

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.Н. КАРАЗИНА

Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога

**Ультрамикрогетерогенные системы,
их влияние на кислотно-основные равновесия
и сольватохромные свойства индикаторов**

Учебно-методическое пособие по курсу
“Химические равновесия в ультрамикрогетерогенных системах”
для студентов IV курса, специализирующихся
на кафедре физической химии химического факультета

Харьков 2006

УДК (544.362+544.17+547.97):(075.8)

ББК 24.5 я 7

В 62

Рекомендовано к печати Ученым советом химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (протокол №8 от 29.09.2006)

Рецензенты:

Н. О. Мчедлов-Петросян, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ХНУ имени В. Н. Каразина

А. А. Киреев, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры процессов горения Университета гражданской защиты Украины

К. Н. Беликов, кандидат химических наук, научный сотрудник отдела аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины

Водолазкая Н. А., Исаенко Ю. В., Гога С. Т. Ультрамикроретерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов:
В 62 Учебно-методическое пособие по курсу “Химические равновесия в ультрамикроретерогенных системах” для студентов IV курса, специализирующихся на кафедре физической химии химического факультета. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006, – 64 с.

Учебное пособие по физической химии лиофильных дисперсных систем предназначено для студентов IV курса химического факультета, которые специализируются на кафедре физической химии. В нем изложены общие сведения о лиофильных коллоидных дисперсиях и их свойствах, понятия о протолитических равновесиях в организованных растворах, а также основные вопросы сольватохромии в лиофильных ультрамикроретерогенных системах. Лабораторные работы, приведенные в учебном пособии, содержат подробные методики приготовления мицеллярных растворов и микроэмульсий; методы исследования кислотно-основных свойств индикаторов в лиофильных дисперсиях различного типа, а также методы изучения коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов.

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2006

© Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога, 2006

© Макет обложки, И. Н. Дончик, 2006

Содержание

Введение	4
Раздел 1. Лиофильные коллоидные дисперсии и их свойства	
1.1. Общая характеристика лиофильных коллоидных систем	7
1.2. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде	9
1.3. Виды коллоидных ПАВ	11
1.4. Строение мицелл ПАВ	14
1.5. Солюбилизация и мицеллярный катализ	18
1.6. Бислои фосфолипидов. Биологические мембраны	23
1.7. Обращенные мицеллы коллоидных ПАВ	26
Раздел 2. Протолитические равновесия в ультрамикрорегетерогенных системах	
2.1. Распределение веществ между объемной (водной) фазой и псевдофазой (мицеллярной фазой)	28
2.2. Протолитические равновесия в водных мицеллярных растворах ПАВ	30
2.3. Электростатический подход	32
2.4. Теории псевдофазного ионного обмена	35
2.5. Интерпретация солевых эффектов	36
Раздел 3. Сольватохромия в организованных растворах	
3.1. Сольватохромия и сольватохромные соединения	37
3.2. Исследование коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов	41
Лабораторная работа №1	
Исследование кислотно-основных свойств индикаторов в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ различного типа. Расчет электростатического потенциала поверхности мицелл ионных ПАВ	47
Лабораторная работа №2	
Определение значений pK_a^a сольватохромных индикаторов в прямых микроэмульсиях и расчет нормализованного параметра полярности E_T^N микроэмульсий	49
Список использованной литературы	56
Приложение	58

ВВЕДЕНИЕ

Организованные растворы в химии

Жизнедеятельность организмов, процессы в Мировом океане, протекание подавляющего большинства химических реакций связаны с существованием растворов. При этом не стоит забывать о важной роли растворителя – среды, в которой протекают химические, физико-химические и биохимические процессы. Одной из основных задач химика является использование свойств среды для целенаправленного воздействия на химическую систему.

Воду можно отнести не только к самому распространенному и необходимому, но и самому исследованному растворителю на Земле. Однако со временем даже столь уникальные и универсальные свойства воды как растворителя перестали удовлетворять химиков. В практику начали входить водно-органические и неводные среды. Было показано, что, изменяя природу растворителя, можно регулировать свойства веществ. Несмотря на значительные успехи в управлении химическим процессом с использованием неводных или водно-органических сред, многие проблемы все же решить не удалось. Особенно неудобными такие среды оказались для биохимических реакций, так как в них ферменты теряли свою активность. Исследователи часто стали вновь возвращаться к воде.

Химики обратили внимание на необычные формы состояния в воде определенных видов дифильных органических молекул. Наиболее яркими дифильными свойствами обладают молекулы и ионы типичных поверхностно-активных веществ (ПАВ). На одном конце их молекулы содержится отрицательно или положительно заряженная группа, или оксиэтиленовая цепь, а на другом - неполярный углеводородный радикал, содержащий от 8 до 18 атомов углерода. При достижении определенной концентрации в объеме воды – критической концентрации мицеллообразования – молекулы (ионы) ПАВ спонтанно начинают образовывать агрегаты молекул, называемых мицеллами ПАВ. Движущей силой мицеллообразования в воде является гидрофобное взаимодействие. Именно эта способность к самоорганизации с образованием агрегатов молекул или ионов позволила получить новый тип растворителя – *ультрамикрогетерогенные организованные среды*.

По природе входящих в состав молекул и способу образования можно выделить *два типа организованных сред*:

- 1) среды, содержащие мицеллярные системы, образующие собственную микропсевдофазу;
- 2) среды, содержащие молекулы-рецепторы, обладающие внутренней полостью.

Примерами мицеллярных и родственных им систем являются прямые и обратные мицеллы, микроэмульсии (масло/вода и вода/масло), пленки Ленгмюра-Блоджетт, везикулы, липосомы, жидкие кристаллы.

Представителями второй группы организованных сред являются растворы различных молекул-рецепторов, например, циклодекстринов, каликсаренов, циклофанов, циклопептидов и т.д., образующих в пространстве жесткие трехмерные полости. Такие полости выступают в роли "хозяев" (рецепторов) для включаемых реагентов – "гостей" (субстратов). Такую систему "гость-хозяин" называют супермолекулой. Образование такого супермолекулярного комплекса включения лежит в основе принципа молекулярного распознавания веществ.

В целом термин *организованные среды* относят к прозрачным, оптически изотропным растворам, в которых в основной массе растворителя (водного или неводного) присутствуют наноразмерные системы, образующие собственную микропсевдофазу.

Принципиальное отличие микрогетерогенных организованных сред от привычных гомогенных растворов состоит в том, что определяющую роль в них играет локальный эффект, связанный с растворением гидрофильных и гидрофобных молекул в объеме мицеллярной системы или полости молекулы-рецептора. В этом случае изменение свойств растворенных веществ обусловлено изменением состояния среды только в их микроокружении, а не во всем растворителе.

Можно выделить ряд основных признаков организованных сред:

1. Способность растворять вещества, нерастворимые в объемной (чаще всего водной) фазе.
2. Способность сближать и концентрировать реагенты, различающиеся по гидрофобности, в микрофазе организованной системы.
3. Многофункциональное (электростатическое, донорно-акцепторное, ван-дер-ваальсово, гидрофобное) взаимодействие микрофазы с субстратом.
4. Ярко выраженная ориентированная сорбция и эффект полости, при которых природа и геометрическое соответствие «хозяина» и «гостя» являются определяющими факторами связывания субстрата.
5. Значительная микрогетерогенность среды внутри микропсевдофазы в направлении от межфазной поверхности раздела с водой/растворителем к ее центру, выражающаяся в резком изменении диэлектрической проницаемости, микровязкости, микрополярности, микрокислотности и других физико-химических свойств среды.

Области использования организованных сред чрезвычайно разнообразны. В медицине и фармакологии их применяют, например, для увеличения растворимости веществ, транспорта лекарств в организме, приготовления

мазей, гелей. Действие синтетических моющих средств основано на мицеллообразовании. В химии и биохимии организованные среды применяют в реакциях трансмембранного транспорта, неорганическом и органическом синтезе, полимеризации, мицеллярном катализе, различных методах химического анализа, разделения, процессах крашения. В последнее время мицеллы и микроэмульсии используют при получении наночастиц различных материалов (металлов, их оксидов, сульфидов, частиц полимеров). В целом сфера применения необычных свойств организованных сред в различных областях науки и технологии постоянно расширяется.

На кафедре физической химии под руководством профессора Н. О. Мчедлова-Петросяна ведутся исследования, направленные на изучение физико-химических свойств организованных растворов различных типов, их влияния на спектральные и протолитические свойства растворенных реагентов. По данной тематике защищен ряд кандидатских диссертаций, имеется серия публикаций в отечественных и зарубежных научных журналах.

Авторы глубоко признательны профессору Н.О. Мчедлову-Петросяну за тщательное рассмотрение рукописи и ценные предложения.

РАЗДЕЛ 1

ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ ДИСПЕРСИИ И ИХ СВОЙСТВА

1.1. Общая характеристика лиофильных коллоидных систем

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой относятся к *лиофильным* (в частности, когда дисперсионной средой является вода – к *гидрофильным*), если их диспергированием в данной жидкой среде есть процесс самопроизвольный, энергетически выгодный ($\Delta G_{\text{диспергирования}} < 0$). Такие дисперсные системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, являются термодинамически устойчивыми.

Принято считать, что лишь мицеллярные растворы *коллоидных ПАВ* и являющиеся их разновидностью *микроэмульсии*, а также *молекулярные растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)* в "хороших" растворителях, являются термодинамически устойчивыми коллоидно-дисперсными системами.

Термодинамические свойства растворов ВМС обусловлены гибкостью цепей макромолекул, обладающих большим числом конформаций. В соответствии с современными представлениями, основанными на данных рентгеновских и других исследований, макромолекулы с длиной, которая больше чем в тысячу раз превосходит поперечник, в растворах проявляют гибкость и обычно свернуты в *статистический клубок* (рис. 1.1, а).

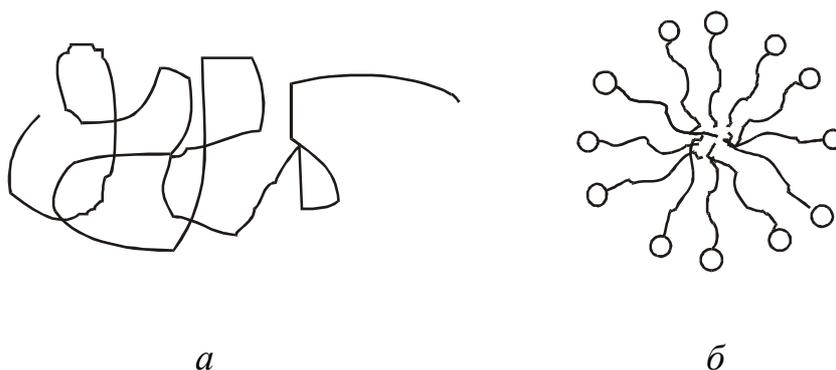


Рис. 1.1. Частицы дисперсной фазы в лиофильных системах: а) статистический клубок ВМС в растворе; б) мицелла коллоидного ПАВ в воде (в разрезе)

Хотя вследствие теплового движения конформации свернутой нити все время изменяются, в среднем клубок имеет форму продолговатого эллипсоида. Молекулярный клубок неплотный, и растворитель проникает вглубь.

Лиофильные дисперсии коллоидных ПАВ образуют в растворах агрегаты, называемые также ансамблями, ассоциатами, а чаще всего *мицеллами*, которые состоят из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов). Эти мицеллы и образуют дисперсную фазу (микрофазу, псевдофазу) коллоидной системы (рис. 1.1, б). Поэтому поверхностно-активные вещества, которые способны сами по себе образовывать коллоидные растворы, называются *коллоидными ПАВ*.

Вследствие способности образовывать ассоциаты такие вещества называются "*самоассоциирующими ПАВ*". Благодаря своим сильно выраженным моющим свойствам эти ПАВ называются также "*детергентами*". Они сильно адсорбируются на разных поверхностях, снижая значение поверхностного натяжения, σ . Так σ для воды снижается с 70 до 30-40 мДж/м². Также эти ПАВ самопроизвольно образуют в воде *мицеллярные растворы*. Причем происходит это только при некоторой пороговой концентрации, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. Обычно значения ККМ довольно низкие, и уже при концентрациях 0.01-0.001 моль/л в водных растворах возникают агрегаты.

Как было сказано выше, общепринятым критерием лиофильности коллоидных систем является самопроизвольность диспергирования в данной жидкой среде. Наряду с этим П.А. Ребиндер и Е.Д. Щукин предложили несколько иной критерий лиофильности, исходя из того, что самопроизвольное отщепление от макрофазы частиц с линейным размером d оказывается возможным, если работа, затрачиваемая на образование новой поверхности раздела фаз, компенсируется выигрышем энергии за счет участия образующихся частиц в тепловом движении:

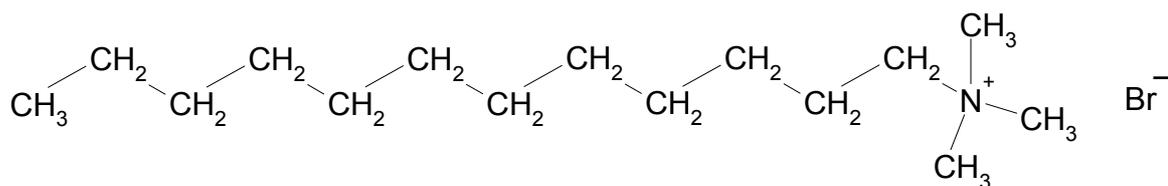
$$d^2\sigma \leq \beta k_B T, \quad (1.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; β – численный коэффициент, учитывающий форму частиц. Самопроизвольное диспергирование становится возможным при снижении удельной свободной поверхностной энергии ниже некоторого критического значения $\sigma \leq \sigma_{крит}$.

Применение критерия Ребиндера – Щукина для частиц в лиофильных дисперсиях приводит к значениям σ до 0.01-0.001 мДж/м². Такая незначительная избыточная поверхностная энергия и объясняет высокую стабильность систем.

Несмотря на огромное разнообразие коллоидных ПАВ, все они дифильны, то есть имеют явным образом выраженную гидрофильную и гидрофобную части; в качестве последней обычно выступает углеводородный радикал. Причем мицеллообразование может наблюдаться в водных растворах дифильных соединений при длине их углеводородного радикала от 7-8 атомов

углерода и больше. Типичным представителем коллоидных катионных ПАВ является, например, *n*-додецилтриметиламмоний бромид:



Молекулярная растворимость ионных ПАВ невелика и приблизительно равна ККМ, но благодаря образованию агрегатов, в которых гидрофобный углеводородный радикал "скрыт" от воды гидрофильными "головками", возникает возможность практически неограниченного растворения ПАВ в форме мицелл. Эти структуры термодинамически устойчивы и находятся в состоянии постоянного обмена с мономерными ПАВ, присутствующими в растворе. Поэтому диспергирование до отдельных молекул (ионов) энергетически невыгодно и было бы ограничено малой растворимостью (что и имеет место для ПАВ с короткими углеводородными радикалами, которые неспособны к образованию агрегатов). Мицеллярный же раствор коллоидных ПАВ можно получить очень концентрированным.

Мицеллы, самопроизвольно образуемые такими ПАВ в растворах средних концентраций, обычно имеют размеры порядка нескольких нанометров. Такие системы относятся к ультрамикрорегетерогенным дисперсиям (для которых значение дисперсности порядка $10^7 - 10^9 \text{ м}^{-1}$).

1.2. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде

Доказательством образования мицелл ПАВ является изгиб зависимостей "свойство – концентрация ПАВ". В качестве таких свойств раствора могут быть использованы удельная и молярная электрические проводимости, поверхностное натяжение, мутность, показатель преломления и другие (рис. 1.2). Наличие изгиба объясняется следующим образом. По достижении ККМ введение новых порций ПАВ лишь увеличивает количество мицелл, концентрация же мономеров остается прежней. Поэтому вклад новых порций ионогенного ПАВ, например, в электрическую проводимость, становится иным, нежели до ККМ; поверхностное натяжение не изменяется (монослой на границе раздела вода – воздух уже заполнен); мутность же, незначительная до достижения ККМ, начинает резко возрастать.

Можно считать, что *ККМ - это минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу.*

Значения ККМ для ионных ПАВ прежде всего зависят от типа противоиона и от ионной силы раствора (рост концентрации противоионов

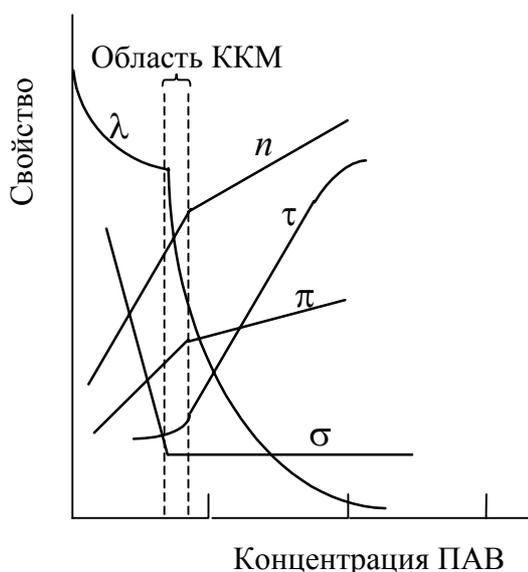


Рис. 1.2. Зависимость свойств растворов поверхностно-активных веществ от их концентрации: λ — молярная электрическая проводимость; n — показатель преломления света; τ — мутность; π — осмотическое давление; σ — поверхностное натяжение

снижает ККМ). Например, для n -цетилтриметиламмоний бромида:

$$\lg KKM = -4.84 - 0.60 \cdot \lg(KKM + C_{\text{NaBr}}); \quad (1.1)$$

для анионного ПАВ додецилсульфата натрия:

$$\lg KKM = -3.50 - 0.67 \cdot \lg(KKM + [\text{Na}_w^+]). \quad (1.2)$$

На начальной стадии мицеллообразования (при концентрациях ПАВ вблизи ККМ) мицеллы обычно имеют *сферическую форму*, и коллоидная система практически монодисперсна. При более высоких концентрациях ПАВ возможен рост мицелл и изменение их формы.

Количество мономеров ПАВ, связанных в ассоциат, называется *числом агрегации* N_{agr} . Для мицелл, образующихся вблизи ККМ, значение N_{agr} обычно составляет от 20-30 до 100-200, но иногда достигает нескольких тысяч.

Для выяснения причин мицеллообразования рассмотрим состояние мономерной молекулы коллоидного ПАВ в воде, например, n -додецилсульфата натрия. При концентрации ПАВ ниже ККМ n -додецилсульфат натрия существует в виде ионов, поскольку данное ионогенное ПАВ, являющееся "коллоидным электролитом", полностью диссоциирует. Вокруг длинного углеводного радикала происходит уплотнение "ажурной" структуры воды и создается "льдоподобная" область (рис. 1.3).

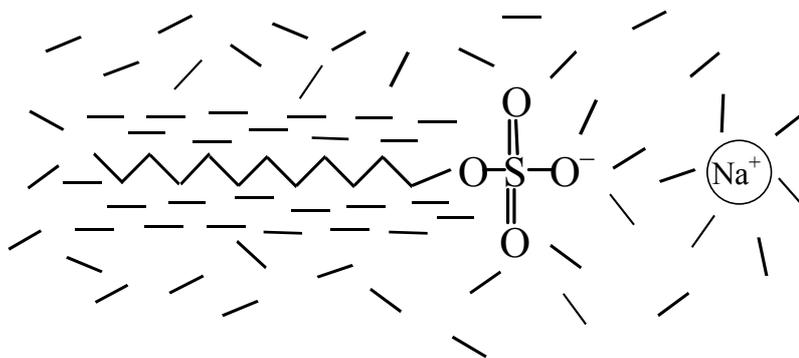


Рис. 1.3. Мономер анионного ПАВ *n*-додецилсульфата натрия в воде: "льдоподобная" область воды вокруг углеводного радикала

Если углеводородный радикал достаточно длинный, то становится возможной ассоциация мономеров ПАВ в мицеллы. Порции добавляемого ПАВ идут на образование новых мицелл, а в ряде случаев – и на укрупнение уже существующих. Таким образом, движущей силой образования ассоциатов ПАВ является гидрофобное взаимодействие, носящее энтропийный характер.

Существует два подхода к описанию процесса мицеллообразования. Первый рассматривает образование мицелл с точки зрения существования обратимого динамического равновесия, подчиняющегося закону действия масс (квазихимическая модель) :



ионы ПАВ мицелла

Другой подход трактует появление мицелл как образование в растворе новой фазы – *псевдофазы*. Отдельной фазой (в классическом понимании) мицеллы назвать нельзя, потому что они включают конечное число молекул и не являются совершенно однородными. Термодинамические исследования показывают, что оба подхода равноценны.

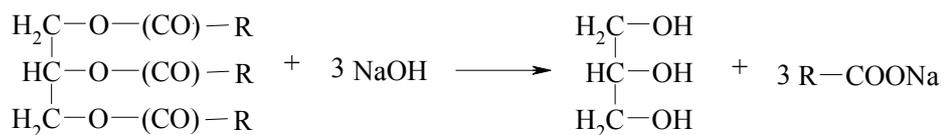
Время образования и распада мицеллы – порядка 10^{-3} с, а время обмена ионами между мицеллой и водной фазой составляет от 10^{-5} до 10^{-7} с.

1.3. Виды коллоидных ПАВ

Существует целый ряд поверхностно-активных веществ природного происхождения, из которых прежде всего нужно отметить "мыла", то есть соли жирных кислот (обычно натриевые или калиевые), например, олеат натрия



Мыла издавна получали из природных жиров или масел путем их щелочной варки, например:



Парафиновые или олефиновые остатки R содержат от 10 до 20 углеродных атомов. Для получения мыла можно использовать также технический стеарин – смесь пальмитиновой и стеариновой кислот ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), получаемых из кокосовых орехов и пальмовых зерен. Поверхностно-активными свойствами обладают также соли нафтеновых кислот, которые получаются из нефти. Подобными способами было получено множество *анионных* ПАВ (АПАВ), однако, ввиду малой растворимости кальциевых и магниевых солей высших кислот, применимость таких ПАВ ограничена. Поэтому большее распространение получили продукты сульфирования углеводов, прежде всего алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты.

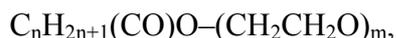
Существует большое количество *катионных* ПАВ (КПАВ), главным образом четвертичных аммониевых солей, например, упоминавшийся выше *n*-додецилтриметиламмоний бромид, *n*-цетилтриметиламмоний бромид, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$, а также ПАВ на основе пиридиниевых солей и четвертичных фосфониевых солей.

Кроме этих двух классов ПАВ (анионных и катионных) известен обширнейший класс *неионных* ПАВ (НПАВ). Их гидрофильными частями являются электронейтральные оксиэтиленовые цепочки:

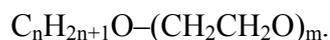


В растворе эти цепочки образуют "клубки", связывая молекулы воды. Гидратация осуществляется за счет водородных связей; возможность конформаций оксиэтиленового олигомера предопределяет также и энтропийный фактор гидрофильности цепочки.

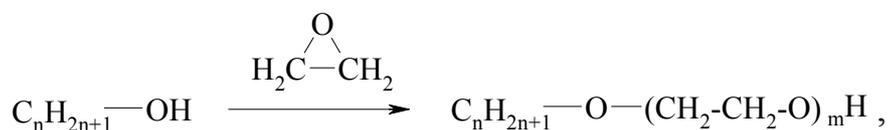
Неионные ПАВ являются обычно полиоксиэтиленовыми производными соединений с длинными углеводными радикалами, например, кислот:



и спиртов:

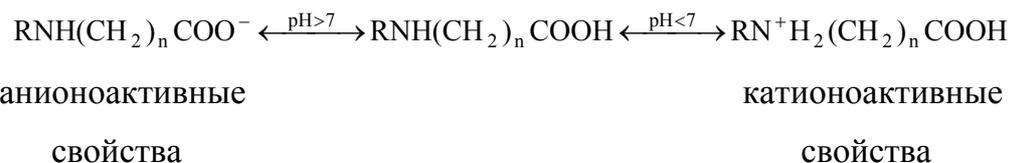


Синтез неионных ПАВ осуществляется путем оксиэтилирования:



поэтому их иногда называют "аддуктами" оксида этилена. Такие препараты, как правило, являются смесью гомологов с разным значением n . Поэтому степень приближенности каждого из препаратов к индивидуальному веществу зависит от способа очистки.

Амфолитные (цвиттерионные) ПАВ (ЦПАВ) содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая основной характер, например, карбоксильную и аминную группы. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ проявляют анионоактивные и катионоактивные свойства:



Примером цвиттерионного ПАВ может служить цетилдиметиламмоний-пропансульфонат: $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$.

Мицеллообразование становится возможным лишь выше некоторой критической (пороговой) температуры. Эта температура называется *точкой Крафта* ($T_{\text{кр}}$), но фактически это узкая область температур. Это означает, что при температурах, превышающих $T_{\text{кр}}$ даже на несколько градусов, почти любое количество ионного ПАВ переходит в раствор. Резкое повышение растворимости при $T > T_{\text{кр}}$ связано с тем, что в этих условиях уже начинается мицеллообразование.

При температуре ниже $T_{\text{кр}}$ в водном растворе нет предпосылок для образования мицелл (очевидно, энтропийная составляющая еще не обеспечивает достаточного вклада в энергию Гиббса мицеллообразования).

Для неионных ПАВ существование температуры Крафта не характерно. Большинство этих веществ при комнатной температуре являются жидкостями и неограниченно смешиваются с водой. Значения же ККМ для них обычно настолько малы ($\leq 10^{-4}$ моль/л), что оказываются ниже растворимости неионных ПАВ в воде. Повышение температуры ослабляет гидратацию оксиэтиленовых групп, что способствует укрупнению мицелл, и при некоторой температуре наступает помутнение, а затем и разделение фаз. Эта температура называется *точкой помутнения* ($T_{\text{помутн}}$).

Соотношения гидрофильной и гидрофобной частей ПАВ должны определять поведение ПАВ в растворах. Наиболее распространенной характеристикой *гидрофильно-гидрофобного* (*гидрофильно-липофильного*) баланса являются "*числа ГЛБ*", отражающие способность данного ПАВ к эмульгированию прямых и обратных эмульсий (масло/вода и вода/масло, соответственно). Индивидуальные ПАВ или смеси ПАВ с низкими значениями ГЛБ стабилизируют обратные эмульсии, а с высокими значениями – прямые.

1.4. Структура мицелл ПАВ

На начальной стадии мицеллообразования в водном растворе, в области концентраций вблизи ККМ, образуются сферические мицеллы одинаковых размеров. На рис. 1.4 дано строение типичной мицеллы на примере анионного ПАВ; наличие поверхностного заряда обеспечивает значительную гидратацию мицелл. Толщина плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) составляет доли нанометров, диффузная часть ДЭС простирается вглубь непрерывной водной фазы на десятки нанометров. Введение в раствор электролитов (например, NaCl) приводит, в соответствии с теорией ДЭС, к сжатию диффузной части. Если добавляемый в систему электролит содержит противоионы другого типа (например, в случае мицелл *n*-додецилсульфата натрия, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, – ионы H^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ и другие), то наряду со сжатием диффузной области ДЭС устанавливается ионообменное равновесие в адсорбционном слое, причем доля того или иного противоиона от общего количества плотно связанных ионов определяется его местом в лиотропном ряду.

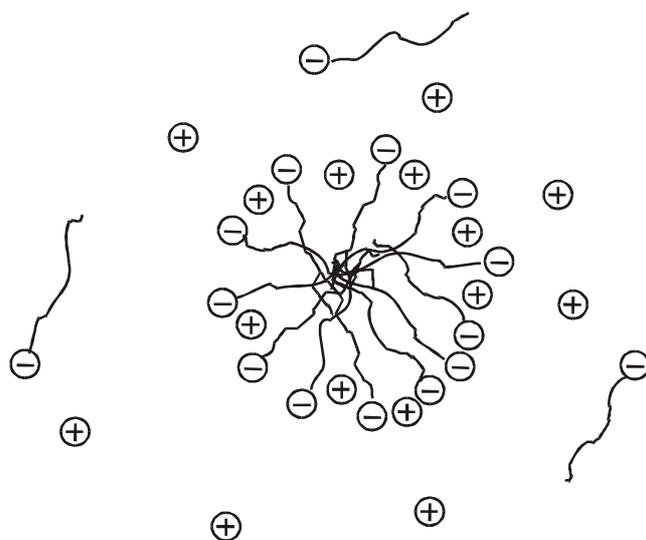


Рис. 1.4. Структура мицеллы анионного ПАВ в воде

Классическая модель Хартли трактует мицеллу коллоидного ПАВ как "сферическую каплю масла" в гидрофильной оболочке. Но это справедливо лишь в первом приближении. Хотя жидким углеводородам вообще свойственна некоторая упорядоченность, жидкое состояние углеводородных радикалов в мицелле отличается от состояния объемной жидкой фазы, характерного, например, для капли эмульсии. Благодаря ориентации полярных групп углеводородные "хвосты" частично фиксированы, и вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобно жидким пленкам.

Для мицелл ионных ПАВ заряженные гидрофильные головные группы образуют вокруг углеводородной части так называемый *слой Штерна*. Часть ионных головок (от 60% до 90%) в слое Штерна экранирована находящимися там противоионами; остальные противоионы расположены в диффузном слое Гуи–Чепмена. Для мицелл цетилтриметиламмоний бромида расчет в предположении сферичности мицеллы (с радиусом 25.6 \AA) показывает, что толщина слоя Штерна (включая α -метиленовую группу) составляет $4\text{--}5 \text{ \AA}$, а объем – примерно половину общего объема мицеллы. По различным оценкам концентрация электролита в слое Штерна принимается равной от 3 до 6 моль/л.

Строение сферической мицеллы неионогенного ПАВ представлена на рис. 1.5. Углеводородные радикалы расположены радиально, а гидрофильная часть представляет собой "мантию" из сильно скрученных оксиэтиленовых цепочек $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Переплетение и закручивание оксиэтиленовых цепочек наиболее выгодно для взаимодействия с водой, прежде всего – за счет водородных связей, образованных атомами водорода воды с атомами кислорода оксиэтиленовой цепочки.

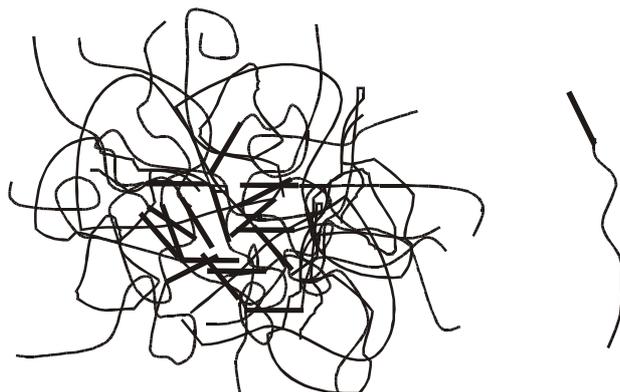


Рис. 1.5. Структура мицеллы неионогенного ПАВ

Мицеллы цвиттерионных ПАВ представляют собой электрически нейтральные агрегаты, состоящие из гидрофобного ядра и гидратированной дипольной области (рис. 1.6). Таким образом, по свойствам мицелл амфолитные ПАВ во многом подобны неионным ПАВ, но все же занимают промежуточное положение между ионными и неионными ПАВ. Многочисленные исследования различными методами показали, что в большинстве случаев мицеллы цвиттерионных ПАВ ведут себя подобно мицеллам катионных ПАВ, т. е. предпочтительно связывают анионы, так как в дипольной гидрофильной области цвиттерионных мицелл плотность заряда катионного аммониевого центра выше, чем плотность заряда на анионном центре (сульфонатном или карбоксилатном). Добавление электролитов к мицеллам цвиттерионных сульфобетаиновых ПАВ сильно сказывается на

свойствах мицеллярных растворов. Особенно сильным сродством к мицеллам данного типа обладают иодид- и перхлорат-ионы.

Форма мицелл коллоидных ПАВ бывает не только сферической. Различают три основных типа мицелл:

- сферические мицеллы ("мицеллы Хартли");
- пластинчатые и дискообразные мицеллы ("мицеллы МакБена");
- палочкообразные или стержнеобразные, или цилиндрические мицеллы ("мицеллы Дебая").

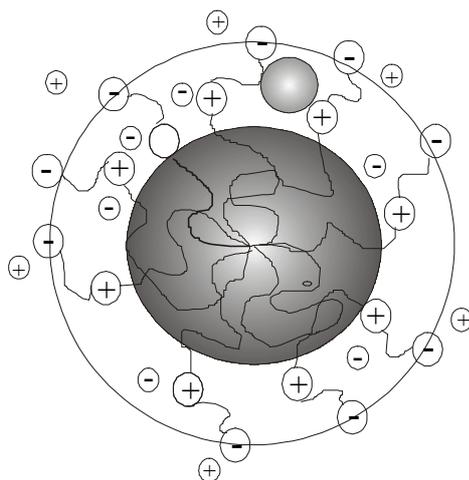


Рис. 1.6. Схематическое изображение мицеллы цетилдиметиламмоний-пропансульфоната с добавкой соли NaCl и локализацией полярной молекулы в области заряженных групп цвиттерионного ПАВ. ● полярная молекула; ⊖ сульфонатная группа цвиттерионного ПАВ; ⊕ аммониевый центр цвиттерионного ПАВ

Разные типы мицелл представлены на рис. 1.7. Помимо трех основных типов существует и ряд промежуточных. Все эти типы мицелл являются разновидностями надмолекулярных структур, которые образуются в результате гидрофобного взаимодействия.

Пластинчатая мицелла представляет собой двойной слой (бислой) молекул или ионов ПАВ, ориентированных гидрофильными частями в водную фазу. Бислой может сворачиваться, превращаясь в так называемую "везикулу", структуру, внутри которой сохраняется вода (рис. 1.7).

Одной из причин перехода сферических мицелл в эллипсоидальные, стержнеобразные, червеобразные, пластинчатые, ленточные и другие структуры с явно выраженной асимметрией является взаимодействие (отталкивание) диффузных частей двойных электрических слоев: при дальнейшем сохранении сферической формы мицелл их ДЭС перекрывались бы слишком сильно. Кроме того, благодаря когезионным взаимодействиям

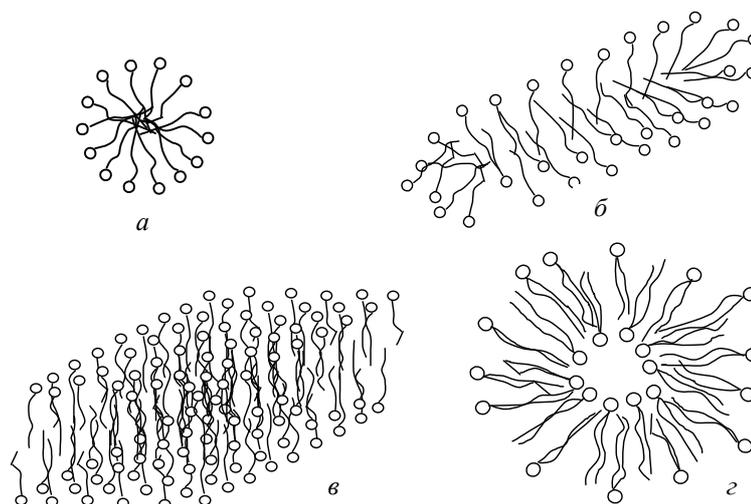


Рис. 1.7. Разные типы мицелл (*a* – сферическая мицелла; *б* – цилиндрическая мицелла; *в* – пластинчатая мицелла; *г* – везикула)

в одномерно- и двумерно-протяженных структурах углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу, то есть более упорядоченно, чем в сферических мицеллах. Такая компактность создает возможности для растворения новых порций ПАВ.

Термодинамическая устойчивость и обратимость в таких системах сохраняется, и можно считать, что каждой концентрации коллоидных ПАВ соответствует определенное состояние сложного равновесия, например:

СФЕРИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ \leftrightarrow ЭЛЛИПСОИДЫ \leftrightarrow ЦИЛИНДРЫ \leftrightarrow ЛЕНТЫ.

Область концентраций, в которой происходит превращение сферических мицелл в анизометрические, часто называют "второй критической концентрацией мицеллообразования" и обозначают как $ККМ_2$, подразумевая, что "обычная" $ККМ$ есть $ККМ_1$. На зависимости ряда свойств растворов ПАВ (например, электрической проводимости) от $c_{ПАВ}$ имеется второй изгиб (рис. 1.8). Так, для олеата натрия: $ККМ_1 = 0.001$ моль/л, а $ККМ_2 = 0.2$ моль/л.

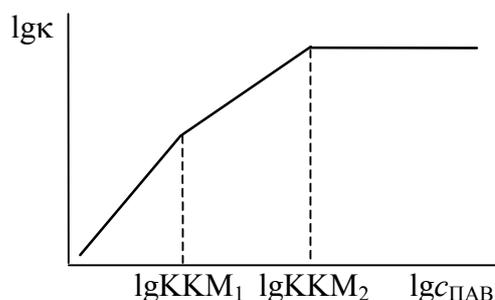


Рис. 1.8. Зависимость логарифма удельной электрической проводимости растворов ионогенного ПАВ от логарифма концентрации ПАВ

После стадии превращения сферических мицелл в цилиндрические и пластинчатые, рост концентрации коллоидных ПАВ в воде приводит к образованию сплошных гелеобразных систем:

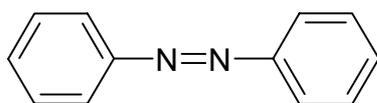


Помимо концентрации ПАВ на эти переходы влияют температура, добавки электролитов и неэлектролитов, а иногда и pH.

1.5. Солюбилизация и мицеллярный катализ

Важным свойством мицеллярных растворов коллоидных ПАВ в воде является их способность к *солюбилизации* (коллоидному растворению) практически нерастворимых в воде веществ. *Солюбилизацией* называется самопроизвольное растворение мицеллярной фазой ПАВ веществ (твердых, жидких и газообразных), практически нерастворимых при обычных условиях в дисперсионной среде, с образованием термодинамически стабильного изотропного раствора. Так, например, растворимость октана в воде очень мала (всего 0.0015 %), но она возрастает в тысячу раз в 10 %-ном растворе олеата натрия. Растворимость многих газов, в том числе O₂ и CO₂, в мицеллярных растворах ПАВ заметно выше, чем в воде.

Солюбилизация происходит в том случае, когда в растворе имеются мицеллы ($c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$). Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ хорошо солюбилизируют бензол, гептан, минеральные масла, керосин и другие малополярные органические соединения и их смеси, в том числе малорастворимые (жирорастворимые) азосоединения, например, краситель судан III или азобензол:



Раствор ПАВ при контакте с красителем окрашивается, когда $c_{\text{ПАВ}}$ превышает ККМ.

В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные растворы. Процесс солюбилизации является динамическим, при этом субстрат распределяется между водной фазой и мицеллами. В мицелле субстрат может удерживаться за счет сил электростатического и гидрофобного взаимодействия, а также водородного связывания. Включение субстрата может оказывать влияние на структуру, свойства и размеры мицелл.

Одним из центральных вопросов в изучении солюбилизации является

вопрос о месте локализации субстрата в мицелле. Субстрат может находиться на поверхности мицеллы, ориентироваться радиально, т. е. полярная группа – на поверхности, а неполярная – в ядре мицеллы; полностью погружаться в ядро; а в случае неионных ПАВ – располагаться в полиоксиэтиленовом слое.

Таким образом, все изменения свойств растворов ПАВ происходят не в основной массе растворителя, а только в микроокружении частицы органического реагента, т. е. локально. Термин "микроокружение", широко используемый в коллоидной и аналитической химии, в мицеллярном катализе, относится к ближайшему окружению солюбилизированной мицеллами ПАВ частице. Его значение, по-видимому, не совсем совпадает с понятием сольватной оболочки, а имеет более широкий смысл. Это область пространства в растворе, ограниченная объемом отдельной мицеллы, которая содержит молекулы растворителя, ионы (молекулы) ПАВ и солюбилизированные частицы. В связи с этим уникальные свойства водной среды, необходимые для активации полярных (ионных) компонентов реакции, сочетаются с гидрофобным и ориентирующим микроокружением мицеллярной псевдофазы, в которой растворены менее полярные компоненты реакции. При этом более полярные компоненты реакции локализуются обычно на внешней поверхности раздела мицеллы с водой, а менее полярные – рядом, но с ее внутренней стороны. Широко используемые в настоящее время неводные растворители такого эффекта сближения и концентрирования реагентов обеспечить не могут. Таким образом, использование мицеллярных растворов ПАВ является одним из эффективных приемов регулирования свойств реакционной среды.

Солюбилизация является одним из звеньев обмена веществ в живых организмах. Решающую роль в усвоении жиров играют наиболее типичные биологические ПАВ – холевые кислоты, содержащиеся в желчи.

Солюбилизация широко применяется в фармации. Для этой цели особенно удобны неионогенные ПАВ, многие из которых вполне безопасны для организма. Они используются для солюбилизации витаминов, масел, барбитуратов, аспирина.

Бензол, толуол, гексан, октан и другие углеводные растворители солюбилизируются мицеллами ПАВ довольно хорошо, и "разбухшие" мицеллы, благодаря масляной "начинке", уже начинают напоминать капли эмульсии; такие дисперсии, все еще лиофильные, называют *микроэмульсиями*. В обычных эмульсиях размер частиц составляет от 0.1 – 1 мкм и выше, а в микроэмульсиях размер частиц гораздо меньше и обычно находится в интервале 10-70 нм. Микроэмульсии типа масло/вода ("прямые" микроэмульсии) относятся к числу наиболее сложных, но важных в практическом отношении организованных растворов.

Будучи пространственно однородными в макроскопических масштабах, микроэмульсии обладают внутренней микроструктурой (рис. 1.9). Наличие микрогетерогенности сближает микроэмульсии с хорошо изученными мицеллярными растворами и лиотропными жидкими кристаллами, для которых также характерна специфическая надмолекулярная организация, обусловленная свойствами образующих их амфифильных веществ. Однако надмолекулярная организация микроэмульсионных систем обладает целым рядом специфических особенностей. С некоторым упрощением о микроэмульсиях можно говорить как о системах, в которых между микрообластями с различным составом спонтанно возникают развитые поверхности раздела.

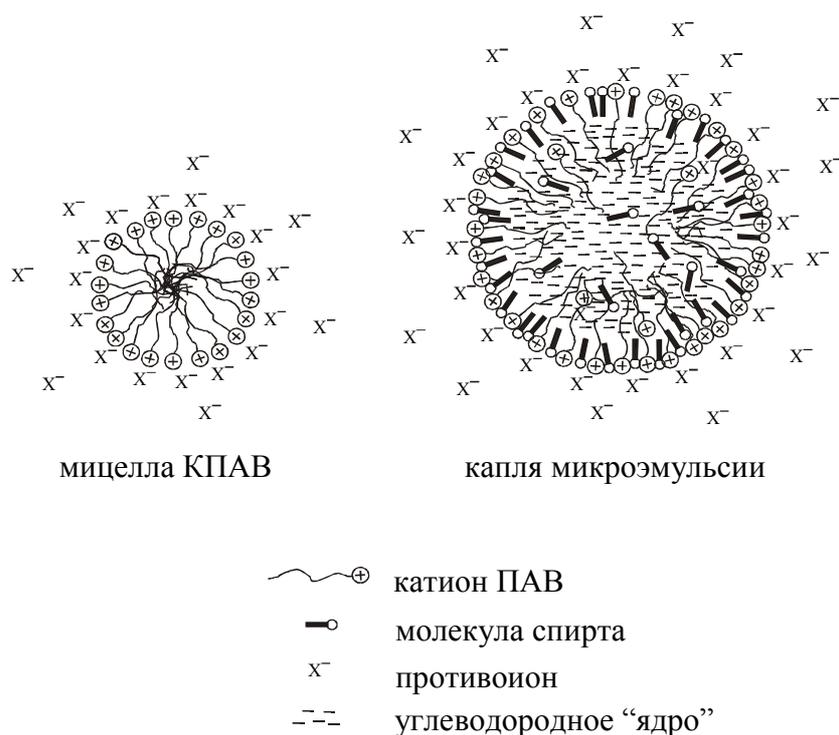


Рис. 1.9. Схематическое изображение мицеллы КПАВ и капли микроэмульсии

Существуют следующие определения понятия "микроэмульсия":

– микроэмульсия, образуемая при смешивании двух взаимно нерастворимых жидкостей, представляет собой однородную, прозрачную и устойчивую, существенно монодисперсную систему масла в воде (м/в) или воды в масле (в/м).

– микроэмульсии – это многокомпонентные многофазные растворы, содержащие несмешивающиеся компоненты, такие как масло и вода, а также некоторое количество ПАВ, неорганических солей и др.

– микроэмульсии – это системы, образованные следующими тремя компонентами: водой, маслом и ПАВ. У большинства микроэмульсий,

особенно содержащих ионогенное ПАВ, четвертый компонент – ко-ПАВ.

– микроэмульсия – это микроскопически стабильная и изотропная смесь воды, масла и активной добавки, состоящей из ПАВ и спирта.

Как правило, подобные системы являются термодинамически устойчивыми и обратимыми лишь при одновременном присутствии двух стабилизаторов – поверхностно-активного вещества и ограниченно растворимого в воде спирта. Роль спирта сводится к регулированию и установлению фазового равновесия в микроэмульсиях. Если число атомов углерода в спирте меньше 3, то спирт лучше растворим в водной фазе, а если больше 3 – в масляной фазе. Следовательно, добавление спирта с короткой цепью увеличивает растворимость ПАВ в водной фазе, а спирты с большей длиной цепи повышают полярность масляной фазы и увеличивают растворимость ПАВ в микроэмульсиях. Полученные экспериментальные данные подтверждают необходимость комбинировать ионогенное ПАВ с ко-ПАВ - спиртом для стабилизации углеводородных смесей, а также показывают значительное влияние электролитов на микроэмульсионные области ионогенных ПАВ. В качестве ко-ПАВ могут выступать также амины.

В сравнении с мицеллами ПАВ, микроэмульсии имеют большие размеры (10-70 нм в диаметре, по сравнению с 3-6 нм для мицелл), более сложное строение и развитую микронеоднородность свойств "микрокапли", сверхнизкое межфазное натяжение.

Спонтанное образование микроэмульсий объясняет их термодинамическую устойчивость. Хотя микроэмульсии прозрачны, в них наблюдается эффект Тиндаля для видимого света. Для характеристики самих микроэмульсий и их необычного поведения используется целый ряд методов: светорассеяние, ЯМР, флуоресценция, малоугловое рассеяние нейтронов или рентгеновская электронная микроскопия лучей, кондуктометрия, вискозиметрия, ультрацентрифугирование, определение коэффициента диффузии. Они позволяют изучать условия образования микроэмульсий, размер микрокапель и распределение их по размерам, взаимодействие между каплями, константы распределения солюбилизата, фазовые превращения в микроэмульсиях, а также такие свойства микроэмульсий, как электропроводность, кинетическая и динамическая вязкости, межфазное натяжение, магнитная и диэлектрическая проницаемости, показатель преломления.

Обычно считается, что микроэмульсии типа м/в содержат капли масла в воде, покрытые пленкой из смеси амфифила и спирта. В гидрофобную часть этой пленки масло проникает вплоть до концевых метильных групп спирта. В противоположность предположениям о медленном переносе масла от капли к капле, так как оно почти нерастворимо в воде, в литературе имеются данные о

том, что компоненты некоторых микроэмульсий могут перераспределяться между каплями очень быстро в процессах двух типов: 1) соударение капель, сопровождающееся временным слиянием капель в одну большую каплю (синтез) и последующим распадом большой капли (деление); 2) частичное разрушение капель с потерей ее фрагментов, которые могут далее включиться в другие капли путем коагуляции.

Мицеллы коллоидных ПАВ, а также капли микроэмульсий могут влиять на протекание различных химических реакций. Одной из областей применения коллоидных ПАВ является так называемый *мицеллярный катализ*. При этом немаловажную роль играет относительная дешевизна наиболее употребительных ПАВ, поскольку во многих случаях масса ПАВ, необходимая для ускорения различных реакций, намного меньше, чем масса необходимого для той же цели дорогостоящего органического растворителя (например, диметилсульфоксида, диметилформамида или ацетонитрила). Явление мицеллярного катализа обусловлено изменением концентраций субстрата и реагентов вследствие связывания их мицеллами (концентрирования), а также влиянием мицелл на константы скорости и равновесия вследствие изменения "микроокружения" реагентов по сравнению с водной фазой. Константы скорости некоторых реакций увеличиваются в тысячи раз. Обычно реакции протекают на поверхности мицелл.

Наиболее важным для промышленности проявлением мицеллярного катализа является *эмульсионная полимеризация*. Эта разновидность полимеризации ненасыщенных углеводородов протекает в эмульсиях мономера, стабилизированных коллоидным ПАВ ("мылом"), то есть в эмульсии типа масло/вода. Общепринятой является схема А. И. Юрженко, в соответствии с которой полимеризация идет внутри или на поверхности мыльных мицелл, причем последних в водной среде в миллионы раз больше, чем капелек эмульсии.

Мицеллы ПАВ сольбилизируют углеводород-мономер, а также и олеофильный инициатор. Полимер оказывается также сольбилизованным мицеллами ПАВ, а новые порции мономера поступают в мицеллы за счет набухания образующегося полимера в собственном мономере. В результате происходит "разбухание" мицелл, превращение их в частицы микроэмульсий (рис. 1.10). Так искусственным путем происходит образование латекса с размерами частиц $d \sim (10 \div 100)$ нм, что на один – два порядка меньше размеров капель эмульсий исходных мономеров. Затем непрореагировавший мономер отгоняют, а коагуляцией латекса получают *искусственный каучук*, из которого в промышленности получают тысячи различных изделий.

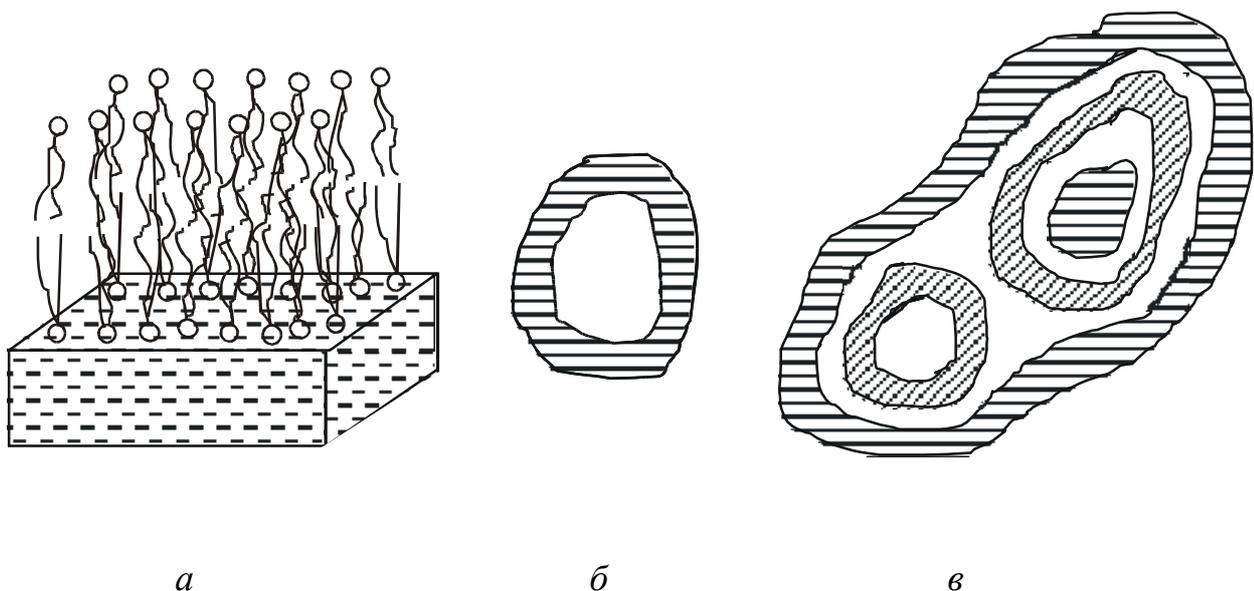


Рис. 1.11. Структуры, образуемые фосфолипидами: *а* – бислоем на поверхности раздела вода – липид; *б* – моноламеллярные липосомы; *в* – мультиламеллярные липосомы

Самопроизвольное образование бислоев можно осуществить, предоставив липидам набухать в воде. В этом случае возникают замкнутые частицы размером в несколько микрон, которые состоят из ряда концентрических липидных бислоев, разделенных тонкими (1.5-2 нм) прослойками воды (рис. 1.11, *в*). Эти частицы, называемые *мультиламеллярными липосомами*, образуют мутноватую "мембранную суспензию" и при обработке ультразвуком распадаются на *моноламеллярные липосомы*, представляющие собой "мешочки" или "пузырьки" размером ~ 25-30 нм (рис. 1.11, *б*).

Ниже определенной температуры, которую можно рассматривать как температуру фазового перехода, бислои фосфолипидов затвердевают, переходя в гелевое состояние. Для одних фосфолипидов эта температура выше комнатной, а для других – даже ниже 0 °С.

Синтетические, а также выделенные из клеток фосфолипиды в воде самопроизвольно образуют замкнутые системы – мембраны. Синтетические мембраны по многим свойствам напоминают природные, но есть и существенные различия, например, электрическая проводимость у природных мембран в тысячи раз выше.

Модель строения природных биомембран была предложена в 30-е годы Дж. Даниэлли: липидный бислой с вкраплениями белковых молекул мембранных (плохо растворимых в воде) белков (рис. 1.12). Липидно-белковые пленки имеют толщину ~ 2.5-10 нм. Переход липидных молекул из одной стороны бислоя в другой, так называемый "флип-флоп", происходит очень медленно, полупериод миграции составляет от нескольких часов до нескольких дней.

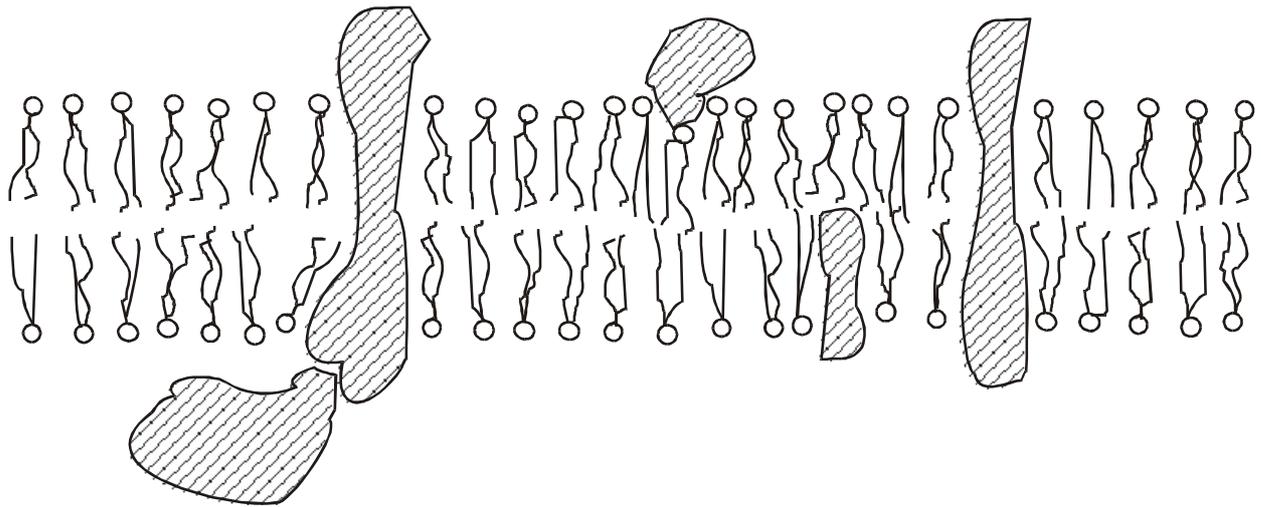


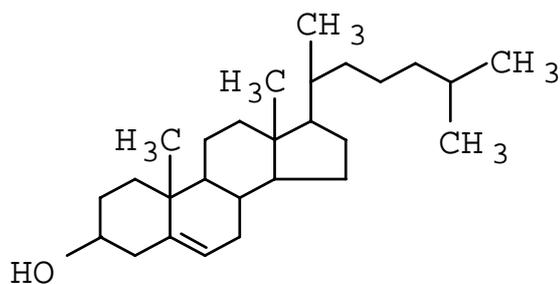
Рис. 1.12. Схема строения мембраны (заштрихованы молекулы белков)

На границе раздела мембрана – вода возникает мембранный потенциал и двойной электрический слой. Отделяя клетку от окружающей среды и разделяя ее на несколько отдельных отсеков, мембраны обеспечивают в каждом из них специфические физико-химические условия (рН, температура, электрический потенциал, концентрации разных веществ). Благодаря функционированию мембран в природе идут процессы обмена и транспорта веществ, осуществляется регуляция проникновения неорганических ионов и органических соединений внутрь клетки, а также целый ряд специальных функций клеток. Проникновение различных веществ вглубь клетки происходит через специальные каналы; селективная проницаемость мембран для воды и для ионов обеспечивается осмосом, доннановским равновесием и другими явлениями. Весьма ощутимо различие между живыми и мертвыми клетками: мертвые клетки проницаемы для способных к диффузии веществ, а живые клетки удерживают одни и пропускают другие вещества.

Еще в 1929 г. Ф. Доннан отметил: "Живая клетка представляет собой не просто микрообъем, содержащий соли, белки, сахар, жиры и ферменты, в котором, как в стакане, происходят химические реакции. Она характеризуется своей организацией и прежде всего пространственным расположением. Ориентацию молекул и ионов на поверхности раздела мы можем воспринимать, может быть, как первые слабые признаки организованной структуры жизненного организма".

В целом можно считать, что устойчивость мембранам придает прежде всего наличие в молекулах фосфолипидов двух углеводородных хвостов, гидрофобность которых удерживает мембраны в водной среде от "расползания".

Пример липида иного типа – холестерин (ККМ $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ моль/л):



Холестерин хорошо встраивается в ансамбли фосфолипидов. В плазматической мембране клеток печени холестерин составляет примерно 30 % всех мембранных липидов. Гидрофобная часть холестерина расположена в мембране в области углеводородных хвостов фосфолипидов, а очень маленькая гидрофильная часть, которая состоит лишь из группы –ОН, находится в области фосфатных групп. Холестерин играет важную роль в биомембранах, предохраняя их как от затвердения, так и от чрезмерного разжижения. Изменение содержания холестерина в живых клетках, в том числе и повышение содержания его, может приводить к тяжелым болезням; пониженная гидрофильность данного липида затрудняет выведение его из организма.

Знание свойств мембран необходимо как для объяснения разных биохимических процессов, так и для развития важной области технологии – мембранной технологии.

1.7. Обратные мицеллы коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ могут образовывать мицеллярные растворы не только в воде. В малополярных растворителях – гексане, циклогексане, гептане, октане, других алифатических углеводородах, в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде – образуются *обратные* или *обращенные мицеллы*. В этом случае углеводные хвосты ПАВ ориентированы в сторону непрерывной фазы, а гидрофильные (они же – олеофобные, липофобные) группы образуют внутреннюю часть мицелл, экранированную углеводородными радикалами от контакта с неводной средой (рис. 1.13, а).

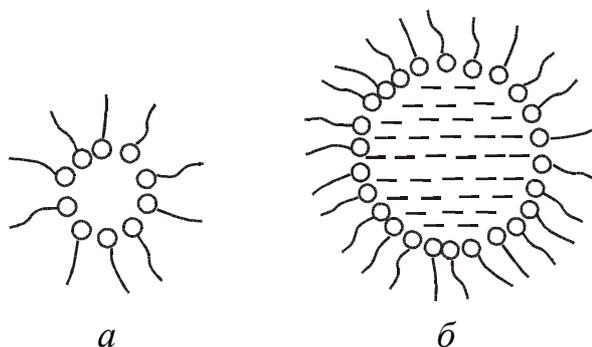
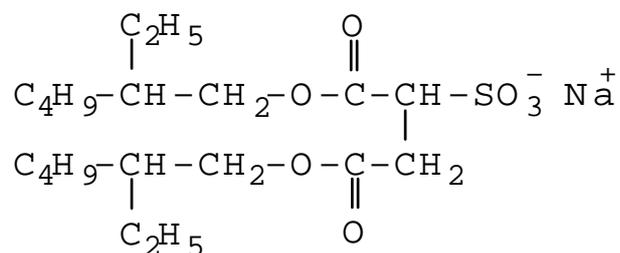


Рис. 1.13. Обратные мицеллы (а) и обратные микроэмульсии (б)

Обращенные мицеллы в малополярных растворителях могут образовываться обычными коллоидными ПАВ, рассмотренными выше. Такое мицеллообразование типично, в частности, для неионогенных ПАВ с небольшим числом оксиэтиленовых групп. Важным свойством обращенных мицелл является их способность к "обратной солюбилизации", то есть к коллоидному растворению воды. Молекулы воды локализуются в гидрофильной части мицелл, что ведет к "разбуханию" последних. В особенности эффективно способны солюбилизировать воду обращенные мицеллы ди-(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия (так называемого "Аэрозоля ОТ"):



Обращенные мицеллы этого ПАВ в октане и в других малополярных растворителях могут солюбилизировать до 50 молей воды на один моль ПАВ (приблизительно 500 молекул H_2O на одну мицеллу). Возникающие таким образом в органическом растворителе мельчайшие частички ("лужи") воды (рис. 1.13, б) образуют *обращенную микроэмульсию*.

Предметом интенсивных исследований является катализ ферментами, включенными в обращенные мицеллы ПАВ, поскольку это явление можно рассматривать, по И.В. Березину, как модель ферментативного катализа.

Обращенные мицеллы используются для извлечения воды из нефти, а также в качестве микрореакторов. Например, наночастицы полупроводников могут быть синтезированы внутри обращенных мицелл.

РАЗДЕЛ 2

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Распределение веществ между объемной (водной) фазой и псевдофазой (мицеллярной фазой)

Мицеллы способны сольбилизовать находящиеся в растворе соединения особенно в виде нейтральных (малорастворимых в воде), а также в виде ионных форм, имеющих заряд, противоположный заряду мицелл; в последнем случае наряду с гидрофобным существенный вклад вносит электростатическое взаимодействие.

Проблема распределения соединений различной природы между водной и мицеллярной фазами, связывания реагентов мицеллами является весьма важной и заключается в исследовании химических равновесий в лиофильных ультрамикрорегетерогенных системах, в попытках количественно оценить растворимость субстрата в мицеллах, в выяснении места локализации различных объектов (от газов до красителей и металлокомплексов) в мицеллярных растворах ПАВ.

Распределение между водой и псевдофазой характеризуется константой распределения, P_i :

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = P_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i \Psi F}{RT}\right) = (\gamma_i)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{z_i \Psi F}{RT}\right) \approx \frac{[i_m]}{[i_w] f_i^w}, \quad (2.1)$$

где a_i^m и a_i^w – активности i -го участника равновесия в мицеллярной и водной фазе, соответственно; $[i_m]$ и $[i_w]$ – равновесные концентрации i -го иона или молекулы; z_i – заряд иона; Ψ – электрический потенциал в области локализации связанных ионов или молекул (в случае не слишком гидрофобных реагентов Ψ соответствует слою Штерна); F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; γ_i – коэффициент активности переноса из воды в мицеллярную псевдофазу; f_i^w – концентрационный коэффициент активности частицы в водной фазе.

Для экспериментального определения удобнее использовать константы связывания веществ мицеллами, $K_{b,i}$:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t} \cdot \frac{1}{c_{\text{ПАВ}} - KKM}, \quad (2.2)$$

где $[i_m]_t$ и $[i_w]_t$ – равновесные концентрации i -го иона или молекулы, связанных мицеллами и находящихся в воде, соответственно, в моль/л всего раствора; KKM – критическая концентрация мицеллообразования; $(c_{\text{ПАВ}} - KKM)$ – молярная концентрация мицеллизованного ПАВ; $K_{b,i}$ выражается в л/моль.

Среди методов определения $K_{b,i}$ красителей наиболее распространен спектрофотометрический, основанный на изменении электронных спектров поглощения субстратов при переходе из воды в солюбилизированное состояние, сводящемся обычно к сдвигу полосы поглощения; такой же подход давно применялся для оценки степени связывания красителей протеинами. Для определения констант связывания мицеллами используются также тушение флуоресценции субстрата, его растворимость, а также хроматография, гель-фильтрация, спектроскопия ЯМР и другие методы.

Величины $K_{b,i}$ и P_i (в шкале моль/л) связаны соотношением:

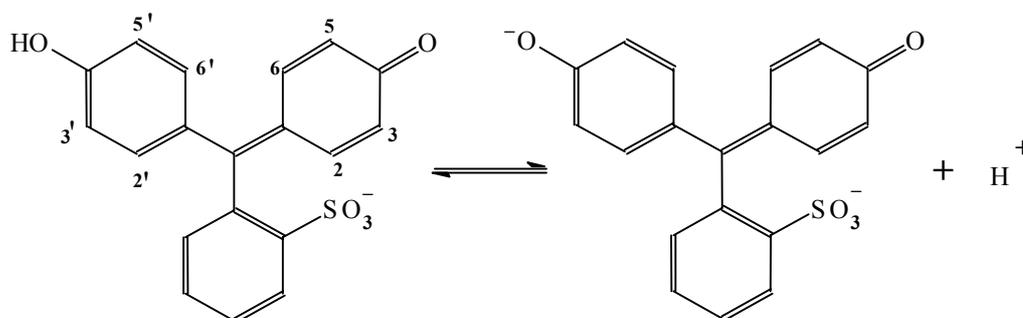
$$P_i = K_{b,i} \cdot (c_{\text{ПАВ}} - KKM) \cdot V_w \cdot V_m^{-1} \cdot (f_i^w)^{-1} = K_{b,i} \cdot [ПАВ_m] \cdot V_w \cdot V_t^{-1} \cdot (f_i^w)^{-1}. \quad (2.3)$$

Здесь $[ПАВ_m]$ – равновесная концентрация ПАВ в мицеллярной фазе (порядка нескольких молей на литр); V_m , V_w и V_t – объемы мицеллярной и водной фаз, а также общий объем системы, соответственно.

Надежные численные значения констант связывания (распределения) дают общее представление о характере связывания органических соединений мицеллами. Полностью связываются мицеллярной псевдофазой лишь соединения с высокими значениями P_i , что достигается применением ионных реагентов с зарядами, противоположными по знаку заряду поверхности мицелл, либо содержащих гидрофобные углеводородные радикалы. Примером первого подхода является использование сульфоталеинов при исследовании растворов катионных ПАВ. В этих случаях значение P_i обычно настолько велики, что имеет место полное связывание. Во втором случае связывание соединения мицеллами гарантировано, однако место локализации зависит от длины радикала. Ниже представлены строение (табл. 2.1) и схема второй ступени ионизации сульфоталеиновых красителей.

Строение сульффталеиновых красителей

Название красителя	Заместители			
	2,2'	3,3'	5,5'	6,6'
Феноловый красный	H	H	H	H
Бромфеноловый синий	H	Br	Br	H
Бромкрезоловый зеленый	CH ₃	Br	Br	H
Бромкрезоловый пурпуровый	H	Br	CH ₃	H
Бромтимоловый синий	CH ₃	Br	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H
Тимоловый синий	H	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃



2.2. Протолитические равновесия в водных мицеллярных растворах ПАВ

Системы, содержащие красители и поверхностно-активные вещества, широко применяются в различных областях химии – как с целью модификации свойств красителей, так и для исследования поведения ПАВ (процессов мицеллообразования, строения и свойств мицелл).

Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей ($\text{HR}^z \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^{z-1}$) в мицеллярных системах обычно исследуют в условиях, когда мицеллы занимают лишь доли процента от общего объема раствора.

При построении различных теорий, описывающих влияние мицелл ПАВ на кислотно-основные равновесия индикаторных красителей, оказалась полезной концепция так называемой "кажущейся" ("apparent") константы ионизации, K_a^a . Она определяется по стандартной спектрофотометрической методике (с потенциометрическим контролем рН водной фазы) точно так же, как если бы индикатор был введен в водный раствор, не содержащий ПАВ:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{[HR_m^z]}{[R_m^{z-1}]} = pH_w + \lg \frac{A_{R^{z-1}} - A}{A - A_{HR^z}}, \quad (2.4)$$

где $A_{R^{z-1}}$ и A_{HR^z} – светопоглощение раствора индикатора при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению индикатора в одну из крайних форм. На рисунке 2.1 дано схематическое изображение фрагмента мицеллы катионного ПАВ с солюбилизированным индикатором. При этом влияние ПАВ проявляется формально лишь в отличии pK_a^a от pK_a^w ; необходимость выяснения характера локализации форм HR^z и R^{z-1} возникает лишь на стадии интерпретации этого отличия. Для константы ионизации индикатора в мицеллярной псевдофазе справедливо:

$$K_a^m = \frac{(H_m^+)(R_m^{z-1})}{(HR_m^z)}. \quad (2.5)$$

Нетрудно показать, что константы K_a^a и $K_{b,i}$ (см. уравнение (2.2)) связаны между собой соотношением:

$$pK_a^a = pK_a^{w*} + \lg \frac{1 + K_{b,HR^z} \cdot (c_{ПАВ} - KKM)}{1 + K_{b,R^{z-1}} \cdot (c_{ПАВ} - KKM)}, \quad (2.6)$$

где значение pK_a^{w*} определяется при данной ионной силе.

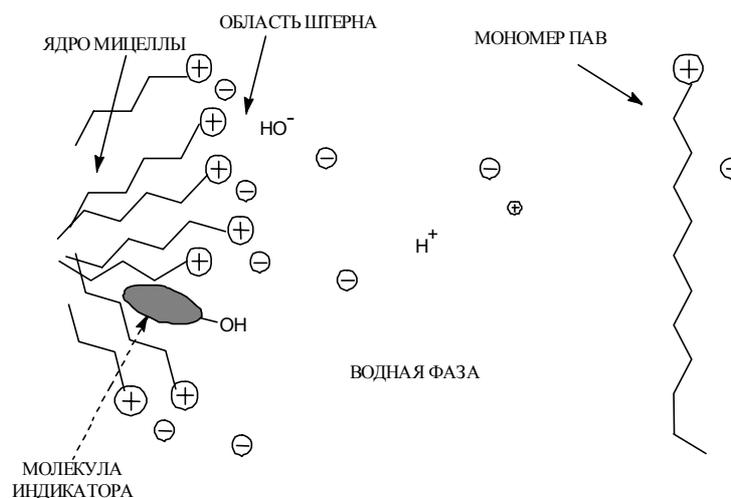


Рис. 2.1. Схематическое изображение фрагмента мицеллы катионного ПАВ и кислотно-основного индикатора

Линеаризация уравнения (2.6) приводит к соотношению:

$$\frac{1 - \left(10^{pK_a^{w*} - pK_a^a}\right)}{c_{\text{ПАВ}} - KKM} = -K_{b,R^{z-1}} + \left(10^{pK_a^{w*} - pK_a^a}\right) \cdot K_{b,HR^z}. \quad (2.7)$$

Таким образом, зависимость pK_a^a от концентрации ПАВ сама по себе может быть использована для оценок значений $K_{b,i}$.

Разность показателей "кажущейся" константы ионизации, pK_a^a , и термодинамической константы ионизации в воде, pK_a^w , ($\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$) определяется соотношением значений P_i сопряженных форм индикатора между водой и мицеллами:

$$\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w = \lg \frac{P_{HR^z}}{P_{R^{z-1}}} = \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} - \frac{\Psi F}{2.3RT}. \quad (2.8)$$

Здесь pK_a^{ac} есть pK_a^a в условиях полного (complete) связывания обеих форм индикатора и определяется по уравнению:

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \lg \frac{(K_{b,R^{z-1}})^{-1} + (c_{\text{ПАВ}} - KKM)}{(K_{b,HR^z})^{-1} + (c_{\text{ПАВ}} - KKM)}. \quad (2.9)$$

В настоящее время существуют две основные теории, описывающие поведение индикаторов в мицеллярной фазе (псевдофазе): электростатическая теория и теория псевдофазного ионного обмена.

2.3. Электростатический подход

В основе электростатической модели лежит следующее выражение для свободной энергии переноса иона водорода из водной фазы к заряженной мицеллярной поверхности:

$$\Delta G_{tr}(H^+) = RT \ln \gamma_{H^+} + \Psi F, \quad (2.10)$$

основанное на предположении о больцмановском распределении ионов в электрическом поле, создаваемом заряженной поверхностью. Отсюда вытекает соотношение между pK_a^a индикаторов в растворах мицелл ионных ПАВ и pK_a^w , которое согласуется с уравнением (2.8), полученным для кажущейся константы диссоциации в условиях полного связывания:

$$pK_a^a = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} + \lg \frac{f_{R^{z-1}}^m}{f_{HR^z}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT} + \lg \frac{1 + P_{HR^z}^{-1} \left(\frac{V_w}{V_m}\right)}{1 + P_{R^{z-1}}^{-1} \left(\frac{V_w}{V_m}\right)}. \quad (2.11)$$

Здесь коэффициенты активности γ соответствуют переносу сопряженных форм индикатора из воды в псевдофазу; f_i^m – концентрационные коэффициенты активности частиц, сольбилизованных мицеллами; $P_i \approx [i_m]/[i_w]$, $f_i^m/f_i^w \rightarrow 1$, причем в этом случае под $[i_m]$ подразумевается количество молей субстрата на 1 л мицеллярной фазы. Слагаемое, содержащее величины γ_i отражает эффекты, обусловленные свойствами поверхности мицелл, не связанными с их зарядом. В случае полного связывания индикатора последний член уравнения (2.11) обращается в нуль. Первые три слагаемых правой части принято обозначать через pK_a^i (K_a^i – "внутренняя" ("intrinsic") константа ионизации):

$$pK_a^i = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} + \lg \frac{f_{R^{z-1}}^m}{f_{HR^z}^m}. \quad (2.12)$$

Исходя из свойств слоя Штерна, в котором обычно локализованы индикаторы, можно допустить незначительность "поверхностного солевого эффекта" и предположить, что $f_{R^{z-1}}^m/f_{HR^z}^m \approx 1$. Константа двухфазного равновесия (K_a^i) связана с константой K_a^m (см. уравнение (2.5)) соотношением:

$$pK_a^i = pK_a^w - \lg \gamma_{H^+}. \quad (2.13)$$

Величины pK_a^a индикаторов, рассчитанные для мицеллярных растворов ПАВ, отличаются от истинных величин (pK_a^w) тем больше, чем лучше сольбилизируются мицеллами их молекулярные формы.

Согласно уравнению (2.11) формирование эффектов среды, ΔpK_a^a , обусловлено как сольватационными эффектами (величинами γ), так и электрическим потенциалом при условии, что $f_{R^{z-1}}^m/f_{HR^z}^m \approx 1$:

$$\Delta pK_a^a = \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} - \frac{\Psi F}{2.3RT}. \quad (2.14)$$

Знак ΔpK_a^a определяется слагаемым $\left(-\frac{\Psi F}{2.3RT}\right)$, а также типом ионогенного ПАВ: в присутствии мицелл АПАВ значения pK_a обычно растут, в присутствии КПАВ – снижаются. Значение pK_a^a в мицеллах НПАВ (когда $\Psi = 0$), как правило, заметно отличается от pK_a^w .

Эффект неводного микроокружения мицеллярной псевдофазы может быть частично смоделирован эффектами среды в водно-органических смесях. Кольтгофом в 30-х годах было введено понятие о "типе заряда" сопряженной пары, участвующей в кислотно-основном равновесии. Обычно тип заряда схематически изображается следующим образом: A^0B^- (либо $0/-$), $A^\pm B^-$ ($\pm/-$) и т.д. Зная тип заряда индикатора, можно предсказать знак эффекта среды при добавках органического растворителя. Поэтому полезна полуэмпирическая концепция типов зарядов, развитая Кольтгофом. В частности, можно ожидать, что значения pK_a нейтральных кислот (тип заряда: $0/-$) при переходе от воды к органическому растворителю будут увеличиваться, а катионных кислот (тип заряда: $+/0$) – уменьшаться.

В результате серии работ широкое распространение получил следующий подход к оценке значений ψ мицелл ионогенных ПАВ (а также везикул, мембран и т.п.): значение pK_a^i принимают равным значению pK_a^a того же индикатора в мицеллах НПАВ, а затем вычисляют Ψ (в мВ) по формуле:

$$\Psi = 59.16 \cdot (pK_a^i - pK_a^a) \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}). \quad (2.15)$$

Для оценки значения эффективной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon_{эфф}$, мицеллярной поверхности его приравнивают значению диэлектрической проницаемости, ε , той водно-органической смеси (обычно – водно-диоксановой), в которой величина $(pK_a - \lg \gamma_{H^+})$ равна pK_a^i в мицеллах (см. уравнение (2.13)).

Значения $\varepsilon_{эфф}$ мицелл НПАВ, полученные описанным выше способом, составляют $32 \div 38$. Понижение ε по сравнению с водой в значительной мере обусловлено близостью углеводородной части ("ядра") мицелл.

Электростатическая модель предполагает постоянство значения Ψ в фиксированной ультрамикрорегетерогенной системе для различных индикаторов и постоянство значения pK_a^i для данного индикатора в любой мицеллярной псевдофазе.

Несхожесть гидрофильных частей ионных и неионных мицелл и необходимость использования экстратермодинамической величины (γ_{H^+}) могут обусловить погрешности в оценках Ψ и $\varepsilon_{эфф}$. Значения последней величины оценивались также и на основе сольватохромных эффектов. По различным оценкам значения $\varepsilon_{эфф}$ для неионных и катионных мицелл составляют обычно от 20 до 40, а для мицелл ДСН – несколько выше.

Значения pK_a^a одного того же индикатора в мицеллярных растворах различных НПАВ могут различаться. Еще больший разброс Ψ возникает при использовании разных типов индикаторов.

2.4. Теория псевдофазного ионного обмена

Другой подход к данной проблеме в результате работ И.В. Березина, К. Бантона, Л. Ромстеда и других авторов привел к созданию теории т.н. псевдофазного ионного обмена (Pseudophase Ion Exchange, PIE), которая оказалась особенно удачной при описании многочисленных кинетических данных. В этом случае изменение кислотно-основных свойств адсорбированного индикатора связывают с тем, что ионы H^+ (или OH^-) концентрируются в слое Штерна анионных (или катионных) мицелл; там же локализован и субстрат (в частности, индикатор). Теория применима для объяснения протолитических свойств и кинетики превращений различных соединений в мицеллярной псевдофазе. При этом превращения описываются с учетом изменения объема псевдофазы и протекания ионного обмена (например, $Cl_m^- + OH_w^- \rightleftharpoons Cl_w^- + OH_m^-$). Величина Ψ в данном случае не используется вовсе. Недостатком этой теории является, по мнению некоторых исследователей, обилие различных констант, необходимых для построения адекватной модели.

Константы ионного обмена на поверхности, например, катионных мицелл необходимы для расчетов в рамках теории PIE:

$$K_X^Y = \frac{[X_w^-] \cdot [Y_m^-]}{[X_m^-] \cdot [Y_w^-]} \quad (2.16)$$

Данные о значениях K_X^Y имеются в многочисленных публикациях.

Для обработки результатов в терминах PIE чаще всего используют уравнение, выведенное Н. Фунасаки:

$$pK_a^a = pK_a^m + \lg \frac{K_w^m \cdot K_{OH}^X}{K_w^w \cdot \beta \cdot s} + \lg [X_w^-] \quad (2.17)$$

Здесь s – концентрация головных групп ПАВ, находящихся в слое Штерна; $[X_m^-] + [Y_m^-] = \beta s$ (в этом случае $[X_m^-]$ и $[Y_m^-]$ выражены в молях на 1 л слоя Штерна); K_w^m – значение ионного произведения воды в мицеллярной фазе; β – степень нейтрализации мицеллярной поверхности; K_w^w – значение ионного произведения воды в водной фазе; K_{OH}^X – константа обмена.

2.5. Интерпретация солевых эффектов

В рамках электростатической модели солевые эффекты (часто довольно значительно изменяющие значения pK_a^a) объясняются экранированием противоионами потенциала слоя Штерна и уменьшением значений Ψ (по абсолютной величине).

Попытки объединить электростатическую теорию с представлениями об ионном обмене сделаны группой Р. Габорио, основываясь на работах Г. Эйзенмана. Солевые эффекты в мицеллах додецилсульфата удовлетворительно описываются с помощью уравнения (2.18):

$$pK_a^a = \text{const} - \lg \sum_i S_i [X_i^+]_{w}^{b_i}. \quad (2.18)$$

Здесь первое слагаемое ("const") включает в себя значение pK_a^i , второе слагаемое отражает зависимость Ψ от ионной силы водной фазы (см. уравнение (2.11)) в сравнении с (2.17), а параметры S_i характеризуют селективность мицеллярной поверхности относительно противоионов данного сорта и связаны с константами ионного обмена; $[X_i^+]_w$ – равновесная концентрация данного противоиона в объемной фазе.

В частном случае, при наличии единственного противоиона уравнение (2.18) принимает следующий вид:

$$pK_a^a = B_i - b_i \lg [X_i^+]_w. \quad (2.19)$$

Солевые эффекты в мицеллах катионных ПАВ, например на основе цетилтриметиламмония и цетилпиридиния, описываются уравнением (2.20), аналогичным уравнению для додецилсульфата (см. уравнение (2.18)):

$$pK_a^a = \text{const} + \lg \sum_i S_i [X_i^-]_{w}^{b_i}. \quad (2.20)$$

Большинство опубликованных работ посвящено действию неорганических "поддерживающих" электролитов, содержащих простые противоионы, например Cl^- , Br^- , NO_3^- , OH^- или Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , H^+ для катионных и анионных ПАВ, соответственно, как универсальному методу изменения свойств мицелл. Как было сказано выше, для интерпретации наблюдаемых эффектов в данных системах целесообразно использовать объединенную модель, описываемую уравнениями (2.18) и (2.20).

РАЗДЕЛ 3

СОЛЬВАТОХРОМИЯ В ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ

3.1. Сольватохромия и сольватохромные соединения

Диэлектрическая проницаемость и дипольные моменты часто используют для количественного описания полярности растворителей. Однако до сегодняшнего дня отсутствует четкое определение термина "полярность". Под полярностью можно понимать, во-первых, постоянный дипольный момент соединения, во-вторых, его диэлектрическую проницаемость и, в третьих, сумму всех свойств молекул, ответственных за любые взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (в том числе кулоновское, ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия, образование водородных связей). С так называемой полярностью растворителя связан другой важный параметр – его общая сольватирующая способность. Последняя в свою очередь зависит от всех специфических и неспецифических взаимодействий между растворителем и растворенным веществом. Поэтому в настоящем учебном пособии термин "полярность растворителя" будет отвечать третьему из указанных выше определений. Следует подчеркнуть, что это определение исключает все взаимодействия, приводящие к химическому изменению растворенного вещества (в том числе протонированию, окислению, восстановлению и комплексообразованию).

При изучении спектров поглощения органических соединений в растворителях различной полярности обычно наблюдается влияние природы растворителя на положение, интенсивность и форму полос поглощения. Причина этих эффектов заключается в том, что взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя изменяют прежде всего разность энергий между основным и возбужденным состояниями поглощающих частиц, содержащих хромофор.

Под *сольватохромией* понимают индуцированное изменением полярности среды значительное изменение положения (а иногда и интенсивности) полосы поглощения в УФ- и видимом диапазонах. Гипсохромный (или голубой, или коротковолновый) сдвиг при повышении полярности растворителя обычно называют отрицательным сольватохромным эффектом, а батохромный (или красный, или длинноволновый) сдвиг – положительным сольватохромным эффектом.

Влияние растворителей на электронные спектры определяется главным образом природой хромофора и электронного перехода ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, переходы с переносом заряда). Наибольший интерес представляют электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и с переносом заряда. Органические соединения с хромофорами, содержащими π -электроны, можно разделить на три группы в соответствии с их идеализированными π -электронными структурами: ароматические соединения, полиены (и полиины) и полиметины.

Особый интерес представляют ионные мерополиметиновые красители (в частности, мероцианины), которые по своей электронной структуре занимают промежуточное положение между полиенами и полиметинами.

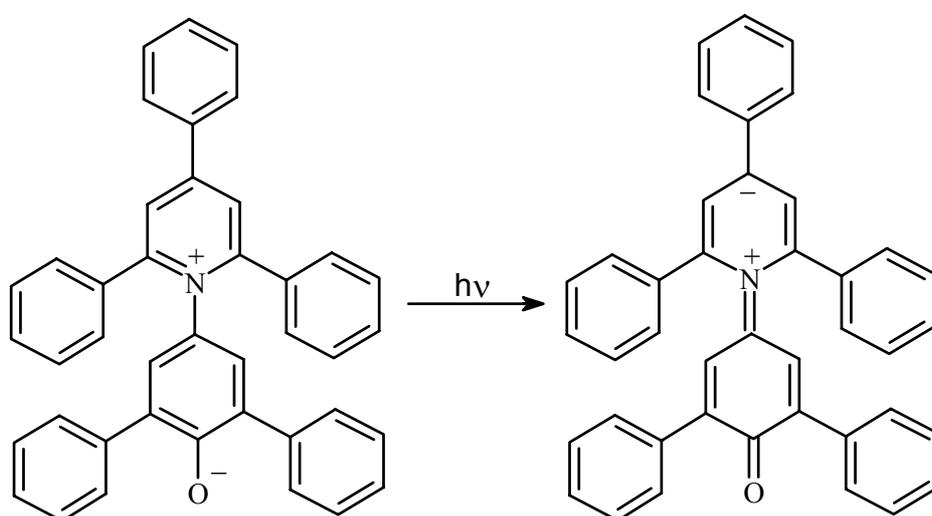
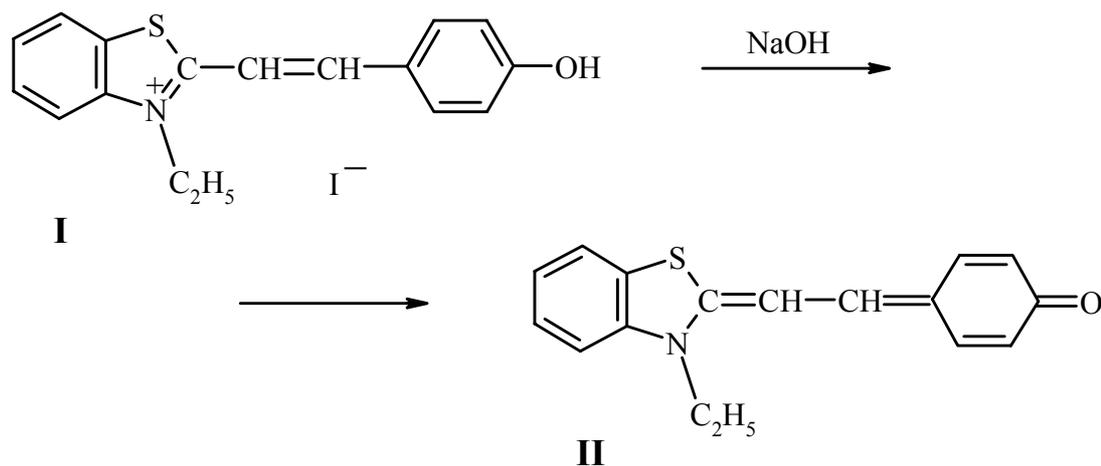
Установлено, что значительный сольватохромный эффект характерен только для таких молекул с системой π -электронов, в которых распределение зарядов (а, следовательно, и дипольный момент) в основном и возбужденном состояниях существенно различаются. По этой причине растворители оказывают относительно небольшое влияние на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах многих органических веществ, в том числе ароматических соединений, лишенных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, например бензола, полиенов, полиинов и симметричных полиметиновых красителей. В отличие от перечисленных неполярных соединений, для полярных мерополиметиновых красителей, особенно мероцианинов, характерна очень сильная зависимость спектров поглощения в УФ- и видимом диапазонах от природы растворителя, что связано главным образом с изменением величины их дипольного момента при электронном переходе. Так, один из самых мощных сольватохромных эффектов зарегистрирован для 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята (рис. 3.1). Чрезвычайно большой индуцированный растворителем сдвиг полосы поглощения, отвечающий переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ с внутримолекулярным переносом заряда, был положен в основу эмпирического параметра полярности растворителей, $E_T(30)$. Цифра 30 показывает, что это соединение было под номером 30 в основополагающей статье [Dimroth K., Reichardt Chr., Siepmann Th., Bohlmann F. *Über Puridinium-N-Phenolbetaine und Ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln* // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1963. P. 1-37].

При повышении полярности растворителя длинноволновая полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг (положительный сольватохромный эффект), если возбужденное состояние более полярно, чем основное. Если же основное состояние более полярно, чем возбужденное, то наблюдается обратное явление – гипсохромный сдвиг (отрицательный сольватохромный эффект). Следовательно, степень и направленность сольватохромного эффекта зависят от того, в какое состояние вносит больший вклад цвиттерионная мезомерная структура – в основное или возбужденное. Особое место занимают квадрупольные мероцианины, дипольные моменты которых должны быть равны нулю в силу наличия центра симметрии.

Особыми случаями спектров с переносом заряда являются так называемые “спектры с переносом заряда к растворителю”, когда анионы растворенных веществ выполняют функции донора, а их сольватная оболочка – акцептора электронов. Классическим примером спектра с переносом заряда к растворителю является спектр поглощения в УФ- и видимом диапазонах раствора иодид-иона, который сильно зависит от природы растворителя.

В 1940 году А.И. Киприанов и В.Е. Петрунькин, а позже А.И. Киприанов и Е.С. Тимошенко синтезировали ряд желтых красителей – оксистирилов (см. схему ниже, структура I) - и наблюдали, что при действии на них щелочей получают

ангидрооснования (структура II), проявляющие ярко выраженную сольватохромию:



Растворитель	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}^a$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\text{и}30\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH	H_2O^a
λ_{max} , нм	810	769	677	608	550	515	453
Цвет раствора	–	желтый	зеленый	голубой	фиолетовый	красный	–
Полярность растворителя							

^a очень низкая растворимость

Рис.3.1. Максимумы поглощения и окраска стандартного индикатора Райхардта в различных растворителях [1]

Объяснение сольватохромии, предложенное в 1940 году А.И. Киприановым и В.Е. Петрунькиным, заключалось в следующем. Сольватохромии проявляют красители так называемого внутриионидного строения, то есть такие, для которых можно написать две формулы – неполярную и биполярную. Действительное же строение молекулы каждого красителя, у которого наблюдается сольватохромия, является промежуточным между двумя формулами и определяется поляризующим влиянием среды. При этом наиболее глубокая окраска соответствует такому состоянию внутриионидного красителя, при котором связи в цепи сопряжения максимально выравнены. Сольватохромия внутриионидных соединений наблюдается не только на спектрах поглощения, но и на спектрах флуоресценции. Связь между спектрами флуоресценции и поляризующей силой растворителя подчиняется тем же закономерностям, какие известны для спектров поглощения.

В 1948 году Уйнстайном был введен эмпирический параметр полярности при изучении скорости реакции S_N1 сольволиза *трет*-бутилхлорида. На возможность использования сольватохромных красителей как индикаторов полярности среды впервые указали Брукер и др. в 1951 году, однако первая достаточно обширная спектроскопическая шкала полярности растворителей была создана лишь в 1958 году Косовером. В качестве модельного процесса Косовер использовал длинноволновое поглощение, отвечающее переходу с межмолекулярным переносом заряда в 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодиде.

Димрот и Райхардт предложили параметр полярности растворителей $E_T(30)$. Параметр $E_T(30)$ данного растворителя равен энергии электронного перехода (выраженной в ккал·моль⁻¹) 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-фенолята в этом растворителе. Нейтральная форма этого красителя в невозбужденном состоянии сильно поляризована. Дипольный момент этого соединения чрезвычайно высокий и составляет от 15.8 до 16.8 Д. Основное преимущество этого бетаинового красителя перед соединением, применявшимся Косовером, заключается в том, что для него зависящая от растворителя полоса поглощения расположена в области более длинных волн, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект в чрезвычайно широком диапазоне. Наряду с параметром $E_T(30)$ применяется нормализованный параметр полярности E_T^N :

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{вода}) - E_T(\text{ТМС})} = \frac{E_T(\text{растворитель}) - 30.7}{32.4}. \quad (3.1)$$

Связь между параметром E_T данного растворителя (в ккал/моль) и максимумом полосы поглощения сольватохромного индикатора (в нанометрах)

дается выражением $E_T(30) = 28591/\lambda_{\max}$ (ккал/моль). Стандартными растворителями с экстремальными полярностями в данном случае являются вода и тетраметилсилан (ТМС, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Следовательно, параметр E_T^N изменяется в диапазоне от 0.000 (ТМС, наименее полярный растворитель) до 1.000 (вода, наиболее полярный растворитель). Основным недостатком параметра $E_T(30)$ связан с невозможностью определения $E_T(30)$ кислых растворителей, например карбоновых кислот, так как в протонированном состоянии эти красители не поглощают в длинноволновой области спектра и не проявляют сольватохромного эффекта. Другой недостаток параметра $E_T(30)$ обусловлен невозможностью регистрации спектра поглощения бетаинового красителя в газовой фазе как стандартном состоянии.

Многие другие органические молекулы могут проявлять сольватохромное поведение и использоваться для установления параметров полярности растворителя. Например, кетон Михлера, Нильский красный, феноловый синий, дитиенилполиены. Кроме того, некоторые неорганические красители также могут проявлять сольватохромное поведение, например, комплексы Fe (II), лигандные комплексы металлов.

Сольватохромные индикаторы используются для исследования смешанных растворителей, полимеров, изучения твердых поверхностей, коллоидных объектов.

3.2. Исследование коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов

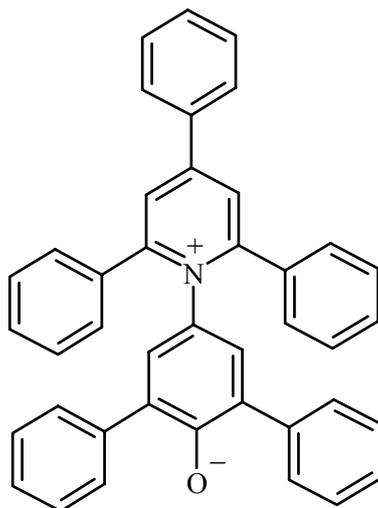
Важным инструментом для исследований свойств мицелл и других ультрамикрорегетерогенных систем является применение сольватохромных зондов. Однако при этом следует учитывать, что подобные реагенты дают информацию прежде всего о своем ближайшем окружении (микроокружении). Локализация же зондов различного строения в микрообъектах может существенно различаться.

Значения эффективной диэлектрической проницаемости псевдофазы, ϵ_{eff} , часто оцениваются с помощью сравнения спектров поглощения различных сольватохромных веществ в ультрамикрорегетерогенных системах со спектрами в органических растворителях (включая водно-органические смеси). Большое разнообразие полученных таким образом значений ϵ_{eff} демонстрирует множественность местоположений с различной полярностью внутри псевдофазы, а также возможность специфических взаимодействий. В случае бислоев фосфолипидов, организованных в везикулы и биомембраны,

смешанный характер псевдофазы, очевидно, является даже более выраженным. Значения ϵ_{eff} варьируют от значений, типичных для углеводородов, до значений, близких к «водной» величине, ϵ_w . В случае мицелл ионных ПАВ диэлектрическое насыщение, вызываемое высокой концентрацией электролита внутри области Штерна, вносит дополнительный вклад. Внутри области Штерна значения ϵ_{eff} для мицелл катионных ПАВ (тетраалкиламмоний и алкилпиридиний галогенидов) несколько ниже, чем 40, тогда как в случае алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия несколько выше, чем 40.

Поскольку бетаины Райхардта обладают наиболее мощной сольватохромией из известных на сегодня красителей, они широко используются для исследования ультрамикрорегетерогенных объектов, таких, как мицеллы, капли микроэмульсий (включая обращенные микроэмульсии), золь-гель системы, везикулы, липосомы фосфолипидов, макромолекулы. Известно, что при связывании бетаинов мицеллами ПАВ, каплями микроэмульсий, липосомами фосфолипидов, а также дисперсной фазой гелей, допированных ПАВ, батохромный сдвиг полосы поглощения по отношению к водному раствору может достигать почти 100 нм.

В случае этих красителей, являющихся одновременно и рН-индикаторами, значение K_a^a соответствует превращению катиона не в «обычную» нейтральную форму R, а в цвиттерионную форму R^\pm , дипольный момент которой чрезвычайно высок (около 15 Д):



Все это необходимо для исследования более сложных систем – например, липосом. Следует учитывать, что подобные реагенты дают информацию прежде всего о своем микроокружении. Этим может объясняться известный

разнобой в эффективных значениях диэлектрической проницаемости, найденных при помощи различных сольватохромных зондов.

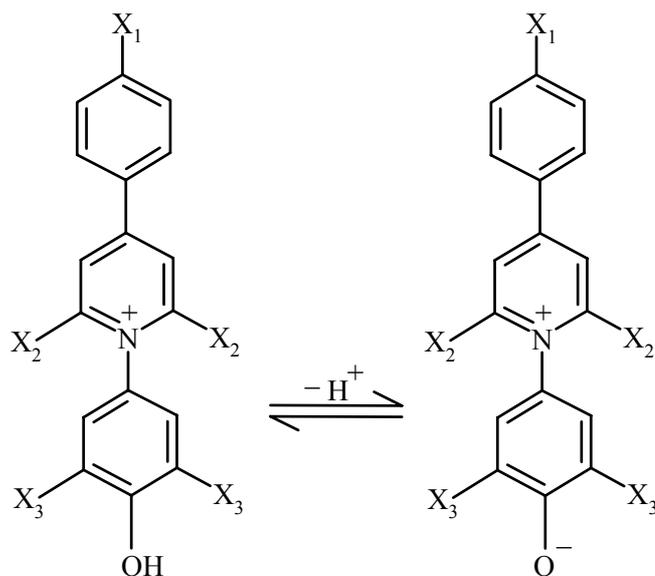
По данным ЯМР-спектроскопии стандартный бетаиновый краситель Райхардта в мицеллах КПАВ ориентирован фенолятной группой в область Штерна, а катионной частью – в гидрофобное ядро мицелл. В то же время, данные, полученные тем же методом для гидрофильного аналога, не содержащего фенольных радикалов в положениях 2,6-фенолята, указывают на ориентацию катионной части красителя в водную фазу.

Благодаря обратимой протонизации фенолятной группы эти бетаины могут также использоваться в качестве кислотно-основных поверхностных индикаторов. Протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные формы производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята, R, в бесцветные катионы HR^+ . “Кажущееся” значение константы диссоциации K_a^a характеризует равновесие: $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$ (схематическое изображение бетаиновых красителей представлено на схеме 3.1).

Значения pK_a^a данного красителя в различных средах могут изменяться на 2 и более единицы по сравнению со значением pK_a^w в водном растворе. Использование целого набора однотипных индикаторов, различающихся своей гидрофобностью, позволяет получить еще более разнообразную информацию о свойствах ультрамикрорегетерогенных систем как реакционных сред.

Хотя молекулы красителей и велики (ван-дер-ваальсовский объем молекулы соединения II составляет 0.83 нм^3 ; расчеты показывают, что эта молекула протяженностью 1.26 нм умещается в полость объемом 1.03 нм^3), но капли микроэмульсий имеют объем как минимум на два порядка больший. Поэтому имеются предпосылки для существенно различной локализации дипольных молекул бетаинов в пределах одинаковых микрокапель. Это позволяет использовать бетаины Райхардта как источник двойной информации о строении частиц псевдофазы, посредством определения значений как λ_{\max} , так и pK_a^a .

В таблице 3.1 представлены значения λ_{\max} стандартного бетаина в различных мицеллярных средах.



	X ₁	X ₂	X ₃
I	H	C ₆ H ₅	H
II	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
III	C(CH ₃) ₃	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄
IV	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
V	CO ₂ ⁻ Na ⁺	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
VI	CF ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
VII	C ₆ F ₁₃	4-C ₆ F ₁₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
VIII	H	C ₆ H ₅	(-CH ₂ -) ₉
IX	H	C ₆ H ₅	(-CH ₂ -) ₁₂
X	H	C ₆ H ₅	Cl
XI	H	3-пиридил	3-пиридил

I - 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят, II - 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят, III - 4-(2,4,6-три(4- *трет*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4- *трет*-бутилфенил)фенолят, IV - 2,6-ди *трет*-бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят, V - 4-[4-(4-карбоксилатофенил)-2,6-дифенилпиридиний-1-ил]-2,6-дифенилфенолят натрия, VI - 2,6-ди(4-пер-фторметилфенил)-4-[2,4,6-три(4-перфторметилфенил)-пиридиний-1-ил]фенолят, VII - 2,6-ди-фенил-4-[2,4,6-три(4-перфторгексилфенил)пиридиний-1-ил]фенолят, VIII - 2,6-циклонанометилен-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят, IX - 2,6-циклододекометилен-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят, X - 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят, XI - 2,6-дипиридил-4-(2,6-дипиридил-4-фенил-1-пиридиний)фенолят.

Схема 3.1. Кислотно-основное равновесие бетаиновых индикаторов Райхардта

Таблица 3.1

Значения λ_{\max} 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ

N	ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}$, моль/л	$c(\text{NaCl})$, моль/л	t , °C	λ_{\max} , нм (E_T^N) ^a
1	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (ДСН)	0.01	0.05	25	497 ^b (0.828)
2	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (ДСН)	0.01	0.40	25	497 (0.828)
3	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (ДСН)	0.01	0.05	50	502 ^B (0.810)
4	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇ OSO ₃ Na	0.01	0.05	50	511 (0.779)
5	<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na	0.01	0.05	50	502 ^Г (0.810)
6	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na	0.01	0.05	50	510 ^Д (0.783)
7	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	0.03	0.05	25	507 (0.793)
8	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na	0.01	0.05	50	505 (0.800)
9	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	0.01	0.05	25	495 (0.835)
10	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	0.01	0.05	50	495 (0.835)
11	C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₃ OSO ₃ Na	0.01	0.05	25	495 (0.835)
12	липосомы фосфолипидов ^e	0.002	0.05	25	513 (0.773)
13	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na + NP 12 (1:1)	0.02 ^ж	0.05	25	520 (0.749)
14	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₂ OSO ₃ Na	0.01	0.05	25	528 (0.724)
15	неионное ПАВ (Нюнилфенол-12)	0.01	0.05	25	538 ^з (0.693)
16	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	0.001	0.05	25	550 (0.657)
17	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	0.01	0.05	25	540 (0.687)
18	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	0.01	0.40	25	543 (0.678)
19	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	0.01	0.05	50	542 ^и (0.681)
20	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Br	0.01	0.05	25	535 (0.702)
21	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl	0.01	0.05	25	538 (0.693)
22	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Cl	0.01	0.05	30	543 (0.678)
23	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	0.003	4.00 ^к	25	562 (0.623) ^л

^a $E_T^N = 0.03086 [E_T(30) - 30.7]$; ^b в растворах ДСН (0.05 моль/л и 0.1 моль/л) без NaCl: 497 нм и 493 нм, соответственно; ^B при концентрации ПАВ равной 0.10 моль/л, без NaCl: 504 нм; ^Г при концентрации ПАВ = 0.10 моль/л, без NaCl: 504 нм; ^Д при концентрации ПАВ = 0.10 моль/л, без NaCl: 508 нм; ^e фосфатидилхолин + кардиолипид (18 : 1); ^ж суммарная концентрация ПАВ; ^з для Бридж-35 $\lambda_{\max} = 541$ нм, для C₁₂E₈ значения λ_{\max} находятся в пределах 540-542 нм, для Тритона X-100 λ_{\max} находятся в пределах 539-546 нм, для Твина-80 λ_{\max} находятся в пределах 541-547 нм, зависимость от концентрации ПАВ (0.01 до 0.08 моль/л); ^и при высоких концентрациях ЦТАБ, без NaCl положение максимума практически такое же; ^к KCl; ^л в 0.05 моль/л растворах додецилтриметиламмоний бромид при 4.0 моль/л NaCl $\lambda_{\max} = 537$ нм.

Отсутствие явных связей со структурой ПАВ может быть, вероятно, объяснено как многосторонним влиянием мицелл на поведение индикаторов, так и возмущающим действием хромофора на собственное мицеллярное микроокружение. Значения λ_{\max} бетаинов в катионных и неионных системах ПАВ согласуются с имеющимися представлениями о большей гидратации поверхности анионных мицелл по сравнению с катионными и неионными. Так, анионная мицеллярная поверхность может действительно считаться “водоподобной”.

Лабораторная работа №1

Исследование кислотно-основных свойств индикаторов в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ различного типа. Расчет электростатического потенциала поверхности мицелл ионных ПАВ

Цель работы: определить значения показателя "кажущейся" константы диссоциации индикатора, pK_a^a , индикатора в мицеллах ионного и неионного ПАВ; рассчитать значение электростатического потенциала, Ψ , поверхности мицелл ионных ПАВ.

План работы

1. Приготовить исходные растворы ПАВ и индикатора.
2. Приготовить рабочие растворы с заданной концентрацией ПАВ и индикатора.
3. Измерить спектры поглощения растворов, в которых достигается полный выход сопряженных форм индикатора, в широком диапазоне длин волн с шагом 5 нм, а затем в области максимума поглощения с шагом 1 нм. Светопоглощение рабочих растворов с различными значениями рН измерить через 5 нм при значениях λ , равных λ_{\max} и $\lambda_{\max} \pm 5$ нм.
4. Измерить ЭДС рабочих растворов и рассчитать значения рН.
5. Рассчитать значения pK_a^a индикатора в мицеллярных растворах ионного и неионного ПАВ, затем рассчитать величину Ψ поверхности мицелл ионных ПАВ.
6. Сравнить полученные значения с литературными данными.

Порядок выполнения работы

Исходные растворы ПАВ приготовить весовым методом, принимая, что плотность растворов ПАВ примерно равна плотности воды. Учесть, что при приготовлении растворов объемным методом возникают трудности при перенесении навески в колбу вследствие обильного вспенивания вещества.

Растворы красителей приготовить весовым методом из навесок с последующим разбавлением.

Значения рабочей концентрации индикаторов задать в пределах $(4 \div 20) \cdot 10^{-6}$ моль/л (обычно – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Рабочие растворы приготовить объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ($t = 25 \pm 0.05^\circ\text{C}$). Порядок смешения исходных растворов не будет влиять на конечные результаты. Приготовить 5-7 растворов с различными значениями рН в области $pH = pK_a \pm 1$

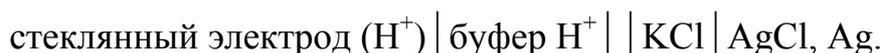
с шагом 0.2-0.4 единицы рН. Для достижения полного выхода сопредельных форм индикатора в растворах используют растворы NaOH и HCl, учитывая, чтобы $pH = pK_a \pm 2$ единицы.

Ионную силу создать добавками хлорида и бромида натрия (калия), с учетом вклада буферных компонентов, а в случае необходимости – и с учетом вклада ионных ПАВ (за счет диссоциации мицелл).

Для термостатирования рабочих растворов использовать ультратермостат УТ–15 с точностью термостатирования $\pm 0.05^\circ\text{C}$, в котором рабочая жидкость – дистиллированная вода.

В работе использовать стандартную спектрофотометрическую методику.

Для измерения светопоглощения использовать спектрофотометр СФ–46 (ЛОМО), а для измерения ЭДС – потенциометр постоянного тока Р 37–1, рН-метр милливольтметр рН–121 как нуль–инструмент. ЭДС следует измерять компенсационным методом при термостатировании ($t = 25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$) с использованием цепи с переносом:



Жидкостным соединением служит водный раствор KCl с концентрацией 1 моль/л. Перед измерениями надо проверить водородную функцию стеклянного электрода с помощью стандартных буферных растворов (рН 9.18; 6.86; 4.01; 1.68). Значения рН рабочих растворов вычислить из измерений ЭДС на основании данных градуировки:

$$pH_x = pH_{cm} + \frac{E_{cm} - E_x}{2.3RT/F},$$

где pH_x – значение рН рабочего буферного раствора; E_x – значение ЭДС рабочего буферного раствора; pH_{cm} – значение рН стандартного буферного раствора; E_{cm} – значение ЭДС стандартного буферного раствора.

Показатель "кажущейся" константы диссоциации индикатора рассчитывают по формуле:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{A_{R^{z-1}} - A}{A - A_{HR^z}},$$

где $A_{R^{z-1}}$ и A_{HR^z} – светопоглощение при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению индикатора в одну из крайних форм; A – светопоглощение рабочего раствора при соответствующем значении рН.

Значение Ψ мицелл ионогенных ПАВ (а также везикул, мембран и т.п.) оценить, принимая значение pK_a^i равным значению pK_a^a того же индикатора в мицеллах НПАВ, по формуле:

$$\Psi = 59.16 \cdot (pK_a^i - pK_a^a) \quad (\text{в мВ, } 25^\circ\text{C}).$$

Лабораторная работа №2

Определение значений pK_a^a сольватохромных индикаторов в прямых микроэмульсиях и расчет нормализованного параметра полярности E_T^N микроэмульсий

Цель работы: для серии сольватохромных пиридиний-*N*-фенолятов рассчитать по значениям λ_{\max} параметры E_T^N в микроэмульсиях, стабилизированных катионным, анионным и неионным ПАВ. Определить значения показателей кажущихся констант диссоциации данной серии индикаторов в выбранных микроэмульсиях.

План работы

1. Приготовить растворы.
2. Измерить спектры поглощения.
3. Определить значения pH буферных растворов.
4. Рассчитать значения pK_a^a сольватохромных бетаиновых индикаторов.
5. Оценить полноту связывания бетаинов каплями микроэмульсий.
6. Рассчитать значения нормализованного параметра полярности E_T^N бетаиновых индикаторов в микроэмульсиях.

Порядок выполнения работы

1. Приготовление растворов

1.1. Методика приготовления микроэмульсий

Выбор компонентов, используемых при приготовлении микроэмульсий различных типов, а также их соотношений сделан на основании анализа ряда литературных данных.

Исходные микроэмульсии на основе неионного ПАВ необходимо готовить смешением 14.65 г ПАВ с 5.1 мл спирта, затем в смеси растворить 2 мл углеводорода и добавить 11.85 мл воды. При приготовлении исходных микроэмульсий на основе катионного ПАВ 0.0047 моля ПАВ необходимо смешать с 2.2-2.3 мл спирта, 0.64 мл углеводорода и добавить 5.5 мл воды, а в случае анионного ПАВ – 0.25 г додецилсульфата натрия необходимо смешать с 0.61 мл пентанола-1, 0.33 мл бензола и 4 мл воды.

В качестве неионного ПАВ можно использовать следующие препараты:

Бридж–35, Твин–80, Тритон Х–100, Тритон Х–305; в качестве катионного ПАВ – хлорид *N*-цетилпиридиния, бромид *N*-цетилпиридиния, бромид цетилтриметиламмония. В качестве спирта можно использовать бутанол-1, пентанол-1, циклогексанол; в качестве углеводорода – гексан, октан, додекан, бензол, толуол. Микроэмульсии на основе ДСН в том случае, если используются углеводороды алифатического строения (гексан, октан), являются нестабильными.

На 1 моль НПАВ приходится 2.5-5.1 молей спирта и 0.7-1.4 молей углеводорода, на 1 моль КПАВ приходится 4.5-4.6 молей спирта и 1.0-1.1 молей углеводорода, а на 1 моль ДСН – 6.5 и 4.3 молей, соответственно, что отвечает области устойчивости микроэмульсий. Если при приготовлении микроэмульсий на основе ДСН использовать такие же соотношения компонентов, как в микроэмульсиях на основе КПАВ или как в микроэмульсиях на основе НПАВ, то получающиеся микроэмульсии нестабильны. Нарушает стабильность микроэмульсий на основе ДСН и изменение соотношения ПАВ : спирт (в 2 раза больше ПАВ и в 2 раза меньше спирта).

1.2. Методика приготовления красителей

Растворы красителей необходимо готовить весовым методом из навесок с последующим разбавлением. Исходные растворы препаратов бетаиновых индикаторов 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолята, 4-[4-(4-карбоксилатофенил)-2,6-дифенилпиридиний-1-ил]-2,6-дифенилфенолята натрия, 2,6-циклододекометил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята и 2,6-дипиридил-4-(2,6-дипиридил-4-фенил-1-пиридиний)фенолята можно приготовить в воде. Из-за плохой растворимости в воде остальных бетаиновых красителей – их рабочие растворы необходимо готовить непосредственно в микроэмульсиях, стабилизированных соответствующими ПАВ. Причем желательно соблюдать следующую последовательность при приготовлении растворов: сначала растворить краситель в спирте или углеводороде, затем добавить ПАВ и воду и тщательно перемешать полученный раствор красителя в микроэмульсии. Концентрация красителей в исходных микроэмульсиях выбирается таким образом, чтобы рабочие концентрации красителей при измерении индикаторного отношения составляли приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

1.2. Методика приготовления рабочих растворов

Рабочие растворы приготовить объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ($t = 25$ °С). Порядок смешения

исходных растворов не будет влиять на конечные результаты. Значения объемной доли органической фазы (φ) рассчитать с учетом содержания воды в исходной микроэмульсии по следующему соотношению:

$$\varphi = \frac{\sum \text{объемов неводных компонентов микроэмульсии}}{\sum \text{объемов компонентов микроэмульсии с учетом воды}}. \quad (1)$$

Все растворы микроэмульсий при определенных объемных долях органической фазы и растворы ПАВ при $t = 25$ °С в интервале исследованных концентраций должны быть прозрачными и стабильными. Необходимую ионную силу создать добавками хлорида натрия, с учетом вклада в ионную силу концентрации буферных компонентов.

Следует обратить внимание на то, что рабочие растворы некоторых бетаиновых индикаторов (препараты 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолята, 4-(2,4,6-три(4-*трет*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-*трет*-бутилфенил)фенолята, 2,6-ди *трет*-бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята, 2,6-ди(4-перфторметилфенил)-4-[2,4,6-три(4-перфторметилфенил)пиридиний-1-ил]фенолята) обесцвечиваются в микроэмульсиях на основе неионных ПАВ, что, вероятно, связано со специфическим взаимодействием фенолятной части бетаинов с оксиэтилированными производными.

Приготовить раствор индикатора в микроэмульсии, в котором достигается полный выход крайней щелочной формы R: рН раствора на 2 единицы превышает значение pK_a^a индикатора в данной микроэмульсии. При приготовлении формы R бетаиновых индикаторов воспользоваться ранее полученными данными (см. приложение, таблицы 5-8).

При приготовлении серии буферных растворов воспользоваться приведенными в приложении таблицами 1-4. Рабочие растворы приготовить с интервалом значений рН 0.2-0.4 единицы.

2. Измерение спектров поглощения

В работе использовать стандартную спектрофотометрическую методику. Все спектры поглощения регистрировать при $t = 25$ °С. Можно использовать набор кювет от 0.5 до 5 см в зависимости от интенсивности окраски раствора с тем расчетом, чтобы измеряемое значение оптической плотности было не ниже 0.1 и не выше 1.3. Спектры поглощения необходимо измерять против холостого раствора, содержащего все компоненты за исключением красителя.

Ранее для соединений 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята и 4-(2,4,6-три(4-*трет*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-

трет-бутилфенил)фенолята в присутствии микроэмульсии состава Твин-80-бутанол-1-*n*-додекан и для соединения 4-(2,4,6-три(4-*трет*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-*трет*-бутилфенил)фенолята в присутствии микроэмульсии состава Твин-80-бутанол-1-*n*-гексан наблюдалось пожелтение растворов в щелочной среде, что связано с процессами окисления бетаинов. Кроме того, в очень щелочной среде растворы микроэмульсий на основе ЦПХ могут приобретать желтую окраску, благодаря известному эффекту раскрытия пиридиниевого цикла, поэтому приготовить крайнюю щелочную форму в таких случаях можно боратым буферным раствором со значением рН = 10.

Полосы поглощения бетаиновых индикаторов в воде, органических растворителях, а также мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и в микроэмульсиях на их основе характеризуются значительной уширенностью (рис. 1).

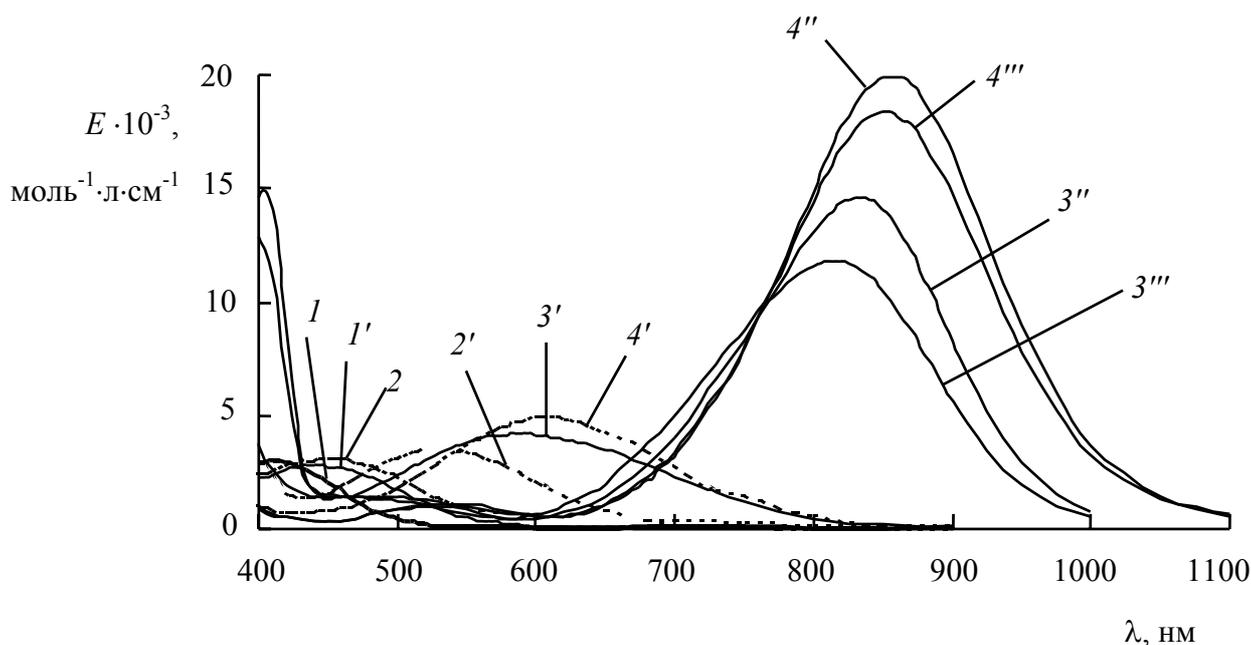


Рис. 1. Спектры поглощения окрашенной формы R бетаинов 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолята (1, 1'), 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята (2, 2'), 4-(2,4,6-три(4-*трет*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-*трет*-бутилфенил)фенолята (3', 3'', 3'''), 2,6-ди*трет*-бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята (4', 4'', 4''') в воде (1, 2), в микроэмульсии *n*-гексана, стабилизированной ЦПХ и пентанол-1 при объемной доле органической фазы 1.3% (1', 2', 3', 4'), в сухом бензоле (3'', 4''), в бензоле, содержащем 0.02 об. % воды (3''', 4'''); 25 °С.

Поэтому расчет значений максимумов поглощения бетаиновых индикаторов следует проводить по известной методике: для каждого спектра поглощения провести несколько прямых отрезков, соединяющих левую и правую часть, далее каждый отрезок разделить пополам и через полученные точки провести прямую. Пересечение этой прямой со спектром дает значение λ_{\max} (рис. 2). Спектры поглощения рабочих буферных растворов измеряются вблизи λ_{\max} поглощения крайней щелочной формы.

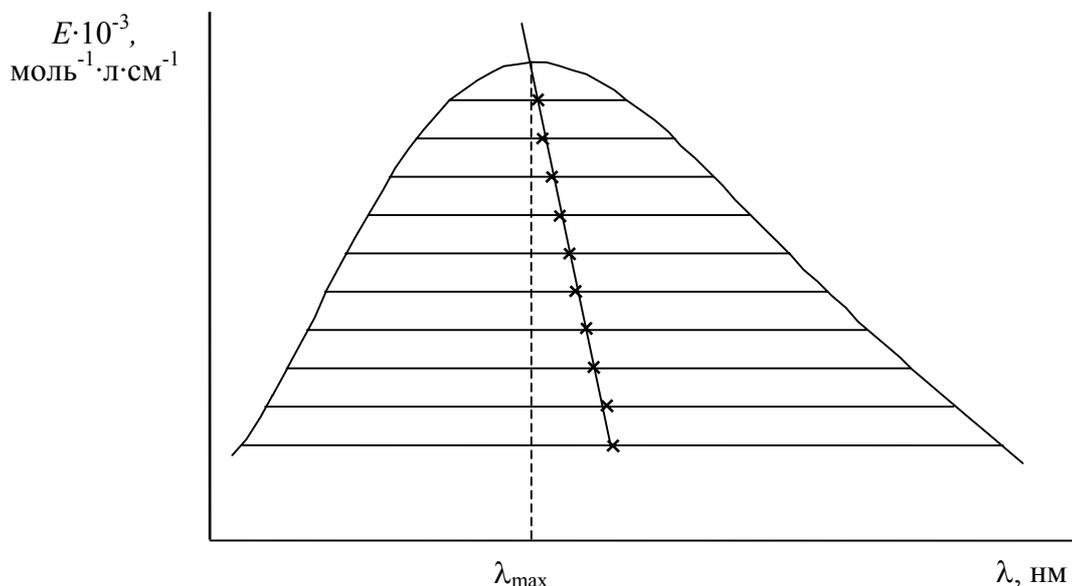


Рис 2. Определение значения λ_{\max} сольватохромного бетаинового индикатора

3. Определение значений pH буферных растворов (см. лабораторную работу №1)

В связи с имеющимися в литературе предостережениями о возможном влиянии микроэмульсий и ПАВ на значения pH буферных растворов были проведены специальные проверки для микроэмульсий, которые показали, что это влияние незначительно.

4. Расчет значений pK_a^a сольватохромных бетаиновых индикаторов

Значения pK_a^a рассчитать по уравнению:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{A_R - A_x}{A_x}, \quad (2)$$

где A_R – значение оптической плотности раствора индикатора, в котором достигается полный выход формы R; A_x – значение оптической плотности рабочего буферного раствора индикатора. Расчет провести при трех длинах волн: λ_{\max} , $\lambda_{\max} \pm 5$ нм. Затем усреднить эти значения, а также значения pK_a^a рабочих буферных растворов и рассчитать погрешность.

5. Оценка полноты связывания бетаинов каплями микроэмульсий

Для объяснения характера влияния микроэмульсий на диссоциацию индикатора необходимо располагать значением показателя кажущейся константы диссоциации в условиях полного (complete) связывания обеих сопредельных форм, pK_a^{ac} . В качестве pK_a^{ac} может быть выбрано значение pK_a^a , практически постоянное в широком интервале объемной доли органической микрофазы, φ . Осложняющим обстоятельством является возможность изменений в размерах и строении микрокапель при варьировании φ , приводящих к небольшим изменениям значений pK_a^{ac} и спектров поглощения связанных красителей. Некоторое влияние могут оказывать, несмотря на фиксированную ионную силу, и состав буферных растворов.

Исследования, проведенные ранее, показали, что за исключением бетаинового индикатора 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолята, уже при $\varphi = 0.5\%$ сомнений в полноте связывания не возникает. Пример графической зависимости, используемой для выяснения полноты связывания бетаиновых индикаторов поверхностью капель микроэмульсий приведена на рисунке 3.

Наиболее подходящими оценками pK_a^{ac} считаются значения pK_a^a при $\varphi = 1.3\%$.

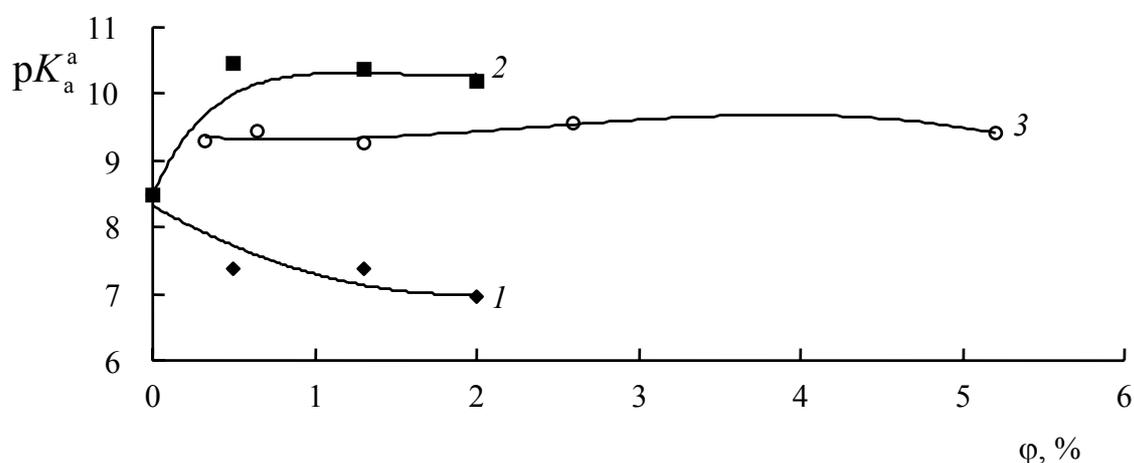


Рис. 3. Зависимость значений $pK_a^a (\pm 0.05)$ от объемной доли органической микрофазы ($\varphi, \%$), ионная сила 0.05 моль/л (буферный раствор +NaCl), 25 °С

1 – соединение 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят, ЦТАБ – циклогексанол – *n*-гексан,

2 – соединение 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят, ДСН – пентанол-1 – бензол,

3 – соединение 4-(2,4,6-три(4-*tert*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-*tert*-бутилфенил)фенолят, Твин-80 – бутанол-1 – *n*-гексан.

6. Расчет значений нормализованного параметра полярности E_T^N микроэмульсий

По значению λ_{\max} стандартного сольватохромного бетаинового индикатора (2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят) в каплях соответствующей микроэмульсии рассчитать параметр $E_T(30)$ по уравнению:

$$E_T(30) = 28591/\lambda_{\max} \text{ (ккал/моль)}. \quad (3)$$

Полученное значение $E_T(30)$ использовать для расчета безразмерного нормализованного параметра Райхардта E_T^N по уравнению:

$$E_T^N = 0.03086 \cdot E_T(30) - 0.9475. \quad (4)$$

На основании значений параметра $E_T(30)$ можно рассчитать значения параметра E_T для других бетаиновых индикаторов, используя следующие корреляционные уравнения:

$$E_T(\text{I}) = -6.124 + 1.273 E_T(30), \quad n = 42, \quad r = 0.974; \quad (5)$$

$$E_T(\text{III}) = 1.808 + 0.9424 E_T(30), \quad n = 35, \quad r = 0.999; \quad (6)$$

$$E_T(\text{IV}) = 4.940 + 0.781 E_T(30), \quad n = 47, \quad r = 0.943; \quad (7)$$

$$E_T(\text{V}) = 3.335 + 0.932 E_T(30), \quad n = 47, \quad r = 0.943; \quad (8)$$

$$E_T(\text{VI}) = 1.38 + 0.961 E_T(30), \quad n = 28, \quad r = 0.985; \quad (9)$$

$$E_T(\text{VII}) = 0.22 + 0.902 E_T(30), \quad n = 26, \quad r = 0.995; \quad (10)$$

$$E_T(\text{X}) = 10.11 + 0.97 E_T(30), \quad n = 11, \quad r = 0.991; \quad (11)$$

$$E_T(\text{XI}) = 3.049 + 0.981 E_T(30), \quad n = 26, \quad r = 0.984. \quad (12)$$

Полученные значения параметра E_T^N могут предоставить информацию о характере локализации бетаиновых индикаторов в каплях микроэмульсий и микрополярности. В таблицах 9 и 10 (смотри приложение) приведены значения параметра E_T для двух бетаиновых индикаторов в различных растворителях и значения параметра E_T^N в различных средах.

Список литературы

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
2. Микроэмульсии: структура и динамика / Под ред. Фриберга. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 320 с.
3. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К Миттела. Пер.с англ. М.: Мир, 1980. 597 с.
4. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 326 с.
5. Мчедлов-Петросян Н.О. Химическое равновесие многофункциональных соединений ксантенового и трифенилметанового рядов в неводных средах: Дис... докт. хим. наук: 02.00.04. Харьков, 1992. 619 с.
6. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Эльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. Харків: Фоліо, 2005. 304 с.
7. Водолазкая Н.А. Протолитические равновесия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ: Дисс... канд. хим. наук: 02.00.04. Харьков, 2001. 260 с.
8. Исаенко Ю.В. Кислотность, сольватация и сольватохромия в микроэмульсиях: Дисс... канд. хим. наук: 02.00.04. Харьков, 2004. 277 с.
9. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
10. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 320 с.
11. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-П.: Химия, 1992. 279с.
12. Индикаторы / Под ред. Э. Бишопа. М.: Химия, 1992. Т.1.-400 с.
13. Бейтс Р. Определение рН. Л.: Химия, 1972. 400 с.
14. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1968. 380 с.
15. Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. К.: Наукова думка, 1979. 666 с.
16. Williams K.R., Tennant L.H. Micelles in the Physical/Analytical Chemistry Laboratory. Acid Dissociation of Neutral Red Indicator // J. of Chem. Educ. 2001. V.78, No.3. P. 349-351.
17. Штыков С.Н. Организованные среды как альтернатива традиционным растворителям // UNIVERSITATES. 2003. №2. С. 20-25.
18. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Гога С.Т. Бетаины Райхардта как комбинированные сольватохромные и кислотно-основные индикаторы в

микроэмульсиях // ЖОХ Т.74, Вып.11. 2004. С. 1871-1877.

19. Мчедлов-Петросян Н.О. , Исаенко Ю.В. , Саламанова Н.В. , Алексеева В.И. , Саввина Л.П. Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях // Журнал аналитической химии. Том 58, №11. 2003. С. 1140-1154.

Приложение

Таблица 1

Приготовление ацетатных буферных растворов ($I = 0.01$ моль/л)
 5.0 мл 0.1 моль/л NaOH + x мл 0.2 моль/л CH₃COOH на 50 мл раствора

рН	x , мл	рН	x , мл	рН	x , мл
3.70	28.1	4.30	8.9	4.90	4.0
3.80	22.8	4.40	7.6	5.00	3.8
3.90	18.6	4.50	6.6	5.10	3.6
4.00	15.3	4.60	5.7	5.20	3.4
4.10	12.8	4.70	5.0	5.30	3.1
4.20	10.5	4.80	4.4	5.40	3.0

Таблица 2

Приготовление фосфатных буферных растворов
 5.0 мл 0.1 моль/л H₃PO₄ + x мл 0.1 моль/л NaOH на 50 мл раствора

рН	x , мл	I , моль/л	рН	x , мл	I , моль/л
5.80	5.19	0.0107	7.00	6.94	0.0178
5.90	5.24	0.0109	7.10	7.22	0.0189
6.00	5.29	0.0112	7.20	7.50	0.0199
6.10	5.37	0.0115	7.30	7.79	0.0212
6.20	5.45	0.0118	7.40	8.07	0.0223
6.30	5.56	0.0122	7.50	8.33	0.0233
6.40	5.68	0.0127	7.60	8.58	0.0243
6.50	5.83	0.0133	7.70	8.80	0.0252
6.60	6.00	0.0140	7.80	9.00	0.0260
6.70	6.20	0.0148	7.90	9.17	0.0267
6.80	6.42	0.0157	8.00	9.31	0.0272
6.90	6.67	0.0167			

Таблица 3

Приготовление боратных буферных растворов ($I = 0.025$ моль/л)
 6.25 мл 0.1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + x мл 0.1 моль/л HCl на 50 мл раствора

pH	x , мл	pH	x , мл	pH	x , мл
8.00	10.26	8.40	8.29	8.80	4.69
8.10	9.87	8.50	7.60	8.90	3.55
8.20	9.38	8.60	6.76	9.00	2.32
8.30	8.83	8.70	5.82	9.10	0.99

Таблица 4

Приготовление боратных буферных растворов
 6.25 мл 0.1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + x мл 0.1 моль/л NaOH на 50 мл раствора

pH	x , мл	I , моль/л	pH	x , мл	I , моль/л
9.20	0.46	0.0259	9.70	6.78	0.0381
9.30	1.79	0.0286	9.80	7.50	0.0400
9.40	3.09	0.0312	9.90	8.66	0.0417
9.50	4.41	0.0338	10.00	9.16	0.0433
9.60	5.55	0.0361			

Таблица 5

Значения pK_a^a (± 0.05) красителей 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята (**1**) и 4-(2,4,6-три(4-*трет*-бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-*трет*-бутилфенил)фенолята (**2**) в микроэмульсиях на основе неионных ПАВ (объемная доля органической фазы 1.3%; боратные буферные растворы, $I = 0.05$ моль/л (NaCl))

ПАВ	Углеводоро д	Спирт	λ_{\max} , нм		pK_a^a	
			1	2	1	2
Твин 80	<i>n</i> -Гексан	Пентанол-1	545	585 ^a	9.18	9.53 ^b
Твин 80	<i>n</i> -Гексан	Бутанол-1	535	585	9.22	9.27
ТХ 100	<i>n</i> -Гексан	Бутанол-1	543	602	8.98	9.62
Бридж 35	<i>n</i> -Гексан	Бутанол-1	554	578	8.42	9.55
Твин 80	<i>n</i> -Гексан	Циклогексанол	544	585	9.10	9.26
Твин 80	Циклогексан	Бутанол-1	545	588	9.17	9.52

^a для соединения 2,6-ди *трет*-бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята: 602 нм; ^b для соединения 2,6-ди *трет*-бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята: 10.63 ± 0.10 (боратный буферный раствор).

Таблица 6

Значения pK_a^a (± 0.1) бетаинов 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолята (**1**), 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята (**2**) и 4-(2,4,6-три(4-*трет*-бутилфенил)-пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-*трет*-бутилфенил)фенолята (**3**) в микроэмульсиях состава "катионное ПАВ – циклогексанол – *n*-гексан", $I = 0.05$ моль/л (NaCl)

φ, %	N-Цетилпиридиний хлорид			Цетилтриметиламмоний бромид		
	1	2	3	1	2	3
0.5	8.0	7.0	7.3	7.4	—	—
1.3	8.5	7.0 ^a	7.5 ^b	7.4	7.5	7.8
2.0	8.5	7.2	7.6	7.0	7.6	7.7

^a в случае N-цетилпиридиний бромида: 7.0; ^b в случае N-цетилпиридиний бромида: 7.4.

Таблица 7

Значения pK_a^{ac} бетаиновых красителей в микроэмульсии на основе катионного ПАВ (ЦПХ – пентанол-1 – *n*-гексан); объемная доля органической фазы 1.3%, фосфатные буферные растворы, $I = 0.05$ моль/л (NaCl)

Соединение	pK_a^{ac}	λ_{max} , нм
4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят	7.78 ± 0.08	448
2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	7.8 ± 0.3	533
4-(2,4,6-три(4- <i>трет</i> -бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)фенолят	7.36 ± 0.10	589
2,6-ди <i>трет</i> -бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	9.29 ± 0.03	614

Таблица 8

Значения pK_a^{ac} бетаиновых красителей в микроэмульсии на основе анионного ПАВ (ДСН – пентанол-1 – бензол); объемная доля органической фазы 1.3%, боратные, фосфатные буферные растворы, а также растворы NaOH; $I = 0.05$ моль/л (NaCl)

Соединение	pK_a^{ac}	λ_{max} , нм
4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят	10.36 ± 0.03	440
2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	10.35 ± 0.11	501–503
4-(2,4,6-три(4- <i>трет</i> -бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)фенолят	12.1 ± 0.3	659
2,6-ди <i>трет</i> -бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-фенолят	12.65 ± 0.04	577

Таблица 9

Значения λ_{\max} формы R и параметра E_T

Растворитель	4-(2,4,6-три(4- <i>трет</i> -бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4- <i>трет</i> -бутил-фенил)-фенолят		2,6-ди <i>трет</i> -бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	
	λ_{\max} , нм	E_T	λ_{\max} , нм	E_T
Бензол	833 ^a	34.3	852 ^b	33.6
Бензол + H ₂ O ^b	814	35.1	853	33.5
Пентанол-1	592 ^г	48.3	654 ^д	43.7
Бензол + пентанол-1 (1 : 1) ^e	630	45.4	722	39.6
Бензол + пентанол-1 (1 : 1.85) ^e	612	46.7	715	40.0
Бензол + пентанол-1 (1 : 2) ^e	615	46.5	688	41.6
Бензол + пентанол-1 (1 : 2) + 2.6 об.% H ₂ O ^e	600	47.6	680	42.0
Бутанол-1 + 1.3 масс.% H ₂ O	567	50.4	614	46.6
Микроэмульсии на основе неионных ПАВ	578-602	49.5-47.5	602	47.5
Микроэмульсии на основе катионных ПАВ	589	48.5	614	46.6
Микроэмульсии на основе анионного ПАВ	659	43.4	577	49.5

^a по литературным данным: 838 нм; ^b по литературным данным: 856 нм; ^b содержание воды в бензоле: 0.02 об. %, или 0.011 моль/л; ^г по литературным данным; ^д по литературным данным; ^e объемные соотношения.

Таблица 10

Значения нормализованного параметра Райхардта E_T^N в различных средах

Растворитель	E_T^N
Вода	1.000
Метанол	0.762
Бутанол-1	0.602
Октанол-1	0.543
Ацетонитрил	0.460
Диметилсульфоксид	0.444
Ацетон	0.355
Хлороформ	0.259
1, 4-Диоксан	0.164
Тетрахлорметан	0.052
Гептан	0.012
Мицеллы цетилтриметиламмоний бромида	0.700
Мицеллы неионного ПАВ Нонилфенола-12	0.693
Мицеллы додецилсульфата натрия	0.842
Мицеллы <i>n</i> -цетилдиметиламмоний пропансульфоната	0.657

Навчальне видання

Водолазька Наталія Олександрівна

Ісаєнко Юлія Валеріївна

Гога Сергій Тарасович

**Ультрамiкрогетерогеннi системи, iх вплив
на кислотнo-основнi рiвноваги
та сольватохромнi властивостi iндикаторiв**

В авторськiй редакцiї

Верстка: С. Т. Гога

61077, Харкiв, пл. Свободи, 4, Харкiвськiй нацiональнiй унiверситет
iменi В. Н. Каразiна, органiзацiйно-видавничий вiддiл НМЦ

Пiдписано до друку 04.10/2006. Формат 60×84/16.

Папiр офсетний. Друк ризографiчний.

Обл.-вид. арк. 4,0. Умов.-друк. арк. 3,72. Наклад 100 прим.

Цiна договiрна.

Надруковано ФОП “Петрова I. В.”

61144, Харкiв-144, вул. Гв. Широнiнцiв 79^В, к. 137

Свiдоцтво про державну реєстрацiю ВОО № 948011 вiд 03.01.03