

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ И КСАНТЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**§ 14. Константы диссоциации трифенилметановых и
ксантеновых соединений в неводных растворах**

В литературе накоплено большое количество данных по протолитическому поведению красителей, в частности, трифенилметановых и ксантеновых, в неводных, главным образом в органических, растворителях. Однако значительная часть этих сведений получена при помощи спектров поглощения и люминесценции в безбуферных смесях, в условиях варьирования состава смешанного растворителя. В подобных случаях, как было показано нами ранее [203,270], возможно одновременное изменение положений кислотно-основных и таутомерных равновесий, накладывающихся на сольватохромные эффекты, не говоря уже об изменении характера ионной ассоциации. Поэтому для получения надежных выводов о влиянии растворителя на протолитические свойства индикаторных красителей, в частности, для проверки общих закономерностей, ранее сформулированных для кислот более простого строения, мы провели цикл исследований в достаточно унифицированных условиях, на примере серии трифенилметановых и ксантеновых соединений.

Нами исследована диссоциация в растворах серии красителей — аминоксантеновых, гидроксиксантеновых, аминоксиксантеновых, фталеиновых и сульфопталеиновых — в метаноле, этаноле, бутаноле-1, в смесях воды с этанолом, бутанолом-1, 1,4-диоксаном, ацетоном и ДМСО, а также в ДМФА. Использовалась следующая нумерация констант:



Таким образом, равновесия превращений катиона в молекулу, молекулы в однозарядный анион (моноанион) и аниона — в двухзарядный анион (дианион) описываются соответственно константами K_{a0} , K_{a1} и K_{a2} . В зависимости от числа лабиль-

ных протонов, а также центров основности в молекуле того или иного красителя катион может быть изображен брутто-формулой H_3R^+ , H_2R^+ , HR^+ или R^+ , анион — формулой HR^- и R^- , и так далее. В таблице 7 представлено около двухсот пятидесяти достаточно типичных значений $\text{p}K_a$, дающих общее представление о характере равновесий; получены также данные о $\text{p}K_a$ и при других составах смешанных растворителей (вода-ацетон, вода-ДМСО, вода-этанол, вода-1,4-диоксан).

Значения $\text{p}K_a$ были найдены при помощи спектрофотометрического метода, в буферных смесях с невысокой ионной силой, при низких концентрациях красителей (как правило, порядка 10^{-5} М). Значения $\text{p}a_{\text{H}^+}^*$ определялись при помощи стеклянных электродов в градуированных надлежащим образом цепях с переносом, либо рассчитывались на основании данных о константах диссоциации буферных кислот. Существенно, что результаты, полученные нами для флуоресцеина спектрофотометрически [167], были подтверждены другими авторами при помощи потенциометрического метода [272], причем в одном из наиболее трудных для определения $\text{p}K_a$ случаев, а именно, в той области составов смеси вода-ДМСО, где $K_{a1} \approx K_{a2}$. Составы растворителей были выбраны таким образом, чтобы можно было пренебречь димеризацией и вообще агрегацией красителей, ассоциацией их ионов с компонентами буферных смесей и гомосопряжением. Для получения термодинамических значений $\text{p}K_a$ использовано второе приближение уравнения Дебая–Хюккеля. В некоторых случаях было необходимо также учитывать ассоциацию анионов буферных кислот с ионами щелочных металлов, а при изучении равновесий в ДМФА — и гомосопряжение буферных кислот. Вместе с константами были также получены электронные спектры поглощения всех брутто-форм (катионов, молекул, анионов, дианионов).

Анализ условий определения констант позволяет считать, что значения $\text{p}K_a$, представленные в таблице 7, вполне могут быть отнесены к категории «обычных» ($\text{p}K_{\text{об}}$) и, с учетом высокой устойчивости сольватов, с хорошей точностью могут рассматриваться как $\text{p}K_{\text{дис}}$ (схема 1), хотя в общем случае определяемое спектрофотометрически так называемое «индикаторное

отношение» есть скорее отношение сумм равновесных концентраций различных форм, например, для индикаторного красителя НА: $\{[НА] + [НАМ_n]\} / \{[A_c^-] + [НМ_c^+A_c^-] + [K_c^+A_c^-]\}$.

Эффекты среды [значения ΔpK_a , ур. (3)] часто имеют трудно предсказуемый характер. В ряду однотипных реагентов, различающихся только заместителями, значения ΔpK_a , отвечающие одной и той же ступени диссоциации, совершенно различны. Так, для флуоресцеина переход от воды к неводным средам приводит к сближению значений pK_{a1} и pK_{a2} , а затем – даже к расхождению, но уже в обратном порядке (рис. 5, табл. 7), в то время как для его 2,4,5,7-тетрабромпроизводного ситуация противоположная.

Нами показано, что интерпретация значений pK_a и ΔpK_a в этих многофункциональных индикаторных системах может быть проведена лишь с учетом влияния растворителя на равновесия таутомеризации; один пример такого подхода был уже дан в §11.

§ 15. Детальная схема протолитических равновесий красителей в растворах

Гидроксиксантены. Исследование таутомерии гидроксиксантеновых красителей в растворах проведено главным образом методом электронной спектроскопии в воде [273-276], в неводных средах [28,108,167,180,200,202,203,271,276-279], а также в растворах ПАВ [169,170,280, 281] и неионных водорастворимых полимеров [282]. Для идентификации некоторых структур в растворах применялась ИК спектроскопия [167,283]. Для сравнения привлекались также ИК спектры красителей и их солей в твердом состоянии.

Детальная схема равновесий гидроксиксантенов в растворах (схема 2) учитывает особенности различных красителей данного ряда. *o*-Карбоксифенильный фрагмент расположен почти под прямым углом к ксантеновой части и не сопряжен с ней. Главным экстратермодинамическим допущением, необходимым для идентификации различных структур на основании спектров поглощения, является предположение о незначительности влияния ионизации карбоксильной группы в положении 2' ($COOH \rightarrow COO^-$) на длинноволновую полосу поглощения красителя, что

Т а б л и ц а 7

Термодинамические значения pK_a [$\pm (0.01-0.3)$] красителей в органических растворителях и их смесях с водой; (291–298) К, молярная шкала концентраций [28, 108, 165-168, 179-181, 184, 200, 202, 203, 214, 271]

Соединение	Метанол ^a ($\varepsilon = 32$, $E_T^N = 0.762$)			Этанол ^a ($\varepsilon = 24$, $E_T^N = 0.654$)			Бутанол-1 ($\varepsilon = 17.4$, $E_T^N = 0.586$)		
	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
Флуоресцеин	3.1	10.6	11.5	3.3	11.7	12.6	3.9	12.2	13.4
Сульфифлуоресцеин	—	5.3	11.3	—	—	—	—	—	—
6-Гидрокси-9-фенилфлуорон	5.1	10.2	—	5.3	10.4	—	4.9	11.3	—
2,7-Дихлорфлуоресцеин	1.5	9.6	9.8	—	—	—	—	—	—
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	0.8	9.6	10.4	—	—	—	—	—	—
Эозин	—	6.9	9.2	—	7.7	9.8	0.7	8.2	11.1
Эритрозин	—	6.6	9.6	—	—	—	—	—	—
Бенгальский розовый А	—	6.4	9.7	—	—	—	—	—	—
Бенгальский розовый Б	—	7.3	8.3	—	—	—	—	—	—
Этилфлуоресцеин	5.2	10.0	—	—	—	—	—	—	—
Этилэозин	—	5.5	—	—	6.3	—	—	7.2	—
Родамин Б	7.4	—	—	8.7	—	—	9.0	—	—
Родамин S	8.0	—	—	—	—	—	—	—	—
Родол	6.8	10.0	—	—	—	—	—	—	—
N,N-Диэтилродол	7.1	9.4	—	—	—	—	—	—	—
Бромфеноловый синий	—	2.7	8.8	—	2.6	(9.5)	—	—	10.0
Бромкрезоловый зеленый	—	2.0	(9.8)	—	—	(10.65)	—	—	11.0
Бромкрезоловый пурпурный	—	—	(11.3)	—	—	(12.05)	—	—	12.0
Бромтимоловый синий	—	2.1	(12.4)	—	—	(13.2)	—	—	13.4
Феноловый красный	—	4.8	12.8	—	—	(13.55)	—	5.4	13.6
о-Крезоловый красный	—	—	—	—	—	—	—	5.0	14.4
м-Крезоловый пурпурный	—	—	—	—	—	—	—	5.6	14.3
Тимоловый синий	—	4.9	14.2	—	5.3	(15.2)	—	5.8	15.4
Гексаметокси красный	7.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Бензойная кислота	—	9.40	—	—	10.25	—	—	11.48	—

^a В скобках – значения pK_a в метаноле и в этаноле, взятые из работ И. Кольтгофа и Л. Гасса [172]

Т а б л и ц а 7, п р о д о л ж е н и е

Соединение	91 масс. % этанола ($\varepsilon = 28.5$, $E_T^N = 0.67$)			82 масс. % бутанола-1 ($\varepsilon = 20.8$, $E_T^N = 0.657$)			64 масс. % 1,4-диоксана ($\varepsilon = 24$, $E_T^N = 0.64$)		
	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
Флуоресцеин	1.2	8.2	9.4	1.2	8.5	9.6	0.8	9.4	9.5
Сульфифлуоресцеин	—	3.4	9.8	—	4.4	9.5	—	4.6	9.6
6-Гидрокси-9-фенилфлуорон	2.8	7.9	—	—	—	—	2.7	8.1	—
2,7-Дихлорфлуоресцеин	—	7.5	7.5	—	—	—	—	8.0	8.2
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	—	7.0	9.2	—	—	—	—	8.8	9.2
Эозин	—	4.7	7.4	—	5.0	8.3	—	5.2	8.6
Эритрозин	—	4.3	7.5	—	—	—	—	4.9	8.4
Бенгальский розовый А	—	4.1	7.6	—	—	—	—	—	—
Бенгальский розовый Б	—	4.4	6.3	—	—	—	—	5.8	7.0
Этилфлуоресцеин	—	—	—	2.7	8.4	—	—	—	—
Этилэозин	—	3.6	—	—	3.7	—	—	4.0	—
Родамин Б	5.8	—	—	5.6	—	—	5.9	—	—
Родамин S	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Родол	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N,N-Диэтилродол	4.4	7.6	—	—	—	—	—	—	—
Бромфеноловый синий	—	—	6.7	—	—	7.1	—	—	7.0
Бромкрезоловый зеленый	—	—	7.8	—	—	8.1	—	—	8.0
Бромкрезоловый пурпурный	—	—	9.7	—	—	9.1	—	—	9.9
Бромтимоловый синий	—	—	11.2	—	—	10.0	—	—	11.2
Феноловый красный	—	—	11.4	—	2.0	10.8	—	2.0	11.4
о-Крезоловый красный	—	—	12.1	—	—	—	—	2.3	11.8
м-Крезоловый пурпурный	—	—	12.1	—	—	—	—	2.6	12.4
Тимоловый синий	—	—	13.3	—	2.9	12.7	—	2.8	13.2
Гексаметокси красный	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—
Бензойная кислота	—	7.50	—	—	7.42	—	—	7.40	—

Т а б л и ц а 7, п р о д о л ж е н и е

Соединение	90 масс. % ацетона ($\varepsilon = 24$, $E_T^N = 0.57$)			91 масс. % ДМСО ($\varepsilon = 56$, $E_T^N = 0.50$)			ДМФА ^б ($\varepsilon = 37$, $E_T^N = 0.40$)		
	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
Флуоресцеин	0.9	12.5	11.2	-0.5	10.3	9.0	0.3	14.6	14.8
Сульфифлуоресцеин	—	—	—	—	3.2	9.0	—	—	—
6-Гидрокси-9-фенилфлуорон	3.8	10.3	—	2.4	8.0	—	—	—	—
2,7-Дихлорфлуоресцеин	—	10.3	10.4	—	7.7	7.8	—	10.4	13.2
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	—	10.9	11.6	—	9.2	8.8	—	—	—
Эозин	—	6.4	10.0	—	3.9	7.8	—	7.1	12.4
Эритрозин	—	5.9	10.1	—	3.6	7.9	—	—	—
Бенгальский розовый А	—	5.7	10.0	—	3.4	7.8	—	—	—
Бенгальский розовый Б	—	6.8	7.7	—	3.8	5.7	—	—	—
Этилфлуоресцеин	—	10.5	—	—	—	—	—	—	—
Этилэозин	—	≈ 4.7	—	—	2.4	—	—	3.6	—
Родамин Б	6.5	—	—	5.6	—	—	6.5	—	—
Родамин S	6.7	—	—	—	—	—	—	—	—
Родол	4.0	11.8	—	—	—	—	—	—	—
N,N-Диэтилродол	4.4	11.4	—	3.2	9.5	—	3.2	12.6	—
Бромфеноловый синий	—	3.1	8.0	—	—	4.9	<0	2.9	7.6
Бромкрезоловый зеленый	—	2.0	9.5	—	—	6.3	—	—	—
Бромкрезоловый пурпурный	—	3.6	11.3	—	—	8.0	—	—	11.8
Бромтимоловый синий	—	≈ 2.3	12.6	—	—	9.4	—	—	—
Феноловый красный	-1.2	5.4	13.7	—	—	11.1	<-1	4.2	14.2
о-Крезоловый красный	-0.7	4.6	14.1	—	—	11.5	—	—	—
м-Крезоловый пурпурный	-0.6	5.1	15.0	—	—	12.3	—	—	—
Тимоловый синий	0.1	4.6	15.5	—	0.9	13.0	-0.5	4.1	15.2
Гексаметокси красный	3.4	—	—	1.8	—	—	—	—	—
Бензойная кислота	—	9.75	—	—	8.05	—	—	12.3	—

^б ДМФА с примесью 1.5 об. % бензола, 0.04 М метанола и 0.013 М воды [168].

позволило моделировать спектры частиц типа II и III спектрами частиц I и V соответствующего красителя. Это, с учетом бесцветности лактонов IV, обусловленной sp^3 – гибридизацией центрального (узлового) атома углерода, позволило рассчитать доли таутомеров II, III и IV.

Таутомерия моноанионов во всех растворителях исследована при помощи электронной спектроскопии (рис. 8). Хотя в видимой области узкие полосы дианионов типа VII в результате протонирования ($COO^- \rightarrow COOH$) и претерпевают небольшой bathochromный сдвиг,¹⁾ характер поглощения частиц типа VI и VII в целом аналогичен. Моноанионы в случае флуоресцеина, 3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцеина и сульфофлуоресцеина ионизированы по карбоксильной (сульфо-) группе, а в случае эозина и прочих 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных — по гидроксигруппе. Для 2,7-дихлор- и 4,5-дибромфлуоресцеина таутомерное равновесие [«карбоксилат» (V) $\rightleftharpoons$ «фенолят» (VI)] носит промежуточный характер, и оба таутомера существуют в растворах в соизмеримых количествах [180,276,284].

Обоснованность допущений, позволивших оценить доли различных таутомеров и константы таутомерных равновесий, подтверждается данными об электронных спектрах ряда простых и сложных эфиров флуоресцеина, эозина и других гидроксиксантенов, содержащимися как в наших цитированных выше работах, так и в публикациях других авторов [285,286].

Здесь нет возможности перечислить все публикации, посвященные константам диссоциации и таутомерии гидроксиксантовых красителей. Кратко упомянем лишь некоторые работы последних лет.

З. Тамура с соавторами [287], исследуя равновесия флуоресцеина в воде, в 0.2 М фосфатных буферных растворах, при помощи спектрофотометрического метода, приводит следующие значения долей таутомеров: $\alpha_{II} = 0.20$, $\alpha_{III} = 0.13$, $\alpha_{IV} = 0.67$. Это удивительно совпадает с опубликованными нами на пятнадцать лет раньше [273] значениями $\alpha_{II} = 0.22$, $\alpha_{III} = 0.11$, $\alpha_{IV} = 0.67$.²⁾ При этом в цитированной работе [287] спектры таутомеров II и III моделируются спектрами ионов I и V, соответственно, а также сопоставляются константы диссоциации флуоресцеина и сульфофлуоресцеина, но отсутствуют ссылки на публикации, в которых такой подход уже был использован ранее

[200,202,273,288]. Значения $pK_{a1} = 3.10$ и $pK_{a2} = 6.25$, найденные З. Тамурой с соавторами для сульфифлуоресцеина в фосфатных буферных растворах указанной концентрации, с учетом типов зарядов кислотно-основных пар неплохо согласуются с термодинамическими значениями $pK_{a1}^w = 3.10$ и $pK_{a2}^w = 6.76$, опубликованными нами ранее [169,200]. К сожалению, в обсуждаемой работе вообще мало ссылок на предыдущие исследования; в частности, отсутствует ссылка на обстоятельное исследование другой группы японских авторов [289], и тем более нет сопоставления своих результатов с выводами, сделанными в этой важной работе.³⁾

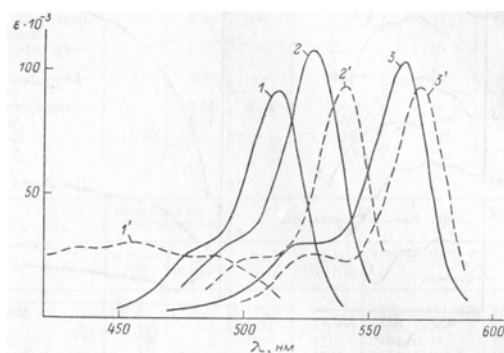


Рис. 8. Электронные спектры поглощения дианионов R^{2-} (1-3) и моноанионов HR^{-} (1'-3') флуоресцеина – 1,1', эозина – 2,2' и бенгальского розового Б 3,3' в 91.3 %-ном водном ДМСО [167].

В работе З. Тамуры с соавторами [287] для флуоресцеина в фосфатных буферных растворах найдены значения: $pK_{a0} = 2.24$, $pK_{a1} = 4.20$ и $pK_{a2} = 6.39$. По нашим данным, при $I = 0.2$ М {ур. (16-18) [266]}: соответственно 2.30, 4.25 и 6.40.

Из других сравнительно новых публикаций можно отметить еще серию работ, посвященных превращениям флуоресцеина в воде и в водно-солевых растворах [267,290-294].⁴⁾ В работах Х. Дилиа с соавторами значения $pK_{a0} = 2.13$, $pK_{a1} = 4.44$ и $pK_{a2} = 6.36$ ($I = 0.1$ М) были найдены методами растворимости и потенциометрии [290,291], а 2.18, 4.40 и 6.36 – методом спектрофотометрии. Наши данные при той же ионной силе: 2.26, 4.32, 6.50 [266].

В серии важных работ Д. Фомпеди и П. Левийена [295,296] содержится вывод о том, что в случае эозина и других 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных флуоресцеина моноанион HR^- существует не в виде таутомера V, как в случае флуоресцеина, а в виде таутомера VI. Справедливости ради здесь нужно добавить, что подобные утверждения делались и много ранее [297]. С другой стороны, окончательный вывод о строении моноаниона можно сделать лишь после выделения его спектра «в чистом виде» из спектров смесей различных форм (H_2R , HR^- , R^{2-}), что является непростой задачей ввиду близости значений $\text{p}K_{a1}^w$ и $\text{p}K_{a2}^w$ (по нашим данным, соответственно 2.81 ± 0.06 и 3.75 ± 0.09 [274]). Это выделение спектра HR^- из экспериментальных спектров, измеренных при различных значениях pH, с помощью значений $\text{p}K_a$ было впервые произведено в нашей работе [274].

В свете представленной общей схемы равновесий (схема 2) становится очевидной недостаточность представлений, развиваемых рядом авторов. Утверждая, что нейтральная форма флуоресцеина в водных растворах существует исключительно в виде цвиттериона и относя значения $\text{p}K_{a0} = 2.13$, $\text{p}K_{a1} = 4.44$ и $\text{p}K_{a2} = 6.36$ ($I = 0.1 \text{ M}$) к группам COOH , OH и OH соответственно, Х. Диль с сотрудниками предполагают, что аномальное усиление кислотности карбоксильной группы обусловлено высоким эффективным положительным зарядом на гетероатоме кислорода [291]. Однако в этом случае трудно объяснить, почему $\text{p}K_{a0}^w$ на единицу ниже аналогичной константы для родамина Б (3.22), у которого в воде эта ступень диссоциации бесспорно отвечает карбоксильной группе катиона (с превращением в цвиттерион).

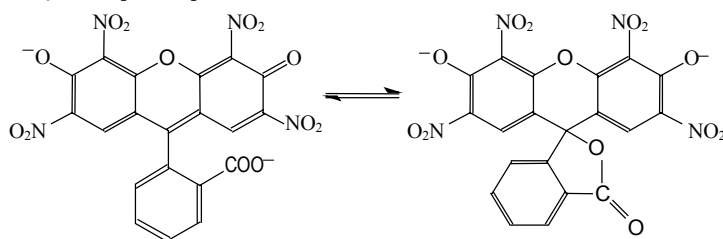
В 50%-ном водном этаноле эти авторы получили значения $\text{p}K_{a1} = 6.35$ и $\text{p}K_{a2} = 7.19$ ($I = 0.1 \text{ M}$), соответственно, причем нейтральной форме приписывают исключительно хиноидное строение, а значения констант относят к группам COOH и OH [291]. Тогда неясно, почему столь резко (на 4 единицы) повышается $\text{p}K_a$ карбоксильной группы при переходе от воды к 50%-ному спирту, если $\text{p}K_a$ бензойной кислоты при этом увеличивается всего примерно на 1.5 единицы? К тому же резкое обесцвечивание формы H_2R в этих условиях [202,203,284,298] свидетельствует о преобладании лактонной структуры. Наше же объ-

яснение эффектов среды (ΔpK_a) основывается на учете сдвига положения таутомерных равновесий при варьировании растворителя [ур. (14,15); см. также ниже].

Между тем, Д. Фомпеди и П. Левийен [295] значение pK_{a1} флуоресцеина в водном растворе ($= 4.4$) полностью относят к карбоксильной группе, сопоставляя с другим значением pK_a карбоксильной группы, а именно, со значением pK_{a2} эозина ($= 4.4$) [295], чем отчасти и аргументируют адекватность своей схемы превращений красителей. Но в более поздней работе [296] они дают несколько иные значения pK_a эозина, а кроме того, при диссоциации одной и той же группы в случае нейтральной кислоты pK_a должно быть ниже, чем у анионной [ур. (11); см. также §11]. В исследовании австралийских авторов [158] значение pK_{a1} 4'-иодацетиамидофлуоресцеина в воде и в водно-диоксановых смесях приписывается целиком карбоксильной группе.^{5,6)}

Укажем также, что значения констант диссоциации и таутомеризации тиоаналогов флуоресцеина, эозина и других гидроксиксантенов, исследованных нами в воде и в водно-органических смесях [284,299], оказались очень близкими к значениям соответствующих параметров соответственно флуоресцеина, эозина и др.^{7,8)}

В последнее время совместно с Д. В. Самойловым и А. В. Ельцовым нами было показано, что в случае производных флуоресцеина, содержащих группу NO_2 в положениях 2 и 7, схема дополняется анионами-лактонами [298], ранее наблюдавшимися лишь для фенолфталейна и его производных [300,301]. Особенно выражен данный эффект для 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина, для которого в большинстве растворителей таутомерное равновесие

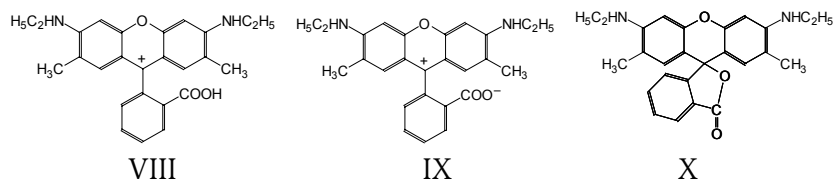


практически полностью сдвинуто вправо; при этом благодаря «нитрофенолятному» поглощению анионы-лактоны могут быть не бесцветными, а желтыми. Такая таутомерия свойственна как ди-, так и моноанионам нитропроизводных; в этом случае схема 2 усложняется, пополняясь новыми структурами [298], которые здесь не рассматриваются.

Для исследования превращений в растворах флуоресцеина, эозина, эритрозина и других красителей методом ИК спектроскопии удобным растворителем оказался ДМСО [167,283]. В случае эозина и эритрозина превращение превалирующей в этом растворителе лактонной формы (IV) нейтральных молекул H_2R в моноанион при титровании растворов красителей щелочью (КОН) приводит к появлению полосы валентных колебаний $C=O$ группы $COOH$ ($\approx 1710\text{ см}^{-1}$) взамен полосы $C=O$ лактона ($1765\text{--}1768\text{ см}^{-1}$). Последующая нейтрализация по второй ступени приводит к исчезновению полосы $\approx 1710\text{ см}^{-1}$ ввиду диссоциации карбоксильной группы ($COOH \rightarrow COO^-$) на стадии превращения эозина и эритрозина из моноаниона HR^- в дианион R^{2-} . При этом спектр дианиона R^{2-} (существующего, возможно, отчасти в виде ионных ассоциатов с ионами K^+) становится сходным с ИК спектром серебряной соли Ag_2R соответствующего красителя в твердом состоянии.⁹⁾ Таким образом, ИК спектры подтверждают как последовательность превращения 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных, установленную при помощи электронной спектроскопии, так и строение дианиона (VII).^{10,11)}

Родамины. Типичные структуры родаминовых красителей представлены ниже на примере родамина 19. Наряду с катионной формой VIII в растворах могут существовать цвиттерионы IX и бесцветные лактоны X (последние преобладают в НДВС растворителях и в их смесях с водой) [167,179-181,279]. Для изображения того или иного иона или молекулы мы используем, как это обычно делается, лишь одну граничную структуру, которая может и не быть наиболее приближенной к реальному распределению зарядов в сопряженной системе. Так, положительный заряд в частицах типа VIII и IX в действительности сосредоточен в большей мере на атомах азота. Протонирование катиона до двухзарядного катиона рассмотрено выше на примере родамина Б (§10); дальнейшее протонирование до трехзарядного

катиона происходит в концентрированной водной серной кислоте, $pK_{a(-2)} = -7.40 (H_0)$ [303].



ИК спектры серии родаминов в ДМСО (рис. 9) и в CHCl_3 позволили идентифицировать лактонные структуры [167,283,304]. Интенсивные полосы в области 1750 см^{-1} в ДМСО (с добавкой щелочи, для диссоциации карбоксильной группы) относятся к валентным колебаниям группы C=O лактона. В исходных растворах солей HR^+Cl^- в ДМСО наблюдаются полосы $\nu(\text{C=O})$ группы COOH ($\approx 1700 \text{ см}^{-1}$); в ИК спектрах имеется также ряд характерных признаков карбкатионов.

Характер сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C в ДМСО и в метаноле и изменений их при добавлении щелочи позволил нам в работе с Л. А. Федоровым и другими [304] подтвердить существование нейтральной формы R родамина Б в этих двух растворителях главным образом в виде лактона и цвиттериона, соответственно. Электронные спектры в метаноле (рис. 10) дают на примере родамина Б типичную картину, наблюдающуюся в гидроксилсодержащих растворителях: доля молекул R, существующих в виде лактона, мала (в данном случае – не более 0.1), а спектр цвиттериона несколько смещен в синюю область по сравнению с полосой катиона. Для определения значений pK_a такие спектры разрешены достаточно, но близость полос указывает на сходство хромофорных систем.

Оценки долей таутомеров – окрашенного цвиттериона IX и бесцветного лактона X – проводятся в предположении равенства коэффициентов молярного поглощения структур VIII и IX, с учетом коррекции на боковой сдвиг, то есть путем сопоставления интенсивностей поглощения нейтральной и катионной форм в максимумах их полос. Следует, однако, отметить, что в НДВС растворителях конфигурации полос поглощения R и HR^+ уже не так похожи, как в спиртах (рис. 10), и точные количественные оценки положения таутомерного равновесия затруднены [167,181].

Протолитические равновесия родаминов были предметом исследования многих авторов; упомянем лишь работы по определению pK_{a0} в спиртах [305] и отметим, что иногда при исследовании таутомерии нейтральной формы [306] не учитывается наличие в растворах примеси катионов, спектры которых в условиях варьирования состава растворителя легко могут быть приняты за спектры цвиттериона. Соответствующая критика была высказана нами [179,181], а также и другими авторами [307]. Знание параметров протолитических равновесий родаминов важно в связи с использованием этих красителей для исследования межфазных границ (например, вода/толуол [308]), а также при изучении возбужденного состояния [309].¹²⁻¹⁴⁾

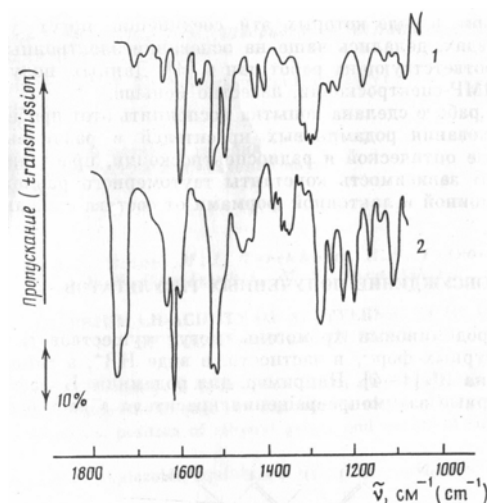
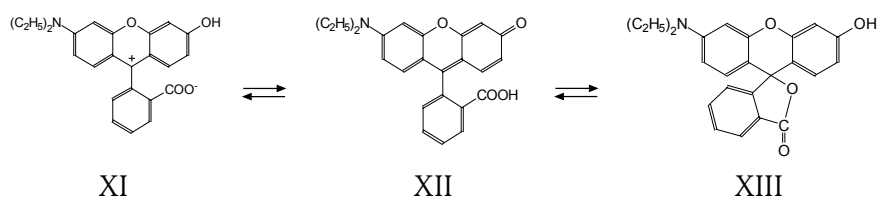


Рис. 9. ИК-спектры родамина 19 в ДМСО: 1 – спектр катиона HR^+ (структура VIII); 2 – спектр лактона (X), измерен с добавкой KOH [304].

Родолы. Родол и N,N-диэтилродол, являющиеся своеобразными «гибридами» флуоресцеина и родаминовых красителей, занимают промежуточное положение и по характеру равновесий; катион диссоциирует в две ступени ($H_2R^+ \rightleftharpoons HR \rightleftharpoons R^-$), а нейтральная форма может существовать в виде трех таутомеров [167,168,277,279]:



В принципе подход к оценке долей таутомеров остается тем же, что и в случае «материнских» красителей, но спектры катионов и анионов, а следовательно – и структур типа XI и XII более похожи друг на друга, чем спектры таутомеров II и III гидроксиксантенов [167,168,277,279].

Фталеины. Детальная схема протолитических равновесий фталеинов представлена на примере фенолфталеина (схема 3). Фенолфталеин является типичным примером необычайно распространенного и многократно исследовавшегося индикатора, строение и свойства которого, тем не менее, уяснены явно недостаточно. Поскольку фталеины при высоких значениях pH являются одноцветными индикаторами, диссоциацию их часто рассматривают как одноступенчатую и характеризуют одним значением pK_a , что, конечно, неверно. Подробное сопоставление и анализ работ разных авторов имеются в наших статьях [203,301]. Среди старых работ одной из наиболее важных является статья Г. Шварценбаха и О. Хаггера [311]. Любопытно, что хотя первая работа, посвященная количественному исследованию протолитических равновесий фенолфталеина в воде, появилась в 1904 году, авторы новых работ, посвященных этому соединению, зачастую совершенно незнакомы с работами своих предшественников.¹⁵⁾

Нами исследованы равновесия фенолфталеина и его алкилпроизводных в водных растворах [301,313]. Приведем в качестве примера значения pK_a , определенные (за исключением pK_{a0}) при $I = 0.2 \text{ M}$ и 298 K : $pK_{a0} = -5.32 \pm 0.05 (H_0)$, $pK_{a1} = 8.83 \pm 0.08$, $pK_{a2} = 9.32 \pm 0.10$, $pK_{a3} = 11.73 \pm 0.03$ (здесь K_{a3} отвечает равновесию $R^{2-} \rightleftharpoons ROH^{3-} + H^+$). Как ни странно, последнее значение в условиях равновесия (через 3-4 суток после приготовления растворов) было, насколько нам известно, найдено нами впервые, несмотря на то, что обесцвечивание фенол-

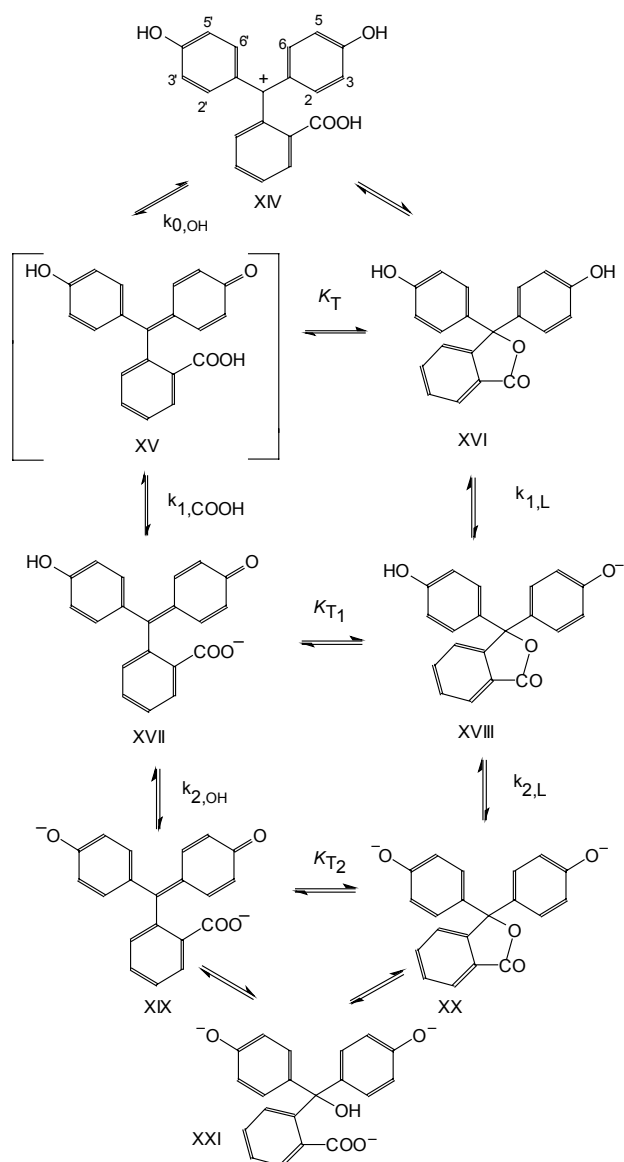


СХЕМА 3. Протолитические равновесия фталейнов (на примере незамещенного фенолфталейна).

$$\begin{aligned}
 K_T &= [XVI]/[XV]; & K_{T_1} &= [XVIII]/[XVII]; & K_{T_2} &= [XX]/[XIX]; \\
 k_{0,OH} &= a_{H^+}^* a_{XV} / a_{XIV}; & k_{1,COOH} &= a_{H^+}^* a_{XVII} / a_{XV}; & k_{1,L} &= a_{H^+}^* a_{XVI} / a_{XVIII}; \\
 k_{2,L} &= a_{H^+}^* a_{XVIII} / a_{XX}; & k_{2,OH} &= a_{H^+}^* a_{XVII} / a_{XIX}.
 \end{aligned}$$

фталейна в сильнощелочной среде является хрестоматийным фактом, и кинетика процесса изучена многократно. Оценки pK_{a1} и pK_{a2} в прежних работах делались путем немедленных измерений оптической плотности с тем, чтобы избежать необходимости учета последней ступени равновесий, причем обычно принималось, что при pH 12 краситель полностью превращен в R^{2-} .

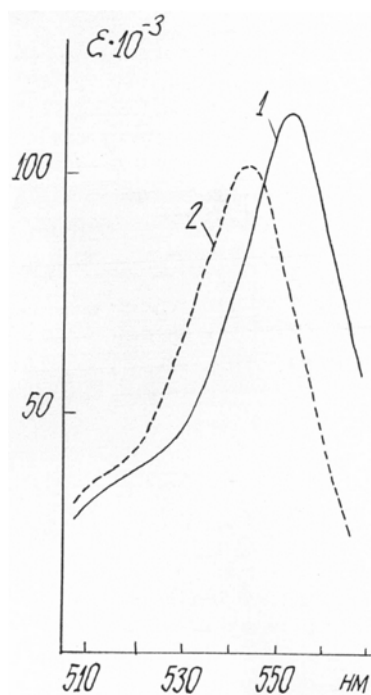


Рис.10. Спектры родамина Б в метаноле: 1 – катион HR^+ ; 2 – нейтральная форма R [203].

Нами было показано, что в водном растворе значение K_T равно 0.9; в воде и в водно-спиртовых смесях с малым содержанием спирта концентрации таутомеров XIX и XX соизмеримы. Введение в кольца фенола алкильных радикалов дестабилизирует дианион-лактон XX, а также увеличивает значение pK_{a3} [301] (наиболее убедительный пример: тимолфталейн), в то время как заместители-галогены вызывают противоположный эффект [300].

Для фталейнов константа K_T очень велика: косвенные оценки для фенолфталейна приводят к значению $\approx (0.3-2) \times 10^8$

[203]. Таким образом объясняется доминирование бесцветного таутомера XVI нейтральной формы H_2R по сравнению с окрашенным хиноидом XV. Цвиттерионные структуры для фталеинов еще менее вероятны. В работах некоторых авторов, в том числе И. Кольтгофа, рассматривается возможность существования иной структуры – бесцветного же триарилкарбинола, продукта присоединения молекулы воды к лактону, а также бесцветного моноаниона, продукта диссоциации карбинола по группе $COOH$:



Против этого можно выдвинуть по меньшей мере четыре довода. (1) Если бы и форма H_2R , и форма HR^- существовали в виде вышеуказанных карбинолов, то значение $pK_{a1}^w \approx 9$ нужно было бы отнести к карбоксильной группе, что совершенно неправдоподобно. (2) Титрование щелочью в 90%-ном водном бутаноле-1 не показывает скачков потенциала в области $pa_{H^+}^*$, отвечающей диссоциации бензойной кислоты. Зато в случае *o*-(4,4'-гидроксифенил)-метилбензойной кислоты, или так называемого фенолфталеина, являющегося восстановленной формой фенолфталеина и отличающегося от гипотетического карбинола наличием атома Н вместо группы ОН у центрального (узлового) атома углерода, такой скачок действительно наблюдается [185], и значение pK_a согласуется с pK_a бензойной кислоты [190]. (3) Карбинол соответствующего бензеина (не содержащий карбоксильной группы) протонируется в водном растворе с превращением в окрашенный катион в гораздо менее кислой среде, чем фенолфталеин. (4) Протонирование нейтральной формы фенолфталеина в концентрированной водной H_2SO_4 удовлетворительно описывается функцией кислотности H_0 , а не H'_R или тем более H_R , как этого можно было бы ожидать в случае карбинольной структуры; в использованной области кислотности (H_0 от -3.25 до -6.28) указанные функции изменяются существенно не параллельно [313]:

$$\lg\{[H_3R^+]/[H_2R]\} = -5.15 - 0.96 H_0; \quad (20)$$

$$r = 0.997, n = 14.$$

Таким образом, константа K_{a0} отвечает равновесию $XIV \rightleftharpoons XVI + H^+$. Остается еще обсудить возможность превращения XVI в бесцветный анион-карбинол. Но все же представляется маловероятным, чтобы присоединение молекулы воды к аниону-лактону XVIII было более выражено, чем к нейтральному лактону XVI.

Итак, нейтральная форма фенолфталеина существует в виде лактона XVI, а дианион — в виде равновесной смеси ($XIX \rightleftharpoons XX$). В области максимума полосы поглощения дианиона R^{2-} -фенолфталеина (550 нм) или тимолфталеина (594 нм) не только нейтральные, но и моноанионные формы этих красителей не поглощают. Но нами обнаружено, что в области 420-450 нм у этих и других фталеинов имеется еще одна окрашенная форма, максимум поглощения которой перекрыт второй (мало интенсивной) полосой поглощения ионов XIX. Вероятно, это хиноидные таутомеры моноанионов, XVII, спектры которых аналогичны спектрам моноанионов соответствующих сульфопфталеинов. Для различных фталеинов доля ионов HR^- , существующих в виде таутомеров типа XVII, составляет от 0.007 до 0.20 [301], что соответствует значениям K_{T_1} от ≈ 140 до 4; большинство этих данных получены в присутствии небольшого (8%) количества этанола, при ионной силе 0.1 или 0.2 М. Значения $pK_{2,OH}$ (схема 3), рассчитанные из значений pK_{a2} с учетом оценок K_{T_1} и K_{T_2} , согласуются со значениями pK_{a2} соответствующих сульфопфталеинов, у которых анионы HR^- и R^{2-} существуют исключительно в виде структур, аналогичных структурам XVII и XIX, а именно, XXV и XXVI, соответственно (схема 4).

Таким образом фталеины, строго говоря, не могут считаться одноцветными индикаторами. Что касается значений $pK_{L,1}$ и $pK_{L,2}$ фенолфталеина, то они ближе к значению pK_a фенола и различаются между собой на единицу, что отражает как «статистический фактор» ($\lg 4 = 0.60$), так и влияние заряда в структуре XVIII по сравнению со структурой XVI [см. ур. (11)].

Строение фталеинов и сульфопфталеинов было исследовано нами также и методами ИК спектроскопии [283,314], а в отдельных случаях — спектроскопии КРС [314].¹⁶⁾

Сульфопфталеины. Наиболее вероятные структуры сульфопфталеинов представлены на схеме 4 (за исключением трехзарядных анионов-карбинолов, аналогичных структуре XXI фталеинов, которые возникают при высоких концентрациях ионов OH^-). Диссоциация моноанионов HR^- с превращением в дианионы R^{2-} уже была рассмотрена в §11 в связи с анализом дифференцирующего действия дипольных апротонных (дипольных НДВС) растворителей.

Гораздо менее изучены превращения, связанные с нейтральной формой H_2R сульфопфталеинов. При этом даже количество переходов окраски у этих широко используемых кислотно-основных индикаторов изменяется в зависимости от природы растворителя. Так, в воде с ростом pH наблюдаются два перехода окраски [от красной к желтой и от желтой к синей (а в случае фенолового красного и некоторых алкилпроизводных — красной или пурпуровой)]. В ацетонитриле переходов окраски три: от красной (H_3R^+) к бесцветной (H_2R), от бесцветной к желтой (HR^-) и от желтой к синей или красной, или пурпуровой (R^{2-}) [66,315]; эти переходы соответствуют константам K_{a0} , K_{a1} и K_{a2} . Аналогичные три перехода окраски наблюдаются в ацетоне с небольшими добавками воды [316].

Бесцветность нейтральной формы в CH_3CN и в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ позволяет с уверенностью считать, что среди таутомеров H_2R доминирует сульфонная структура типа XXV. И действительно, обесцвечивание нейтральной формы сульфопфталеинов, наблюдающееся в бензоле [98], м-крезоле [317], хлорбензоле [318,319], анизоле [319], тетрагидрофуране [320], смесях толуола с пропанолом-2 [100], и т.д. принято связывать с возникновением сульфонной структуры [98,321]. Точка зрения Я. Бренстеда с сотрудниками [317] и Д. Гриффитса [318] о бесцветности цвиттерионов не выдерживает критики с позиций теории цветности [151].

В водных же растворах, ввиду само собой разумеющегося сходства в видимой области электронных спектров структур XXIII и XXII, а также XXIV и XXVI, первый переход окраски может быть отнесен к превращению либо XXII в XXIV, либо XXIII в XXVI. В таком случае превращение XXIV в XXVI или,

соответственно, XXII в XXIII очень мало отражается на спектрах поглощения в видимой области. Понятно, что корректное отношение значений pK_a и тем более объяснение их изменений при варьировании растворителя, например, при переходе от воды к ацетонитрилу, становится затруднительным. В метаноле и этаноле схема превращений предполагается такой же, как в воде [172].

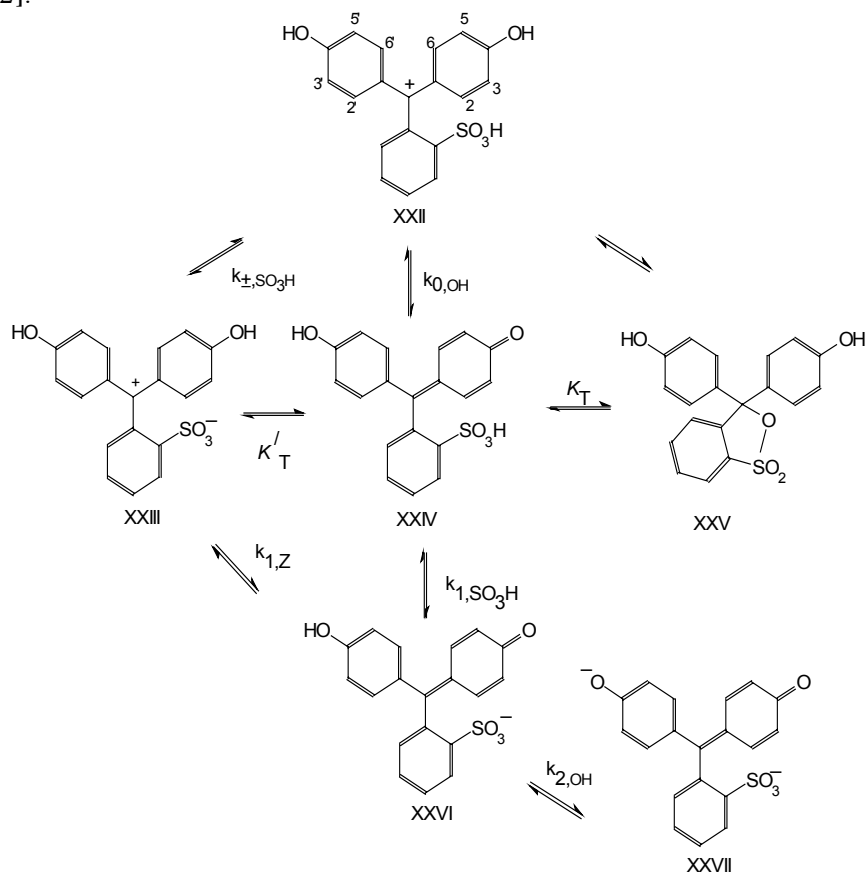


СХЕМА 4. Протолитические равновесия сульфопфталеинов (на примере незамещенного фенолового красного). В случае бромфенолового синего атомы Br в положениях 3, 3', 5 и 5'.

$$K_T = [XXV]/[XXIV]; K'_T = [XXIII]/[XXIV]; K_T^{II} = K_T / K'_T = [XXV]/[XXIII];$$

$$k_{\pm,SO_3H} = a_{H^+}^* a_{XXIII} / a_{XXII}; k_{0,OH} = a_{H^+}^* a_{XXIV} / a_{XXII}; k_{1,Z} = a_{H^+}^* a_{XXVI} / a_{XXIII};$$

$$k_{1,SO_3H} = a_{H^+}^* a_{XXVI} / a_{XXIV}; k_{2,OH} = a_{H^+}^* a_{XXVII} / a_{XXVI}.$$

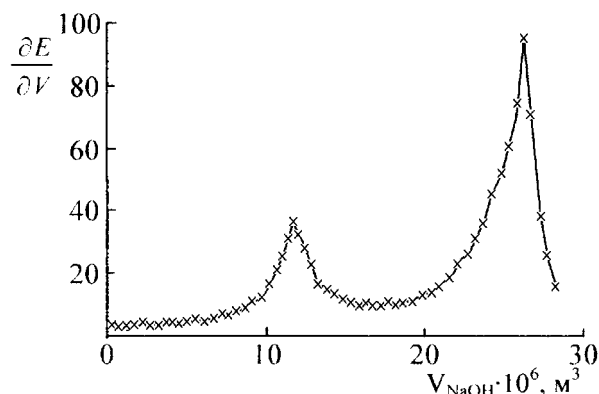
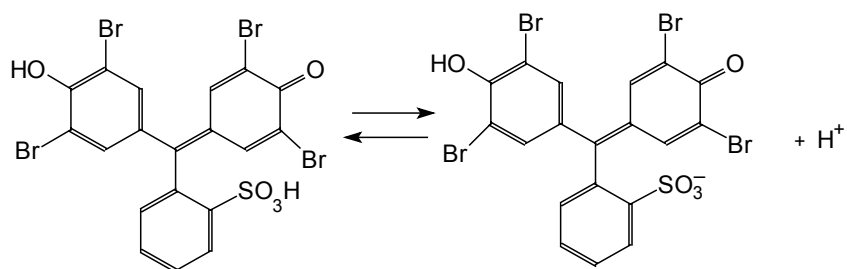


Рис. 11. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования бромфенолового синего (0.00299 М) раствором NaOH (0.0057 М); растворитель: смесь бутанола-1 с водой (9:1 по массе); фоновый электролит: 0.05 М LiCl (диссоциирован на 46%) 298 К, $pK_{a1}=2.37\pm0.04$; $pK_{a2}=6.43\pm0.04$ [Мчедлов-Петросян Н.О., Тычина О.Н., Кислякова Н.В., Бережная Т.А., Гога С.Т., Лебедь А.В. Укр. хим. журнал. 2004. Т. 70. №№№2. С. 89-94].

Однако нами было показано [203,316], что для бромфенолового синего и других бромпроизводных в метаноле, этаноле и бутаноле-1 нейтральная форма H_2R также существует преимущественно в виде бесцветного сульфонного таутомера XXV. Далее, было показано [203,316,322], что для фенолового красного в неводных средах возможны все три таутомера (XXIII, XXIV, XXV), для бромпроизводных – хиноид типа XXIV и бесцветный сульфон типа XXV, а для алкилпроизводных – цвиттерион XXIII и сульфон XXV, хотя в некоторых случаях наличие хиноида XXIV полностью исключить нельзя. Таким образом, в воде переход окраски в кислой области для тимолового синего соответствует равновесию $XXIII \rightleftharpoons XXVI + H^+$ (что соответствует данным о растворимости индикатора в водных растворах HCl от 0.01 М до 6 М [323]); pK_{a1}^w по данным разных авторов составляет ≈ 1.6 . В более кислой среде происходит малозаметное (как визуально, так и спектрально) протонирование XXIII до XXII. В случае бромфенолового синего желтая окраска при подкислении растворов переходит в красную за счет превращения XXVI в XXII, а переход $XXVI \rightarrow XXIV$ в спектрах практически не проявляется. Вероятно, поэтому в случае бромпроизводных спектрофотометрический метод [324-326] дает много более отрица-

тельные значения pK_a для «кислой» ступени диссоциации, чем метод растворимости [326,327]. Совершенно иные значения дает метод инверсионной вольтамперометрии [328]; эти данные, как и работы по полярографии красителей, должны быть рассмотрены отдельно.¹⁷⁾

Потенциометрическое титрование бромфенолового синего в смеси бутанола-1 с водой дало два скачка (рис. 11). В этом растворителе с мольной долей воды 31% и $\epsilon=18.3$ существование формы H_2R в виде бесцветного сульфтона типа XXV, судя по электронным спектрам поглощения, маловероятно [184]. Поэтому первый скачок и вместе с ним значение pK_{a1} следует скорее всего отнести к превращению $(XXIV \rightleftharpoons XXVI + H^+)$, т.е. к диссоциации группы SO_3H :



И действительно, термодинамические значения pK_{a1} бромфенолового синего (3.35 ± 0.03) и *n*-толуолсульфокислоты (3.64 ± 0.03), найденные в том же растворителе из опытов при низкой ионной силе, достаточно близки.

В классических работах И. Кольтгофа с сотрудниками [66,315], посвященных исследованию поведения сульфоталеинов в ацетонитриле, для формы H_2R учитываются лишь сульфтонный (XXV) и хиноидный (XXIV) таутомеры. Положив значения pK_{1,SO_3H} и pK_{a1} (в наших обозначениях) равными 8 и 12 (среднее для сульфоталеинов значение; для тимолового синего: 13.4), авторы находят K_T равным 10^4 (для тимолового синего 2.5×10^5) [315].

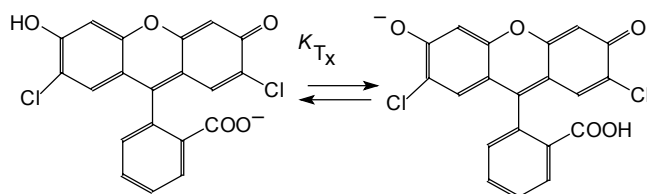
Введем в рассмотрение цвиттерионы XXIII. Из схемы 4 трудно найти, что:

$$\lg K_T' = pK_{0,OH} - pK_{\pm,SO_3H} = pK_{1,Z} - pK_{1,SO_3H} \quad (21)$$

Используем значения $pK_{1,\text{SO}_3\text{H}} = 8$ и $pK_{1,\text{Z}} \approx 11$ (для тимолбензеина $pK_{a,0} = pK_{0,\text{OH}} = 9.9$; дополнительный заряд группы SO_3^- должен повысить значение примерно на 1.3 единицы – это следует из сопоставления значений pK_{a2} тимолового синего и pK_{a1} тимолбензеина). Тогда $K'_T \approx 2 \times 10^3$. Таким образом, доля цвиттериона в тысячу раз больше доли хиноида, и пренебрегать цвиттерионом нельзя. Более того, для каждого красителя такие оценки должны вестись индивидуально; так, для бромтимолового синего аналогичные расчеты привели нас к значению $K'_T \approx 0.5$.¹⁸⁾

§ 16. Влияние растворителя на положение таутомерного равновесия

Моноанион 2,7-дихлорфлуоресцеина в воде существует преимущественно в виде карбоксилатного таутомера V (схема 2). Однако при переходе к неводным растворителям электронный спектр поглощения формы HR^- изменяется (рис. 12), что является признаком сдвига положения таутомерного равновесия в сторону фенолятного моноаниона VI [180,276,284]:



Из схемы 2 вытекает соотношение между константой таутомерного равновесия, K_{Tx} , и показателями микроконстант диссоциации:

$$\lg K_{Tx} = pK_{1,\text{COOH}} - pK_{1,\text{OH}} = pK_{2,\text{COOH}} - pK_{2,\text{OH}} \quad (22)$$

Поскольку при прочих равных условиях при переходе от воды к неводному растворителю $\Delta pK_{\text{COOH}} > \Delta pK_{\text{OH}}$, то рост K_{Tx} и сдвиг положения равновесия вправо вполне объясним. Неучет этого обстоятельства и перенесение на неводные среды представлений, развитых лишь для водных растворов, могут вести к путанице.

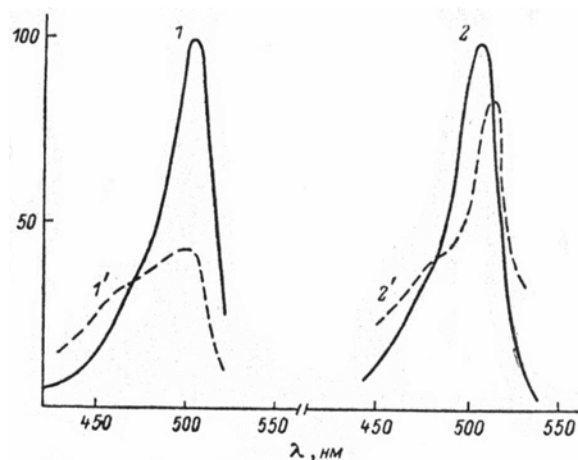


Рис.12. Спектры поглощения дианиона R^{2-} (1,2) и моноаниона HR^{-} ($1',2'$) 2,7-дихлорфлуоресцеина: 1,1' – в воде; 2,2' – в метаноле; спектры нормированы по максимуму поглощения R^{2-} в соответствующем растворителе [180].

Так, при использовании 2,7-дихлорфлуоресцеина в качестве пробы для контроля локальной кислотности в обращенных мицеллах Аэрозоля ОТ в гептане, с небольшим количеством воды, группа французских исследователей [329] интерпретировала спектральные эффекты, предполагая существование только одного таутомера моноаниона (V), как в воде. В безводном растворе Аэрозоля ОТ краситель бесцветен, при увеличении концентрации анионного ПАВ предполагается связывание лактона IV мицеллами АОТ. Гиперхромный эффект и гипсохромный сдвиг полосы от 513 нм к 503 нм при увеличении содержания воды в мицеллярном растворе объяснен увеличением полярности окружения иона R^{2-} . Однако этот эффект можно объяснить иначе, если допустить, что краситель при малых содержаниях воды в растворе виде иона HR^{-} (VI), у которого значение $\lambda_{\max}$ выше, чем у дианиона, и что только дальнейшее разбавление водой в безбуферной системе привело к появлению дианиона R^{2-} . Рисунок 2 в обсуждаемой публикации [329] очень сильно подкрепляет нашу точку зрения: это типичная картина протонирования иона R^{2-} 2,7-дихлорфлуоресцеина в органических растворителях и 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных флуоресцеина в любых средах.

Экстракция из воды в хлороформ анионов HR^- в виде ионных ассоциатов с катионами тетрафениларсония, тетра-*n*-бутиламмония и краун-эфирными комплексами металло-ионов была применена нами как способ изоляции анионов из равновесной смеси форм, сосуществующих в водном растворе даже при рН максимального выхода [330]. Моноанионы флуоресцеина, сульфоплуоресцеина и 3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцеина извлекаются в виде структур типа V, а красители, содержащие галогены в положениях 2,4,5 и 7 – эозин, эритрозин, бенгальский розовый А и бенгальский розовый Б – в виде структур типа VI (рис. 13). 2,7-Дихлорфлуоресцеин в этом случае занимает промежуточное положение. С учетом того, что при переходе к неводному окружению значение K_{Tx} должно возрасть в соответствии с ур. (22), можно считать, что в воде для красителей первой группы структуры типа VI тем более не свойственны. Правда, нужно учитывать и то, что в экстрактах ионы связаны в ассоциаты с противоионами, и в этом случае группы COO^- могут образовывать более устойчивые пары с катионами, что может дополнительно стабилизировать таутомеры типа V.¹⁹⁻²¹⁾

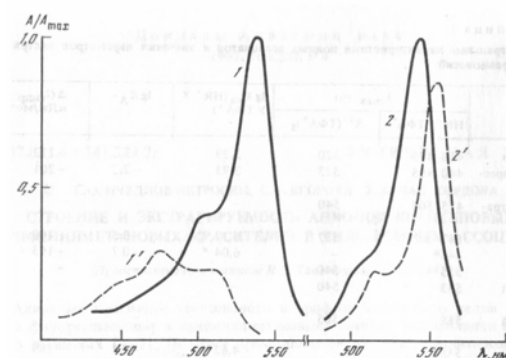


Рис.13. Спектры хлороформных экстрактов ионных ассоциатов 3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцеина (1,1') и эритрозина (2,2') с ионами тетрафениларсония, TFA^+ : 1,2 – $R^{2-}(TFA^+)_2$; 1',2' – $HR^- TFA^+$ [330].

Рассмотрим теперь влияние растворителя на таутомерию молекулярных форм красителей. В литературе давно дискутировался вопрос о том, какие параметры растворителя определяют

положение таутомерных равновесий ксантеновых красителей. В частности, лактонные формы молекул красителей дестабилизируются как за счет водородных связей с молекулами растворителя, так и за счет повышения значений ϵ ; использовалась также корреляция с параметром Гильдебрандта [331]. С одной стороны, анализ может быть проведен в терминах коэффициентов активности переноса ($\Delta \lg K_T = \lg \gamma_{III} - \lg \gamma_{IV}$). С другой стороны, нами показано, что значения энергии Гиббса (в кДж моль⁻¹) таутомеризации ($III \rightleftharpoons IV$) в растворителях различной природы (спирты, хлороформ, ДМФА, смеси воды с этанолом, 1,4-диоксаном, ДМСО и ацетоном) можно описать, используя лишь один параметр растворителя, а именно — нормализованный параметр Райхардта [18,56,57]:

$$\text{ФЛУОРЕСЦЕИН: } \Delta G_{\text{таут}} = -26.1 + 21.59 E_T^N; \quad n = 39; r = 0.903 \quad (23)$$

$$\text{ЭОЗИН: } \Delta G_{\text{таут}} = -12.3 + 11.74 E_T^N; \quad n = 43; r = 0.890 \quad (24)$$

(В пределах одной водно-органической смеси коэффициенты корреляции выше). Возможность описания данных в самых разнообразных растворителях при помощи однопараметрического уравнения кроется в том, что функция E_T^N отражает как способность растворителя выступать донором водородных связей, так и его полярность [18,56,57]. Этим достигается компромисс между точкой зрения об исключительной роли водородных связей и электростатическими представлениями. Кроме того, избирательная сольватация исследованных красителей в смешанных растворителях, по-видимому, в какой-то мере напоминает таковую для сольватохромного красителя 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята.

Экстраполяция к $E_T^N \rightarrow 0$ позволяет предсказать “предельные” значения K_T для флуоресцеина и эозина: 4×10^4 и 1.4×10^2 , соответственно. Экспериментальная оценка значений K_T в столь малополярных средах затруднена крайне низкой растворимостью красителей. Экстраполяция же к газовой фазе ($E_T^N = -0.11$ [57]) дает значения K_T , различающиеся еще сильнее: 1×10^5 и 2.4×10^2 , соответственно. В спиртах значения K_T этих двух красителей различаются уже менее чем на порядок, а вода оказывает еще более сильное нивелирующее действие на таутомеризацию красителей.²²⁾

Анализ зависимостей констант равновесий цвиттерион $\rightleftharpoons$ лактон от состава растворителя проводился нами на примере сульфоталеинов (тимоловый синий, *m*-крезоловый пурпуровый) и родаминов (родамин Б, сукцинилродамин) [180,181,203,316,322]. Во многих случаях, например, в водно-ацетоновых смесях, зависимости $\lg K_T''$ от ε^{-1} вполне линейны ($r = 0.99$). В частности, для родамина Б при ε^{-1} от 1.44 до 4.17 получена зависимость:

$$\lg K_T'' = -3.517 + 117.4 \varepsilon^{-1}; r = 0.997; \quad (25)$$

Эти зависимости полезны хотя бы тем, что их можно рассматривать как интерполяционные уравнения; кроме того, экстраполяция к $\varepsilon^{-1} = 0.0127$ позволяет косвенно оценить значения K_T'' , слишком малые для прямого определения. Так, для родамина Б константа $K_T'' = [X]/[IX]$ в воде оказалась равной 0.0075, а для тимолового синего $K_T'' = 0.0043$. С другой стороны, аналогичная зависимость для родамина Б в спиртовых средах, построенная по литературным данным [307], также линейна, но с существенно меньшим угловым коэффициентом, нежели в системе вода-ацетон:

$$\lg K_T'' = -2.334 + 44.4 \varepsilon^{-1}; r = 0.96, n = 8; \quad (26)$$

Экстраполяция к воде дает значение $K_T'' = 0.017$. Для спиртов нормального строения с низкими ε , начиная с гексанола-1, зависимость заметно искривляется, вероятно, из-за значительного несоответствия макроскопического и микроскопического значений диэлектрической проницаемости. В то же время, в цитированной работе [307] зависимость логарифма константы таутомерного равновесия для родамина Б от природы спирта описана трехпараметрическим уравнением, как функция ε , показателя преломления и числа атомов углерода, связанных с α -атомом спирта ($r = 0.99$).

Сопоставление уравнений (25) и (26) показывает, что в изоэлектрических растворителях положение таутомерного равновесия цвиттерион $\rightleftharpoons$ лактон может быть существенно различным; очевидно, «электростатическая» и «неэлектростатическая» составляющие сольватации [ур. (4)] могут изменяться симбатно.

По Ю. Я. Фиалкову [12, с.7], образование прочных сольватов с различными таутомерами может оказывать даже большее влияние на положение таутомерного равновесия, чем дипольные моменты таутомеров. Хотя в рассматриваемом случае дипольные моменты различаются, безусловно, очень сильно, и очевидно, что значения $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{эл}}$ вносят заметный вклад в $\Delta \lg K_T^{\text{II}} = \lg \gamma_{\text{IX}} - \lg \gamma_{\text{X}}$, все же роль специфической сольватации через водородные связи тоже очень велика. Поэтому, стремясь описать таутомерию родамина Б однопараметрическим уравнением, учитывающим влияние как ϵ , так и специфической сольватации, мы получили следующую зависимость, используя данные для спиртов [307], системы ацетон-вода [180,181] и насыщенного водой CHCl_3 [181]:

$$\lg K_T^{\text{II}} = 3.80 - 6.20 E_T^{\text{N}}; \quad n = 15, \quad r = -0.96, \quad s = 0.34 \quad (27)$$

Обработка данных для системы вода-ДМСО в интервале молярных долей ДМСО от 0.221 до 0.844 [304] приводит к следующему уравнению:

$$\lg K_T^{\text{II}} = 6.69 - 9.095 E_T^{\text{N}}; \quad n = 14, \quad r = -0.97, \quad s = 0.16 \quad (28)$$

При этом экстраполяция к воде дает значение $K_T^{\text{II}} 0.004$, ориентировочно согласующееся с предыдущими нашими оценками [180,181]. С другой стороны, совместная обработка данных для спиртов и смесей вода-ДМСО ухудшает коэффициент корреляции ($r -0.81$). Возможно, в смесях воды с апротонными (НДВС) растворителями становятся существенными эффекты, отсутствующие в спиртах.

В самом деле, по мере уменьшения содержания воды в смесях ее с ацетоном, ДМСО и 1,4-диоксаном электронный спектр структуры IX, регистрируемый на фоне бесцветного лактона (рис. 14), уже заметнее отличается от спектра катиона VIII, чем в воде и в спиртах (рис. 10), и расчет констант таутомеризации становится менее строгим. Данные спектроскопии ЯМР, поглощения и флуоресценции [167,181,304,332,333] подтверждают, что имеет место взаимодействие хромофорной ксантеновой части цвиттериона с карбоксилатной группировкой. Вероятно, это взаимодействие осуществляется как по индуктивному механизму, так и через растворитель.

Если структуру IX рассматривать как «внутримолекулярную ионную пару», то в апротонных растворителях, слабо сольватирующих группу COO^- , эта структура является скорее контактным, чем сольватно-разделенным ассоциатом, что и проявляется в спектрах. В этом смысле может быть проведена аналогия с влиянием растворителя на превращения триарилкарбониевых ионов: $\text{Ar}_3\text{CX} \rightleftharpoons \text{Ar}_3\text{C}^+\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Ar}_3\text{C}^+ + \text{X}^-$ [18,334], что, в свою очередь, напоминает превращения $\text{KAM}_n + \text{mM} \rightleftharpoons \text{K}_c^+ + \text{A}_c^- \rightleftharpoons \text{K}_c^+\text{A}_c^-$ в схеме Н. А. Измайлова (схема 1). С другой стороны, центральный (узловой) атом углерода выступает в роли кислоты Льюиса, и в широком смысле данная разновидность кольчато-цепной таутомерии есть разновидность внутримолекулярного кислотно-основного взаимодействия [18], в пределе приводящего к образованию внутреннего эфира (лактона).^{23,24)}

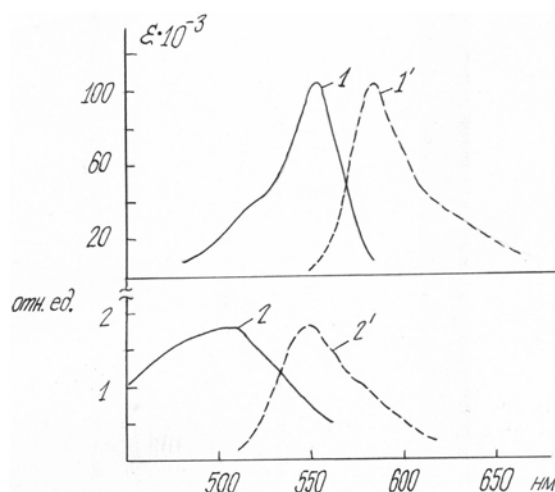


Рис.14. Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (1',2') нейтральной формы R родамина Б в 20 %-ном водном ДМСО (1,1') и в 91 %-ном водном ДМСО (2,2') [167].

Превращения цвиттерион $\rightleftharpoons$ лактон и цвиттерион $\rightleftharpoons$ лактам для родаминов [335] и родственных им соединений [336] имеют значение для биохимии и фотохимии.²⁵⁾

Влияние растворителя на положение таутомерных равновесий может быть объяснено и другим путем – с точки зрения зависимости эффектов среды (ΔpK) от строения таутомеров.

Упомянем еще о своеобразном влиянии природы растворителя на таутомерное равновесие дианиона R^{2-} фенолфталеина: XIX $\rightleftharpoons$ XX. В отличие от таутомерии нейтральной формы флуоресцеина, в данном случае ДМСО, CH_3CN и $(CH_3)_2CO$ стабилизируют окрашенный хиноид, несмотря на наличие в нем группы COO^- , а спирты – бесцветный лактон [58,66,203,301]. Это равновесие еще недостаточно исследовано.

Исследование таутомерии в двухфазной системе позволяет оценить константы распределения (P_i) отдельных таутомеров, которые можно также называть микроконстантами распределения. Так, схема 5 отображает таутомерное равновесие флуоресцеина в двухфазной системе вода/хлороформ; растворители взаимно насыщенные. Значения $\lg P_i$ нейтральных форм флуоресцеина, родамина Б и тимолового синего, рассчитанные из данных при рН соответственно 2.5-3.8 ($n = 11$), 3.8-6.2 ($n = 6$) и ≤ 1.6 ($n = 10$), с учетом значений pK_a^w , составляют 1.15 ± 0.02 , 2.69 ± 0.03 и 1.08 ± 0.02 [330]. Для родамина Б и тимолового синего в хлороформе, насыщенном водой, $K_T'' = 90$ и 5.8, соответственно. Отсюда для цвиттерионов родамина Б и тимолового синего значения P_i равны соответственно 5.4 и 1.8, а для лактонов этих же красителей: 6.4×10^4 и 2.4×10^3 .²⁶⁾

§ 17. Прототропная таутомерия красителей и микроконстанты диссоциации

В случае гидроксиксантенов (схема 2) связь значений K_a , констант таутомерных равновесий и микроконстант диссоциации отдельных таутомеров дается уравнениями:

$$pK_{a0} = pk_{0,OH} - \lg (1 + K_T + K_T') = pk_{\pm,COOH} - \lg \{1 + K_T'' + (K_T')^{-1}\}; \quad (29)$$

$$pK_{a1} = pk_{1,COOH} + \lg (1 + K_T + K_T') - \lg (1 + K_{Tx}) =$$

$$= pk_{1Z} + \lg \{1 + K_T'' + (K_T')^{-1}\} - \lg (1 + K_{Tx}) =$$

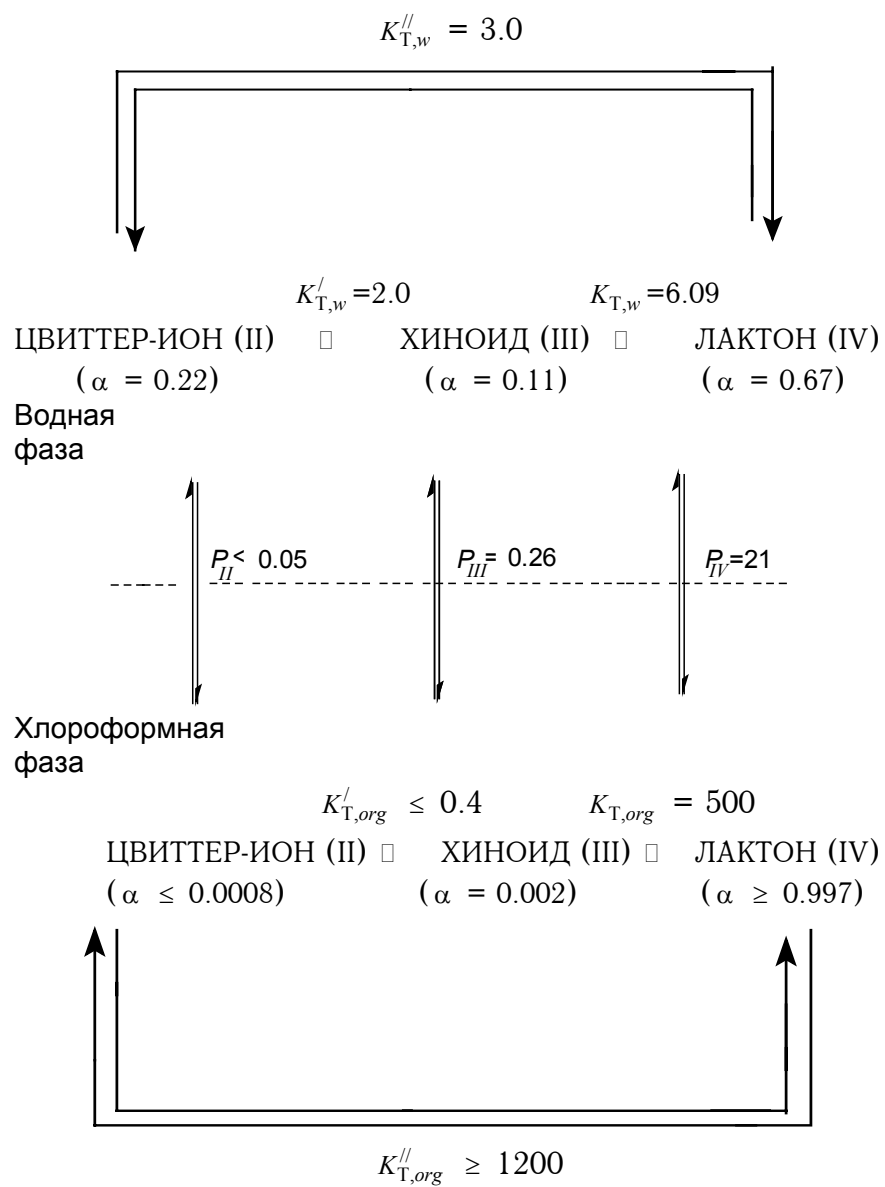


СХЕМА 5. Таутомерия флуоресцеина в двухфазной системе вода/хлороформ.

$$= pk_{1,OH} + \lg (1 + K_T + K_T') - \lg (1 + K_{Tx}^{-1}); \quad (30)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,COOH} + \lg (1 + K_{Tx}^{-1}) = pk_{2,OH} + \lg (1 + K_{Tx}); \quad (31)$$

Эти уравнения носят ключевой характер. Они позволяют оценить значения микроконстант k и рассмотреть их зависимость от растворителя (отдельные примеры детализации данных таблицы 7 даны в таблице 8). Оказалось, что влияние растворителя на значения pk носит традиционный характер и определяется типом заряда и природой диссоциирующей группы — в духе представлений Кольтгофа, Измайлова, Бейтса, Белла и других. Это подтверждает правильность оценок констант таутомеризации и, следовательно, адекватность детальной схемы равновесий.²⁷⁾ Сильное дифференцирующее действие проявляют дипольные апротонные растворители.

В случае соединений, содержащих нитрогруппы в положениях 2 и 7, уравнения выглядят несколько иначе [298].

Совершенно очевидно, что эффекты среды (величины $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$) являются составными, и их значения определяются как значениями Δpk , так и смещением положения таутомерных равновесий (изменением значений K_T , K_T' и K_T''). Частично об этом было сказано выше [ур. (14), (15); $\alpha_{III}^{-1} = 1 + K_T + K_T'$]. Без учета этого обстоятельства невозможно правильно интерпретировать значения ΔpK_a и изменения соотношений между константами ступенчатой диссоциации, происходящие при варьировании растворителя. Указанные уравнения позволяют также выделить вклад сдвигов положений таутомерных равновесий в значения ΔpK_a .

Например, для флуоресцеина справедливы соотношения:

$$\Delta(pK_{a2} - pK_{a1}) = \Delta pk_{2,OH} - \Delta pk_{1,COOH} - \Delta \lg (1 + K_T + K_T'); \quad (32)$$

$$\Delta(pK_{a1} - pK_{a0}) = \Delta pk_{1,COOH} - \Delta pk_{0,OH} + 2\Delta \lg (1 + K_T + K_T'), \quad (33)$$

в то время как для эозина: $\Delta(pK_{a2} - pK_{a1}) = \Delta pk_{2,COOH} - \Delta pk_{1,OH} - \Delta \lg(1 + K_T)$. При прочих равных $\Delta pk_{COOH} > \Delta pk_{OH}$.

Т а б л и ц а 8

Значения pK_a , констант таутомерных равновесий и показателей микроконстант диссоциации ксантовых соединений в различных растворителях

соединение	константа	вода	метанол	этанол	91% ДМСО	90% ацетона	ДМФА
Флуоресцеин	pK_{a0}	2.14	3.1	3.3	-0.51	0.92	0.3
—“—	pK_{a1}	4.45	10.6	11.7	10.33	12.5	14.6
—“—	$pK_{a2} = pK_{2,OH}$	6.80	11.5	12.6	8.98	11.2	14.8
—“—	K_{a0} / K_{a1}	204	$3 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{14}$
—“—	K_{a1} / K_{a2}	224	7.9	7.9	0.045	0.05	1.6
—“—	K_T	6.0	54	59	587	1900	1033
—“—	$pK_{0,OH}$	3.10	4.8	5.1	2.2	4.2	3.3
—“—	$pK_{1,COOH}$	3.49	8.8	9.9	7.6	9.2	11.6
—“—	$\Delta pK_{0,OH}$	—	1.7	2.0	-0.9	1.1	0.2
—“—	$\Delta pK_{1,COOH}$	—	5.3	6.4	4.1	5.7	8.1
—“—	$\Delta pK_{2,OH}$	—	4.7	5.8	2.2	4.4	8.0
Бензойная к-та	pK_{COOH}	4.20	9.4	10.25	8.05	9.75	12.3
Родамин Б	pK_{a0}	3.22	7.4	8.7	5.60	6.47	6.5
—“—	$K_T^{//}$	0.008	0.1	0.28	59	16.6	100
—“—	$pK_{\pm,COOH}$	3.22	7.5	8.8	7.4	7.7	8.5
—“—	$\Delta pK_{\pm,COOH}$	—	4.3	5.5	4.2	4.5	5.3
Эозин	pK_{a1}	2.81	6.9	7.7	3.9	6.4	7.1
—“—	$pK_{a2} = pK_{2,COOH}$	3.75	9.2	9.8	7.81	10.0	12.4
—“—	K_{a1} / K_{a2}	8.7	200	126	$8 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$
—“—	K_T	1.8	6.4	10	9.0	16.5	15
—“—	$pK_{1,OH}$	2.4	6.0	6.7	2.9	5.2	5.9
—“—	$\Delta pK_{1,OH}$	—	3.6	4.3	0.5	2.8	3.5
—“—	$\Delta pK_{2,COOH}$	—	5.4	6.2	4.1	6.25	8.6
$\epsilon =$		78	32	25	56	24	37
$E_T^N =$		1.00	0.762	0.65	0.50	0.57	0.404

В результате для эозина при переходе от воды к неводным растворам наблюдается увеличение разности $pK_{a2} - pK_{a1}$, в то время как для флуоресцеина из-за преобладания карбоксилатной структуры моноаниона, V, и более резкого, чем для эозина, роста значений K_T может наблюдаться даже инверсия констант ступенчатой диссоциации ($pK_{a1} > pK_{a2}$), причем различие (в «обращенном порядке») может составлять более логарифмической единицы (табл. 7,8).

Напротив, значения pK_{a1} и pK_{a0} флуоресцеина сильно различаются, особенно — при высоких содержаниях диполярных апротонных растворителей: на 10.8, 11.6 и 14.3 единицы в 91.3 масс. % ДМСО, 90 масс. % ацетона и ДМФА, соответственно (табл. 7, 8).

Помимо рассмотренных крайних случаев существуют и промежуточные. Так, в воде у 2,7-дихлорфлуоресцеина $pK_{a0}^w = 0.35 \pm 0.05$, $pK_{a1}^w = 4.00 \pm 0.10$ и $pK_{a2}^w = 5.19 \pm 0.06$ [276]; $\alpha_{III} = 0.32$, а α_{II} мала и с трудом поддается точной оценке. Отсюда: $pk_{0,OH} = 0.85$, $pk_{1,COOH} = 3.5$, $pk_{2,OH} = 5.19$. При переходе к органическим растворителям таутомерное равновесие моноаниона смещается в сторону таутомера типа VI (схема 2), в соответствии с ур. (22), и значение pK_{a2} даже ближе к $pk_{2,COOH}$, чем к $pk_{2,OH}$. Отчетливый рост K_T и здесь приводит к сужению области существования моноаниона: в органических растворителях, представленных в табл. 7, $K_{a1} \approx K_{a2}$ (за исключением ДМФА).

Вообще, в фиксированном неводном растворителе для показателей микроконстант гидроксиксантенов соблюдаются следующие закономерности:

$$\Delta pk_{0,OH} < \Delta pk_{1,OH} < \Delta pk_{2,OH} < \Delta pk_{1,COOH} < \Delta pk_{2,COOH} \quad (34)$$

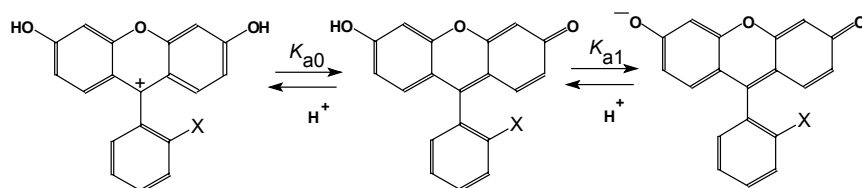
Аналогичным образом нами был объяснен вклад явления таутомерии в дифференцирующее действие неводных растворителей по отношению к ступенчатой диссоциации родаминов, родолов, фталеинов и сульфопталеинов. Так, изменения значений pK_{a0} родаминовых красителей при варьировании растворителя, в частности, при переходе от воды к неводным средам, определяются двумя слагаемыми:

$$pK_{a0} = pk_{\pm,COOH} - \lg(1 + K_T^{//}) \quad (35)$$

При этом $k_{\pm,COOH} = a_{H^+}^* a_{IX} a_{VIII}^{-1}$. Тип заряда $+/\pm$ обуславливает рост $pk_{\pm,COOH}$ при переходе к неводным растворителям (§ 10, табл. 7, 8). Однако в НДВС растворителях благодаря сдвигу таутомерного равновесия ($IX \rightleftharpoons X$) вправо становится ощутимым противоположный вклад второго слагаемого.

Иногда проблемой является даже отнесение констант к той или иной функциональной группе; в случае N,N-диэтилродола на основании электронных спектров поглощения трудно однозначно установить, какой из окрашенных таутомеров, XI или XII, сосуществует с бесцветным лактоном XIII. Но резкое увеличение разности ($pK_{a1} - pK_{a0}$) при переходе от воды ($pK_{a0}^w = 3.08 \pm 0.12$, $pK_{a1}^w = 5.83 \pm 0.01$) к неводным растворителям (табл. 7) может быть объяснено существенным сдвигом таутомерного равновесия нейтральной формы HR в сторону лактона XIII, что согласуется со спектральными данными [168,277,279].

Модельные соединения играют существенную роль в подтверждении правильности интерпретации детальной схемы равновесий гидроксиксантенов.



Так, значения pK_{a0} 6-гидрокси-9-фенилфлуорона ($X = H$), этилфлуоресцеина ($X = CO_2C_2H_5$) и *n*-децилфлуоресцеина ($X = CO_2-n-C_{10}H_{21}$) в различных растворителях близки к значениям $pk_{0,OH}$ флуоресцеина, а значения pK_{a1} этих красителей ниже значения pK_{a2} флуоресцеина, в соответствии с ур. (11).

В случае сульфифлуоресцеина ($X = SO_3^-$) изображенные выше ступени диссоциации описываются константами K_{a1} и K_{a2} ; протонирование сульфонатной группировки может происходить в достаточно кислых средах, образования же сульфонной структуры не наблюдалось ни в одном из исследованных растворителей (табл. 7).

В случае ксантеновых красителей (схема 2, табл. 7) значения pK гидроксигрупп заметно выше в том случае, когда в положении 2' имеется отрицательно заряженная группа. Так, в 82%-ном водном бутаноле-1: $pK_{0,OH} = 2.7$ (этилфлуоресцеин) и $pK_{1,Z} = 4.4$ (сульфофлуоресцеин), $pK_{1,OH} = 8.4$ (этилфлуоресцеин) и $pK_{2,OH} = 9.5-9.6$ (флуоресцеин, сульфифлуоресцеин). Аналогично этому, на кислотную силу карбоксильной группы в положении 2' оказывает заряд (положительный или отрицательный) ксантенового ядра: $pK_{\pm,COOH} = 5.6$ (родамин Б), $pK_{1,COOH} = 7.0$ (флуоресцеин) и $pK_{2,COOH} = 8.3$ (эозин).

Разъясняются изменения многих констант таутомеризации, происходящие при варьировании растворителя. Например, если из схемы 2 вывести уравнения (36) и (37), подобно тому, как для сульфифталеинов было получено ур. (21):

$$\lg K_T' = pK_{0,OH} - pK_{\pm,COOH} = pK_{1,Z} - pK_{1,COOH} \quad (36)$$

$$\lg K_T'' = \lg K_T - pK_{0,OH} + pK_{\pm,COOH} \quad , \quad (37)$$

то практически полное исчезновение цвиттерионной структуры флуоресцеина при переходе от воды к неводным средам становится понятным, поскольку типы зарядов и природа функциональных групп позволяют предвидеть соотношения значений ΔpK : $\Delta pK_{\pm,COOH} > \Delta pK_{0,OH}$, $\Delta pK_{1,COOH} > \Delta pK_{1,Z}$, и т.п. Эти соотношения дополнительно подтверждаются данными о ΔpK_a модельных соединений.

Для фенолфталеина, по нашим данным [203,301,303], уже в воде разность ($pK_{a1}^w - pK_{a0}^w$) достигает значения ≈ 14.5 , за счет исключительно высокого значения K_T . Для тимолфталеина эта разность достигает почти 17 единиц, в то время как $pK_{a2} - pK_{a1}$ в воде с добавкой 8 % этанола составляет -0.37 единицы [$I = 0.2$ М (KCl); 293 К], то есть имеет место инверсия констант ступенчатой диссоциации [301]. Далее, из схемы 3 вытекает соотношение:

$$pK_{a2} - pK_{2,OH} = \lg(1 + K_{T_1}) - \lg(1 + K_{T_2}) \quad (38)$$

Используя значения pK_{a2} фенолфталеина в метаноле (14.86 ± 0.04) и в этаноле (16.76 ± 0.14), значения K_{T_2} (25 в

CH₃OH и 5.2 в C₂H₅OH) [203,301], а также $pK_{2,OH}$ (= pK_{a2} фенолового красного, табл. 7), можно оценить значения K_T в метаноле и в этаноле: 3×10^3 и 1×10^4 , соответственно. Таким образом, с таутомером XVII в спиртах можно не считаться, и моноанион фенолфталейна существует здесь в виде бесцветного таутомера XVIII. Поэтому разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ для фенолфталейна можно представить следующим образом:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = pK_{L,2} - pK_{L,1} - \lg(1 + K_{T_2}^{-1}) \quad (39)$$

в спиртах $K_{T_2}^{-1}$ невелико, и разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ сводится к разности $pK_{L,2} - pK_{L,1}$, увеличиваясь по сравнению с водным раствором [ур. (11)]; последнее обстоятельство и дало основания предположить, что константа диссоциации, определяемая при помощи спектрофотометрического метода в спиртах (см. предыдущий абзац), соответствует pK_{a2} . В ДМСО и ацетонитриле

$K_{T_2}^{-1}$ велико, в результате pK_{a1} и pK_{a2} сближаются, а значения $pK_a \approx 16.3$ (в ДМСО [58]) и ≈ 29.2 (в CH₃CN [66]) носят условный характер и скорее просто указывают на область $pa_{H^+}^*$ перехода окраски в этих растворителях. И действительно, в ацетонитриле зависимость логарифма индикаторного отношения от $pa_{H^+}^*$ имеет явно аномальный наклон, свидетельствующий о наложении двух ступеней диссоциации [66], в то время как в метаноле и этаноле переход окраски от бесцветной к малиновой описывается моделью одноступенчатой диссоциации [203,301].

Особенность сульфопталейнов (схема 4) заключается в том, что моноанионы существуют исключительно в виде структур типа XXVI, поскольку структура с диссоциированной гидроксигруппой ($-O^-$) и недиссоциированной группой SO_3H невозможна, ввиду сильноокислых свойств последней. Поэтому во всех случаях $pK_{a2} = pK_{2,OH}$. Полные выражения для pK_{a0} и pK_{a1} даны ниже:

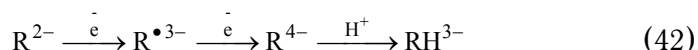
$$pK_{a0} = pK_{0,OH} - \lg(1 + K_T + K_T') = pK_{\pm,SO_3H} - \lg[1 + K_T'' + (K_T')^{-1}] \quad (40)$$

$$pK_{a1} = pK_{1,SO_3H} + \lg(1 + K_T + K_T') = pK_{1,Z} + \lg[1 + K_T'' + (K_T')^{-1}] \quad (41)$$

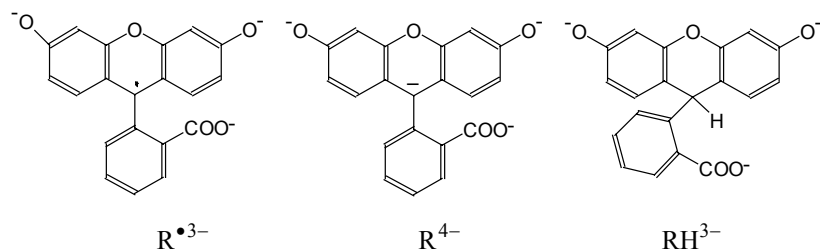
Эти уравнения позволяют не только понять характер изменений констант диссоциации сульфоталеинов при переходе от воды к неводным растворителям (например, заметное возрастание значений pK_{a1} при переходе к водно-ацетоновым смесям, способным стабилизировать сультоны [316,322]) и соотношение значений констант ступенчатой диссоциации в различных растворителях (табл. 7), но и оценить положение таутомерных равновесий. Например, в дополнение к оценкам долей таутомеров тимолового синего в ацетонитриле, сделанным в §15, оценим K_T и K_T' при помощи ур. (40) и (41). По данным И. Кольтгофа с сотрудниками [66,315], $pK_{a0} = 3.4$, $pK_{a1} = 13.4$. Положив $pK_{0,OH}$ и $pK_{1,Z}$ равными 9.9 и 11.2 на основании данных для тимолбензеина (см. §15), нетрудно рассчитать: $K_T = 3 \times 10^6$, $K_T' = 2 \times 10^4$, $K_T'' = 160$. Тем самым подтверждается вывод о значительном преобладании цвиттериона тимолового синего XXIII над хиноидом XXIV в ацетонитриле, в условиях доминирования бесцветного сультона XXV, вопреки мнению И. Кольтгофа [315].

§ 18. Дифференцирующее действие растворителя в полярографии красителей²⁸⁾

Электровосстановлению гидроксиксантовых, фталеиновых и сульфоталеиновых красителей посвящен целый ряд исследований [339].²⁹⁾ Использование органических растворителей в полярографии помогает предотвратить адсорбционные эффекты [340] и получить более четкую картину. На последней стадии электровосстановления на ртутном капляющем электроде двухзарядных анионов гидроксиксантовых и сульфоталеиновых красителей происходит превращение карбаниона R^{4-} в трехзарядный анион, являющийся СН-кислотой:



Структуры анион-радикала, карбаниона и продукта его протонирования представлены ниже на примере флуоресцеина:



В ДМФА источником протонов для последней («химической») стадии превращений [ур.(42)] является вода, небольшие количества которой (0.013 М) содержатся в растворителе.

В 91%-ном водном этаноле и в ДМФА красители существуют в виде ионов R^{2-} в области высоких значений pH^* . Дианионы дают в этой области две одноэлектронные диффузионные волны: первая волна – обратимая, вторая – необратимая. Анализ значений потенциалов полуволн, $E_{1/2}$, показал, что значения $-E_{1/2}$ убывают при переходе от воды к 91%-ному спирту или к ДМФА практически для всех исследованных соединений. Очевидно, главной причиной этого является лучшая сольватация анионов в воде, чем в органических растворителях. При этом считаем, что изменения $E_{1/2}$ за счет скачка жидкостного потенциала при измерениях против насыщенного каломельного электрода незначительны и не вносят основного вклада в наблюдаемые эффекты.

Самым примечательным является тот факт, что для всех без исключения исследованных красителей при переходе от воды к 91% C_2H_5OH и затем к ДМФА заметно увеличивается «раздвижение» между первой и второй волнами. Значения $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(I) - E_{1/2}(II)$ в ДМФА по сравнению с водой увеличиваются в среднем на 0.3 В, а по сравнению с водным этанолом – на 0.15 В. Например, для флуоресцеина (R^{2-}) в сильнощелочной среде в 91%-ном этаноле и в ДМФА значения $-E_{1/2}$ (I) составляют соответственно 0.75 В и 0.86 В, а $-E_{1/2}$ (II): 1.28 В и 1.48 В, соответственно (± 0.01 В). Значения $\Delta E_{1/2}$ в воде, 91%-ном водном этаноле и в ДМФА составляет соответственно 0.25, 0.53 и 0.62 В. Столь явно выраженное дифференцирующее действие растворителя по отношению к стадиям одноэлектронного восстановления, закономерно усиливающееся при переходе от водного этанола к апротонному ДМФА, может на первый взгляд показаться странным: ведь даже для первой, обратимой

волны отмечен ряд аномалий в изменениях $E_{1/2}$ [168,337,338]. Тем более что речь идет не об апротонной в привычном смысле слова среде; в воде восстановление протекает в данном случае также без участия протонов до присоединения второго электрона. Волны становятся более четкими и хорошо различимыми за счет раздвижения при переходе к ДМФА.

Мы предлагаем следующее объяснение. Факторы, обуславливающие возможные «аномалии» в $E_{1/2}$ (сольватация заместителей, характер диффузии красителей, стерические эффекты, ионная ассоциация с фоновыми тетраалкиламмониевыми катионами, и т.п.) носят примерно одинаковый характер как для самих деполаризаторов в окисленной форме (то есть для исходных анионов), так и для ион-радикалов. Решающим же фактором является повышенная стабильность ион-радикалов с делокализованным зарядом в органической среде вообще и тем более – в ДМФА, благодаря дисперсионным взаимодействиям с молекулами растворителя.

Однако механизм ЕЕС реализуется лишь при высоких значениях $pa_{H^+}^*$. В кислой области pa_H^* мы зарегистрировали двух-электронные необратимые и pa_H^* -независимые волны, не наблюдающиеся в других случаях. Таким образом, в неводных растворителях подтверждается закономерность, отмеченная в литературе для водных растворов [339]. Очевидно, что такая природа волны не противоречит протеканию электровосстановления по механизму диспропорционирования; процессы же димеризации с образованием связи С–С маловероятны. При дальнейшем снижении кислотности волны становятся pa_H^* -зависимыми и остаются таковыми вплоть до очень высоких значений pa_H^* . Восстановление трифенилметановых красителей сопровождается процессами диспропорционирования. Установленный факт подтвердили и наши результаты по определению количества электронов для первой волны. Наблюдаются нецелочисленные значения n ($n > 1$), которые приближаются к 2 при перемещении в область преобладания полностью протонированной формы данного деполаризатора. При интерпретации зависимостей следует исходить из значений pK_a красителей, ранее найденных в данном растворителе спектрофотометрически, с учетом обычного отличия «полярографических» констант диссоциации деполаризаторов от

значений K_a . Изменения, связанные с влиянием двойного электрического слоя, обусловлены здесь повышением концентрации протонов в приэлектродном пространстве.

При этом оказалось, что полная редокс-схема здесь гораздо сложнее, чем схемы для углеводов, хинона или халконов [341]; так, для флуоресцеина следует учитывать до 25 различных структур, в том числе до 18 продуктов восстановления, хотя вероятность их существования совершенно различна. В ряде случаев снижение предельного тока было объяснено существованием трудно восстанавливаемых лактонов и сультонов.³⁰⁾

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 4

¹⁾ Этот сдвиг увеличивается при переходе от воды к спиртам и особенно – к НДВС растворителям. Вопрос о влиянии отрицательного заряда в положении 2' на положение максимума длинноволновой полосы поглощения дианиона VII флуоресцеина был рассмотрен нами в работе совместно с В. В. Ивановым. В различных растворителях были оценены значения максимумов полос структуры VII и аниона 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, отличающегося от структуры VI наличием атома водорода вместо группы COOH.

В расчетах, проведенных В. В. Ивановым, сольватационные эффекты описывались в рамках поляризационно-континуальной модели (*polarizable Continuum model*, PCM). Был использован один из вариантов учета влияния среды по Кирквуду, описанный ранее А. В. Лузановым и В. В. Ивановым [Укр. физич. журн. 1997. Т. 42. № 10. С. 1187- 1195]. При этом предполагается сферически симметричная полость, погруженная в диэлектрическую среду, которая описывается соответствующими проницаемостями ϵ и ϵ_∞ . Для исследуемого иона предварительно, методом AM1, оптимизировалась геометрия. Вычисленные декартовы координаты затем сдвигались так, чтобы координатный центр был совмещен с центром тяжести атомных зарядов. При вычислении радиуса полости использовались известные данные о ван-дер-ваальсовых радиусах атомов. Расчет собственно спектральных переходов был проведен в рамках приближения CNDO/S; двухцентровые интегралы вычислялись по известной формуле Матага-Нишимото. Были получены результаты для воды ($\epsilon = 78.39$, $\epsilon_\infty = 1.776$), метанола ($\epsilon = 32.70$, $\epsilon_\infty = 1.760$), этанола ($\epsilon = 24.55$, $\epsilon_\infty = 1.848$) и ДМФА ($\epsilon = 36.71$, $\epsilon_\infty = 2.030$). Хотя расхождения между рассчитанными и экспериментальными значениями варьируют от +6 до –23 нм, но полоса аниона 6-гидрокси-9-фенилфлуорона всегда оказывается смещенной в красную область по сравнению с полосой иона VII флуоресцеина, причем величина смещения растет при переходе от воды к неводным растворителям. Таким образом, многократно отмечавшийся экспериментальный факт [Martin

M. M. Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. No. 1. P.105-111] получил полуколичественное теоретическое подтверждение.

²⁾ Нелишним будет отметить тот факт, что в момент публикации нашей работы [273] З. Тамура с соавторами еще придерживались той точки зрения, что нейтральная форма флуоресцеина в воде представлена исключительно лактонным таутомером IV [285].

³⁾ В то же время, в работах З. Тамуры и М. Маеды с соавторами содержится много полезных данных о строении фталеинов, флуоресцеина, сульфифлуоресцеина и сульфифталеинов [Tamura Z., Abe S., Ito K., Maeda M. *Analyt. Sci.* 1996. V. 12. P. 927-930; Tamura Z., Maeda M. *Yakugaku Zasshi.* 1997. V. 117. N. 10-11. P. 764-770; Yamaguchi K., Tamura Z., Maeda M. *Acta Cryst.* 1997. V. C53. P. 284-285; Tamura Z., Maeda M., Yamaguchi K. *Jap. Pharm. Forum.* 1997. V. 6. No. 3. P. 68-71; Tamura Z., Terada R., Ohno K., Maeda M. *Analyt. Sci.* 1999. V. 15. P. 339-342; Tamura Z., Yamaguchi K. *Jap. Pharm. Forum.* 2000. V. 9. No. 2. P. 181-184].

⁴⁾ В этих работах также отсутствуют ссылки на наши статьи, напечатанные в международных журналах или реферированные в Chemical Abstracts. При этом многие количественные характеристики неплохо согласуются с опубликованными нами ранее. Поскольку трудно допустить, чтобы указанные авторы [267,287,290-294] знали о наших публикациях и не ссылались на них, остается лишь рассматривать эти работы (или отдельные их части) как независимые подтверждения наших результатов, сделанные впоследствии.

⁵⁾ При этом отмечается, что данные о pK_a флуоресцеина в неводных средах отсутствуют, хотя многие из наших работ, посвященных указанному вопросу, к 1989 году уже были опубликованы [202] и прореферированы в Chemical Abstracts [например, Chem. Abstr. 1986:105:467516; 1985:103:567095, 103:543346, 102:173550].

⁶⁾ Во многих работах значение pK_{a1} флуоресцеина по-прежнему относят к карбоксильной группе [а pK_{a0} – к равновесию катион (I) $\rightleftharpoons$ хиноид (III)], несмотря на преобладание лактонной структуры IV нейтральной формы [Sun W.-C., Gee K.R., Klaubert D.H., Haugland R.P. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. No. 19. P. 6469-6475; Silcoff E.R., Sheradsky T. *New J. Chem.* 1999. V. 23. P. 1187-1192].

⁷⁾ В появившейся несколько лет назад публикации описаны впервые синтезированные фторпроизводные флуоресцеина [Sun W.-C., Gee K.R., Klaubert D.H., Haugland R.P. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. No. 19. P. 6469-6475]. К сожалению, значения pK_a красителей в воде, представленные в этой работе, трудно интерпретировать. Во-первых, красители рассматривались как одноосновные кислоты. Во-вторых, оценки pK_a получены из зависи-

мостей интенсивности флуоресценции от pH. В-третьих, в качестве стандартного вещества, взятого для сравнения, используется флуоресцеин, для которого значение pK_a в воде принимается равным 6.5. Это значение соответствует диссоциации гидроксильной группы моноаниона V; для красителей же, содержащих атомы фтора в кольцах резорцина, возможно частичное существование моноанионов HR^- в виде таутомеров типа VI, а для 2,4,5,7,3',4',5',6'-октафторфлуоресцеина моноанион почти наверняка существует в виде такого таутомера. В этом случае pK_{a2} отвечает диссоциации карбоксильной группы, а экспериментально наблюдается, скорее всего, переход от формы H_2R к R^{2-} .

⁸⁾ В биохимических исследованиях широко применяется производное флуоресцеина – флуоресцеинизотиоцианат, который благодаря наличию группы NCS ковалентно связывается с макромолекулами белков [Mei-dan V.M., Cohen J.S., Amariglio N., Hirsch-Lerner D., Barenholz Y. *Biochim. Biophys. Acta.* 2000. V. 1464. P. 251-261; Erdlenbruch B., Alipour M., Fricker G., Miller D.S., Kugler W., Eibl H., Lakomek M. *British J. Pharmacol.* 2003. V. 140. P. 1201-1210]. Специальное исследование поведения этого красителя в воде и в мицеллярных растворах катионного ПАВ [Mchedlov-Petrossyan N.O., Isaenko Yu.V., Vodolazkaya N.A., Goga S.T. [http://preprint.chemweb. Com / physchem / 0309005](http://preprint.chemweb.Com/physchem/0309005)] показало, что его протолитические свойства весьма сходны со свойствами флуоресцеина.

⁹⁾ Водные растворы Ag_2R обладают ярко выраженными коллоидными свойствами, особенно в случае эритрозина, бенгальского розового А и бенгальского розового Б [302].

¹⁰⁾ В то же время, как показали опыты, проведенные нами недавно совместно с Н.А. Водлазкой и Ю.Н. Суровым, дианион 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в ДМСО имеет интенсивную полосу 1765 см^{-1} , что дополнительно подтверждает его лактонное строение.

¹¹⁾ Имеется работа, посвященная исследованию строения различных форм флуоресцеина в водном растворе методом спектроскопии КРС [Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. *Spectrochim. Acta. Part A.* 2001. V. 57. P. 1781-1781].

¹²⁾ Интересно, что в свое время Н.А. Измайлов совместно с В.А. Кремером исследовал оптические свойства родамина Б в неводных средах [310].

¹³⁾ В двух сравнительно новых публикациях [308] значение $pK_{a0} = 3.22$ для родамина Б было определено на основании распределения красителя между водой и гептаном при ионной силе водной фазы 0.3 (Na_2SO_4). Константа распределения формы R красителя найдена при этом равной 3.60 (а в системе вода/толуол: 670). Значение pK_{a0} родамина Б, найденное нами

ранее спектрофотометрически при $I = 0.30$ М, составило 3.41 ± 0.02 (на фоне КСl) и 3.46 ± 0.02 (на фоне KNO_3) [Адамович Л.П., Мельник В.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1979. Т. 53. № 2. С. 356-359]. Исследование распределения родамина Б между водой и *n*-гептаном при ионной силе водной фазы 0.1 М (КСl) привело к значению $pK_{a0} = 3.36$; константа распределения нейтральной формы: 1.69 [Мчедлов-Петросян Н.О., Мельник В.В. Деп. ОНИИТЭХим. Черкассы. 20.02.1979. № 2395-79].

¹⁴⁾ Превращение бесцветного лактона родамина Б в окрашенный катион происходит в хлороформе, насыщенном водой и воздухом, под воздействием γ -излучения, в результате которого часть молекул растворителя превращается в хлороводород; это явление может быть использовано для функционирования дозиметров [Pikaev A.K., Kartasheva L.I., Chulkov V.N. Mendeleev Commun. 1997. P. 178-180].

Здесь следует также отметить, что для дозиметрии γ - и рентгеновского излучения ранее использовались сульфогфталейновые индикаторы бромтимоловый синий, феноловый красный и хлорфеноловый красный, окраска которых изменяется при реакции с HCl, образующейся под действием облучения из Cl_2CCHCl или CHCl_3 [Taplin G.V., Douglas C.H. U.S.A. patent, 2682510, June 29, 1954; Ott D.G., Schweitzer W.H., Helmick S.B., Harris P.S. U.S. Atomic Energy Comm. 1959. a-2249. 62 pp.; Taplin G.V. U.S. Atomic Energy Comm. 1954. UCLA-304. 26 pp.].

¹⁵⁾ Примеры подобного рода разобраны нами в нескольких работах [203,301,312].

¹⁶⁾ Рентгеноструктурный анализ [Yamaguchi K., Tamura Z., Maeda M. Anal. Lett. 1997. V. 13. P. 521-522; P. 1057-1058] подтвердил цвиттерионное строение фенолового красного и сульфонное – бромфенолового синего в твердом состоянии, доказанное нами ранее [314] на основании ИК спектров.

¹⁷⁾ То же относится и к недавнему исследованию переноса бромфенолового синего через границу раздела вода/1,2-дихлорэтан методами циклической вольтамперометрии, двухфазной экстракции и спектрофотометрии [Caçote M.H.M., Pereira C.M., Silva F. Electroanalysis. 2002. V. 14. No. 13. P. 935-942]. Из экспериментальных данных оценены значения показателей констант диссоциации красителя в воде (ацетатные буферные растворы): $pK_{a1}^w = 3.1 \pm 0.2$ и $pK_{a2}^w = 4.3 \pm 0.2$. Логарифм константы распределения нейтральной формы H_2R (3.01 ± 0.09) был оценен из измерений в сильно-кислых водных растворах (1 М HCl); в системе вода-нитробензол это значение составляет 3.60 ± 0.01 [Makrlik E. Coll. Czech. Chem. Commun. 1990. V. 55. No. 11. P. 2606-2609]. Далее из вольтамперометрических экспериментов в работе определены коэффициенты распределения ионов красителя между фазами. Трудно сказать, в какой мере учитывается при этом ассоциация анионов красителя с противоионами в малополярном растворителе

($\epsilon = 10.3$). Хотя нейтральной форме в воде приписывается сульфонное строение, поглощение в области 436 нм при $\text{pH} \approx 0$ отнесено именно к ней. Судя по нашим исследованиям бромфенолового синего, проведенным в растворителях различной природы, сульфонный таутомер нейтральной формы в водном растворе маловероятен. Превращение же хиноидного таутомера (типа XXIV) в моноанион HR^- сводится к диссоциации группы $-\text{SO}_3\text{H}$, и в этом случае значение $\text{p}K_{a1}^w = 3.1$ выглядит явно завышенным.

¹⁸⁾ Как известно, высокие концентрации электролитов (KCl , BaCl_2 , SrCl_2) оказывают заметное влияние на спектры различных форм сульфоталеинов в водных растворах [Sager E.E., Keegan H.J., Acree S.F. J. Res. NBS. 1943. V. 31. P. 323-343]. В работе М. Хойо с сотрудниками показано, что добавление перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов (но не перхлората тетраэтиламмония) к ацетонитрильным растворам сульфоталеинов приводит к раскрытию сульфонного цикла [Hojo M., Ueda T., Kawamura K., Yamasaki M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. V. 73. No. 2. P. 347-355].

¹⁹⁾ Сравнительно недавно появилась теоретическая работа, в которой на основании квантово-химических расчетов делаются выводы о преобладании тех или иных таутомеров нейтральной и анионной форм флуоресцеина не только в газовой фазе, но и в растворителях различной полярности [Jang Y.H., Hwang S., Chung D.S. Chem. Lett. 2001. P. 1316-1317]. Авторы указанной работы, подтверждая на основании расчетов *ab initio* наши выводы о преобладании лактона IV над хиноидом III в растворах, делают тем не менее вывод о том, что для флуоресцеина даже в водном растворе 37% моноанионов HR^- существуют в виде таутомера VI, в ДМСО – 49%, а в газовой фазе этот таутомер доминирует над таутомером V. В то время как вывод для вакуума, вероятно, справедлив, поскольку в газовой фазе даже кислотность фенола становится примерно равной кислотности бензойной кислоты [62], то для воды такое утверждение явно противоречит экспериментальным данным многих авторов, приписывающих моноаниону флуоресцеина строение V на основании электронных спектров.

Кроме того, для флуоресцеина оценка K_{T_x} при помощи уравнения (22), с использованием данных таблицы 7, приводит к значению 0.003 в 91%-ном водном этаноле, 0.05 в метаноле, < 0.1 в 82%-ном водном бутаноле-1, 0.02 в этаноле, 0.004 в ДМФА, 0.08 в 64%-ном водном 1,4-диоксане, 0.09 в 90%-ном водном ацетоне и 0.16 в 91%-ном водном ДМСО. Наконец, для водных растворов флуоресцеина такие оценки приводят к наименьшему значению: $K_{T_x} = 0.002$. Таким образом, хотя квантово-химические расчеты, проведенные Д. Чунгом с сотрудниками, верно отражают тенденцию к сдвигу равновесия от таутомера V к таутомеру VI при переходе от воды к органическим растворителям, но доля частиц VI при этом явно переоценивается. Причину следует, вероятно, искать в том, что в расчетах влияние растворителя учитывается лишь наложением диэлектрического континуума, без учета специфических взаимодействий, в частности, водо-

родных связей. Последние же бесспорно стабилизируют структуру V гораздо сильнее, чем структуру VI. Не случайно по результатам расчетов *ab initio*, проведенных Д. Чунгом с сотрудниками, и цвиттерионная структура II для флуоресцеина в воде должна быть исключена, хотя именно в этом случае по данным электронной спектроскопии доля ее от общей концентрации нейтральной формы значительна [273]. В самом деле, именно гидратация карбоксилатной группировки, имеющейся как в структуре II, так и в структуре V, не может быть учтена при расчетах, в которых вода рассматривается лишь как среда, характеризующаяся определенным значением относительной диэлектрической проницаемости и поляризуемости молекул.

В обсуждаемой работе южнокорейских авторов говорится, что мы вначале [200] утверждали, что в водном растворе на долю таутомера II приходится 22% молекул H_2R , а в более поздней работе [170] сообщили, что не находим признаков существования цвиттерионного таутомера. При этом упускается из виду, что во втором случае речь идет о флуоресцеине уже не в водном растворе, а в мицеллярном растворе катионного поверхностно-активного вещества; в этих условиях флуоресцеин связывается мицеллами, и положение таутомерного равновесия смещается в сторону хиноидной (III) и особенно лактонной (IV) форм, как это вообще происходит при замене водного окружения на неводное (или водно-органическое).

Расчеты Д. Чунга с сотрудниками подтверждают, что в случае флуоресцеина доля анионов-лактонов пренебрежимо мала как в растворах, так и в газовой фазе. В то же время, расчет стандартных энтальпий образования дианионов в газовой фазе показал, что для гидроксиксантенов с нитрогруппами в положениях 2 и 7 вероятность образования дианионов-лактонов резко повышается, в согласии с экспериментальными данными для растворов [298]. Использование метода AM1 показывает, что для дианионов R^{2-} 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина, 2,7-динитро-4,5-дибром- и 2-нитро-4,5-дибромфлуоресцеина лактонная структура дианиона заметно стабильнее хиноидной; различие достигает 46-75 кДж моль⁻¹ [298].

²⁰⁾ В последнее время появился ряд работ, посвященных детальному исследованию строения моноаниона флуоресцеина в основном и возбужденном состоянии, с использованием электронной и колебательной спектроскопии, а также квантово-химических расчетов [Yguerabide J., Talavera E., Alvarez J.M., Quintero B. Photochem. Photobiol. 1994. V.60. No.5. P.435-441; Alvarez-Rez J.M., Ballesteros L., Talavera E., Yguerabide J. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. No 26. P. 6320-6332; Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. Spectrochim. Acta. Part A. 2001. V. 57. P. 1781-1791; Tamulis A., Tamulienė J., Balevicius M.L., Rinkevicius Z., Tamulis V. Structural Chem. 2003. V. 14. No. 6. P. 643-648; Klonis N., Sawyer W.H. J. Fluorescence. 1996. V.6. No.3. P.147-157; Klonis N., Sawyer W.H. Photochem. Photobiol. 2000. Vol. 72. No. 2. P. 179-185; Kubista M., Ismail I.H., Forootan A., Sjoegreen B. J. Fluoresc. 2004. Vol. 14. No. 2. P. 139-144].

²¹⁾ Как недавно было показано, в дихлорметане многозарядные катионы дендримеров ассоциируют с двухзарядными анионами эозина R^{2-} , что проявляется в изменении электронного спектра поглощения последнего [Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Belohradsky M., Elizarov A.M., Tseng H.-R., Stoddart J.F. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. No. 2. P. 568-573].

²²⁾ В работе Н. Клониса и В. Сэвайера также отмечается сдвиг положения таутомерного равновесия нейтральной формы флуоресцеина от цвиттериона II и хиноида III в сторону лактона IV при переходе от воды к водно-органическим смесям с мольной долей воды 0.50 [Klonis N., Sawyer W.H. *Photochem. Photobiol.* 2000. Vol. 72. No. 2. P. 179-185]. Впрочем, эти авторы говорят об исчезновении первых двух таутомеров, хотя, как неоднократно показано в наших работах, даже очень малую долю таутомера III на фоне бесцветного лактона IV все же можно оценить достаточно точно.

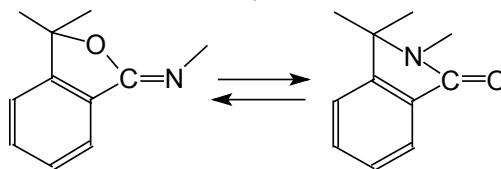
²³⁾ В работах М. Хойо с сотрудниками [Hojo M., Hasegawa H., Tsurui H., Kawamura K., Minami S., Mizobe A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998. V. 71. No. 7. P. 1619-1627; Hojo M., Ueda T., Yamasaki M. *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. No. 13. P. 4939-4942; Hojo M., Ueda T., Yamasaki M., Unoue A., Tokita S., Yanagita M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002. V. 75. No. 7. P. 1569-1576] показано, что в присутствии высоких концентраций перхлоратов некоторых металлов, особенно магния и бария, в ацетонитрильных растворах родамина Б и его асимметричного аналога происходит размыкание лактонного цикла, что может рассматриваться как проявление конкуренции за группу COO^- между карбокатионным центром и катионом металла. М. Хойо с сотрудниками наблюдали также образование карбокатионов при взаимодействии тригетилных галогенидов Ph_3CX с катионами металлов, что подтверждает правомерность подобной трактовки результатов. Данный эффект авторы наблюдали также с лактоном кристаллвиолета, причем при замене перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов на перхлорат тетраэтиламмония указанного явления уже не происходит.

В работе, проведенной нами совместно с Е. Н. Обуховой, Н. А. Водолазкой и Л. Д. Паценкером, размыкание лактонного цикла в ацетонитриле под действием $Mg(ClO_4)_2$ и в ацетоне под действием $La(NO_3)_3$ наблюдалось и для некоторых других родаминовых красителей.

Процессы диссоциации связей $C-X$ с образованием трифенилметановых карбокатионов на твердых поверхностях SiO_2 , Al_2O_3 и алюмосиликатов исследованы недавно С. Спанге с сотрудниками [Spange S., Adolph S., Walter R., Zimmermann Y. *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. No. 1. P. 298-305]. С другой стороны, лактон красителя малахитового зеленого оказался более устойчивым по отношению к фоторазмыканию [Kapiuk J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 1078-1090], чем лактон родамина Б [Klein U.K.A., Hafner F.M. *Chem. Phys. Lett.* 1976. V. 43. No. 1. P. 141; Григорьева Т.М., Иванов В.А., Низамов Н., Кузьмин М.Г. Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1108-1111].

24) Новейшие результаты квантово-химических расчетов показывают, что стабильность цвиттерионной структуры родамина в растворах обеспечивается не только полярностью растворителя, но и природой микроокружения группы CO_2^- ; так, наличие двух молекул воды вблизи карбоксилата существенно стабилизирует цвиттерионный таутомер [Cavallo L., Moore M.H., Corrie J.E.T., Fraternali F. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. No. 38. P. 7744-7751].

25) Относительно таутомерии лактамов следует заметить, что sp^3 -гибридизации узлового атома углерода соответствуют, вообще говоря, две возможные бесцветные структуры. В то время как в цитированной работе [336], а также в работах М. Адамчика и Дж. Гроте [Adamczyk M., Grote J. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2000. V. 10. P. 1539-1541; 2003. V. 13. P. 2327-2330] предполагается, что с центральным атомом С связан атом азота, имеется и противоположная точка зрения [Miljanić S., Cimerman Z., Frkanec L., Žinić M. Analyt. Chim. Acta. 2002. V. 468. P. 13-25]. Поэтому для выяснения положения таутомерного равновесия, представленного ниже, необходимы дальнейшие исследования (автор благодарен В. И. Алексеевой, обратившей его внимание на данное обстоятельство).



Вероятно, как в твердом состоянии, так и в растворах (в ДМСО) наличие интенсивной полосы в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ можно будет рассматривать как доказательство существования группы $\text{C}=\text{O}$.

26) В недавних работах И. М. Кольтофа, М. К. Чантуни и А. Джо [Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Jyo A. J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. No. 5. P. 1324-1326; Talanta. 2002. V. 57. P. 869-873] при 298 К определена константа двухфазного равновесия сульфоталеинового красителя бромкрезолового зеленого в системе вода/бензол, которую эти авторы назвали константой распределения сультона: $K^{dist}(\text{sultone}) = [\text{sultone}]_{\text{org}} / a_{\text{HR}^-}^w a_{\text{H}^+}^w = 373 \pm 42\text{ М}^{-1}$. Нам представляется, что точнее рассматривать эту константу как отношение $P_{\text{sultone}} / (1 + K_T^{-1}) K_{a1}^w$. Поскольку в бензоле нейтральная форма красителя существует практически полностью в виде сультона, значение K_T в воде очень мало, а K_T^{-1} , соответственно, велико и точно неизвестно, то константа $K^{dist}(\text{sultone})$ фактически равна $P_{\text{H}_2\text{R}} / K_{a1}^w$. Не располагая хотя бы ориентировочным значением K_T в воде, невозможно определить микроконстанту распределения сультона P_{sultone} .

²⁷⁾ Анализ литературы последних лет показывает, что предложенная нами схема детального равновесия флуоресцеина [273] постепенно получает признание. Выше уже отмечалось сходство полученных З. Тамурой с соавторами [287] значений долей таутомеров нейтральной формы в воде с нашими данными. В работе Н. Клониса и В. Сэвайера [Klonis N., Sawyer W.H. J. Fluorescence. 1996. V.6. No.3. P.147-157; Klonis N., Sawyer W.H. Photochem. Photobiol. 2000. Vol. 72. No. 2. P. 179-185] фактически воспроизводятся полученные нами значения микроконстант диссоциации [273]. Так, для водного раствора при $I = 0.1$ М этими авторами сообщаются следующие значения показателей микроконстант (в наших обозначениях): $pk_{\pm,COOH} = 3.0$, $pk_{0,OH} = 3.2$, $pk_{1,Z} = 3.5$, $pk_{1,COOH} = 3.3$. Используя наши значения $pK_{a0} = 2.26$, $pK_{a1} = 4.32$ и $pK_{a2} = 6.50$ и учитывая, что варьирование ионной силы мало сказывается на положении таутомерных равновесий флуоресцеина, получаем: $pk_{\pm,COOH} = 2.92$, $pk_{0,OH} = 3.22$, $pk_{1,Z} = 3.66$, $pk_{1,COOH} = 3.36$ (в таблице 8 даны термодинамические значения микроконстант, несколько отличающиеся от последних значений). Совпадают и значения константы равновесия между катионом и лактоном.

²⁸⁾ По результатам исследования, проведенного совместно с В.Д. Безуглым и В.И. Кухтик [168,337,338].

²⁹⁾ Ряд работ посвящен образованию и свойствам свободных радикалов ксантовых красителей вследствие фотохимических процессов [Lindqvist L. Arkiv Kemi. 1960. V. 16. P. 79-138; Krüger U., Memming R. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1974. Bd. 78. S. 670-692; Niizyma S., Kikuchi K., Kokubun H. J. Photochem. 1987. V. 36. V. 51-62; Jones G., Chatterjee S. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6862-6864]. Имеется недавняя работа по спектрам ЭПР ряда трифенилметановых красителей и эозина [Brezová V., Pigošová J., Navlínová B., Dvoranová D., Ďurovič M. Dyes a. Pigments. 2004. V. 61. P. 177-198].

³⁰⁾ Следует отметить, что одной из первых работ, посвященных особенностям полярографии в неводных растворителях, была опубликованная 50 лет назад статья Н.А. Измайлова и В.Д. Безуглого [342].