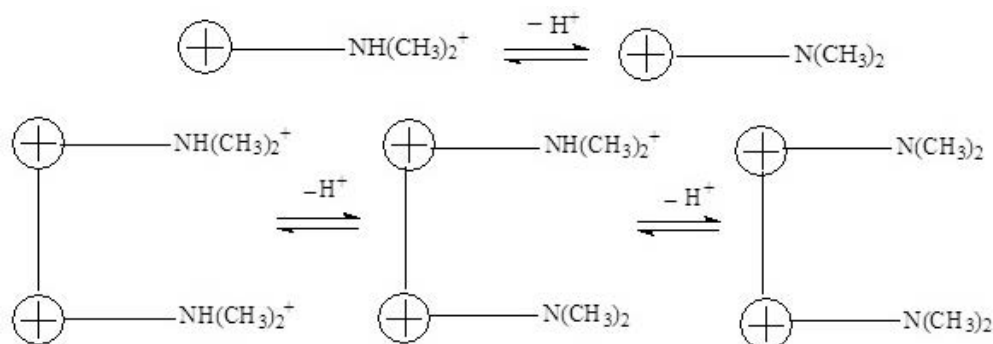


**Рис. 25.** Зависимости поглощения красителей от pH среды: (а) сдвоенный хиальдиновый красный в ПЛБ ПАК + ОДС (1 : 1), 15 мол. % красителя (1) и хиальдиновый красный в ПЛБ ПАК + ОДС (1 : 1), 18 мол. % красителя (2); (б) сдвоенный хиальдиновый красный в ПЛБ ПАК + ОДПБ (1 : 1), 15 мол. % красителя (1), сдвоенный хиальдиновый красный в мицеллярном растворе *n*-додецилсульфата натрия (2), хиальдиновый красный в ПЛБ ПАК + ОДС (1 : 1), 18 мол. % красителя (3)

**Таблица 5.** Показатели кажущихся констант ионизации хиальдиновых красителей в различных средах <sup>а,б</sup>

Среда	Хиальдиновый красный		Сдвоенный хиальдиновый красный	
	$pK_{a(-1)}^{app}$	$pK_{a(-3)}$	$pK_{a(-2)}^{app}$	$pK_{a(-2)}^{app}$
ПАК+ ОДС (1:1)	2.3±0.3	0.69±0.06	1.22±0.07	
Мицеллярный раствор <i>n</i> -додецилсульфата натрия, <i>I</i> = 0.05 М	3.19 <sup>б</sup>	1.70±0.45	2.80±0.45	

Примечания. <sup>а</sup> Концентрация хиальдинового красного и сдвоенного хиальдинового красного в ПЛБ: 18 и 15 мол.%, соответственно. <sup>б</sup> Ионная сила при pH ниже 1.3 несколько превышает значение 0.05 М. <sup>в</sup> Из работы [24]; в микроэмульсии бензол – 1-пентанол – *n*-додецилсульфата натрия, при *I* = 0.05  $pK_{a0}^{app} = 3.02 \pm 0.09$  [24, 39]



**Рис. 26.** Условная схема кислотной диссоциации катиона хиальдинового красного и дикатиона сдвоенного хиальдинового красного

Как рис. 25 б, так и данные таблицы 5 показывают, что интервал pH перехода окраски для сдвоенного красителя смещён в кислую область. Та же картина наблюдается в случае мицеллярных растворов анионного ПАВ.

Максимум поглощения катиона  $X^{2+}$  сдвоенного хинальдинового красного в ПЛБ совпадает с максимумом для  $X^+$  хинальдинового красного: 547 нм. В случае хинальдинового красного кислотная диссоциация двухзарядного катиона протекает в одну ступень, и переход от бесцветного катиона  $HX^{2+}$  к интенсивно окрашенному катиону  $X^+$  позволяет достаточно просто оценить константу равновесия  $K_{a(-1)}^{app}$  при помощи спектрофотометрического метода. В случае же сдвоенного хинальдинового красного диссоциация идёт по двум ступеням, и расчёт обеих констант должен быть проведен совокупно.



В таких случаях, помимо двух констант равновесий, остаётся неизвестной оптическая характеристика промежуточной формы, здесь –  $HX_2^{3+}$ . Но в данном конкретном случае две одинаковые хромофорные части красителя, связанные углеводородной цепочкой, достаточно удалены друг от друга, и, как следствие, слабо взаимодействуют друг с другом. Поэтому можно принять, что интенсивность светопоглощения для катиона  $HX_2^{3+}$  в два раза ниже, чем для катиона  $X_2^{2+}$ ; катион же  $H_2X_2^{4+}$  естественно считать бесцветным, как и дважды протонированный «одинарный» хинальдиновый красный.

При фиксированной длине волны, например, в максимуме полосы, зависимость поглощения от pH описывается уравнением:

$$\frac{D}{D_{X_2^{3+}}} = \frac{0.5 \times 10^{-pH} K_{a(-3)}^{app} + K_{a(-3)}^{app} K_{a(-4)}^{app}}{10^{-2pH} + 10^{-pH} K_{a(-3)}^{app} + K_{a(-3)}^{app} K_{a(-4)}^{app}}. \quad (7)$$

Значения  $pK_{a(-3)}^{app}$  и  $pK_{a(-2)}^{app}$  в плёнках ЛБ и в мицеллярном растворе анионного ПАВ рассчитывали путем последовательных итераций при помощи программы CLINP. Для вычислений использовали от 9 до 11

растворов с различными значениями pH в области протонирования красителя для погружений подложек с нанесенными ПЛБ (на 10 длинах волн от 535 до 580 нм) и 9 растворов с использованием трёх длин волн для мицеллярных растворов ПАВ. Именно эти результаты и представлены в таблице 5.

Разность  $pK_{a(-1)}^{app}$  (хинальдинового красного) –  $pK_{a(-3)}^{app}$  (сдвоенного хинальдинового красного) из статистических соображений должна составить как минимум  $\lg 2 = 0.301$ , поскольку диссоциирующих групп в случае сдвоенного красителя две [60]. Но за счёт двух дополнительных зарядов в катионе  $H_2X_2^{4+}$  разность должна быть ещё больше. И это согласуется с упомянутой разностью: 1.61. Таким образом, электростатический фактор создаёт дополнительный вклад 1.31 в эту разность. С другой стороны, разность  $pK_{a(-1)}^{app}$  (хинальдинового красного) –  $pK_{a(-2)}^{app}$  (сдвоенного хинальдинового красного) = 1.08. Это значение отражает влияние хинальдинового катионного гетероцикла. Тогда влияние заряда группы  $N(CH_3)_2^+$  можно оценить как  $1.31 - 1.08 = 0.23$ . Все указанные электростатические эффекты осуществляются через пространство, разделяющее группы. Поэтому можно сделать вывод о том, что обе группы  $N(CH_3)_2^+$  в четырёхзарядном катионе  $H_2X_2^{4+}$  максимально удалены друг от друга.

В случае мицеллярного раствора ПАВ разность  $pK_{a(-1)}^{app}$  (хинальдинового красного) –  $pK_{a(-3)}^{app}$  (сдвоенного хинальдинового красного) составляет 1.49, а за вычетом статистической поправки: 1.19. Это неплохо согласуется со значением этой разности для ПЛБ (1.31, см. выше). А разность  $pK_{a(-1)}^{app}$  хинальдинового красного и  $pK_{a(-2)}^{app}$  сдвоенного хинальдинового красного составляет 0.39. Таким образом, в этом случае влияние заряда группы  $N(CH_3)_2^+$  выше, чем это было в случае сдвоенного хинальдинового красного в ПЛБ: в мицеллах ПАВ этот дополнительный вклад в снижение  $pK_{a(-2)}^{app}$  составляет 0.80.

Некоторые особенности указанных эффектов в ПЛБ и мицеллах ПАВ можно отнести за счёт сольватационных эффектов, обусловленных в том числе характером гидратации. Во всех случаях становится понятным, почему интервал pH перехода сдвоенного хинальдинового красного смещён

в кислую область по сравнению с интервалом для хинальдинового красного.

### ВЫВОДЫ

В результате цикла исследований полимерных плёнок Ленгмюра–Блоджетт на основе полиамидокислоты, изготовленных методом горизонтального лифта Шефера и функционализированных органическими красителями, получен и охарактеризован набор устойчивых флуоресцентных и рН-чувствительных наноразмерных систем. Число монослоёв в ПЛБ, как правило, составляло 60.

Спектры поглощения и флуоресценции красителей измерены как в полимерных плёнках, стабилизированных ионами  $\text{Pb}^{2+}$ , так и в ПЛБ, модифицированных добавками *n*-октадецилового спирта либо бромида *N,N*-октадецилпиридиния (ОДПБ). Спектрально-флуоресцентные свойства красителей изучены также в плёнках, состоящих только из ОДПБ или стеариновой кислоты. Показано, что чередование монослоёв, содержащих (А) и не содержащих красители (В), по принципу АВВВАВВВ, позволяет существенно ослабить димеризацию (агрегацию) родаминовых красителей.

Характер зависимости оптической плотности от рН позволяет определить показатели так называемых кажущихся констант ионизации индикаторных красителей,  $pK_a^{\text{app}}$ . Эти значения получены путём непродолжительного погружения в водные растворы с различными значениями рН с последующей кратковременной просушкой на воздухе и фотометрированием. В плёнках, состоящих только из слоёв ОДПБ, отчётливо проявляется сходство значений  $pK_a^{\text{app}}$  индикаторов с аналогичными значениями, полученными в водных мицеллярных растворах и микроэмульсиях на основе катионных поверхностно-активных веществ. Соответственно и оценка электростатического потенциала в месте локализации индикаторов носит сходный характер

( $\Psi = +107$  мВ). Псевдофаза матрицы ПЛБ проявляет в этом случае сильное дифференцирующее действие по отношению к кислотной диссоциации индикаторов: представителей классов аминокислотных и оксиксантоновых, сульфоталеиновых и стироловых соединений.

С точки зрения использования в сенсорных устройствах для фото- и флуориметрического контроля кислотности водных сред наиболее перспективными представляются индикаторные системы на основе модифицированных полиамидокислотных ПЛБ в области кислотности до и после рН 7. Здесь переход от неионизированных групп  $\text{COOH}$  полимера к группам  $\text{COO}^-$  приводит к постепенному смещению от положительных значений  $\Psi$  к отрицательным и к растянутости интервала перехода окраски (флуоресценции). Это позволяет применять устройство с одним индикатором для широкого диапазона рН.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту НАН Украины, профессору А.В. Толмачёву и доктору физ.-мат. наук Ю.Н. Саввину (НТК Институт монокристаллов НАН Украины) за полезное обсуждение различных частей наших работ, канд. хим. наук В.И. Алексеевой (НИОПиК, г. Долгопрудный, Российская Федерация) за предоставление препаратов *n*-дециловых эфиров флуоресцеина и эозина, а также родаминовых красителей, использованных в исследованиях, канд. хим. наук И.Л. Мушкало (Институт органической химии НАН Украины) за предоставление препарата сдвоенного хинальдинового красного, С.А. Каневской за исследование этого красителя в мицеллярных растворах *n*-додецилсульфата натрия, Е.С. Бакай за участие в исследовании ПЛБ с индикатором бромтимоловым синим [17] и канд. физ.-мат. наук М.В. Добротворской за проведение анализов ПЛБ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

## Функціоналізовані рН-чутливими барвниками полімерні плівки Ленгмюра–Блоджетт

М.О. Мчедлов-Петросян, О.М. Безкровна, Н.О. Водолазька

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна, mchedlov@karazin.ua  
НТК Інститут монокристалів Національної академії наук України  
пр. Науки, 60, Харків, 61001, Україна

В цій статті узагальнено цикл робіт авторів, присвячених плівкам Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) на основі поліамідокислоти, полі(4,4'-дифенілоксид)дифенілоксид)-2-карбоксиізофталаміду (ПАК), функціоналізовані органічними барвниками. Дані, опубліковані раніше, доповнені результатами нових експериментів. Моношари поліамідокислоти формуються на поверхні води, яка містить  $1 \times 10^{-5}$  М іонів  $Pb^{2+}$ ; при рН 5.8–6.0 молекулярна гранична площина в розрахунку на одну ланку становить  $S_m = (0.52 \pm 0.02) \text{ нм}^2$ . Характер кривих стискання залежить від рН субфази завдяки наявності карбоксильної групи в ланці полімера. Моношари, а відповідно і ПЛБ, які одержані методом Шефера, на твердій поверхні, модифікувалися *n*-октадециловим спиртом та бромідом *N*-*n*-октадецилпіридинія, а також кислотнo-основними індикаторами і люмінофорами. Для цього використовувалися *n*-децилові естери флуоресцеїну та еозину, бенгальський рожевий Б, *n*-гептадециловий естер родаміну Б, *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамін, бромтимоловий синій, хінальдиновий червоний і подвійний хінальдиновий червоний. ПЛБ містили, як правило, 30–60 моношарів і від 2 до 23 мольних відсотків барвників. Характер спектрів флуоресценції та поглинання родамінових і гідроксиксантенових сполук в змішаних ПЛБ, а також у мультишарах броміду *N*-*n*-октадецилпіридинію та стеаринової кислоти вказує на ослаблення димерізації та подальшої агрегації цих барвників.

Методика визначення уявних констант іонізації,  $pK_a^{app}$ , барвників полягає в зануренні ПЛБ протягом 1–5 хв у водні розчини з різними значеннями рН, осушуванні на повітрі з наступним вимірюванням спектрів поглинання. Експерименти проводилися, як правило, при іонній силі 0.05 М, яка підтримувалася додаванням NaCl, і температури 20 °С.

Аналіз одержаних таким чином значень  $pK_a^{app}$  ( $\equiv -\lg K_a^{app}$ ) дозволяє стверджувати, що вони в цілому близькі до відповідних значень, визначених у міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин (ПАР). Ці значення можна поділити на три групи. У ПЛБ, які містять лише бромід *N*-*n*-октадецилпіридинію і не містять ПАК, значення  $pK_a^{app}$  близькі до значень цих індикаторів у міцелях катіонних ПАР і у краплях мікроемulsії на основі хлориду *N*-цетилпіридинія; також спостерігається сильна диференціююча дія псевдофази матриці. Значення електростатичного потенціалу в області локалізації індикатора в цих ПЛБ оцінено як +107 мВ. Другу групу складають значення  $pK_a^{app}$  індикаторів в ПЛБ на основі ПАК, модифікованих як *n*-октадециловим спиртом, так і бромідом *N*-*n*-октадецилпіридинію, які належать до кислого діапазону рН. В цих умовах групи COOH ПАК не іонізовані, і значення уявних констант наближені до тих, що одержані в ПЛБ катіонної ПАР. Нарешті, третя група значень  $pK_a^{app}$  відповідає області рН 4–10. Тут має місце іонізація карбоксильних груп ПАК. В цій області карбоксильні групи ПАК іонізуються, інтервал переходу забарвлення індикаторів аномально розтягнутий. Саме такі індикаторні рівноваги перспективні з точки зору використання їх у рН-сенсорних приладах. Одержані дані порівняно з результатами інших авторів. Крім цього, інтерпретовано особливості дисоціації чотири- та тризарядних катіонів подвійного хінальдинового червоного та її відміну від дисоціації двозарядного катіону хінальдинового червоного.

**Ключові слова:** поліамідокислота, плівки Ленгмюра–Блоджетт, органічні барвники, флуоресценція, рН-чутливі індикаторні плівки, уявні константи іонізації, електростатичний потенціал

## Polymeric Langmuir–Blodgett films functionalized by pH-sensitive dyes

N.O. Mchedlov-Petrosyan, O.N. Bezkravnaya, N.A. Vodolazkaya

V.N. Karazin Kharkiv National University  
4 Svoboda sq., Kharkiv, 61022, Ukraine, mchedlov@karazin.ua  
NTK Institute for Single Crystals of National Academy of Sciences of Ukraine  
60 Nauky av., Kharkiv, 61001, Ukraine

*This paper summarizes the cycle of authors' studies devoted to polyamic acid-based Langmuir–Blodgett (LBF) functionalized by organic dyes. Previously reported results are supplemented with new experimental data. The monolayers of the polyamic acid under study, poly(4, 4'-diphenyl oxide)-2-carboxyisophthalamide, on water surface, which contains  $1 \times 10^{-5}$  M  $Pb^{2+}$ , at pH 5.8–6.0 the limiting area per repeating unit is  $S_m = (0.52 \pm 0.02)$  nm<sup>2</sup>. The character of the compressing isotherms depends on the pH of the subphase because of the presence of the carboxylic group in the polymer unit. The monolayers and corresponding LBF obtained by the Schaefer method on solid support were modified via n-octadecyl alcohol, N-n-octadecylpyridinium bromide, and acid-base indicators and luminophores. For this purpose, n-decyl esters of fluorescein and eosin, rose Bengal B, n-heptadecyl ester of rhodamine B, N,N'-di-n-octadecylrhodamine, bromothymol blue, quinaldine red, and duplex quinaldine red are used. As a rule, the LBF contained 30–60 monolayers and 2 to 23 molar percent of dyes. The character of the emission and absorption spectra of rhodamine and hydroxyxanthene compounds in the mixed LBF as well as in multilayers of N-n-octadecylpyridinium bromide and stearic acid indicates the weakening of the dye dimerization and further aggregation of these dyes by the matrix.*

*The procedure of determination of the apparent ionization constants of the dyes,  $pK_a^{app}$ , consisted in immersing of the LBF during 1–5 min into the aqueous solutions with different pH, air drying during several min, and measuring the absorption spectra. Experiments are performed as a rule at ionic strength of the subphase 0.05 M maintained by NaCl additives and 20 °C.*

*Analysis of thus obtained  $pK_a^{app}$  ( $\equiv -\lg K_a^{app}$ ) values allows concluding that they are in outline close to the corresponding values obtained in micellar solutions of surfactants. These  $pK_a^{app}$  values may be divided into three groups. In the LBF consisting of entire N-n-octadecylpyridinium bromide, without polyamic acid, the  $pK_a^{app}$  values are generally close to those obtained for the same indicators in micelles of cationic surfactants and in droplets of cationic N-cetylpyridinium chloride-based microemulsions. An expressed differentiating action of this kind of BLF pseudophase is observed. The value of the electrostatic potential in the indicator locus is estimated as + 107 mV. The second group is represented by the  $pK_a^{app}$  values of indicators in polyamic acid-based LBF modified either by N-n-octadecylpyridinium bromide or n-octadecyl alcohol in the acidic region of pH. Under these conditions, the COOH groups of the polyamic acid are non-ionized, and the  $pK_a^{app}$  values are also close to those in cationic surfactant micelles. Finally, the third group of  $pK_a^{app}$  values corresponds to the pH region of 4–10. Here, the ionization of carboxylic groups of polyamic acid takes place. As a result, the transition range of indicators is anomalously expanded. It is these indicator equilibria that can be used in pH-sensor devices. The obtained results are compared with those reported by other authors. In addition, the peculiarity of dissociation of four-charged and triple-charged cations of the duplex quinaldine red is considered and compared with the dissociation of double-charged quinaldine red.*

**Keywords:** polyamic acid, Langmuir–Blodgett films, organic dyes, fluorescence, pH-sensitive indicator films, apparent ionization constants, electrostatic potential

## ЛИТЕРАТУРА

1. Colozza N., Stefanelli M., Venanzi M. et al. Fabrication of Langmuir–Blodgett chiral films from cationic (L)-proline-porphyrin derivatives // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2019. – V. 23, N 04–05. – P 462–468.
2. Kaur H., Yadav S., Srivastava A.K. et al. Large area fabrication of semiconducting phosphorene by Langmuir–Blodgett assembly // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 34095.
3. Валянский С.И., Данько М.И. Изучение колебательных спектров ленгмюровских пленок бактериородопсина с помощью гигантского комбинационного рассеяния, создаваемого с помощью поверхностного плазмонного резонанса. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2019. – С. 13–18.
4. Ибраев Н.Х., Селиверстова Е.В., Тенчурина А.Р. и др. Строение и физико-химические свойства катионных полиметиновых красителей в пленках Ленгмюра–Блоджетт // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87, № 12. – С. 2125–2132.
5. Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Лукьянец Е.А. и др. Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе дециловых эфиров ксантеновых красителей // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73, № 12. – С. 2217–2222.
6. Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63, № 1. – С. 3–42.
7. Uekita M., Awaji H., Murata M. Heat-stable aromatic polymer precursors as Langmuir–Blodgett film materials // *Thin Solid Films*. – 1988. – V. 160, N 1–2. – P. 21–32.
8. Uekita M., Awaji H., Murata M., Mizunuma S. Application of polyimide Langmuir–Blodgett films to deep UV resists // *Thin Solid Films*. – 1989. – V. 180, N 1–2. – P. 271–276.
9. Зайцев С.Ю., Зайцева В.В. Многофункциональные мономеры: синтез и полимеризация. – Донецк: НАНУ, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, 2003. – 296 с.
10. Baker S., Seki A., Seto J. The preparation of high quality Y-type polyimide Langmuir–Blodgett films // *Thin Solid Films*. – 1989. – V. 180, N 1–2. – P. 263–270.
11. Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y. Preparation and characterization of poly(amide-imide) multilayer films // *Thin Solid Films*. – 1988. – V. 160, N 1–2. – P. 15–20.
12. Suzuki M. Photosensitive polyimide Langmuir–Blodgett films derived from 4-(17-octadecenyl)pyridine and polyamic acid // *Thin Solid Films*. – 1989. – V. 180, N 1–2. – P. 253–261.
13. Stroeve P., Srinivasan M.P., Higgins B.G. Langmuir–Blodgett multilayers of polymer-merocyanine-dye mixtures // *Thin Solid Films*. – 1987. – V. 146, N 2. – P. 209–220.
14. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Смирнова Т.Д. и др. Свойства пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе метилового оранжевого и полиамидокислоты // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71, № 7. – С. 1292–1295.
15. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю., Мельников Г.В., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Русанова Т.Ю., Горин Д.А. Получение и исследование пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе соли полиамидокислоты, содержащей краситель родаминового ряда // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73, № 9. – С. 1689–1691.
16. Безкровная О.Н., Мчедлов-Петросян Н.О., Саввин Ю.Н. Поведение монослоев полиамидокислоты на субфазе, содержащей ионы свинца при различных значениях pH // *Журнал физической химии*. – 2003. – Т. 77, № 12. – С. 2206–2211.
17. Бакай Е.С., Водолазкая Н.А., Безкровная О.Н., Мчедлов-Петросян Н.О. Кислотно-основные равновесия бромтимолового синего в полимерных пленках Ленгмюра–Блоджетт различного состава // *Вестник Харьковского национального университета*. – 2005. – № 669. Химия. – Вып. 13(36). – С. 184–187.
18. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A. et al. The influence of lead (II) ions introduced into the subphase on the stability of monolayers of polyamic acid // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – V. 17, N 4. – P. 655–666.
19. Безкровная О.Н., Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Литвин П.М. pH-Сенсорные материалы на основе полимерных наноразмерных пленок // *Доповіді НАН України*. – 2008. – № 7. – С. 130–135.
20. Безкровная О.Н., Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А. и др. Полимерные пленки Ленгмюра–Блоджетт, содержащие ксантеновые красители // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 81, № 4. – С. 659–666.
21. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Bezkravnaya O.N. et al. Fluorescent Dye N,N'-dioctadecylrhodamine as a new interfacial acid-base indicator // *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2008. – V. 69, N 4. – P. 1125–1129.
22. Безкровная О.Н. Спектральные и кислотно-основные свойства красителей в пленках Ленгмюра–Блоджетт на основе полиамидокислоты. Дис. ... канд. хим. наук. – Харьков, 2008.



23. *Водолазкая Н.А.* Кислотность и сольватация в организованных растворах: дифференцирующее действие наночастиц в лиофильных дисперсиях. Дис. ... докт. хим. наук. – Харьков, 2011.
24. *Водолазкая Н.А., Мchedlov-Петросян Н.О.* Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2014. – 460 с.
25. *Абрамзона А.А., Гаевого Г.М.* Поверхностно-активные вещества. Справочник. – Ленинград: Химия, 1979. – 376 с.
26. *Pallas N.R., Pethica B.A.* Intermolecular forces in lipid monolayers. Two-dimensional virial coefficients for pentadecanoic acid from micromanometry on spread monolayers at the air/water interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11, N 25. – P. 5028–5034.
27. *Chattoraj D.K., Halder E., Das K.P., Mitra A.* Surface activity coefficients of spread monolayers of behenic acid salts at air–water interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 123–126. – P. 151–161.
28. *Блинов Л.М.* Ленгмюровские пленки // *Успехи физических наук.* – 1989. – Т. 155, № 3. – С. 443–480.
29. *Hussain S.A., Chalrabori S., Bhattacharjee D., Schoonheydt R.A.* Fluorescence resonance energy transfer between organic dyes adsorbed onto nano-clay and Langmuir–Blodgett (LB) films // *Spectrochim. Acta. A.* – 2010. – V. 75, N 2. – P. 664–670.
30. *Мchedlov-Петросян Н.О., Холин Ю.В.* Агрегирование родамина Б в воде // *Журнал прикладной химии.* – 2004. – Т. 77, Вып. 3. – С. 421–429.
31. *Zaitsev S.Yu., Belov V.N., Mitronova G.Yu., Möbius D.* Mixed monolayers of a rhodamine derivative // *Mendeleev Commun.* – 2010. – V. 20, N 4. – P. 203–204.
32. *Мchedlov-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л.* Кислотно-основное равновесие Бенгальского Розового Б в мицеллярных растворах анионных ПАВ // *Журнал общей химии.* – 2000. – Т. 70, Вып. 8. – С. 1255–1262.
33. *Mchedlov-Petrossyan N.O., Cheipesh T.A., Shekhovtsov S.V. et al.* Aminofluoresceins vs fluorescein: ascertained new unusual features of tautomerism and dissociation of hydroxyxanthene dyes in solution // *J. Phys. Chem. A.* – 2019. – V. 123, N 41. – P. 8845–8859.
34. *Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W.* Acid-Base Equilibria in Aqueous Micellar Solutions. Part 2. – Sulphonaphthalein Indicators // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* – 1989. – V. 85, N 3. – P. 537–550.
35. *Пономарёв А.Н., Южаков В.И.* Спектроскопическое изучение концентрационных эффектов растворов красителей в полимерных матрицах // *Деп. ВИНТИ № 616-В87, по решению редколлегии Журнала прикладной спектроскопии от 21.10.1986.*
36. *Mchedlov-Petrossyan N.O., Cheipesh T.A., Shekhovtsov S.V. et al.* Ionization and tautomerism of methyl fluorescein and related dyes // *Spectrochim. Acta A.* – 2015. – V. 150. – P. 151–161.
37. *Kamneva N.N., Kharchenko A.Yu., Bykova O.S. et al.* The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of СТАВ micelles as examined using a set of indicator dyes // *J. Mol. Liq.* – 2014. – V. 199. – P. 376–384.
38. *Mchedlov-Petrossyan N.O.* Protolytic equilibrium in lyophilic nano-sized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – V. 80, N 7. – P. 1459–1510.
39. *Мchedlov-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Саламанова Н.В. и др.* Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях // *Журнал аналитической химии.* – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1140–1154.
40. *Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Kamneva N.N.* Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants // *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions and Usage.* Chapter 1. – N.Y.: Nova Publishers, 2013. – P. 1–71.
41. *Petrov J.G., Möbius D.* Fluorometric titration of 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin in neutral monolayers at the air/water interface // *Langmuir.* – 1989. – V. 5, N 2. – P. 523–528.
42. *Petrov J.G., Möbius D.* Determination of the electrostatic potential of positively charged monolayers at the air/water interface by means of fluorometric titration of 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin // *Langmuir.* – 1990. – V. 6, N 4. – P. 746–751.
43. *Petrov J.G., Möbius D.* Strong influence of the solid substrate on the acid-base equilibrium of 4-heptadecyl-7-hydroxy coumarin in monolayers at solid/liquid interfaces // *Langmuir.* – 1991. – V. 7, N 7. – P. 1495–1497.
44. *Petrov J.G., Möbius D.* Dependence of pK of 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin at a neutral multilayer/water interface on the multilayer thickness // *Langmuir.* – 1993. – V. 9, N 3. – P. 756–759.
45. *Petrov J.G., Möbius D.* Interfacial acid-base equilibrium and electrostatic potentials of model Langmuir–Blodgett membranes in contact with phosphate buffer // *Colloids Surf. A.* – 2000. – V. 171, N 1–3. – P. 207–215.
46. *Janata J.* Do optical sensors really measure pH? // *Anal. Chem.* – 1987. – V. 59, N 9. – P. 1351–1356.
47. *Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Yakubovskaya A.G. et al.* A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: *N,N'*-di-*n*-octadecyl rhodamine // *J. Phys. Org. Chem.* – 2007. – V. 20, N 5. – P. 332–344.

48. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Bezkravnaya O.N. et al. Fluorescent dye *N,N'*-dioctadecyl rhodamine as a new interfacial acid-base indicator // *Spectrochim. Acta, Part A. Spectrochimica Acta Part A.* – 2008. – V. 69, N 4. – P. 1125–1129.
49. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Плёнки Ленгмюра–Блоджетт как матрицы чувствительных элементов оптических сенсоров кислотности растворов // *Доклады РАН.* – 2003. – Т. 388, № 5. – С. 643–645.
50. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю., Смирнова Т.Д., Горин Д.А. Чувствительный элемент оптического сенсора на основе бензопурпурина 4Б для определения кислотности травильных растворов // *Журнал аналитической химии.* – 2004. – Т. 59, № 2. – С. 198–201.
51. Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др. Эллипсометрическое исследование полиамидных и полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт // *Журнал физической химии.* – 2004. – Т. 78, № 3. – С. 503–506.
52. Takahashi M., Kobayashi K., Takaoka K., Tajima K. Adsorption behavior of methyl orange and Langmuir–Blodgett films of octadecylamine // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1998. – V. 71, N 6 – P. 1467–1470.
53. Malins C., Butler T.M., Macraith B.D. Influence of the surface polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 368, N 1. – P. 105–110.
54. Bacci M., Baldini F., Scheggi A.M. Spectrophotometric investigations on immobilized acid-base indicators // *Anal. Chim. Acta.* – 1988. – V. 207. – P. 343–348.
55. Funasaki N. The Dissociation constants of acid-base indicators on the micellar surface of dodecyl dimethylamine oxide // *J. Colloid Interface Sci.* – 1977. – V. 60, N 1. – P. 54–59.
56. Lobnik A., Oehme I., Murkovic I., Wolfbeis O.S. pH optical sensors based on sol–gels: Chemical doping versus covalent immobilization // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – V. 367, N 1–3. – P. 159–165.
57. Weidgans B.M., Krause C., Klimant I., Wolfbeis O.S. Fluorescent pH sensors with negligible sensitivity to ionic strength // *Analyst.* – 2004. – V. 129, N 7. – P. 645–650.
58. Schröder C.R., Weidgans B.M., Klimant I. pH Fluorosensors for Use in Marine Systems // *Analyst.* – 2005. – V. 130, N 6. – P. 907–916.
59. Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrossyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2011. – V. 22, N 5. – P. 855–864.
60. Мчедлов-Петросян Н.О. Многоосновные кислоты в растворах: возможна ли инверсия констант ступенчатой диссоциации? // *Укр. хим. журнал.* – 2019. – Т. 85, № 5. – С. 3–45.

#### REFERENCES

1. Colozza N., Stefanelli M., Venanzi M., Paolesse R., Monti D. Fabrication of Langmuir–Blodgett chiral films from cationic (L)-proline-porphyrin derivatives. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2019. **23**(4–5): 462.
2. Kaur H., Yadav S., Srivastava A.K., Singh N., Schneider J.J., Sinha O.P., Agrawal V.V., Srivastava R. Large area fabrication of semiconducting phosphorene by Langmuir–Blodgett assembly. *Sci. Rep.* 2016. **6**: 34095.
3. Valyanskiy S.I. Danko M.I. The study of the vibrational spectra of the Langmuir films of bacteriorhodopsin using surface-enhanced Raman scattering created using surface plasmon resonance. In: *European Research. Penza: MTsNS, Nauka i Prosveshcheniye.* 2019. P. 13. [in Russian].
4. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V., Tenchurina A.R., Ishchenko A.A., Shargaeva A.Yu. Structure and physicochemical properties of cation polymethine dyes in Langmuir–Blodgett films. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. **87**(12): 2082.
5. Alekseeva V.I., Ibraev N.Kh., Lukyanets E.A., Marinina L.E. Langmuir–Blodgett films on the basis of decyl esters of xanthane dyes. *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. **73**(12): 2004.
6. Arslanov V.V. Polymer monolayers and Langmuir–Blodgett films. The influence of the chemical structure of the polymer and of external conditions on the formation and properties of organised planar assemblies. *Russ. Chem. Rev.* 1994. **63**(1): 1.
7. Uekita M., Awaji H., Murata M. Heat-stable aromatic polymer precursors as Langmuir–Blodgett film materials. *Thin Solid Films.* 1988. **160**(1–2): 21.
8. Uekita M., Awaji H., Murata M., Mizunuma S. Application of polyimide Langmuir–Blodgett films to deep UV resists. *Thin Solid Films.* 1989. **180**(1–2): 271.
9. Zaytsev S.Yu., Zaytseva V.V. *Multifunctional Monomers: Synthesis and Polymerization.* (Donetsk: NANU, Institut fiziko-organicheskoy khimii i uglekhimii, 2003). [in Russian].
10. Baker S., Seki A., Seto J. The preparation of high quality Y-type polyimide Langmuir–Blodgett films. *Thin Solid Films.* 1989. **180**(1–2): 263.

11. Nishikata Y., Kakimoto M., Morikawa A., Imai Y. Preparation and characterization of poly(amide-imide) multilayer films. *Thin Solid Films*. 1988. **160**(1–2): 15.
12. Suzuki M. Photosensitive polyimide Langmuir–Blodgett films derived from 4-(17-octadecenyl)pyridine and polyamic acid. *Thin Solid Films*. 1989. **180**(1–2): 253.
13. Stroeve P., Srinivasan M.P., Higgins B.G. Langmuir–Blodgett multilayers of polymer-merocyanine-dye mixtures. *Thin Solid Films*. 1987. **146**(2): 209.
14. Shtykov S.N., Klimov B.N., Smirnova T.D., Glukhovskoy E.G., Istrashkina E.V., Sumina E.G. Properties of Langmuir-Blodgett films based on methyl orange and polyamide acid. *Russ. J. Phys. Chem.* 1997. **71**(7): 1157.
15. Shtykov S.N., Klimov B.N., Naumenko G.Yu., Melnikov G.V., Smirnova T.D., Glukhovskoy E.G., Rusanova T.Yu., Gorin D.A. Studying Langmuir–Blodgett films prepared from a polyamide salt and a rhodamine dye. *Russ. J. Phys. Chem.* 1999. **73**(9): 1519.
16. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Savvin Yu.N. The behavior of polyamido acid monolayers on a subphase containing lead ions at various pH values. *Russ. J. Phys. Chem.* 2003. **77**(12): 2206.
17. Bakay E.S., Vodolazkaya N.A., Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O. The acid-base equilibria of bromothymol blue in Langmuir-Blodgett polymeric films of various composition. *Kharkov University Bull. 669. Khimiya*. 2005. **13**(36): 184. [in Russian].
18. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Savvin Yu.N., Tolmachev A.V. The influence of lead (II) ions introduced into the subphase on the stability of monolayers of polyamic acid. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. **17**(4): 655.
19. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Litvin P.M. Materials Based on Polymer Nanoscale Films as pH Sensor. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2008. **7**: 130. [in Russian].
20. Bezkravnaya O.N., Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P., Yakubovskaya A.G. Polymeric Langmuir–Blodgett films containing xanthene dyes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. **81**(4): 696.
21. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Bezkravnaya O.N., Yakubovskaya A.G., Tolmachev A.V., Grigorovich A.V. Fluorescent Dye *N,N'*-dioctadecylrhodamine as a new interfacial acid-base indicator. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008. **69**(4): 1125.
22. Bezkravnaya O.N. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kharkov, 2008). [in Russian].
23. Vodolazkaya N.A. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kharkov, 2011). [in Russian].
24. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. *Acid-base equilibria of indicator dyes in organized solutions*. (Kharkov: KhNU im. V.N. Karazina, 2014). [in Russian].
25. Abramzona A.A., Gayevogo G.M. *Surfactants*. Directory. (Leningrad: Khimiya, 1979). [in Russian].
26. Pallas N.R., Pethica B.A. Intermolecular forces in lipid monolayers. Two-dimensional virial coefficients for pentadecanoic acid from micromanometry on spread monolayers at the air/water interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**(25): 5028.
27. Chatteraj D.K., Halder E., Das K.P., Mitra A. Surface activity coefficients of spread monolayers of behenic acid salts at air–water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. **123-126**: 151.
28. Blinov L.M. Langmuir films. *Physics-Uspokhi*. 1989. **155**(3): 443. [in Russian].
29. Hussain S.A., Chalrabori S., Bhattacharjee D., Schoonheydt R.A. Fluorescence resonance energy transfer between organic dyes adsorbed onto nano-clay and Langmuir–Blodgett (LB) films. *Spectrochim. Acta A*. 2010. **75**(2): 664.
30. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kholin Y.V. Aggregation of rhodamine B in water. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. **77**(3): 414.
31. Zaitsev S.Yu., Belov V.N., Mitronova G.Yu., Möbius D. Mixed monolayers of a rhodamine derivative. *Mendeleev Commun.* 2010. **20**(4): 203.
32. Mchedlov-Petrosyan N.O., Rubtsov M.I., Lukatskaya L.L. Acid-base equilibrium of Bengal Rose B in micellar solutions of anionic surfactants. *Russ. J. Gen. Chem.* 2000. **70**(8): 1177.
33. Mchedlov-Petrosyan N.O., Cheipesh T.A., Shekhovtsov S.V., Ushakova E.V., Roshal A.D., Omelchenko I.V. Aminofluoresceins vs fluorescein: ascertained new unusual features of tautomerism and dissociation of hydroxyxanthene dyes in solution. *J. Phys. Chem. A*. 2019. **123**(41): 8845.
34. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Acid-Base Equilibria in Aqueous Micellar Solutions. Part 2.- Sulphonaphthalein Indicators. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*. 1989. **85**(3): 537.
35. Ponomarev A.N., Yuzhakov V.I. Spectroscopic study of the concentration effects of dye solutions in polymer matrices. (*Dep. VINITI N 616-V87. redkollegiya zhurnala prikladnoy spektroskopii, 1986*). [in Russian].
36. Mchedlov-Petrosyan N.O., Cheipesh T.A., Shekhovtsov S.V., Redko A.N., Rybachenko V.I., Omelchenko I.V., Shishkin O.V. Ionization and tautomerism of methyl fluorescein and related dyes. *Spectrochim. Acta A*. 2015. **150**: 151.

37. Kamneva N.N., Kharchenko A.Yu., Bykova O.S., Sundenko A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of CTAB micelles as examined using a set of indicator dyes. *J. Mol. Liq.* 2014. **199**: 376.
38. Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic equilibrium in lyophilic nano-sized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80**(7): 1459.
39. Mchedlov-Petrosyan N.O., Isaenko Yu.V., Salamanova N.V., Savvina L.P. Ionic equilibria of chromophoric reagents in microemulsions. *J. Anal. Chem.* 2003. **58**(11): 1018.
40. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Kamneva N.N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In: *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions and Usage*. Chapter 1. (N.Y.: Nova Publishers, 2013). P. 1.
41. Petrov J.G., Möbius D. Fluorometric titration of 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin in neutral monolayers at the air/water interface. *Langmuir.* 1989. **5**(2): 523.
42. Petrov J.G., Möbius D. Determination of the electrostatic potential of positively charged monolayers at the air/water interface by means of fluorometric titration of 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin. *Langmuir.* 1990. **6**(4): 746.
43. Petrov J.G., Möbius D. Strong influence of the solid substrate on the acid-base equilibrium of 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin in monolayers at solid/liquid interfaces. *Langmuir.* 1991. **7**(7): 1495.
44. Petrov J.G., Möbius D. Dependence of pK of 4-Heptadecyl-7-hydroxycoumarin at a Neutral Multilayer/Water Interface on the Multilayer Thickness. *Langmuir.* 1993. **9**(3) 756.
45. Petrov J.G., Möbius D. Interfacial acid-base equilibrium and electrostatic potentials of model Langmuir–Blodgett membranes in contact with phosphate buffer. *Colloids Surf. A.* 2000. **171**(1–3): 207.
46. Janata J. Do optical sensors really measure pH? *Anal. Chem.* 1987. **59**(9): 1351.
47. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Yakubovskaya A.G., Grigorovich A.V., Alekseeva V.I., Savvina L.P. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: *N,N'*-di-n-octadecyl rhodamine. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. **20**(5): 332.
48. Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A., Bezdrovnyaya O.N., Yakubovskaya A.G., Tolmachev A.V., Grigorovich A.V. Fluorescent dye *N,N'*-dioctadecyl rhodamine as a new interfacial acid-base indicator. *Spectrochim. Acta, Part A. Spectrochimica Acta Part A.* 2008. **69**(4): 1125.
49. Shtykov S.N., Rusanova T.Yu. Langmuir–Blodgett films as matrices of sensitive elements in optical acidity sensors. *Doklady Physical Chemistry.* 2003. **388**(4–6): 60.
50. Shtykov S.N., Rusanova T.Yu., Smirnova T.D., Gorin D.A. Sensing element of a benzopurpurin 4B-based optical sensor for determining the acidity of etch solutions. *J. Anal. Chem.* 2004. **59**(2): 175.
51. Shtykov S.N., Klimov B.N., Gorin D.A., Pankin K.E. Ellipsometric study of polyamide and polyimide Langmuir – Blodgett films. *Russ. J. Phys. Chem.* 2004. **78**(3): 416.
52. Takahashi M., Kobayashi K., Takaoka K., Tajima K. Adsorption behavior of methyl orange and Langmuir–Blodgett films of octadecylamine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998. **71**(6): 1467.
53. Malins C., Butler T.M., Macraith B.D. Influence of the surface polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response. *Thin Solid Films.* 2000. **368**(1): 105.
54. Bacci M., Baldini F., Scheggi A.M. Spectrophotometric investigations on immobilized acid-base indicators. *Anal. Chim. Acta.* 1988. **207**: 343.
55. Funasaki N. The Dissociation constants of acid-base indicators on the micellar surface of dodecyldimethylamine oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 1977. **60**(1): 54.
56. Lobnik A., Oehme I., Murkovic I., Wolfbeis O.S. pH optical sensors based on sol–gels: Chemical doping versus covalent immobilization. *Anal. Chim. Acta.* 1998. **367**(1–3): 159.
57. Weidgans B.M., Krause C., Klimant I., Wolfbeis O.S. Fluorescent pH sensors with negligible sensitivity to ionic strength. *Analyst.* 2004. **129**(7): 645.
58. Schröder C.R., Weidgans B.M., Klimant I. pH Fluorosensors for Use in Marine Systems. *Analyst.* 2005. **130**(6): 907.
59. Nikitina N.A., Reshetnyak E.A., Svetlova N.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Protolytic properties of dyes embedded in gelatin films. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. **22**(5): 855.
60. Mchedlov-Petrosyan N.O. Polyprotic acids in solution: is the inversion of the constants of stepwise dissociation possible? *Ukr. Chem. J.* 2019. **85**(5): 3. [in Russian].

Получена 25.12.2019, принята 14.02.2020