

УДК 544.51

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ N-ОКТИЛЛЮМИНОЛА ГИПОХЛОРИТ-ИОНОМ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Т.В. Янькова*¹, П.В. Мельников², Н.К. Зайцев²

*(¹ ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства; ² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), кафедра энергетических технологий, систем и установок; *e-mail: yankovatatyana@yandex.ru)*

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющих разные величины заряда и длины углеводородного радикала, на интенсивность и кинетические закономерности модельной хемилюминесцентной реакции гидрофобного аналога люминола – N-октиллюминола. Установлено влияние величины pH раствора, заряда, структуры и концентрации ПАВ на интенсивность хемилюминесценции и кинетические закономерности хемилюминесцентной реакции.

Ключевые слова: хемилюминесценция, мицеллярные системы, люминол, аналог люминола, гипохлорит ион, поверхностно-активные вещества.

Хемилюминесцентные реакции широко используются в диагностических системах и лежат в основе различных аналитических методик [1–5]. Многие реальные объекты анализа, особенно биологические, такие как молоко или компоненты крови, зачастую содержат поверхностно-активные компоненты [6]. Их влияние на кинетику хемилюминесцентных реакций до настоящего времени систематически не изучалось. В связи с этим представляется целесообразным исследовать модельную хемилюминесцентную реакцию в типичных организованных молекулярных системах – мицеллярных, которые могут рассматриваться как модель биологических мембран. Мицеллярная среда может также дать дополнительную возможность для исследования механизма хемилюминесцентных реакций за счет эффекта микроконцентрирования и разделения субстрата и промежуточных продуктов, а также для управления хемилюминесцентными реакциями, прежде всего в целях повышения их чувствительности и расширения круга применимости, например, для уменьшения влияния аналитической матрицы или совмещения компонентов с ограниченной взаимной растворимостью.

Механизм влияния организованных молекулярных (в частности, мицеллярных) систем на хемилюминесцентные реакции ранее систематически не изучался, однако в литературе имеются работы, где такое влияние рассматривалось. В работах [7–17] исследовали различные хемилюминесцентные реакции в организованных

молекулярных системах в целях повышения квантового выхода хемилюминесценции и повышения чувствительности хемилюминесцентных аналитических методик. Достигнутое за счет использования поверхностно-активных веществ (ПАВ) повышение квантового выхода хемилюминесценции при окислении люцегинина позволило улучшить методики определения витаминов С и Р [7], никотина [8], эстрогена [9], холестерина [10] и фактора активации тромбоцитов [11]. В некоторых работах переход к мицеллярной среде изменял спектральные характеристики хемилюминесценции. Так, в случае реакции 10,10'-диметил-9,9'-биакридиния нитрата со щелочью и пероксидом водорода в мицеллярной среде, помимо повышения квантовой эффективности процесса, наблюдалось появление излучения от первичного эмиттера [12], что связывают с уменьшением локальной концентрации субстрата и его влиянием на процессы передачи энергии в системе. Были определены химические выходы продуктов реакции для хемилюминесцентных систем, основанных на окислении люминола [13], лофина [14] и производных люцегинина [15], в мицеллярной среде. В работе [16] авторы добились повышения квантового выхода хемилюминесцентной реакции окисления люминола, используя акцептор энергии электронного возбуждения – флуоресцеин, причем мицеллярную фазу использовали для микроконцентрирования субстрата и акцептора энергии электронного возбуждения. За счет концентрирования донора и акцептора энергии в

катионных мицеллах перенос энергии к флуоресцеину протекает более эффективно, что приводит к десятикратному повышению интенсивности люминесценции по сравнению с системами без мицелл и без флуоресцеина. Для повышения эффективности переноса энергии между донором и акцептором энергии те же авторы [17] синтезировали гидрофобные аналоги изолюминола и флуоресцеина, заведомо локализованные исключительно в мицеллах, и за счет их микроконцентрирования в них добились дополнительного увеличения квантового выхода хемилюминесценции (в 12 раз).

В работе [18] использовали ПАВ для совмещения гидрофобных и гидрофильных реагентов. Таким образом, благодаря применению мицеллярных растворов цетилтриметиламмоний бромида удалось реализовать хемилюминесцентную реакцию в системе люминол-перманганат-L-тироксин, несмотря на то что L-тироксин плохо растворяется в воде.

Авторы [19] заметили, что в случае добавления ПАВ в хемилюминесцентной реакции окисления люминола пероксидом водорода при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) наблюдается значительное повышение интенсивности хемилюминесценции. Подбирая буферные растворы (индивидуально для каждого ПАВ), авторы смогли определить ККМ для цетилтриметиламмоний бромида, бромида цетилпиридиния, додецилсульфата натрия, эфира додецилового спирта с полиоксиэтиленом.

В своих работах в качестве модельной хемилюминесцентной системы мы использовали люминол (наиболее изученное вещество в хемилюминесценции) и его аналоги. Известно, что люминол в мицеллярном растворе локализуется в водной фазе [20]. Для обеспечения локализации хемилюминесцентного субстрата в мицеллярной фазе была разработана методика синтеза N-октиллюминола – гидрофобного аналога люминола [21]. Нарастание и затухание хемилюминесценции люминола и N-октиллюминола удовлетворительно описывается двухэкспоненциальной зависимостью, причем эффективная константа скорости нарастания интенсивности хемилюминесценции прямо пропорциональна концентрации гипохлорит-иона [21, 22]. Показано, что микроокружение промежуточного продукта (локализация промежуточного продукта в водной фазе или внутри глобул мицелл) влияет на константу скорости гибели промежуточного продукта (k_2).

Как следует из приведенных выше работ, влияние перехода к мицеллярным растворам на хемилюминесцентные характеристики систем очевидно, однако в литературе отсутствует кинетический анализ такого влияния. В настоящей работе мы исследовали интенсивность и кинетические параметры хемилюминесцентной реакции N-октиллюминола с гипохлорит-ионом в растворах ПАВ с разными величинами заряда и длины углеводородного радикала.

Экспериментальная часть

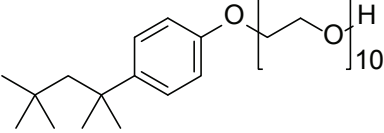
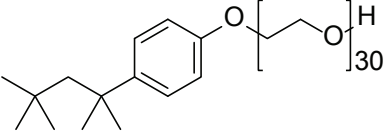
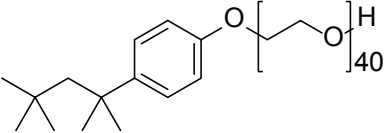
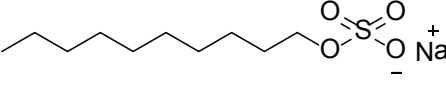
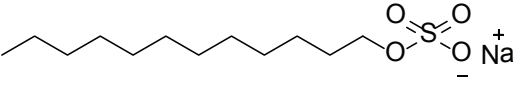
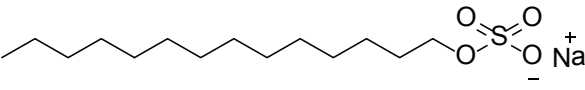
Реагенты. N-октиллюминол $C_{16}H_{23}N_3O_2$ синтезировали по методике, описанной в [20]. Люминол $C_8H_7N_3O_2$, 98,8% («Applichem», США), натрия гидроксид NaOH, «х.ч.» («ЛенРеактив»), гипохлоран-3 NaClO, 3,25% («Omega dent»), Тритон X-100 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{10}$, «ч.д.а.» («Sigma-Aldrich»), Тритон X-305 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{30}$, «ч.д.а.» («Sigma-Aldrich»), Тритон X-405 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{40}$, «ч.д.а.» («Sigma-Aldrich»), децилсульфат натрия $C_{10}H_{21}NaO_4S$, 99% («Sigma-Aldrich»), додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}NaO_4S$, 98,5% («Sigma-Aldrich»), водный раствор тетрадецилсульфата натрия $C_{14}H_{29}NaO_4S$, 27% («Sigma-Aldrich») использовали без дополнительной очистки. Деионизированную воду получали путем пропускания ее через систему очистки «Аквалаб AL Double». Качество воды контролировали с помощью кондуктометра «Эксперт-002» («Эконикс-Эксперт», РФ) с датчиком наливного типа. Удельная электропроводность использованной деионизированной воды составляла <1 мкСм/см.

Методика измерения. Для детектирования хемилюминесценции использовали экспериментальный образец хемилюминометра («Эконикс-Эксперт», РФ), снабженный четырьмя датчиками (твердотельный фотоэлектронный умножитель), работающими в режиме счета числа квантов и находящихся в разных положениях относительно измерительной ячейки. Для получения результатов их показания суммировали. Введение реагентов в ячейку проводили после установления фоновой интенсивности света, не превышающей 100 квант/с.

В ячейку, представляющую собой прозрачную стеклянную пробирку в фотоприемной камере хемилюминометра, помещали 0,5 мл (0,0004 М) гипохлорита. Одновременно с началом регистрации данных вносили 1,5 мл щелочного раствора субстрата (0,001 М N-октиллюминола; 0,1 М гидроксида натрия) путем прокалывания резиновой

Т а б л и ц а 1

ПАВ, используемые в данной работе

ПАВ	Формула
Тритон X100	
Тритон X305	
Тритон X405	
Децилсульфат натрия	
Додecilсульфат натрия	
Тетрадецилсульфат натрия	

мембраны шприцевой иглой. При проведении экспериментов в мицеллярных растворах навеску ПАВ вносили в раствор N-октиллюминола (табл. 1). Результат измерений регистрировали в виде кинетической кривой хемилюминесценции в координатах «Интенсивность (усл. ед.) – время» с разрешением 0,2 с [21]. Максимальное значение интенсивности $I_{\text{макс}}$ определяли по высоте пика на кинетической кривой хемилюминесценции, интегральную интенсивность I вычисляли путем интегрирования полученной кинетической зависимости.

Кинетический анализ проводили с помощью двухэкспоненциального приближения [22]. Форма кинетических кривых качественно соответствует появлению и гибели промежуточного продукта (например, окисленная форма люминола в виде бирадикала, его триплетное состояние и монарадикал) в последовательной реакции типа $A \rightarrow B \rightarrow C$. При изменении параметров хеми-

люминесцентной реакции (концентрация инициатора, ПАВ) константа скорости накопления промежуточного продукта (k_1) и константа скорости гибели промежуточного продукта (k_2) ведут себя так же, как максимальная ($I_{\text{макс}}$) и интегральная (I) интенсивность соответственно. Модельные кинетические зависимости хорошо совпадают с экспериментальными кривыми [22], прежде всего в области, используемой для определения константы скорости гибели промежуточного продукта k_2 и последующей интерпретации результатов. Отсутствие полного совпадения на первом участке биэкспоненциальных зависимостей требует дополнительного уточнения модели и не позволяет нам использовать константу k_1 для обсуждения полученных данных.

Результаты и их обсуждение

Для определения влияния межфазной разности потенциалов и заряда на хемилюминесцент-

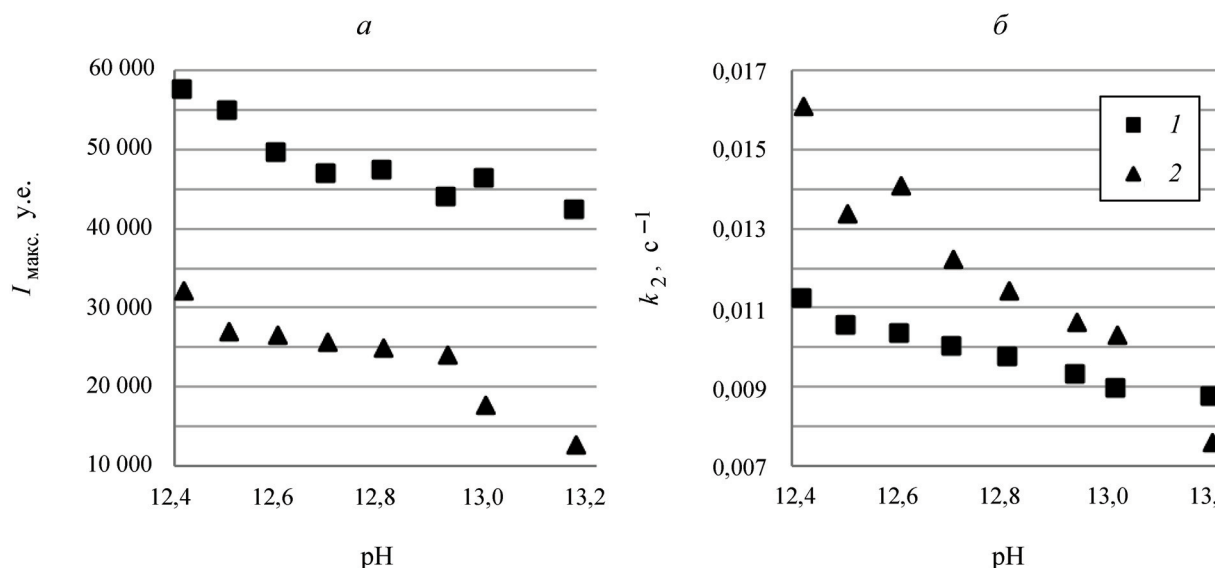


Рис. 1. Влияние pH раствора на максимальную интенсивность хемилюминесценции I_{max} (а) и константу скорости гибели промежуточного продукта k_2 (б) в мицеллярном растворе НПАВ и АПАВ: 1 – тритон X100, 2 – додецилсульфат натрия

ную систему N-октиллюминол-гипохлорит-ион проведено измерение параметров, характеризующих хемилюминесцентную реакцию окисления N-октиллюминола гипохлорит-ионом в мицеллярной среде неионогенного (НПАВ) и анионного (АПАВ) ПАВ при разных значениях pH раствора (рис. 1). В обоих случаях наблюдается понижение эффективности хемилюминесценции при увеличении pH раствора. Мы связываем это с воздействием pH на инициатор – гипохлорит-ион, так как зависимости I_{max} от pH для хемилюминесцентной реакции люминола и N-октиллюминола с гипохлорит-ионом схожи (табл. 2). Наблюдается понижение эффективности хемилюминесценции, поскольку при увеличении pH среды

устойчивость гипохлорит-иона увеличивается, при этом его окислительная способность уменьшается [23].

На рис. 1 показано, что при внесении АПАВ интенсивность хемилюминесценции N-октиллюминола значительно снижается относительно НПАВ. Мы полагаем, что это связано с электростатическим отталкиванием, препятствующим приближению отрицательно заряженного гипохлорит-иона к отрицательно-заряженной мицелле.

Влияние полярности мицеллярной фазы на величины максимальной интенсивности I_{max} и константы скорости k_2 было прослежено в рядах додецилсульфат – додецилсульфат – тетрадецил-

Таблица 2

Влияние pH раствора на максимальную интенсивность I_{max} и константу скорости гибели промежуточного продукта k_2 для хемилюминесцентной реакции люминола с гипохлорит-ионом в мицеллярном растворе НПАВ, АПАВ и без ПАВ

pH	Без ПАВ	НПАВ	АПАВ
	I_{max} , усл. ед.	I_{max} , усл. ед.	I_{max} , усл. ед.
11,61	94300	93700	95600
12,1	81000	85800	87500
12,4	67400	69100	73000
12,65	53600	56100	55000
12,91	37500	37000	37600
13,22	23000	22500	20700

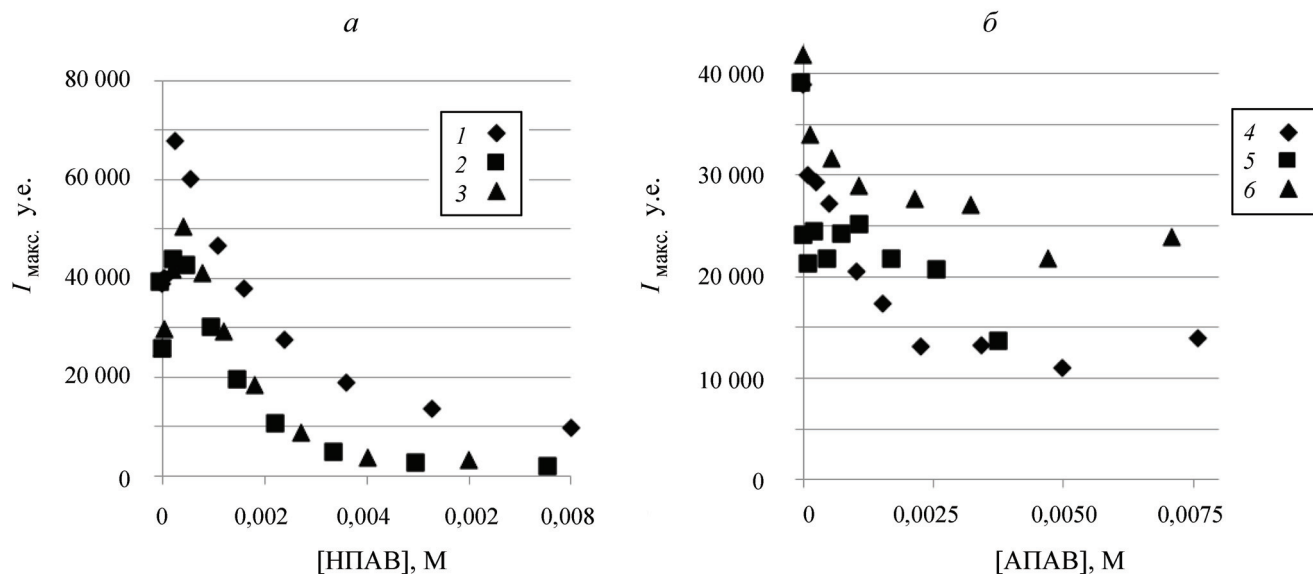


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности $I_{\text{макс}}$ хемилуминесцентной реакции N-октиллюминола с гипохлорит-ионом от концентрации: *a* – НПАВ (1 – тритон X100, 2 – тритон X305, 3 – тритон X405); *б* – АПАВ (4 – децилсульфат натрия, 5 – додецилсульфат натрия, 6 – тетрадецилсульфат натрия)

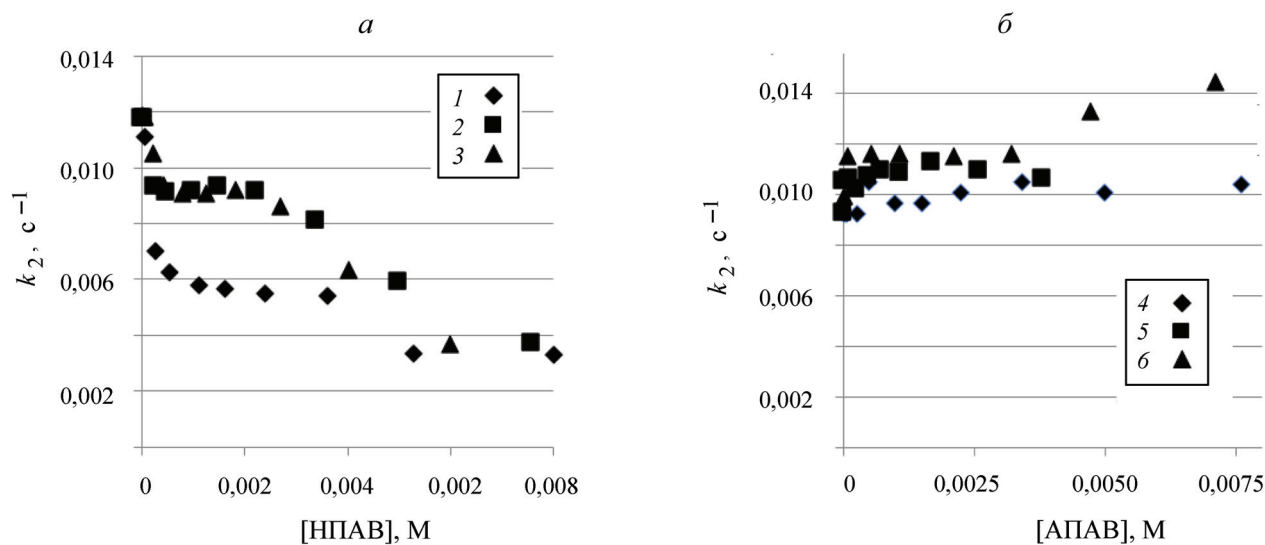


Рис. 3. Зависимость константы скорости гибели промежуточного продукта k_2 хемилуминесцентной реакции N-октиллюминола с гипохлорит-ионом от концентрации: *a* – НПАВ (1 – тритон X100, 2 – тритон X305, 3 – тритон X405); *б* – АПАВ (4 – децилсульфат натрия, 5 – додецилсульфат натрия, 6 – тетрадецилсульфат натрия)

сульфат натрия (в этом ряду полярность убывает) и Тритон X100 – Тритон X305 – Тритон X405 (в этом ряду полярность возрастает) (рис. 2, 3). Как видно из рисунков, увеличение полярности ядра мицелл слабо влияет на эффективность хемилуминесценции – значения максимальной интенсивности $I_{\text{макс}}$ и константы скорости гибели промежуточного продукта k_2 увеличиваются незначительно. На рис. 2, 3 показано также влия-

ние концентрации ПАВ в растворе на значения $I_{\text{макс}}$ и k_2 . При увеличении концентрации мицелл в случае как анионных, так и неионогенных ПАВ происходит систематическое уменьшение максимальной интенсивности хемилуминесценции $I_{\text{макс}}$. Это можно связать с наличием квадратичной стадии в процессе формирования электронно-возбужденного состояния, ответственного за испускание хемилуминесценции. При увеличе-

нии концентрации ПАВ происходит разбавление промежуточных продуктов, так что их взаимодействие становится менее вероятным. В этих условиях влияние концентрации ПАВ на хемиллюминесценцию N-октиллюминола связано с уменьшением вероятности взаимодействия промежуточных продуктов. При этом в случае неионогенных мицелл при небольших концентрациях НПАВ наблюдается повышение максимальной интенсивности хемиллюминесценции (рис. 2, а), такая зависимость наблюдается для всего исследованного ряда НПАВ. При добавлении НПАВ их молекулы встраиваются в отрицательно заряженные мицеллы N-октиллюминола, уменьшая плотность заряда. Как было замечено выше, отрицательный заряд мицеллярной фазы вызывает понижение эффективности хемиллюминесценции N-октиллюминола, а при его ослаблении, соответственно, происходит повышение эффективности хемиллюминесценции.

Для константы k_2 при повышении концентрации НПАВ происходит понижение значения k_2 , затем зависимость выходит на плато, после чего продолжает снижаться (рис. 3, а). При добавлении АПАВ также наблюдается плато, но понижения константы скорости ги-

бели промежуточного продукта k_2 не происходит (рис. 3, б).

Таким образом, исследована кинетика модельной хемиллюминесцентной реакции N-октиллюминола (гидрофобного аналога люминола) с гипохлорит-ионом в мицеллярных растворах ПАВ для рядов анионных (децилсульфат – додецилсульфат – тетрадецилсульфат натрия) и неионогенных (Тритон X100 – Тритон X305 – Тритон X405) мицелл. Установлено, что увеличение pH от 12,4 до 13,2 уменьшает интенсивность хемиллюминесценции. Отрицательный заряд мицелл уменьшает интенсивность хемиллюминесценции и увеличивает константу скорости гибели промежуточного продукта реакции k_2 . Увеличение полярности мицеллярной фазы приводит к незначительному росту интенсивности хемиллюминесценции, а повышение концентрации ПАВ – к уменьшению интенсивности хемиллюминесценции, видимо, за счет снижения вероятности квадратичных процессов, приводящих к формированию синглетно-возбужденных продуктов реакции.

Авторы выражают большую благодарность Михаилу Яковлевичу Мельникову за ценные советы и рекомендации по оформлению статьи.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marquette Ch.A., Blum L.J.* // Anal. Bioanal. Chem. 2006. Vol. 385. P. 546.
2. *García-Campaña A.M., Baeyens W.R.G., Cuadros-Rodríguez L., Alés Barrero F., Bosque-Sendra J.M., Gámiz-Gracia I L.* // Current Organic Chemistry. 2002. Vol. 6. P. 1.
3. *Tsaplev Yu.B.* // Journal of Analytical Chemistry. 2012. Vol. 67. N 6. P. 506.
4. *Iranifam M.* // Luminescence. 2013. Vol. 28. N 23 P. 798.
5. *Yamaguchi M., Yoshida H., Nohta H.* // J. Chromatography A. 2002. Vol. 950. P. 1.
6. *Meng L., Zi-Yue W., Chun-Yang Z.* // Chin. J. Anal. Chem. 2016. Vol. 44. N 12. P. 1934.
7. *Nikokavouras J., Vassilopoulos G.* // Monatshefte für Chemie. 1983. Vol. 114. P. 255.
8. *Nikokavouras J., Vassilopoulos G.* // Monatshefte für Chemie. 1984. Vol. 115. P. 437.
9. *Mantaka-Marketou A.E., Vassilopoulos G., Nikokavouras J.* // Monatshefte für Chemie. 1985. Vol. 116. P. 973.
10. *Varveri F.S., Mantaka-Marketou A.E., Nikokavouras J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. Vol. 187. P. 315.
11. *Varveri F.S., Mantaka-Marketou A.E., Papadopoulos K., Nikokavouras J.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. Vol. 66. P. 113.
12. *Paleos C. M., Vassilopoulos G., Nikokavouras J.* // Journal of Photochemistry. 1982. Vol. 18. P. 327.
13. *Hadjianestis J., Nikokavouras J.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. Vol. 67. P. 237.
14. *Boyatzis S., Nikokavouras J.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. Vol. 74. P. 65.
15. *Papadopoulos K., Spartalis S., Nikokavouras J.* // Analytica Chimica Acta. 1994. Vol. 290. P. 179.
16. *Nikokavouras J.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. Vol. 69. P. 337.
17. *Papadopoulos K., Chantron A., Nikokavouras J., Hrbac J., Lasovsky J.* // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1998. Vol. 116. P. 153.
18. *Cao J., Wang H., Liu Y.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Vol. 140. P. 162.
19. *Zhao, Zhang, Jiang, Deng, Wu* // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2015 Vol. 95. N. 11. P. 980.
20. *Янькова Т.В.* // Мат-лы Междунар. молодеж. науч. форума «ЛОМОНОСОВ-2018». Секция «Инновации в химии». М., 2018. С. 904.
21. *Янькова Т.В., Мельников П.В., Зайцев Н.К.* // Вестн. моск. ун-та. сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. № 3. С. 20.
22. *Янькова Т.В., Мельников П.В., Янтулов Н.А., Зайцев Н.К.* // Тонкие Химические Технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 90.
23. *Натрия гипохлорит* // Химическая энциклопедия. Т. 3 / Глав. ред. И.Л. Кнулянец. М., 1992. С. 355.

Поступила в редакцию 10.09.2019

Получена после доработки 12.10.2019

Принята к публикации 14.11.2019

CHEMILUMINESCENT REACTION OF N-OCTYL LUMINOL WITH HYPOCHLORITE-ION IN MICELLAR MEDIUM

T.V. Yankova^{1*}, P.V. Melnikov², N.K. Zaytsev²

(¹*Federal State Unitary Enterprise Research and Technical Center of Radiation-Chemical Safety and Hygiene*; ²*MIREA – Russian Technological University, Institute of Department of Energy Technologies, Systems and Installations*; **e-mail: yankovatatyana@yandex.ru*)

The effect of surface-active substances (surfactants) of different charges and different hydrocarbon radical lengths on the intensity and kinetic features of the model chemiluminescent reaction of the hydrophobic analog of luminol – N-octyl luminol was studied. The influence of the solution pH, the charge, the structure and the concentration of surfactants on the intensity of chemiluminescence and the kinetic parameters of the chemiluminescent reaction is discussed.

Key words: chemiluminescence, micellar systems, luminol, luminol analogue, hypochlorite ion, surfactants.

Сведения об авторах: Янькова Татьяна Вячеславовна – и.о. науч. сотр. Федерального государственного унитарного предприятия Научно-технического центра радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства (ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА) (yankova_t@ntcrhbg.ru); Мельников Павел Валентинович – доцент кафедры физической химии института тонких химических технологий РТУ МИРЭА, канд. физ.-матем. наук (melnikovsoft@mail.ru); Зайцев Николай Конкордиевич – зав. кафедры энергетических технологий, систем и установок института тонких химических технологий РТУ МИРЭА, докт. хим. наук, профессор (nk_zaytsev@mail.ru).