

УДК 544.72, 544.08

ФОТОПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В СИСТЕМАХ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ С ПОМОЩЬЮ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

А.О. Наумова*, А.С. Мугабутаева, П.В. Мельников, Н.К. Зайцев

*(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА – Российский технологический университет); *e-mail: alina.naumova.92@bk.ru)*

На примере классических систем с фотопереносом протона (2-нафтола и его сульфопроизводных) исследованы закономерности протолитических реакций в иммобилизованном состоянии. Установлено, что закрепление индикаторов с помощью катионного полиэлектrolита приводит к смещению pK_a в кислую область, причем величина смещения зависит от числа сульфогрупп в молекуле и достигает 1,2 ед. для динатриевой соли 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты. При этом фотопротолитическая реакция в нижнем синглетно-возбужденном состоянии протекает так же, как для немобилизованного вещества, и значимого сдвига pK_a^* не наблюдается. Продемонстрирована возможность создания проточного сенсора кислотности среды, использующего в качестве аналитического сигнала изменение соотношения интенсивностей полос протонированной и депротонированной форм индикатора.

Ключевые слова: кислотно-основные индикаторы, оптические сенсоры pH, фотоперенос протона, сульфопроизводные 2-нафтола, органические красители, катионный полиэлектrolит.

Разработка флуоресцентных индикаторных материалов для определения аналитов относится к активно развивающимся научным направлениям. Датчики на основе флуоресценции и визуализирующие агенты (зонды) важны в биологии, физиологии, фармакологии и экологии для селективного контроля биологически и экологически важных показателей [1]. Наиболее востребовано создание датчиков для определения pH [2, 3], O_2 [4], CO_2 [4–7] и других физиологически важных параметров [8–12]. Особенно привлекательны использующие фотоперенос протона флуоресцентные сенсоры кислотности среды, которые обладают уникальными свойствами, включающими возможность проведения ратиометрических (по соотношению полос в спектре флуоресценции) измерений без внесения референсного индикатора и малом времени отклика [13].

При возбуждении некоторых веществ в нижнее синглетное возбужденное состояние могут резко меняться их кислотно-основные свойства и проявляться способность за время жизни электронно-возбужденного состояния вступать в реакции протонного обмена с растворителем или добавками, отсутствующая в основном состоянии. Со времени основополагающих работ Веллера и Эйгена [14–17] механизм кислотно-основных реакций привлекал внимание как экс-

периментаторов, так и теоретиков. Одни соединения в возбужденном состоянии становятся более сильными кислотами (например, гидроксиды и аминозамещенные ароматические соединения), другие, например акридин или ароматические альдегиды, становятся более сильными основаниями [18]. Наиболее известными модельными фотокислотами являются α - и β -нафтолы с OH-группой, выступающей в качестве донора протонов, хотя фотоперенос протона наблюдается у большого числа химических систем [19–21]. Обычно этот класс молекул имеет ароматические каркасы и при фотовозбуждении демонстрирует значительное повышение кислотности, приводящее к уменьшению величины pK_a^* на 5 и более единиц относительно pK_a в основном состоянии, приводя к депротонированию не только в щелочной, но и в нейтральной и даже кислой среде [22].

В настоящей работе на примере 2-нафтола и его сульфопроизводных, представляющих собой модельный ряд для изучения переноса протона в возбужденном состоянии, изучены влияние на значение показателя константы кислотности в основном и возбужденном состояниях (pK_a и pK_a^*) катионного полиэлектrolита – полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДДА), а также зависимость этих показателей от числа сульфогрупп в молекуле. Применение ПДДА позволяет

использовать для иммобилизации индикаторов на силикагеле прием, связанный с образованием поверхностной соли между молекулами индикатора и полиэлектролита, успешно апробированный при создании колориметрического датчика на основе индикатора Конго Красного [23]. Иммобилизация молекулы индикатора, как правило, приводит к сдвигу pK_a -перехода [24–26], следовательно, количественное изучение физико-химических параметров иммобилизованных индикаторов необходимо при разработке сенсорных материалов, используемых для контроля pH анализируемой среды.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали 2-нафтол (Н0), натриевую соль 2-нафтол-6-сульфокислоты (Н1), динатриевую соль 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Н2), динатриевую соль 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты (Н3) («Вектон», Россия) и силикагель ЛС 5/40 (ГОСТ 8984-75, «НеваРеактив», Россия). Растворы полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПДДА) нужной концентрации готовили из исходного 20%-го раствора («Sigma-Aldrich», США) путем разбавления дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72). Для закрепления иммобилизованных частиц силикагеля на подложке использовали фторопласт 42 (Ф42, «ГалоПолимер», Россия). Буферные растворы с заданной величиной pH готовили из исходных сухих реактивов ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$,

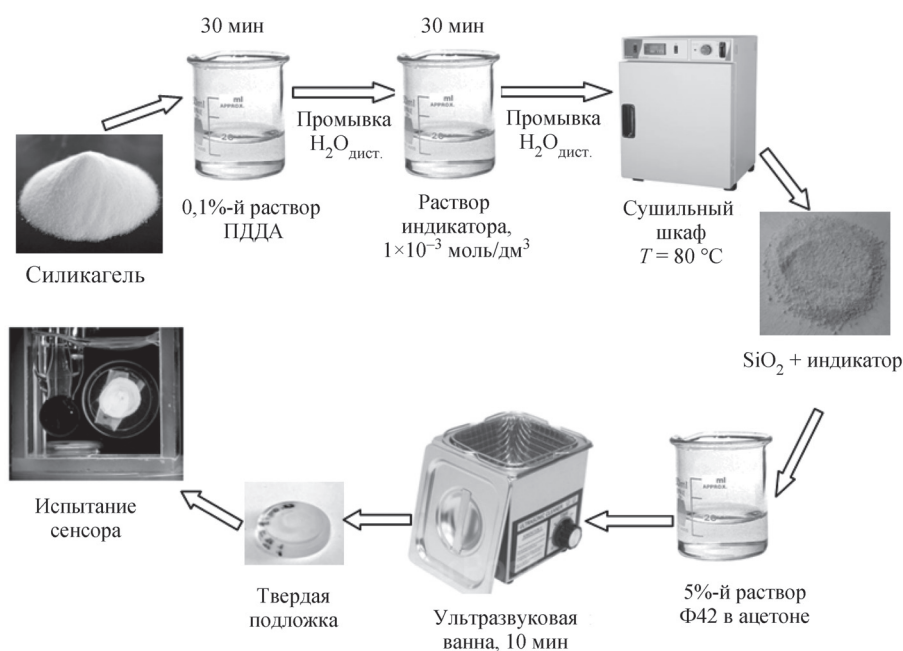
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , «ЛенРеактив», Россия) объемно-весовым методом. Необходимые растворы индикаторов с требуемой концентрацией готовили также объемно-весовым методом из исходных сухих реактивов. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при температуре 25 ± 2 °С.

Методика иммобилизации индикатора.

В настоящем исследовании для иммобилизации на твердой подложке использовали силикагель, закрепленный в полимерной матрице по ранее отработанной методике [23]. В качестве твердого носителя могут быть использованы также кварцевые волокна или стеклянные микросферы. Иммобилизацию на поверхности SiO_2 проводили только для сульфопроизводных нафтола по схеме 1.

Силикагель выдерживали в 0,1%-м растворе ПДДА в течение 30 мин, периодически помешивая. После этого образец многократно (не менее 10 раз) промывали дистиллированной водой для удаления остатков неадсорбированного полимера. Затем в течение 30 мин его выдерживали в растворе индикатора с концентрацией 1×10^{-3} моль/дм³, который готовили растворением навески в 50 см³ дистиллированной воды. Силикагель снова многократно промывали дистиллированной водой. Далее его высушивали в сушильном шкафу при $T = 80$ °С до полного высыхания. Полученный порошок смешивали с

Схема 1



5%-м раствором фторопласта 42 в ацетоне и помещали в ультразвуковую ванну на 10 мин, чтобы обеспечить равномерное диспергирование силикагеля в растворе полимера. Полученную дисперсию наносили на подложку (матированное стекло или пленка из ПЭТФ) с помощью ножевого устройства с зазором 300 мкм аналогично методике, представленной в [27].

Методика измерения. Величину рН водных растворов нафтола и его солей контролировали с помощью рН-метра «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) в комплекте с комбинированным рН-электродом «ЭСК-10601/7» (ООО «Измерительная техника», Россия). Концентрация индикатора во всех растворах составляла $1,57 \times 10^{-6}$ моль/дм³. Вычисление значения pK_a^* проводили путем обработки спектров растворов, измеренных на спектрофлуориметре «Сару Eclipse» («Agilent Technologies», США). Для определения значения pK_a использовали специальную установку (схема 2).

Готовили серию растворов исследуемого индикатора в фосфатных буферных растворах с заданными величинами рН (от 5,75 до 10,27), которые контролировали с помощью рН-метра. Помещенный в кювету раствор возбуждали с помощью программно управляемого массива светодиодов с длиной волны 375 нм, возбуждающей исключительно депротонированную форму индикатора. Изображение сохранялось автоматически после стабилизации показаний рН-метра. Изменение цвета образца фиксировали в виде цифровых микрофотографий с по-

мощью USB-микроскопа «eScope Pro DP-M17» («OITEZ, Hong Kong»). Регистрацию и обработку данных проводили с помощью разработанного нами программного обеспечения.

Каждый пиксель цифрового изображения представляет совокупность из трех базовых цветов: красного, зеленого и синего (*RGB*). Поскольку свечение депротонированных форм 2-нафтола и его сульфопроизводных изменяется от синего (для **H0**) до сине-зеленого (для **H3**), то аналитическим сигналом может служить относительное изменение интенсивности как синего, так и зеленого цветовых каналов. Такую оценку можно проводить независимо для каждого пикселя изображения, давая в перспективе возможность количественно оценивать локальные изменения рН.

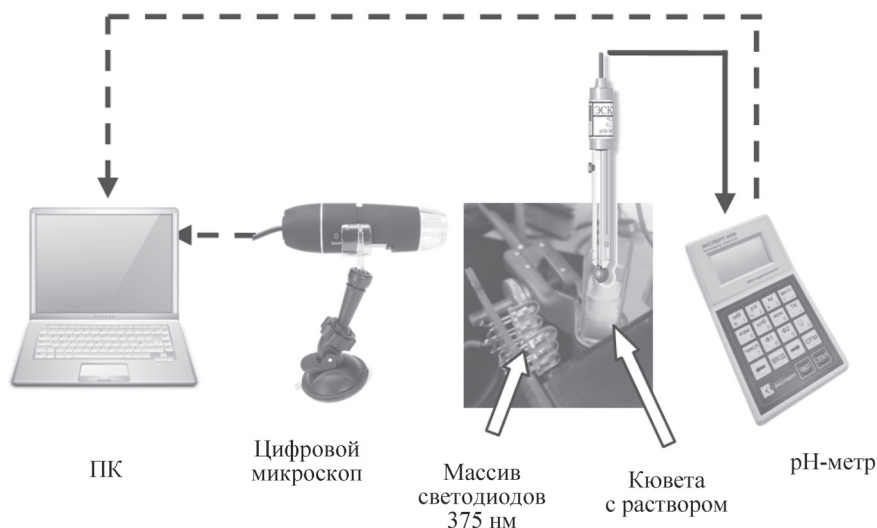
Результаты и их обсуждение

Процесс фотопереноса протона в реакциях диссоциации 2-нафтола и его сульфопроизводных протекает по схеме 3 [28, 29].

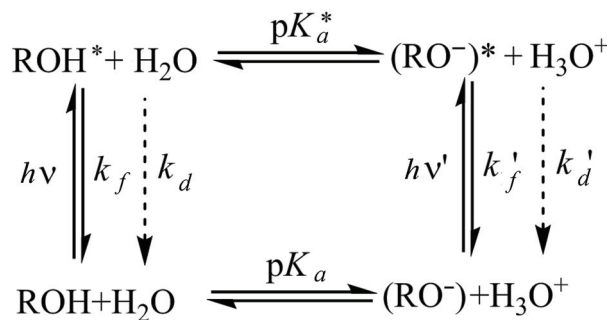
Диссоциация происходит как в основном (ROH), так и в возбужденном (ROH*) состоянии. Первый процесс характеризуется величиной pK_a , а второй величиной pK_a^* . При этом в обоих случаях 2-нафтол и его производные выступают в качестве молекул-доноров, а молекулы воды играют роль акцептора протона.

В первую очередь было проведено сравнительное изучение растворов 2-нафтола и его сульфопроизводных в целях определения влияния числа сульфогрупп на их оптические свойства. На рис. 1 приведены спектры погло-

С х е м а 2



С х е м а 3



щения и флуоресценции протонированной и депротонированной форм **Н1**. Видно, что депротонирование приводит к смещению пиков в более длинноволновую область как в спектрах поглощения, так и в спектрах испускания. Протонированная форма наблюдается в сильно кислой среде, а полностью депротонированная – в сильнощелочной среде. В общем случае спектр представляет собой суперпозицию двух форм, и варьирование рН среды приводит к изменению соотношения интенсивностей полос. Оно может быть использовано в качестве аналитического сигнала для определения рН без использования внешнего стандарта.

Зависимость спектра флуоресценции от рН на примере **Н0** и **Н3** представлена на рис. 2, *а* и 2, *б* соответственно. Видно, что отношение амплитуд пиков протонированной ($\lambda_{\text{макс.}} = 357$ нм) и депротонированной ($\lambda_{\text{макс.}} = 417$ нм) форм

сильно меняется при варьировании рН, при этом четко выражена изоэмиссионная точка. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах флуоресценции **Н1** и **Н2**. Увеличение числа сульфогрупп в ряду **Н0** – **Н3** приводит к изменению соотношения интенсивностей наблюдаемых пиков, и в спектре флуоресценции у **Н3** преобладает пик депротонированной формы.

По мере увеличения числа сульфогрупп максимумы пиков протонированной и депротонированной форм смещаются в длинноволновую область (таблица).

Рассмотрим изменение соотношения интенсивностей пиков протонированной и депротонированной форм индикатора на примере **Н1** (рис. 3). На зависимости наблюдаются два S-образных участка в интервалах 0,5–4 и 7–11.

Сдвиг максимумов полос в спектрах флуоресценции протонированной и депротонированной форм 2-нафтола и его сульфопроизводных

Вещество	λ_{ROH^*} , нм	$\lambda_{(\text{RO}^-)^*}$, нм
Н0	357	417
Н1	356	427
Н2	377	463
Н3	394	490

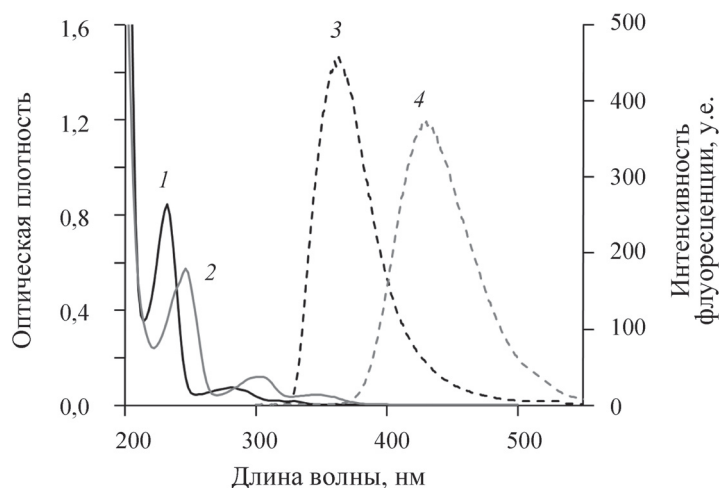


Рис. 1. Спектры **Н1** поглощения: 1 – исходной формы (рН –0,125), 2 – депротонированной формы (рН 11,530); спектры **Н1** флуоресценции: 3 – исходной формы (рН –0,125), 4 – депротонированной формы (рН 11,52); $C_{\text{инд.}} = 1,57 \times 10^{-6}$ моль/дм³

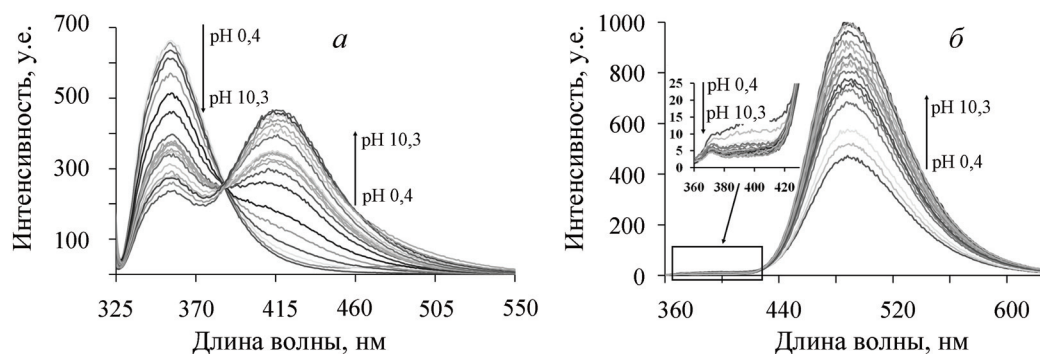


Рис. 2. Спектры флуоресценции в зависимости от pH среды: *a* – Н0, *б* – Н3;
 $C_{\text{инд.}} = 1,57 \times 10^{-6}$ моль/дм³

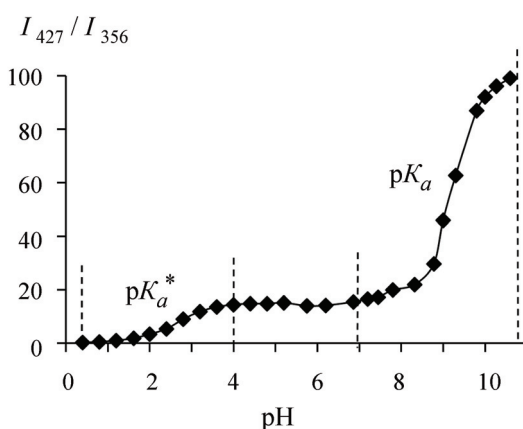


Рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей пиков в спектрах флуоресценции депротонированной и протонированной форм I_{427}/I_{356} в растворе при изменении pH среды для Н1; $C_{\text{инд.}} = 1,57 \times 10^{-6}$ моль/дм³

Первый соответствует реакции фотопереноса протона (pK_a^*), а второй – диссоциации молекулы в основном состоянии (pK_a). Таким образом, рассматриваемые индикаторные системы могут

использоваться как в кислой, так и в щелочной среде.

При облучении светом с длиной волны 375 нм происходит возбуждение только депротониро-

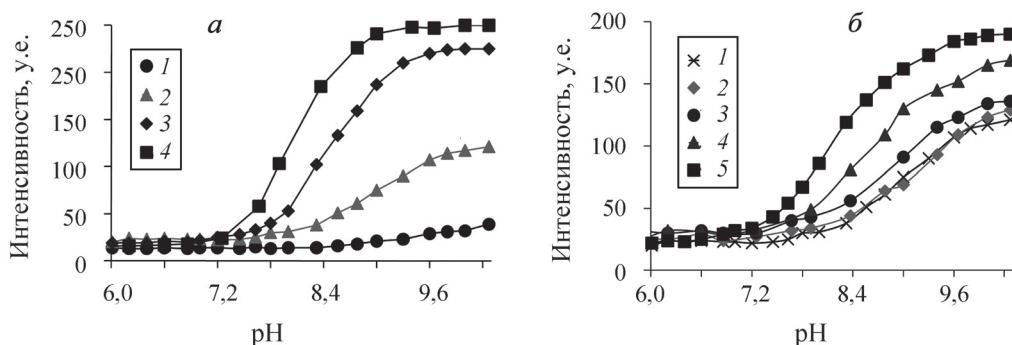


Рис. 4. Зависимость: *a* – интенсивности флуоресценции от pH среды без ПДДА (1 – Н0, 2 – Н1, 3 – Н2, 4 – Н3); *б* – интенсивности флуоресценции от pH среды Н1 с разными добавками ПДДА (%): (1 – 0; 2 – 0,0001; 3 – 0,001; 4 – 0,01; 5 – 0,05); $C_{\text{инд.}} = 1,57 \times 10^{-6}$ моль/дм³

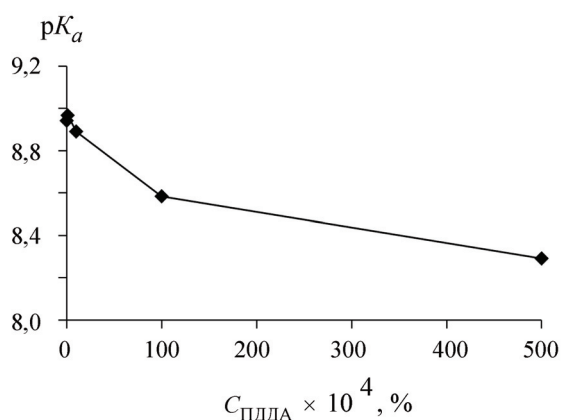


Рис. 5. Зависимость pK_a от концентрации ПДДА (%) для **Н1**; $C_{\text{инд}} = 1,57 \times 10^{-6}$ моль/дм³

ванных форм рассматриваемых молекул, что позволяет изучить процесс диссоциации в основном состоянии, избегая влияния фотопереноса протона. При увеличении pH среды наблюдается возрастание интенсивности окраски раствора (переход от практически бесцветного к сине-зеленому).

После цифровой обработки изображений получены кривые в виде зависимости интенсивности сигнала (у.е.) от pH (рис. 4), которые имеют S-образный вид, как и кривые титрования. На рис. 4, а показано, как меняется интенсивность свечения раствора в зависимости от кислотности среды для всей серии индикаторов. Видно, что с увеличением числа сульфогрупп происходит сдвиг точки перегиба кривой, т.е. величины pK_a , в сторону меньших значений. На рис. 4, б на примере **Н1** продемонстрировано влияние катионного полиэлектролита на реакцию депротонирования в основном состоянии. Увеличение концентрации ПДДА также способствует смещению pK_a в более кислую область, и по наблюдаемому

сдвигу при различных соотношениях ПДДА/индикатор можно оценить полноту солюбилизации молекулы катионным полиэлектролитом. На примере **Н1** видно, что при небольших добавках ПДДА значение pK_a снижается незначительно, однако при концентрации полимера в растворе от 0,01 мас.% и выше значение pK_a смещается в кислую область и далее выходит на предельное равновесное значение $\sim 8,3$ (рис. 5), что свидетельствует о полном связывании молекулы полимером. Оценка методом молярных отношений показывает, что на одну молекулу индикатора приходится порядка одного структурного звена ПДДА, что свидетельствует об образовании ионной пары.

Обобщенное влияние ПДДА на величину pK_a в рассматриваемых индикаторах показано рис. 6, а. Видно, что чем больше сульфогрупп в молекуле, тем сильнее сказывается влияние катионного полиэлектролита на систему. Это свидетельствует о взаимодействии положительно заряженных центров полимера с отрицательно заряженными сульфогруппами индикатора, приводящем к частичной или полной компенсации отрицательного заряда, что в свою очередь способствует облегчению депротонирования производных нафта. Однако величина ΔpK_a растет нелинейно (рис. 6, б). Наибольший сдвиг наблюдается при переходе от **Н0** к **Н1**, и каждая последующая сульфогруппа увеличивает значение ΔpK_a меньше, чем предыдущая.

Несмотря на очевидное влияние катионного полиэлектролита на реакцию диссоциации рассматриваемых систем в основном состоянии, усиливающееся с увеличением числа сульфогрупп, непосредственного воздействия формируемого ПДДА поля на сам процесс фотопереноса протона не выявлено, поскольку pK_a^* для

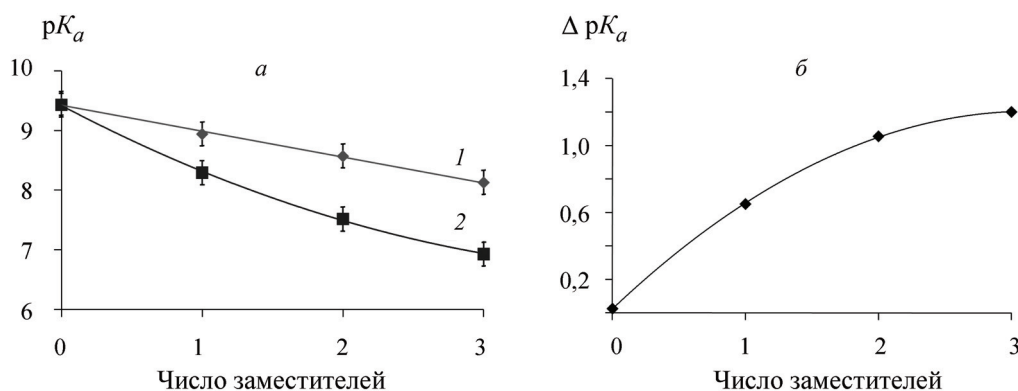


Рис. 6. Зависимость: а – величины pK_a индикатора от числа сульфогрупп и концентрации ПДДА, % (1 – 0; 2 – 0,05); б – сдвига величины pK_a от числа сульфогрупп при добавке 0,05% ПДДА

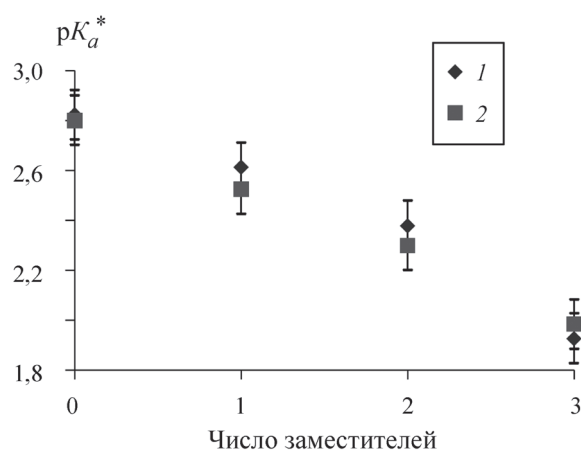


Рис. 7. Зависимость величины pK_a^* индикатора от числа сульфогрупп и концентрации ПДДА, %: 1 – 0; 2 – 0,05

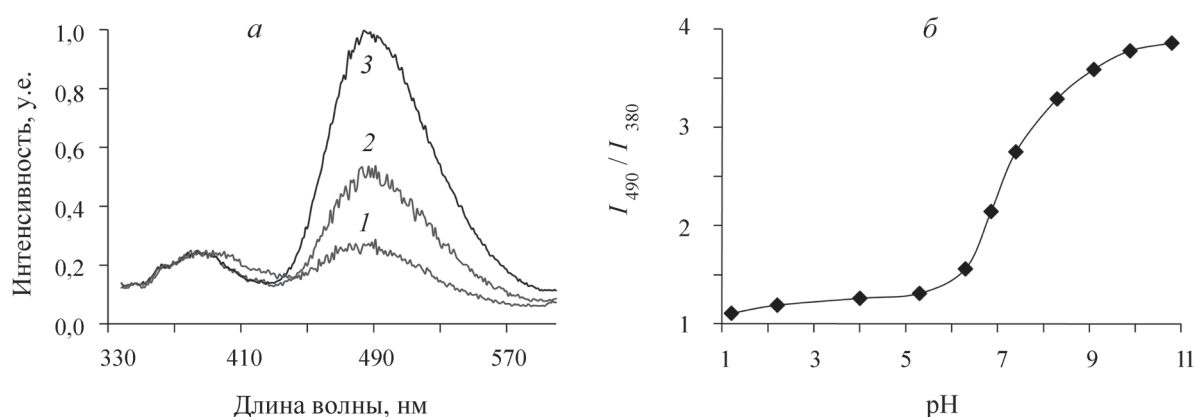


Рис. 8. Свойства сенсора, приготовленного с использованием **НЗ**: а – нормированные спектры флуоресценции при рН: 1 – 1,2; 2 – 6,86; 3 – 10,8; б – изменение соотношения интенсивностей пиков депротонированной и протонированной форм (I_{490}/I_{380})

всех исследованных веществ практически не меняется при внесении полимера в раствор (рис. 7). Это объясняется тем, что при фотовозбуждении молекула индикатора становится настолько более сильной кислотой (pK_a смещается более чем на 5 порядков), что влиянием локального окружения можно фактически пренебречь.

На примере **НЗ** показано, как реагирует иммобилизованный краситель на изменение рН среды (рис. 8, а). Видно, что при переходе из кислой среды в щелочную пик флуоресценции депротонированной формы ($\lambda_{\text{макс.}} = 490$ нм) возрастает, а протонированной формы ($\lambda_{\text{макс.}} = 380$ нм) практически не меняется. Аналогичная картина наблюдается для этого индикатора и в растворе.

Кривая соотношения интенсивностей пиков депротонированной и протонированной форм (I_{490}/I_{380}) также имеет S-образный вид, характер-

ный для кривых титрования (рис. 8, б). Однако при многократном варьировании рН среды наблюдается фотодеградация красителя (уменьшение интенсивности регистрируемого сигнала), что в свою очередь свидетельствует о недостаточной фотостабильности сульфопроизводных 2-нафтола.

Таким образом, на примере 2-нафтола и его сульфопроизводных, представляющих собой типичные фотокислоты, показано, что добавление катионного полиэлектролита облегчает депротонирование в основном состоянии. В рассмотренном ряду сдвиг pK_a зависит от числа сульфогрупп в молекуле: при добавлении ПДДА с концентрацией 0,01 мас.% и более значение ΔpK_a закономерно увеличивается от 0 для 2-нафтола ($n = 0$) до 1,2 для динатриевой соли 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты ($n = 3$). При этом локальный заряд полиэлектролита, влияя

на процесс диссоциации в основном состоянии, не сказывается на реакции фотопереноса протона.

В основном электронном состоянии величина pK_a после иммобилизации смещается в более кислую область аналогично зависимостям, обнаруженным в растворах индикаторов и иммобилизирующего полиэлектролита. Спектрально-люминесцентные свойства нижнего синглетно-возбужденного состояния индикатора при этом не изменяются. Выявленные закономерности позволяют создать проточный датчик на рН, ис-

пользующий в качестве аналитического сигнала изменение соотношения интенсивностей полос при варьировании рН среды.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России, а также при поддержке гранта Госзадания РФ в соответствии с тематикой № 0706-2020-0020.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wencel D., Abel T., McDonagh C. // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86 N 1. P. 15 (DOI: 10.1021/ac4035168).
2. Staudinger C., Strobl M., Breininger J., Klimant I., Borisov S.M. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 282. P. 204 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.048>).
3. Cai Q.Y., Grimes C.A. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. Vol. 79. N 2–3. P. 144 ([https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00860-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00860-7)).
4. Dixit R., Shen L., Ratterman M., Papautsky I., Klotzkin D. // *Proc. of SPIE*. 2012. Vol. 8251. P. 82510J-1 (DOI: 10.1117/12.910015).
5. Oter O., Ertekin K., Derinkuyu S. // *Talanta*. 2008. Vol. 76. P. 557 (DOI: 10.1016/j.talanta.2008.03.047).
6. Fritzsche E., Gruber P., Schutting S., Fischer J.P., Strobl M., Müller J.D., Borisov S.M., Klimant I. // *Analytical Methods*. 2017. Vol. 9. P. 55 (DOI: 10.1039/c6ay02949c).
7. Pfeifer D., Russegger A., Klimant I., Borisov S.M. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020. Vol. 3041. P. 127312 (DOI: 10.1016/j.snb.2019.127312).
8. Fazial F.F., Tan L.L., Zubairi S.I. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 269. P. 36 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.141>).
9. Zaragoza P., Fernández-Segovia I., Fuentes A., Vivanco J., Ros-Lis J.V., Barat J.M., Martínez-Mañez R. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 195. P. 478 (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.017>).
10. Yang Z., Bai X., Ma S., Liu X., Zhao S., Yang Z. // *Analytical Methods*. 2017. Vol. 9. N 1. P. 18 (DOI: 10.1039/c6ay02660e).
11. Wang R., Diao L., Ren Q., Liu G., Pu S. // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. N 1. P. 309 (DOI: 10.1021/acsomega.8b02539).
12. Wu L., Sedgwick A. C., Sun X., Bull S. D., He X.-P., James T. D. // *Acc. Chem. Res.* 2019. Vol. 52 P. 2582 (DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00302).
13. Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.-H., Schowen R.L. *Hydrogen-Transfer Reactions*. Weinheim. 2007. Vol. 1–4 (DOI: 10.1002/9783527611546).
14. Weller A. // *Naturwissenschaften*. 1955. Vol. 42. N 7. P. 175 (DOI: 10.1007/BF00595299).
15. Weller A. // *Zeitsch. Physikal. Chem.* 1958. Vol. 17. N 3–4. P. 224 (DOI: 10.1524/zpch.1958.17.3_4.224).
16. Weller A. // *Z. Elektrochem.* 1956. Vol. 60. N 9–10. P. 1144 (DOI: 10.1002/bbpc.19560600938).
17. Eigen M. // *Angew. Chem.* 1964. Vol. 3. N 1. P. 1 (DOI: 10.1002/anie.196400011).
18. Wan P., Shukla D. // *Chemical Reviews*. 1993. Vol. 93. N 1. P. 571 (DOI: 10.1021/cr00017a024).
19. Das A., Ayad S., Hanson K. // *Organic Letters*. 2016. Vol. 18. N 20. P. 5416 (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02820).
20. Li Y., Feng X., Wang A., Yang Y., Fei J., Sun B., Jia Y., Li J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 796 (DOI: 10.1002/anie.201812582).
21. Cohen B., Martín Álvarez C., Alarcos Carmona N., Organero J.A., Douhal A. // *J. Phys. Chem. B*. 2011. Vol. 115. P. 7637 (DOI: 10.1021/jp200294q).
22. Simkovitch R., Shomer S., Gepshtein R., Huppert D. // *J. Phys. Chem. B*. 2015. Vol. 119. N 6. P. 2253 (<https://doi.org/10.1021/jp506011e>).
23. Наумова А.О., Мельников П.В., Долганова Е.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 15. № 4. С. 59 (<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-59-70>).
24. El-Ashgar N.M., El-Basioni A.I., El-Nahhal I.M., Zourob S.M., El-Agez T.M., Sofyan A. Taya S.A. // *ISRN Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 2012. P. 1 (<http://dx.doi.org/10.5402/2012/604389>).
25. Mohr G.J. // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2018. Vol. 275. P. 439 (DOI: 10.1016/j.snb.2018.07.095).
26. Wang H., Liu B., Li Z., Yang L. // *Spectroscopy Letters*. 2017. Vol. 50. N 6. P. 307 (DOI: 10.1080/00387010.2017.1321019).
27. Melnikov P.V., Naumova A.O., Alexandrovskaya A.Yu., Zaitsev N.K. // *Nanotechnologies in Russia*. 2018. Vol. 13. N 11–12. P. 602 (<https://doi.org/10.1134/S1995078018060083>).
28. Gerasimova M.A., Tomilin F.N., Malyara E.Yu., Varganov S. A., Fedorov D.G., Ovchinnikov S.G., Slyusareva E.A. // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 173. P. 107851 (DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107851).
29. Tolbert L.M., Solntsev K.M. // *Accounts of Chemical Research*. 2002. Vol. 35. N 1. P. 19 (DOI: 10.1021/ar990109f).

Поступила в редакцию 10.05.2020

Получена после доработки 12.05.2020

Принята к публикации 20.05.2020

THE PHOTOPROTOLYTIC REACTIONS IN THE SYSTEMS IMMOBILIZED ON SILICA WITH A CATIONIC POLYELECTROLYTE

A.O. Naumova*, A.S. Mugabutaeva, P.V. Melnikov, N.K. Zaitsev

(*Institute of fine chemical technology named after M.V. Lomonosov (MIREA – Russian Technological University)*; *e-mail: alina.naumova.92@bk.ru)

The protolytic and photoprotolytic reactions were studied for the model systems of 2-naphthol and for sulfonated 2-naphthols in the immobilized state. It was found that the fixation of indicators with a cationic polyelectrolyte leads to the shift of pK_a of the ground state to a more acidic value. The value of this shift depends on the number of sulfo-groups in the molecule and reaches 1.2 units for the disodium salt of 2-naphthol-3,6,8-trisulfonic acid. However, the photoprotolytic reaction in the lower singlet-excited state proceeds in the same way as for an unimmobilized substance, and no significant shift in pK_a^* is observed. The possibility of a flow-through acidity sensor using the ratio of the intensities of the fluorescence bands of the protonated and deprotonated forms of the indicator is shown.

Key words: acid-base indicators, optical pH sensors, photoinduced proton transfer, sulpho-nated derivatives of 2-naphthol, organic dyes, cationic polyelectrolyte.

Сведения об авторах: *Наумова Алина Олеговна* – аспирант кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА – Российский технологический университет) (alina.naumova.92@bk.ru); *Мугабутаева Анастасия Сергеевна* – магистрант кафедры энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА – Российский технологический университет) (mugabutaeva@yandex.ru); *Мельников Павел Валентинович* – доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук (melnikovsoft@mail.ru); *Зайцев Николай Конкордиевич* – зав. кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА – Российский технологический университет), докт. хим. наук, доцент (nk_zaytsev@mail.ru).