

АНАЛИЗ ПРИЧИН ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

§ 8. Признаки дифференцирования силы кислот

Касаясь вопроса о причинах дифференцирующего действия, рассмотрим три наиболее типичных проявления этого свойства растворителей. При этом речь будет идти о тех системах, где с хорошей точностью можно пренебречь ионной ассоциацией, и где, следовательно, $pK_{об} = pK_a$. Сюда же относятся те случаи, когда можно сравнительно легко внести поправку на неполноту диссоциации солей.

1) Во-первых, рассмотрим массивы данных, при обработке которых критерием дифференцирования принимается отличие от единицы углового коэффициента α зависимости pK_a от pK_a^w . Л. Н. Быкова и С. И. Петров [134] подробно рассматривают уравнение, фигурировавшее еще в работе Н. А. Измайлова и И. Ф. Забары [135] и в более ранних работах:

$$pK_a = \alpha pK_a^w + \beta \quad (10)$$

В дифференцирующих растворителях $\alpha > 1$ [134]. Анализ значений α и β для различных групп кислот в растворителях разной природы имеется в работах Н. П. Дзюбы [136]. Следует, однако, сразу же отметить, что из уравнения Бренстеда–Измайлова (5) никак не вытекает отличие α от единицы. Поэтому необходимо проанализировать природу коэффициента α в ур. 10.

2) Во вторых, классический случай дифференцирования по Измайлову [3-10] сводится к тому, что на графике зависимости pK_a от pK_a^w кислоты различного зарядного типа или/и различной химической природы располагаются на разных прямых (параллельных друг другу – это согласуется с выводом о том, что $\alpha = 1$). Например, при переходе от воды к органическим растворителям наиболее сильно увеличиваются значения pK_a карбоновых кислот, pK_a нитрофенолов – меньше, pK_a сульфоаро-

матических и неорганических кислот – еще меньше, а катионных кислот – иногда даже снижаются. Со времени классических работ Измайлова [3-10] было опубликовано множество примеров подобного рода [12,13,18-21,58-61,65,66,99,61,137,138]. Проблемой здесь является степень достоверности отнесения различных соединений целиком и полностью к той или иной группе кислот; только в наиболее сильно дифференцирующих растворителях и при условии резкого различия в строении кислот различных групп здесь не возникает никаких сомнений.

В случае диссоциации соединений, склонных к таутомерным превращениям, ситуация осложняется [139]. Например, даже в пределах одной серии однотипных соединений могут диссоциировать различные функциональные группы. К тому же положение таутомерных равновесий при смене растворителя может смещаться [140]. Много данных об исследовании таутомерии методом ЯМР имеется в монографии Л. А. Федорова [141].

3) Третий важный случай дифференцирования – увеличение различий в pK_a ступенчатой диссоциации одного и того же соединения (например, значений pK_{a1} и pK_{a2} кислоты H_2A при переходе от воды к спиртам, ацетону, ацетонитрилу, и т.п.). В простейшем случае дикарбоновых кислот это можно объяснить тем, что снижение эффективного значения ϵ усиливает влияние отрицательного заряда в ионе HA^- , затрудняющее отщепление второго протона. Эффект описывается уравнением Бьеррума – Кирквуда – Вестхаймера [21,142]:

$$\delta pK_a = \frac{e^2 N_A}{2.302RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \frac{1}{\epsilon_{eff} r} \quad (11)$$

где δpK_a – разность между значениями pK_a двух кислот – содержащих и не содержащих дополнительную отрицательно заряженную группу, ϵ_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между заряженной и диссоциирующей группами (в нм); $T = 298.15$ К. Эффекты подобного рода особенно подробно рассмотрены в книге А. Н. Верещагина [143]. Как показано Н. А. Измайловым [10, с. 671-673, 881-882], снижение значения ϵ может оказаться важнее, чем снижение ϵ_{eff} , так как, в соответствии с ур. (5), значение pK_{a2} кислоты H_2A

при переходе от воды к средам с более низкой ε будет возрастать сильнее, чем pK_{a1} .

Кроме того, в средах, плохо сольватирующих анионы, особенно с локализованным зарядом (в частности, карбоксилатные), например, в ацетоне, появляются дополнительные причины дестабилизации двухзарядного аниона A^{2-} . Между тем, в зависимости от природы ионизирующихся групп можно иногда предположить и сближение значений pK_a ступенчатой диссоциации (например, pK_{a1} и pK_{a2} кислоты H_2A). Далее мы покажем, что не такими уж редкими являются случаи не только сближения значений pK_{a1} и pK_{a2} , но даже их инверсии ($pK_{a1} > pK_{a2}$). Эти данные интерпретированы с привлечением сведений о таутомерии.

4) Наконец, четвертый тип — дифференцирование, обусловленное избирательной сольватацией в смешанных растворителях. Из общих соображений такое действие представляется очевидным, но проблема разработана еще сравнительно недостаточно.

Перечисленные типы дифференцирования иллюстрируются нами ниже с использованием в качестве объектов главным образом индикаторных красителей — хромофорных органических реагентов, даже разбавленные растворы которых интенсивно поглощают свет (включая ультрафиолетовую часть спектра). Соединения этого типа использовались для разработки теорий кислот и оснований (в том числе для иллюстрации взаимодействия с кислотами Льюиса [144]), для фотометрического измерения pH [20,66],¹⁾ для построения шкал кислотности в неводных средах и функций кислотности (H_0 или, в общем случае, H_x) в концентрированных растворах минеральных и некоторых органических кислот и оснований [22], в качестве сольватохромных индикаторов полярности среды [18,56,57], а впоследствии — в качестве зондов и проб, для изучения ультрамикрорегетерогенных систем, в том числе для определения критических концентраций мицеллообразования коллоидных ПАВ [145], при исследовании биологических объектов [146,147], и так далее. Традиционным направлением остается и применение красителей в качестве органических реагентов (с самыми разнообразными механизмами действия) в аналитической химии [148,149], а также в каче-

стве люминофоров и сцинтилляторов [150-152]. Без использования красителей невозможно представить себе такие отрасли науки, как лазерохимия, фотохимия и фотомедицина. В настоящее время красители нашли новые области применения при разработке сенсорных устройств [153], для исследования двумерно-протяженных систем, в том числе пленок Лэнгмюра–Блоджетт [154]. Красителями допируют полученные золь-гель методом частицы SiO_2 и других неорганических соединений [155], которые могут использоваться, в частности, как биомаркеры.

Наши исследования были сосредоточены главным образом на трифенилметановых и ксантеновых красителях, в том числе оксиксантенах, аминоксантенах и сульфопфталеинах. Они относятся к числу соединений, наиболее широко используемых в различных областях химии и сопредельных наук, главным образом благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Наряду с ранее известными областями их применения все время появляются новые. Так, ксантеновые красители используются для сенсибилизации фотокаталитического восстановления воды [156]. Ксантеновые и сульфопфталеиновые красители применяются для мониторинга углекислого газа, кислорода и аммиака [157] и в качестве элементов волоконно-оптических систем (например, в сенсорах для контроля pH) [158]. Флуоресцеиновые красители могут закрепляться на поверхности наночастиц кремнезема при помощи ковалентной связи, а также применяться при исследовании биообъектов, в том числе в составе микрочипов или в виде «молекулярных маяков» [159]. Гидрофобизированные длинными алкильными радикалами флуоресцеины применяются в качестве двухфазных индикаторов [160], в мембранных электродах [161] и в спектрофлуориметрической гидродинамической вольтамперометрии [162]. Ценные спектрально-флуоресцентные и фотофизические свойства ксантеновых красителей используются в супрамолекулярной химии [163] и в нанометрологии (для контроля изменения размеров частиц в ходе оствальдовского созревания) [164]. Область применения этих соединений непрерывно расширяется.²⁾

Рациональное применение красителей во всех указанных областях невозможно без максимально полного учета всех возможных равновесий в жидких средах, содержащих эти соедине-

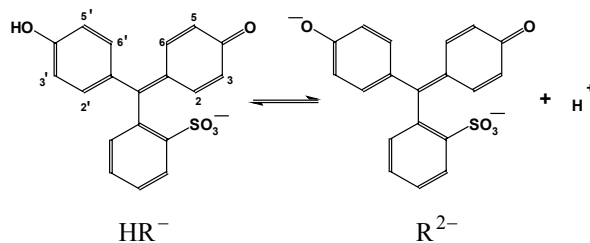
ния. Вместе с тем, исследование равновесий с участием индикаторных красителей дает богатый материал для выяснения вопроса о влиянии растворителя на свойства растворенных веществ.

§ 9. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) для кислот с одинаковыми функциональными группами. Интерпретация углового коэффициента зависимости pK_a от pK_a^w

Если в конце 40-х – начале 50-х годов исследования Н. А. Измайлова были направлены в значительной мере на выяснение природы взаимодействия молекул карбоновых кислот и фенолов с молекулами спиртов, кетонов, ацетонитрила и других растворителей в инертной среде (бензоле) с использованием криоскопического метода, то есть интерпретации величин, обозначенных в ур.(5) через $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нел}}(\text{HA})$, то в середине 50-х годов он все больше внимания стал уделять вкладу сольватации ионов в значения ΔpK_a . Речь идет, в частности, о величинах

$\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нел}}(\text{A}^-)$: «чем меньше локализован заряд аниона, чем больше его поляризуемость или рефракция, тем сильнее кислота и тем в меньшей степени она будет ослабляться при переходе к менее полярным растворителям с низкими диэлектрическими постоянными» [8]. В статье Н. А. Измайлова это положение иллюстрировалось дифференцированием растворителями силы карбоновых кислот и кето-енолов, а также сопоставлением значений pK HCl , HNO_3 , HBr и HClO_4 в аммиаке, пиридине и уксусной кислоте и другими примерами. Проблеме оценки коэффициентов активности переноса ионов [ур. (5)] посвящена была, в частности, и дипломная работа В. Н. Измайловой [5].

Последствия различной делокализации заряда в анионах однотипных соединений, различающихся лишь природой и количеством заместителей, хорошо видны на примере сульфоталеинов (табл. 3).³⁾



{Положение заместителей в ионах незамещенного фенолсульфоталеина (фенолового красного): бромфеноловый синий – 3,3',5,5'-тетрабром, бромкрезоловый зеленый – 2,2'-диметил-3,3',5,5'-тетрабром, бромкрезоловый пурпуровый – 3,3'-диметил-5,5'-дибром, бромтимоловый синий – 2,2'-диметил-5,5'-диизопропил-3,3'-дибром, *орто*-крезоловый красный – 3,3'-диметил, *мета*-крезоловый пурпуровый – 2,2'-диметил, ТС – 2,2'-диметил-5,5'-диизопропил}.

Значения pK_{a2} при фиксированном составе растворителя согласуются с электронными эффектами заместителей ($-I$, $+M$ для Br, $+I$, $+M$ для алкилов). Значения же ΔpK_{a2} существенно зависят от природы растворителя. Если в спиртах эффекты среды для всех сульфоталеинов сравнительно близки [10,172], то в дифференцирующих растворителях, например, в водно-ацетоновых смесях (рис. 1), они закономерно изменяются, монотонно увеличиваясь от бромфенолового синего (в воде $pK_{a2}^w = 4.20$) до тимолового синего (в воде $pK_{a2}^w = 9.20$). Такое изменение автоматически приводит к росту параметра α в ур. (9) для этого ряда из восьми однотипных индикаторных кислот в дифференцирующих растворителях (табл. 3; коэффициент корреляции r обычно около 0.99). Таким образом, ослабление кислотной силы тем существеннее, чем слабее данная кислота, и наоборот (примечательно, что это напоминает ситуацию с изменением значений pK_a фенолов при замене группы OH на группу OD [173]).⁴⁾

Принимая, вслед за Н. А. Измайловым, что решающим фактором, определяющим силу кислоты, является степень делокализации заряда в ее анионе (в данном случае – в ионе R^{2-}), нетрудно объяснить причину дифференцирования в ряду сульфоталеинов. Ведь именно в диполярных апротонных растворителях (ацетон, ацетонитрил, ДМСО) особенно усиливается роль ион-дипольных взаимодействий, стабилизирующих прежде всего анионы с делокализованным зарядом [18,21-23,59-61,111-113,174]. Так, в ацетоне весьма стабилен анион 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина [174], а в ДМСО пикриновая кислота становится на полтора порядка сильнее ($pK_a \approx -1$ [58]), чем в воде. Делокализация заряда в пикрат-ионе заметно проявляется и в спиртах [175].

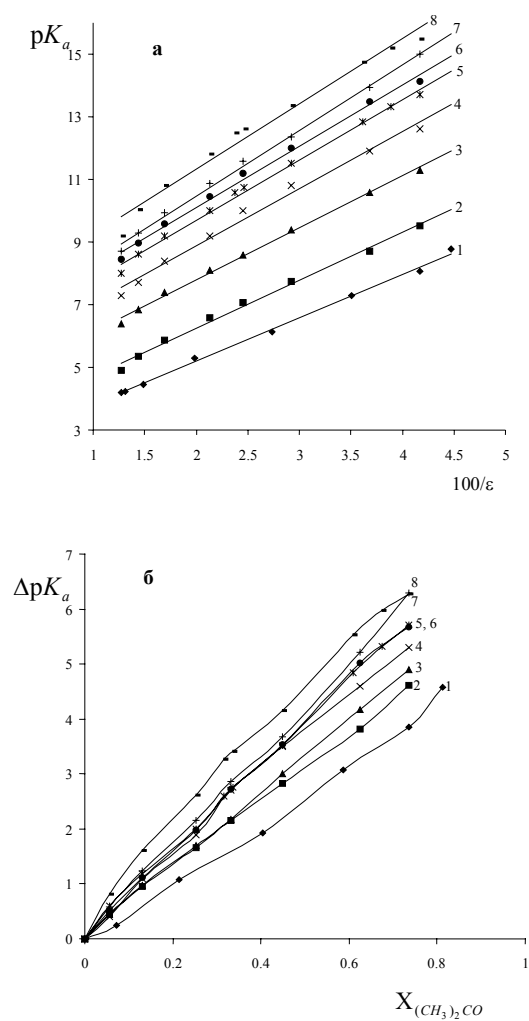


Рис.1. Влияние ацетона на показатели констант диссоциации сульфоталеинов (1 – бромфеноловый синий, 2 – бромкрезоловый зеленый, 3 – бромкрезоловый пурпуровый, 4 – бромтимоловый синий, 5 – феноловый красный, 6 – ортокрезоловый красный, 7 – метакрезоловый пурпуровый, 8 – тимоловый синий):

а – зависимость pK_a от ϵ^{-1} ;

б – зависимость $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$ от мольной доли ацетона.

Т а б л и ц а 3

**Дифференцирующее действие растворителей на диссоциацию
сульфоталейновых индикаторов: параметры уравнения**

$$pK_a = \alpha \cdot pK_a^w + \beta$$

Растворитель ^a	α	β
91%-ный водный этанол [165]	1.24	1.65
90%-ный водный ацетон [166]	1.43	2.11
91%-ный водный ДМСО [167]	1.60	-1.84
ДМФА [168]	1.55	1.44
Ацетонитрил [66]	1.97	8.93
Мицеллярный раствор ЦПХ ^б , $I = 0.05$ (Cl ⁻) [169]	1.30	-3.30
Мицеллярный раствор ЦТАХ ^в , $I = 4.00$ (Cl ⁻) [165,169,170]	1.27	-1.24
Микроэмульсии на основе ЦПХ ^б , $I = 0.05$ (Cl ⁻) [171]	1.27	-3.00

^a Содержание органического компонента выражено в массовых долях (%); I – ионная сила, М; ^б ЦПХ – цетилпиридиний хлорид; ^в ЦТАХ – цетилтриметиламмоний хлорид.

В таблице 3 отсутствуют данные для абсолютного ацетона. Ввиду крайне слабой основности этого растворителя даже незначительные следы влаги или малые (0.2-0.5%) примеси этанола [135] могут резко снизить значения pK_a вследствие пересольватации протона. И действительно, в 80-е годы выяснилось, что в чистом ацетоне все pK_a гораздо выше, чем это считалось в ранних работах. Например, значения pK_a 2,4- и 2,5-динитрофенолов в абсолютном ацетоне составляют по новым данным 15.7 и 19.8, соответственно [176]. Новые данные показывают, что для многих соединений значения pK_a в ацетоне и в ацетонитриле сравнительно близки, особенно с учетом значительного их отличия от значений pK_a^w . Так, значения pK_a 3,5-динитрофенола в ацетоне и в ацетонитриле составляют 22.7 [176] и 20.5 [66]; $pK_a^w = 6.7$.

Следует отметить, что в смесях воды с ацетоном (как и со многими другими растворителями) до области пересольватации протона для многих нейтральных кислот наблюдается линейность зависимости pK_a от ϵ^{-1} . Впрочем, как отмечалось нами

ранее [166], для значений pK_{a2} сульфоталеинов в системе вода-ацетон (до массовой доли ацетона 90%) зависимость от мольной доли ацетона, x_2 , еще ближе к линейной; во всяком случае, обе зависимости можно использовать для интерполяции, а резкое повышение pK_{a2} вблизи 100%-ного ацетона следует отнести за счет резкого роста величины $\lg \gamma_{H^+}$ вследствие пересольватации протона (последняя является фактически химической реакцией). Если зависимость из области ее линейности продлить до абсолютного ацетона, то получатся значения pK_a , много меньшие экспериментально найденных. Если допустить, что пересольватация вблизи 100%-ного ацетона мало затрагивает сопряженные формы кислоты и ее аниона (при этом не обязательно считать данные среды «условно-универсальными» [12]), а имеет место лишь для протона, то разность экспериментального и найденного экстраполяцией значений pK_a позволяет оценить вклад в $\lg \gamma_{H^+}$, вызванный пересольватацией протона (в простейшем случае: $H_3O^+ + M \rightleftharpoons MH^+ + H_2O$, где M – молекула органического растворителя). Для ацетона использование данных о диссоциации семи фенолов дает значение этого дополнительного вклада в $\lg \gamma_{H^+}$ от 9 до 11. Аналогичная обработка данных о pK_a карбоновых кислот, сульфоталеинов и ксантенов в системе вода–этанол приводит к значению ≈ 2 для вклада в величину $\lg \gamma_{H^+}$ за счет пересольватации протона в абсолютном этаноле; интересно, что такое же значение имеет $\lg \gamma_{H^+}$ ($H_2O \rightarrow C_2H_5OH$), оцененное на основании тетрафенилборатной гипотезы. Для ДМСО такой подход неприемлем, так как пересольватация протона будет заметна уже при малых добавках этого растворителя к воде, ввиду высокой его основности [177].

§ 10. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) для кислот с различными функциональными группами. Типы зарядов кислотно-основных пар

Как было показано Н. А. Измайловым [3-10], теория Бренстеда, объясняющая различие эффектов среды для катионных и нейтральных кислот, не способна объяснить существенно различные значения ΔpK_a [ур. (3)] для кислот одного типа заряда,⁵⁾

но с различными функциональными группами, например, ΔpK_a для карбоновых кислот и фенолов. Н. А. Измайлов ввел понятие химической природы (химического типа, «природной группы») кислот, подразумевая близость эффектов среды для кислот, принадлежащих к одному химическому типу, что вполне естественно, так как особенности сольватации, формирующие значения $\lg (\gamma_A / \gamma_{HA})$ [ур. (3), (5)], определяются химическим строением и, прежде всего, природой диссоциирующей (протонирующей) функциональной группы.

По мере накопления данных о значениях pK_a все новых и новых объектов понятие химического типа кислот стало подвергаться критике как неопределенное [178]. Впрочем, цитированная работа [178] в свою очередь была подвергнута критике [137]. К этой дискуссии можно добавить следующее. Во-первых, можно представить себе абстрактный «идеально дифференцирующий» растворитель, в котором малейшее различие в строении кислот будет приводить к значимым (далеко выходящим за пределы случайных погрешностей) различиям в ΔpK_a . Тогда количество химических типов кислот формально будет равно числу кислот — каждая будет образовывать свой отдельный тип. Во-вторых, в каждом конкретном случае, и в особенности в сложных кислотно-основных системах, где есть возможность существования различных таутомеров или/и конформеров, необходим учет особенностей строения.

Хорошей иллюстрацией является работа М. И. Кабачника и Т. А. Мастрюковой [137]. Эти авторы разработали общую систему $\rho\sigma$ -корреляций pK_a СН-кислот различного типа (CH_3X , CH_2XY , CHXYZ) и далее рассмотрели возможность распространения этой системы на СН-кислотность кетонных форм карбонильных соединений. Исследовав 35 реакционных серий, содержащих более 240 соединений (β -дикетонов, β -кетонитрилов и простых кетонов), эти авторы выявили, наряду с превосходной (главным образом) и хорошей корреляцией, еще и принадлежность реакционных серий к различным типам СН-кислот. Поскольку такая возможность представлялась менее очевидной, чем принадлежность к различным типам ОН-кислот (таких, например, как AgCOOH , AgOH , AgPO_3H_2), М. А. Кабачник и Т. А. Мастрюкова рассмотрели этот вопрос более подробно,

сформулировав, в частности, для енолов условия принадлежности кислот к одному химическому типу. Дикарбонильные соединения, содержащие группировку —CO—CHX—CO— , не всегда принадлежат к одному и тому же химическому типу кислот. Оказалось, что химический тип кетонных β -дикарбонильных соединений и β -кетонитрилов как кислот зависит от их строения (природа заместителей в α - и γ -положениях), причем для каждого химического типа строго соблюдается уравнение Гаммета.

На рисунке 2 представлена зависимость pK_a в 91%-ном водном ДМСО от pK_a^w , взятая из диссертации Р. Салинаса Майорги [167]. В некоторых случаях здесь даны показатели микроконстант диссоциации, вычисленных исходя из экспериментально найденных значений pK_a и констант таутомерных равновесий красителей (об этом подробнее будет сказано в главе 4). Эта картина довольно типична — точки, соответствующие карбоксильным группам (1-5) явно образуют отдельную группу. Прочие точки соответствуют диссоциации гидроксильных групп сульфоталеиновых и гидроксиксантеновых красителей, причем различия в типах зарядов также дают о себе знать (например, точки 7, 8 соответствуют диссоциации цвиттерионов, а 9, 10 — нейтральных молекул). Но при этом точка 6, соответствующая салициловой кислоте, явно не укладывается на зависимость 1....5. Возникает вопрос: можно ли считать, что салициловая кислота, однозарядный анион которой стабилизирован внутримолекулярной Н-связью даже в апротонных средах, принадлежит к иной природной группе, нежели прочие рассмотренные здесь карбоновые кислоты? При переходе от H_2O к CH_3CN различие в ΔpK_a бензойной и салициловой кислот составляет 1.6 [58,66,71], как и в 91%-ном ДМСО (рис. 2).

Характер влияния добавок органических растворителей на протонирование нейтральной формы родамина Б в водном растворе подтверждает ее цвиттерионное строение; значение pK_{a0} , отвечающее равновесию $\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R}^\pm + \text{H}^+$, изменяется в соответствии с типом заряда $+/\pm$ [167,179-181]. Лишь в средах со значительным содержанием апротонных растворителей преобладание бесцветного лактонного таутомера нейтральной формы

приводит к типу заряда $+ / 0$. В этом случае резко возрастает лишь значение $pK_{\pm, \text{COOH}}$ [167, 179-181] (рис. 2).

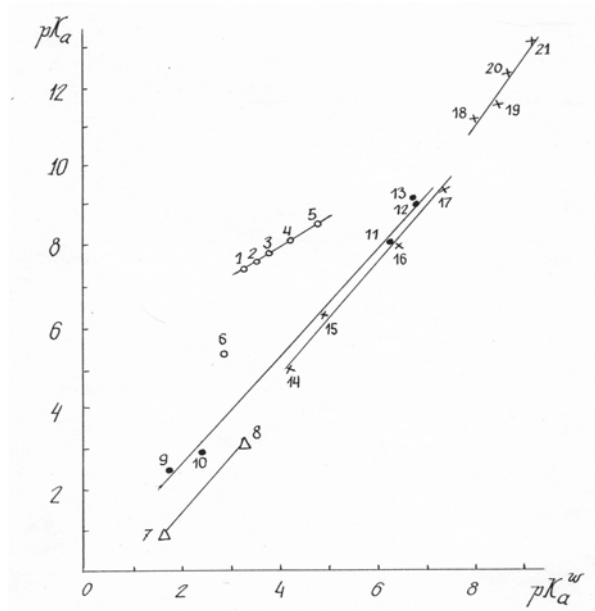
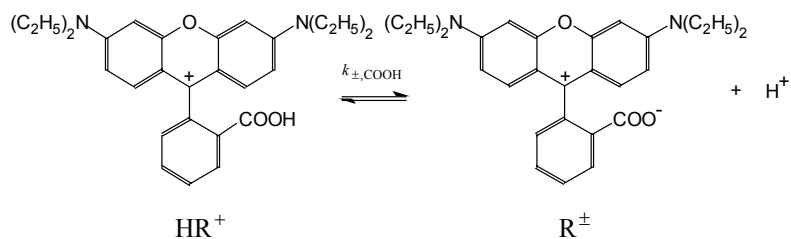
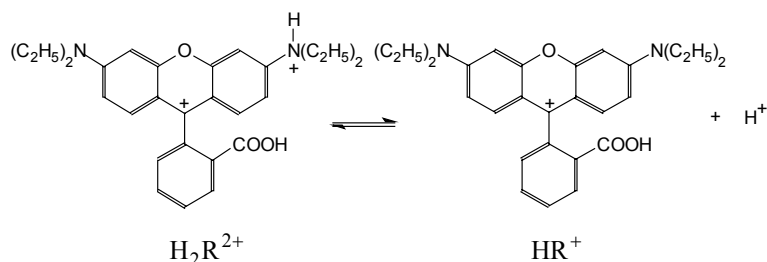


Рис.2. Зависимость значений pK_a в 91.3 %-ном водном ДМСО от pK_a в воде (pK_a^w) [167]: 1 – родамин Б, $pK_{\pm, \text{COOH}}$; 2 – флуоресцеин, $pK_{1, \text{COOH}}$; 3 – эозин, $pK_{2, \text{COOH}}$; 4 – pK_a бензойной кислоты; 5 – pK_a уксусной кислоты; 6 – pK_a салициловой кислоты; 7 – тимоловый синий, $pK_{1, Z}$; 8 – сульфифлуоресцеин, $pK_{1, Z}$; 9 – этилэозин, $pK_{1, \text{OH}}$; 10 – эозин, $pK_{1, \text{OH}}$; 11 – 6-гидрокси-9-фенилфлуорон, $pK_{1, \text{OH}}$; 12-21 – флуоресцеин, сульфифлуоресцеин, бромфеноловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпуровый, бромтимоловый синий, феноловый красный, *орто*-крезоловый красный, *мета*-крезоловый пурпуровый, тимоловый синий (все – $pK_{2, \text{OH}}$)



Протонирование катиона красителя, протекающее в водных растворах при $\text{pH} < 1$, резко ослабляется при добавлении органических растворителей различной природы (спирты, ацетон, 1,4-диоксан, уксусная кислота). Сильное снижение значения $\text{p}K_{a(-1)}$ ($\text{H}_2\text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{HR}^+ + \text{H}^+$) находится в соответствии с типом заряда $2+ / +$ [182].



Подобные эффекты наблюдались нами и для других родаминов, а также пиронинов и прочих катионных красителей: двухзарядный катион дестабилизируется при добавлении органических растворителей. Обнаруженный эффект позволяет определять макроколичества этанола в его смесях с водой, например, в лекарственных настояках. В 1 М растворе H_2SO_4 линейность зависимости светопоглощения родамина Б при 560 нм от содержания этанола наблюдается в интервале 0–30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [183].

Еще один пример зависимости $\text{p}K_a$ в смешанном растворителе от $\text{p}K_a^w$ дан на рис.3 [184]. Смесь воды с бутанолом-1 при массовой доле спирта 82% содержит почти одинаковое количество молекул H_2O и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (47 : 53), имеет значение ϵ , равное 20.8 при 298 К, и проявляет определенное дифференцирующее действие [184,185]. В отличие от рис. 3, зависимость $\text{p}K_a$ исследованных соединений в данном смешанном растворителе от $\text{p}K_a$ в метаноле линейна, с единичным угловым коэффициентом:

$$\text{p}K_a \text{ (в 82\%-ном бутаноле-1)} = -1.84 + 0.997 \text{ p}K_a \text{ (в метаноле)} \quad (12)$$

$$n = 25; \quad r = 0.988, \quad s = 0.53$$

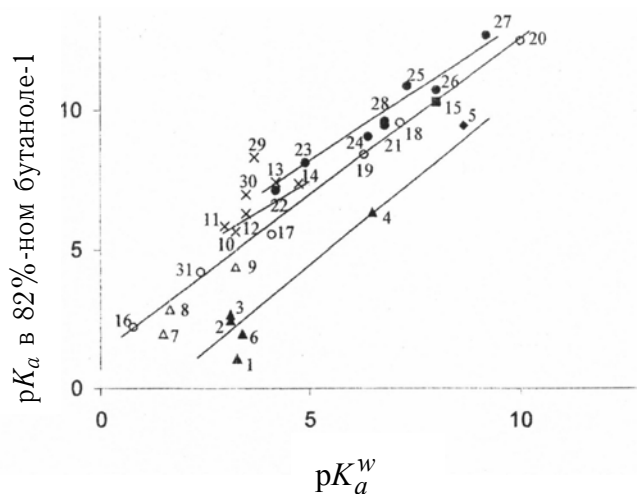
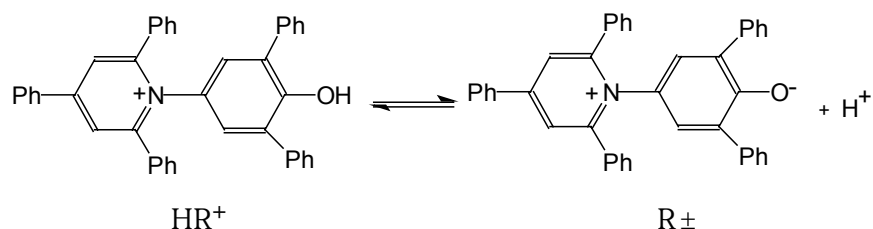


Рис.3. Зависимость значений pK_a в 82 %-ном бутаноле-1 от pK_a в воде (pK_a^w) [184,185]; в скобках указаны типы заряда: 1 – метиловый желтый (+/0), 2 – гексаметоксикрасный (+/0), 3 – этилфлуоресцеин (+/0), 4 – нейтральный красный (+/0), 5 – 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенилфенол (+/±), 6 – метилоранж (±/-), 7 – феноловый красный (±/-), 8 – тимоловый синий (±/-), 9 – сульфофлуоресцеин (±/-), 10 – родамин Б (+/±), 11 – салициловая кислота (0/-), 12 – 3-нитробензойная кислота (0/-), 13 – бензойная кислота (0/-), 14 – уксусная кислота (0/-), 15 – диэтилбарбитуровая кислота (0/-), 16 – пикриновая кислота (0/-), 17 – 2,4-динитрофенол (0/-), 18 – 4-нитрофенол (0/-), 19 – этилфлуоресцеин (0/-), 20 – фенол (0/-), 21 – сульфофлуоресцеин (-/=), 22 – бромфеноловый синий (-/=), 23 – бромкрезоловый зеленый (-/=), 24 – бромкрезоловый пурпуровый (-/=), 25 – бромтимоловый синий (-/=), 26 – феноловый красный (-/=), 27 – тимоловый синий (-/=), 28 – флуоресцеин (-/=, гидроксигруппа), 29 – эозин (-/=, карбоксигруппа), 30 – флуоресцеин (0/-, карбоксигруппа), 31 – эозин (0/-, гидроксигруппа)

Очевидно, дифференцирующее действие 82%-ного водного бутанола-1 примерно такое же, как метанола, а свободный член ур. (12) отражает различие значений $\lg \gamma_{H^+}$ в этих двух растворителях, причем, в согласии с соображениями, приведенными в конце §9, это различие должно быть отнесено главным образом за счет процесса пересольватации протона (H^+ , гидратир., в 82%-ном бутаноле-1 $\rightarrow H^+$ в CH_3OH).

Следует отметить, что прямые линии на рис. 3 проведены исходя из типов зарядов и зарядов и природы функциональных групп, что достаточно субъективно. В самом деле, в некоторых случаях тип заряда может играть даже меньшую роль, чем природа диссоциирующей группы, а в общем случае значение этих факторов может быть соизмеримым. Очень часто та или иная кислота может быть отнесена к определенному химическому типу лишь частично. Да и понятие «тип заряда» носит достаточно условный характер. Точка 5 на рис. 3 соответствует индикатору Райхардта, нейтральная форма которого имеет дипольный момент около 15 D [18] и безусловно является цвиттерионом, что и приводит к росту pK_a сопряженного катиона по сравнению с pK_a^w : тип заряда не $+/0$, как у традиционных катионных кислот, а $+/\pm$.



Но можно представить себе катионные кислоты, продукты диссоциации которых имеют меньший постоянный дипольный момент и обычно не рассматриваются как цвиттерионы, но для которых отнесение к типу заряда $+/0$ возможно лишь с оговоркой. Диссоциацию некоторых нитрофенолов и сульфоталеинов в неводных средах И. Кольтгоф, Г. Шварценбах и Р. Бейтс [20,172] описывают, рассматривая нейтральные молекулы или нейтральные хромофорные части анионов как цвиттерионы.

Поэтому, как нами уже отмечалось ранее [184], представляется целесообразным рассматривать отнесение той или иной кислотно-основной пары к определенному типу заряда и к определенному химическому типу в духе представлений о нечетких множествах (fuzzy sets) [186,187]. В этом случае весь массив диссоциирующих кислот должен рассматриваться не как совокупность объектов, полностью принадлежащих к тому или иному множеству (например, катионных или нейтральных кислот), а как континуум, в котором каждый объект с той или иной степенью принадлежит к каждому из множеств. Возможно, введение

ние в рассмотрение «функции принадлежности» [186] может в подобных случаях сделать анализ эффектов среды менее субъективным.

Особого внимания заслуживает проблема констант диссоциации кислот в 100 %-ном бутаноле-1.⁶⁾ Хотя протолитические равновесия в спиртах изучены наиболее детально, подавляющее большинство достоверных данных относится прежде всего к метанолу и этанолу [10,12,13,18-21,23,26,90,172]. Анализ литературы показывает, что сведения, относящиеся к бутанолу-1, весьма противоречивы. Например, в то время как значения pK_a кислот средней силы, в частности, метилсерной кислоты, $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$, закономерно повышаются от метанола к гексанолу-1 и линейно зависят от ϵ^{-1} [93] {см. ур. (7)}, многие значения pK_a слабых кислот, опубликованные в литературе для бутанола-1 и для других бутиловых спиртов [10,13,91,188], даже ниже соответствующих значений в этаноле. Значение pK_a бензойной кислоты, использовавшееся в ранних работах в бутаноле-1 как «реперная точка», составляет в молярной шкале концентраций 10.24 [10,91], в то время как в этаноле: 10.25 [20]. Применявшийся ранее В.И. Дуловым с сотрудниками безбуферный индикаторный метод исследования диссоциации слабых кислот может приводить, вероятно, к достаточно сильному искажению абсолютных значений pK_a . Кроме того, достаточно низкое значение ϵ бутанола-1 ($\epsilon=17.4$) уже не позволяет, очевидно, применить простую схему равновесий, оправдавшую себя в отношении метанола и этанола [10,18,20,172] и предполагающую практически полную диссоциацию всех простых солей в достаточно разбавленных растворах. Поскольку бутанол-1 относится к числу важнейших растворителей в научной практике и в промышленности, мы поставили цель систематически исследовать протолитические равновесия в бутаноле-1, сочетая спектрофотометрический, потенциометрический и кондуктометрический методы [168,185,189,190].

Спектры поглощения серии сульфоталеиновых и ксантеновых красителей были исследованы нами в трифторацетатных, трихлорацетатных, салицилатных, бензоатных и 5,5-диэтилбарбитуратных буферных растворах, а также в растворах HCl в бутаноле-1. Предполагалось, что в буферных растворах

доминируют два процесса: диссоциация буферных кислот HA и диссоциация солей NaA (LiA). Исходя из значений pK_{dis} солей, полученных при помощи кондуктометрического метода, учитывая неполноту диссоциации солей NaA и используя значения $p a_{\text{H}^+}^*$ для набора буферных растворов, разработанных ранее при помощи метода НБС США [185,189], рассчитали при помощи итерационной процедуры истинные значения pK_{HA} буферных кислот.⁷⁾ Некоторые значения pK_{HA} определены из дополнительных потенциометрических измерений со стеклянным электродом в цепях с переносом и без переноса, а также при помощи индикаторного метода. Полученный таким образом набор значений pK_{HA} и pK_{dis} позволяет рассчитывать значения $p a_{\text{H}^+}^*$ рабочих буферных растворов, использованных затем для определения значений pK_a индикаторных красителей. Поскольку концентрации буферных кислот на 2-3 порядка превышали концентрации красителей, учитывали лишь ассоциацию NaA , а соответствующие соли красителей считали полностью диссоциированными. Коэффициенты активности ионов красителей (в том числе двухзарядных), необходимые для пересчета значений pK_a в термодинамические, вычисляли по второму приближению уравнения Дебая-Хюккеля. Найденные нами значения pK_a в бутаноле-1 по своему смыслу соответствуют значениям $pK_{\text{дисс}}$ в схеме Измайлова (схема 1). Они в среднем на 1-2 единицы выше значений, имевшихся до сих пор в литературе. Например, для бензойной кислоты $pK_a = 11.48$, что, в соответствии с предсказанием Н.А. Измайлова [3], гораздо выше значения 10.24, найденного Р. Мэзоном и М. Кильпатриком. То же относится и к уксусной кислоте: $pK_a = 11.64$ (в то время как Р. Мэзон и М. Кильпатрик приводят значение 10.35, а Н. В. Личкова и В. И. Дулова – даже 9.22 [91]).

Обработка данных об ЭДС цепей с переносом для ацетатных буферных растворов в пентаноле-1 (298.15 К, $\epsilon = 15.13$) с учетом неполноты диссоциации ацетата натрия ($pK_{dis} = 4.25$, по кондуктометрическим данным) приводит к значению $pK_a = 11.07$ [190]. Расчет pK_a без учета ассоциации ионов Na^+ и

CH_3COO^- привел бы в данном случае к значению, заниженному на 0.7 единицы.

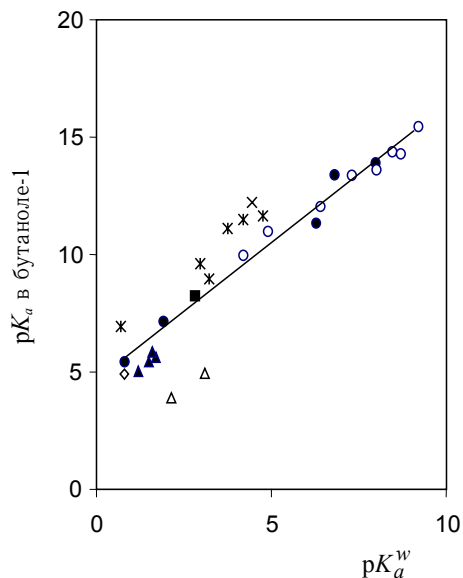


Рис.4. Зависимость pK_a в бутаноле-1 от pK_a в воде (pK_a^w)
 * – карбоновые кислоты; $\circ$ – $pK_{a,2}$ сульфоталеинов (группа OH); $\bullet$ – фенолы; $\blacktriangle$ – $pK_{a,1}$ цвиттерионов сульфоталеинов (группа OH); $\triangle$ – катионные кислоты; $\times$ – $pK_{a,1}$ флуоресцеина; $\blacksquare$ – $pK_{a,1}$ эозина; $\diamond$ – *n*-толуолсульфокислота.

Представленные на рис. 4 данные могут быть описаны одной прямой, но коэффициент корреляции при этом невысок:

$$pK_a \text{ (в бутаноле-1)} = 4.42 + 1.23 pK_a^w \quad (13)$$

$$n = 28; \quad r = 0.93$$

Попытки выделения из всей этой совокупности кислот нескольких групп, например, катионных кислот, карбоновых кислот, цвиттерионов, и т.п., кажутся естественными, но могут оказаться в значительной мере субъективными. Возможно, в подобных случаях может оказаться полезным анализ в терминах нечетких множеств.

§ 11. Изменение констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения под влиянием растворителя. Инверсия констант ступенчатой диссоциации. Учет сдвига таутомерных равновесий

Согласно Н.А. Измайлову [10, с. 671-673, 881-882], при переходе от воды к органическим растворителям снижение ϵ может приводить к увеличению разности $pK_{a2} - pK_{a1}$. В частности, это было надежно показано для случая дикарбоновых кислот в этаноле [191]. Впрочем, если первая константа отвечает диссоциации карбоксильной группы, а вторая – гидроксигруппы, то тип заряда (электростатический фактор) и природа функциональной группы будут оказывать противоположное влияние.

В зависимости от природы диссоциирующих групп возможно не только увеличение, но и уменьшение разности $pK_{a1} - pK_{a2}$. Однако большинство описанных в литературе случаев инверсии имеют несколько иную причину. Здесь достаточно упомянуть *n*-дигидроксиглутакондианил [192], аква-комплекс ртути (II) [193] и ион диазония [194] (перечисленные случаи относятся к водным растворам). В ДМСО инверсия была обнаружена для *тетра(трет-бутил) фталоцианина*: $pK_{a1} = 12.48$, $pK_{a2} = 11.75$ [195]; в циклогексиламинe для цезиевых солей 9,9'-бифлуоренила константы по первой и второй ступени найдены примерно равными [196]. Новые примеры «одновременной» диссоциации: комплексы ионов РЗЭ с глюконовой кислотой [197], комплексы меди (II) с *N*-D-глюконилглицином [198] в воде и *пара-трет-бутилкаликс[n]арены* в тетрагидрофуране [199]. Ряд других случаев, где инверсия не так однозначна, упомянут в предыдущей работе [200].

Существенно, что даже в случае одинаковых по силе кислотных групп (например, в алифатических дикарбоновых кислотах с практически изолированными карбоксильными группами) значения pK_{a1} и pK_{a2} еще не совпадают. Так, для кислот $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ при $n \rightarrow \infty$, когда влияние заряда, образующегося при диссоциации первой группы (ур. 11), пренебрежимо мало, предел разности ($pK_{a2} - pK_{a1}$) равен не нулю, а $\lg 4 = 0.60$ [21].⁸⁾ Поэтому инверсию констант ступенчатой диссоциации следует ожидать в том случае, когда при высокой стабильности двухзарядного аниона (A^{2-}) имеются факторы, дополни-

тельно стабилизирующие нейтральную форму (H_2A). Причем эти факторы не должны играть стабилизирующую роль в случае моноаниона (HA^-).

И действительно, наши исследования показали, что в системах с таутомерией, например, при диссоциации флуоресцеина в органических растворителях, традиционное соотношение $K_{a1}/K_{a2} > 1$ нарушается [200]. Рассмотрение двух ступеней диссоциации флуоресцеина ($H_2R \rightleftharpoons HR^- + H^+$, K_{a1} ; $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$, K_{a2}) с учетом детальной схемы протолитического равновесия (схема 2) приводит к соотношению:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = pk_{2,OH} - pk_{1,COOH} + \lg \alpha_{III} \quad (14)$$

Здесь α_{III} – доля хиноидного таутомера III в равновесной смеси с общей стехиометрической формулой H_2R . Моноанион HR^- флуоресцеина (но не эозина!) существует в растворах в виде структуры V. Таким образом, значение pK_{a2} соответствует диссоциации гидроксильной группы ($pk_{2,OH}$ на схеме 2). Так как константы диссоциации таких групп уменьшаются при переходе от воды к органическим растворителям не так резко, как в случае карбоксильных групп [и действительно, после оценки «микрoконстант» диссоциации k (схема 2) оказалось, что $\Delta pk_{1,COOH} > \Delta pk_{2,OH}$], а положение таутомерного равновесия нейтральной формы с ростом содержания ацетона в смешанном растворителе заметно смещается ($III \rightarrow IV$; цвиттерионный таутомер II исчезает при уже первых добавках ацетона к воде), то значения K_{a1} и K_{a2} постепенно сближаются, в области 60% ацетона происходит инверсия, а затем константы вновь расходятся, но уже в обратном порядке (рис. 5).⁹⁾ Такая тенденция к сближению K_{a1} и K_{a2} наблюдается для флуоресцеина при переходе от воды ко всем исследованным водно-органическим смесям [200,202,203], даже если инверсии и не удавалось достичь.

При интерпретации эффектов среды (ΔpK_a) в системах с таутомерией возможны два пути: либо рассматривать только экспериментально определяемые значения pK_a , подразумевая, что сдвиг положения таутомерных равновесий вносит вклад в γ_{HA} или/и γ_A (ур. 3-5), либо рассматривать равновесие между

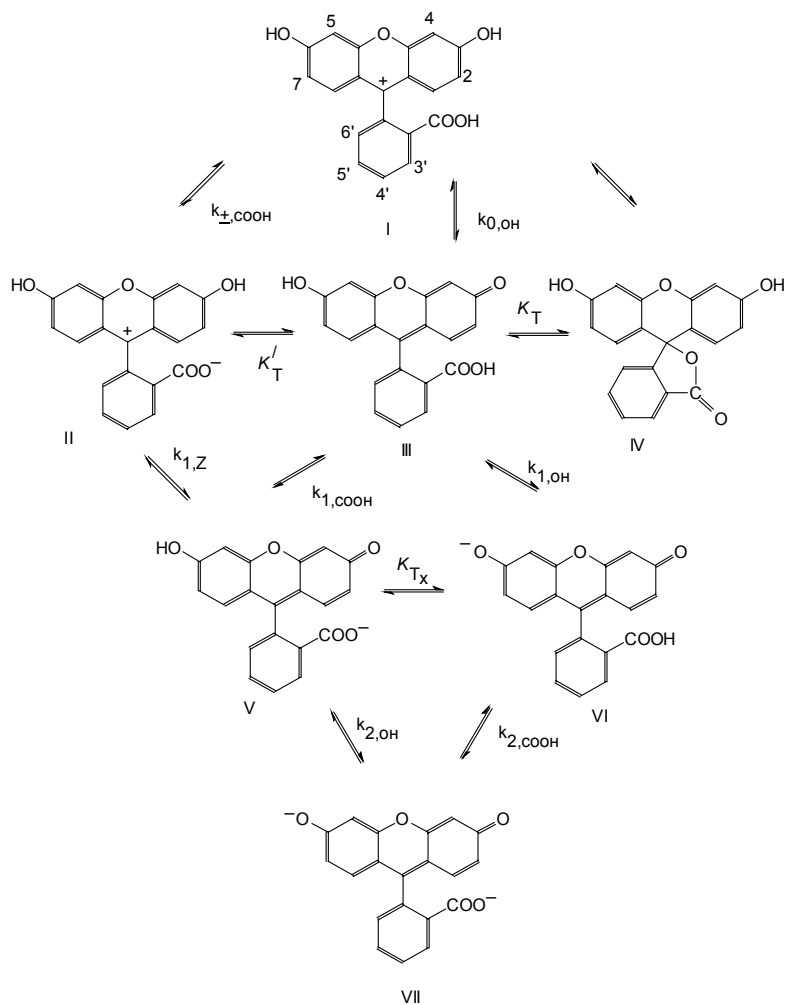


СХЕМА 2. Протолитические равновесия гидроксиксантоновых красителей (флуоресцеин – незамещенный краситель, эозин и эритрозин – соответственно 2,4,5,7-тетрабром- и тетраиодпроизводные).

$$K_T = [IV]/[III]; \quad K'_T = [II]/[III]; \quad K''_T = K_T / K'_T = [IV]/[II]; \quad K_{Tx} = [VI]/[V];$$

$$k_{\pm,COOH} = a_{H^+}^* a_{II} / a_I; \quad k_{0,OH} = a_{H^+}^* a_{III} / a_I; \quad k_{1,Z} = a_{H^+}^* a_V / a_{II};$$

$$k_{1,COOH} = a_{H^+}^* a_V / a_{III}; \quad k_{1,OH} = a_{H^+}^* a_{VI} / a_{III}; \quad k_{2,OH} = a_{H^+}^* a_{VII} / a_V;$$

$$k_{2,COOH} = a_{H^+}^* a_{VII} / a_{VI}.$$

определенными таутомерами (i-м и j-м), дополняя соответствующие уравнения еще одним слагаемым, $\Delta \lg(\alpha_j/\alpha_i)$, отражающим изменение долей соответствующих таутомеров:

$$\Delta pK_a = \lg \gamma_{H^+} + \lg(\gamma_{A_j}/\gamma_{HA_i}) + \Delta \lg(\alpha_j/\alpha_i) \quad (15)$$

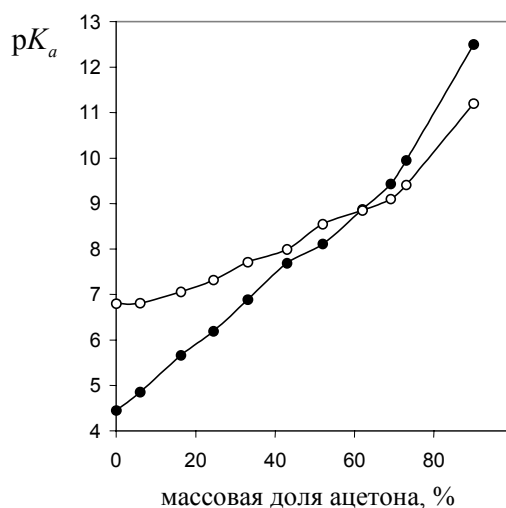


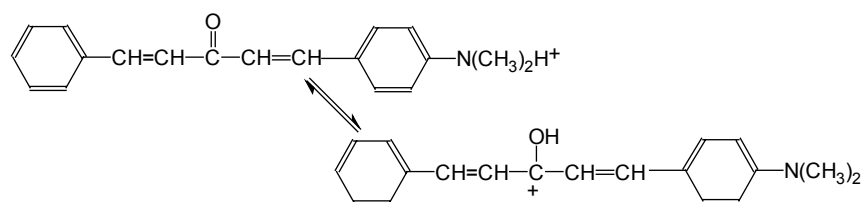
Рис.5. Инверсия констант ступенчатой диссоциации флуоресцеина в системе вода-ацетон; ● – pK_{a1} ; ○ – pK_{a2}

Поскольку сдвиг положения таутомерного равновесия происходит по причине различной стабилизации таутомеров, то данный эффект может рассматриваться как модель влияния сольватации на относительную стабильность различных конформеров [204], а также сопряженных форм (например, HA , A^-).

Превращение $B \cdots HA \rightleftharpoons BH^+ \cdots A^-$ [69,94,102] (по Ю.Я. Фиалкову: «ионизация гетеромолекулярного ассоциата» [12]) – тоже своего рода таутомерное превращение. Константа этого равновесия родственна константе $K_{пр}$ в схеме Измайлова (схема 1).

Таутомерия может проявляться в ходе варьирования состава растворителя весьма неожиданным образом. Так, аномальные спектральные эффекты были обнаружены при исследовании по-

ведения серии диметиламинохалконов в системе толуол – трифторуксусная кислота [205]. Этот растворитель может быть отнесен к числу «условно-универсальных», по Ю. Я. Фиалкову [12]. Рассмотрим упомянутые эффекты на примере одного из соединений: $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CH--CO--CH=CH--C}_6\text{H}_4\text{--}n\text{--N(CH}_3)_2$. При плавном варьировании концентрации CF_3COOH на первой стадии (до ~ 0.001 М кислоты) образуется водородно-связанный комплекс, как обычно в подобных системах [206]. Затем (при концентрации кислоты порядка 0.01 М) происходит протонирование по диметиламиногруппе. Дальнейшее повышение кислотности (0.05-1.0 М CF_3COOH) приводит к тому, что растворы приобретают глубокую окраску, что связано с депротонированием диметиламиногруппы и появлением оксикарбониевого катиона:



(очевидно, эти таутомеры существуют в толуоле в виде соответствующих ионных ассоциатов с анионами CF_3COO^-). Образование оксикарбониевого иона сопровождается bathochromic сдвигом (~ 130 нм) и в случае 2,5-бис-(3'-диметиламинопропен-2'-илиден) цикlopentanона, нового индикатора для малополярных сред, содержащего карбонильную группу в середине полиметиновой цепи и две концевые диметиламиногруппы [207]. При дальнейшем повышении концентрации кислоты (> 6 М), а также в 96%-ной водной H_2SO_4 , полоса в видимой области исчезает, вследствие протонирования обоих центров основности.

Подобная аммониево-оксикарбониевая таутомерия напоминает таутомерию аминокислот в системе $\text{H}_2\text{O--H}_2\text{SO}_4$ [208]. Зависимость константы таутомерного равновесия от состава смешанного растворителя может быть обусловлена, в частности, процессами ассоциации трифторуксусной кислоты в толуоле [209]⁹ и более сложными процессами, протекающими с участием ионных ассоциатов «протонированный аминокислота + трифторацетат». Рассмотренный случай таутомерии иллюстри-

рует сложность возникающих ситуаций: кислый компонент начинает уже играть роль соразтворителя. Формально такие случаи относят к системам, описываемым двумя функциями кислотности [22,208].¹¹⁾

§ 12. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) в смешанных растворителях. Избирательная сольватация

В смешанных растворителях возможность преимущественной сольватации тех или иных участников протолитических равновесий различными соразтворителями (вплоть до избирательной сольватации) является очевидной.

Особенно много исследований было посвящено пересольватации протона в смешанных растворителях, например, в водно-органических [10,12,21,93,116,210]. Уже в ранних работах [10,21,210] были оценены константы обмена протоном между молекулами воды и спирта ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{M} \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{H}_2\text{O}$) при добавлении небольших количеств H_2O к растворам HCl в спиртах; при этом применялись различные методы: индикаторный, кондуктометрический, кинетический, а также метод ЭДС. Простая схема обмена протоном между молекулой воды и органического растворителя M в ряде случаев может не отражать все происходящие в растворе процессы. Если гидратированному протону приписать другое строение, то и константа равновесия будет иной.

В работах М. И. Винника [211] иону лиония в воде приписывается строение H_5O_2^+ , а процессы протонирования молекул оснований B рассматриваются в виде обменной реакции ($\text{H}_5\text{O}_2^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+\text{B} + \text{H}_2\text{O}$); соответственно могут быть представлены и реакции пересольватации протона, например, в водно-этанольных смесях [211]. Той же точки зрения придерживается Г. Цундель [69], а также другие авторы [212]. Отметим, что доказательства существования иона H_5O_2^+ получены лишь в сильнокислых средах [211].

По другим данным, в случае водных растворов точнее говорить об ионе $\text{H}_{11}\text{O}_5^+$, а пересольватация при добавках спирта, ацетона, 1,4-диоксана и других органических растворителей сво-

дится к замене одной молекулы воды в комплексном катионе на молекулу органического растворителя [213]; на таком подходе основан даже способ определения значений γ_{H^+} в водно-органических смесях [213], не лишенный, впрочем, некоторых недостатков [214].

По И. Кольтгофу и М. Чантуни [215], в ацетонитриле могут быть идентифицированы продукты ступенчатой гидратации протона H_3O^+ до $H(H_2O)_4^+$, в процессах же пересольватации протона в ДМСО, происходящих при добавках воды, И. Кольтгоф и И. Редди рассматривают ион H_3O^+ [216]. Интересно, что Г. А. Крестов с сотрудниками, исследуя пересольватацию протона в системе $HClO_4-H_2O$ -ДМСО [177], не конкретизируют структуру гидратированного протона. Отметим также, что в результате изучения взаимодействия $HClO_4$ с небольшими количествами H_2O в сульфолане сделан вывод о возможности существования иона H_4O^{2+} в этом растворителе [217].

В большом цикле работ школы Ю. Я. Фиалкова по термодинамике пересольватации протона [12,93,116,218] в различных смешанных растворителях гидратированный протон рассматривается в виде иона H_3O^+ .

Упомянем также точку зрения Г. Герца [219], согласно которой понятие «ион H^+ в растворе» (водном) обозначает некое динамическое свойство раствора. Это согласуется с тем фактом, что многие авторы предпочитают не конкретизировать стехиометрию гидрата протона и применяют менее обязывающий символ H^+ .

В работе Е. Пинеса и Р. Флеминга [220] продемонстрирована поразительно четкая аналогия между зависимостями pK_a катионных кислот и логарифма времени жизни фотодиссоциации катиона 1-аминопирена от состава смесей воды с метанолом, ДМСО, ацетонитрилом и 1,4-диоксаном. Авторы связывают это обстоятельство с разрушением структуры воды при разбавлении ее органическими растворителями. Интересно, что поведение фотокислот в области малых добавок воды к метанолу и ацетонитрилу коррелирует со значениями соответствующих констант обмена протоном.¹²⁾ О. Попович [221] отметил параллелизм между изменением γ_{H^+} и константы скорости кислотного катализа мутаротации α -глюкозы в водно-этанольных смесях.

По данным ИК спектроскопии [212], в таких растворителях, как CCl_4 и CH_2Cl_2 , спирты образуют с HCl и HBr комплексы не только состава 1:1, но и 2:1 (по аналогии с ионом H_5O_2^+ , но ввиду низкого значения ϵ возникает ионный ассоциат с анионом галогена), что может отражаться на механизме реакций галогенирования спиртов [212].

Интересно масс-спектрометрическое исследование газовой сольватации протона смесью молекул воды и спирта [222]. Оказалось, что в кластерах общего состава $\{(\text{ROH})_n(\text{H}_2\text{O})_m\}\text{H}^+$ при $n + m < 20$ для пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, 2-фторэтанола и 2-хлорэтанола наблюдается следующая закономерность: в малых кластерах протон сольватирован главным образом молекулами спирта, а при увеличении размера кластера — молекулами воды. Авторы [222] анализируют связь этих эффектов со значениями поляризуемости и протонного сродства молекул воды и спиртов; из работ П. Кебарле известно, что хотя высокая подвижность протона затрудняет установление структур ассоциатов (по сравнению, например, с катионами металлов), но все же маленькие кластеры $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$ и $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ в газовой фазе идентифицированы [222].

В литературе накопилось большое количество данных по значениям pK_a в смешанных растворителях; сошлемся лишь на некоторые наиболее типичные [10,12,13,18,20,21,32,33,34,90,93,116,134,135,137,166,167,174,178,182,200,223-238]. Эти данные относятся в основном к водно-органическим растворителям и имеют большое практическое значение, так как позволяют рассчитывать равновесия диссоциации кислот в различных условиях и в ряде случаев удобны для иллюстрации свойств веществ, например, в терминах $p\sigma$ -анализа. В то же время, интерпретация таких результатов осложнена вероятной преимущественной (избирательной) сольватацией участников реакции. Кроме того, возможна избирательная сольватация различных частей таких больших молекул, как приведенный выше (§11) бетаин Райхардта.

Характерные примеры зависимостей pK_a от состава смешанных растворителей даны на рисунках 6 и 7; в таблице 4 представлены значения pK_a некоторых органических кислот, отобранные нами в качестве наиболее надежных.

Анализ зависимостей pK_a от состава водно-органической смеси проводился различными способами. Так, рассматривались зависимости pK_a карбоновых кислот и фенолов от значений ϵ^{-1} [224,228-230], причем наблюдались отклонения от линейности, которые объяснялись различием значений ϵ вблизи ионов и в объеме раствора, а также геометрическими особенностями реагентов [230]. В отличие от постулата Гаммета, пригодного для различных реакционных серий, подход Е. Грюнвальда, связанный с введением «функции активности» [223], не оказался универсальным [227]; к тому же он ведет к значению γ_{H^+} в этиловом спирте, почти на три порядка превышающему значение, полученное при помощи тетрафенилборатной гипотезы [37].

Т а б л и ц а 4

Значения pK_a органических кислот, использованных для создания буферных систем в водно-органических смесях (указана масс. доля в %); 298 К [166, 167, 184, 185, 200, 202, 203]

Система	Значения pK_a кислот			
	салициловая	бензойная	уксусная	5,5-диэтил-барбитуровая
Вода	2.97	4.20	4.76	7.98
21.6 % ДМСО	3.16	4.52	—	7.85
42.2 % ДМСО	3.29	4.90	—	8.33
60.3 % ДМСО	3.58	5.55	—	8.62
81.4 % ДМСО	4.46	6.47	7.27	9.26
91.3 % ДМСО	5.22	8.05	8.54	10.77
33.0 % ацетона	—	—	5.73	8.88
52.1 % ацетона	4.28	—	6.55	9.58
62.4 % ацетона	4.75	—	7.17	10.19
73.6 % ацетона	5.48	—	8.08	11.02
85.5 % ацетона	6.68	—	9.52	12.32
90.0 % ацетона	7.22	9.75	10.27	12.82
64 % 1,4-диоксана	5.58	7.40	7.58	10.82
91.4 % этанола	5.58	7.50	7.61	10.79
82 % бутанола-1	5.85	7.42	7.36	10.35

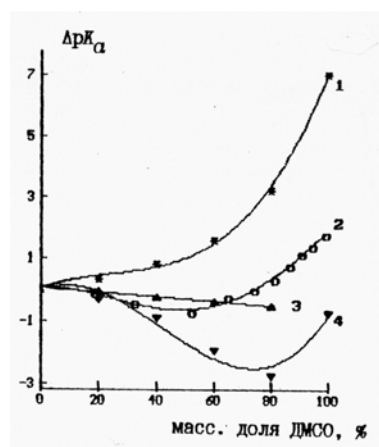


Рис. 6. Зависимость ΔpK_a от состава смешанного растворителя вода-ДМСО: 1 – бензойная кислота [Mollin J., Pavelek Z., Navrátilova J., Řestánková A. Coll. Czech. Chem. Comm. 1985. V. 50. P. 2670-2678]; 2 – глицин [Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202-2204]; 3 – тимоловый синий (ΔpK_{a1}) [De A.L., Atta A.K. Canad. J. Chem. 1986. V. 64. No. 8. P. 1521-1526]; 4 – *n*-нитроанилин [Janardhanan S., Kalidas C. Indian J. Chem. 1983. V. 22A. No. 1. P. 17-19].

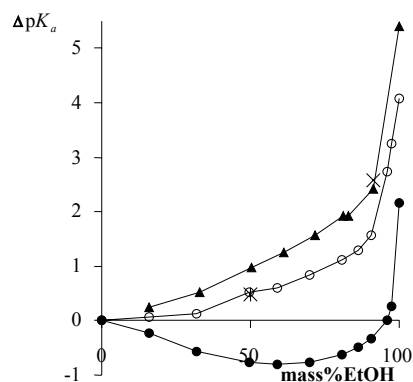


Рис. 7. Эффекты среды, $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$, в водно-этанольных смесях [419]; сплошные кружки: ΔpK_{a0} 6-гидрокси-9-фенилфлуорона; полые кружки: ΔpK_{a1} того же красителя; треугольники: ΔpK_{a2} бромфенолового синего; x: ΔpK_{a0} родамина В; *: ΔpK_{a0} 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1) фенола.

В ряде работ проведен $\rho\sigma$ -анализ данных в водно-органических смесях [134,137,227,232,239]. Б. Л. Финкельштейном и Б. И. Истоминым было показано, что зависимость pK_a 4-нитробензойной кислоты от pK_a бензойной кислоты в смесях воды с метанолом, этанолом, метилцеллозольвом, сульфоланом, ДМСО, 1,4-диоксаном, ацетоном и тетрагидрофураном линейна ($r = 0.9998$, $n = 26$, $s = 0.086$), имеет угловой коэффициент 0.817 ± 0.002 и проходит через начало координат; выпадают лишь точки для чистого метанола, этанола и водно-диоксановые смеси с низкими значениями ϵ [232]. Далее, был обнаружен еще ряд реакционных серий с *n*- и *m*- заместителями, для которых наблюдалась чисто мультипликативное соотношение, позволяющее разделить сольватационную и структурную составляющую. Прохождение прямой через точку (0,0) предполагает наличие гипотетического растворителя, в котором значения pK_a для всех заместителей равны нулю.¹³⁾

Константы равновесия гидролиза анионов карбоновых кислот и фенола в водно-этанольных и водно-ацетоновых смесях ($X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^-$) сравнительно мало изменялись вплоть до массовой доли органического сорастворителя 72 % [228]. Для нескольких карбоновых кислот в изодиэлектрических смесях воды с метанолом, этанолом и 1,4 диоксаном при ϵ не ниже 40 совпадают не значения K_a , а константы равновесия ($HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$) [224]. В остроумном исследовании Я. Кондо и Н. Токуры [233] из анализа зависимостей pK_a 2,6-динитрофенола, бензойной и уксусной кислот, хлороводорода и бромоводорода, а также анилина, N-метил- и N,N-диметиланилина от состава водно-метанольной смеси получен набор констант равновесий между сольватами протона с различным соотношением H_2O и CH_3OH . К. Ивачидо с соавторами [174] из анализа зависимостей pK_a пикриновой кислоты и 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина от концентрации воды в ацетоне, метилэтилкетоне и метилизобутилкетоне сделан вывод о том, что при малых добавках воды к кетонам протон существует в виде ионов $H_9O_4^+$.

Ю. Я. Фиалковым развит подход к анализу температурных изменений констант диссоциации в водно-органических смесях, основанный на учете изменения ϵ с температурой [12], а также

одновременный учет влияния пересольватации и изменения ϵ в водно-органических [235] и смешанных безводных [116,236] растворителях на диссоциацию кислот. В работах В. И. Лебеда [33,34] содержится несколько иной подход к проблеме пересольватации, позволяющий удовлетворительно описать зависимость pK_a карбоновых кислот от состава смешанного растворителя с помощью уравнения, учитывающего активности соразтворителей и значение ϵ .

А. В. Агафонов [237] ввел понятие «избыточных» значений pK , $pK_{изб}$, которые отражают неаддитивность изменений pK_a . Зависимости $pK_{изб}$ от молярной доли метанола и этанола в их смесях с H_2O совпадают для кислот различной химической природы и типов заряда, хуже совпадение для ДМСО, а для оксида дейтерия значения $pK_{изб}$, естественно, весьма малы [237]. Все же нужно заметить, что сам характер зависимости $pK_{изб}$ от x_2 в значительной мере отражает пересольватацию протона. В частности, наименьшие значения $pK_{изб}$ в системе вода-спирт примерно на единицу отрицательнее, чем в системе вода-ДМСО, хотя абсолютные значения pK_a карбоновых кислот в ДМСО выше, чем в спиртах (например, pK_a бензойной кислоты в метаноле, этаноле и ДМСО составляют соответственно 9.40, 10.25 и 11.1).

Другой развиваемый в последнее время подход заключается в получении уравнений, связывающих значения pK_a органических кислот с составом водно-спиртовой смеси [234]. При этом рассматривается взаимодействие электролита с двумя чистыми растворителями и со смешанным растворителем в терминах преимущественной сольватации; метод разработан на примере нитрофенолов, бензойных и уксусной кислот в системе вода-пропанол-2 и может найти применение для прогнозирования значений pK_a и pH при использовании указанных смесей в жидкостной хроматографии [234].

Поскольку нейтральные формы реагентов также участвуют в протолитических равновесиях, представляет интерес количественное исследование избирательной сольватации неэлектролитов в водно-органических смесях с использованием химических сдвигов в спектрах ПМР [240]. Оценка значений коэффициентов активности переноса нейтральных молекул проводится с исполь-

зованием метода растворимости [231]; в ряде случаев удобнее бывает использовать для этой цели распределение молекул между водой и ограниченно смешивающимся с водой органическим растворителем [241]¹⁴⁾, а также распределение между водно-диметилсульфоксидной смесью и *n*-гептаном [242]. В случае, когда нейтральные формы реагентов могут существовать в виде различных таутомеров, варьирование растворителя сводится прежде всего к сдвигу положения таутомерного равновесия, как это было показано Г. Вадой с соавторами на примере глицина [243].

Имеются примеры исследования термохромных эффектов индикаторов в терминах коэффициентов активности переноса γ [244]. В работе В. В. Кузнецова [245] вновь показана целесообразность использования величин γ при прогнозировании поведения органических аналитических реагентов. Имеются большие сводки значений функций кислотности минеральных кислот в водно-органических растворителях, полученных при помощи индикаторов [246].¹⁵⁾

В качестве примера изучения смешанных безводных растворителей с помощью индикаторов можно привести исследование основности двойных смесей этилендиамина с диполярными апротонными (или НДВС) растворителями. Основность таких смесей, исследованная при помощи индикатора тимолового синего, изменяется монотонно [247]; напротив, экстремальный характер зависимости основности от состава смесей этилендиамина со спиртами указывает на сильные специфические взаимодействия между молекулами соразтворителей, что подтверждается и другими методами [247].

Проблема пересольватации протона в смешанных растворителях в общем случае с трудом поддается решению, но вполне возможно при переходе от стандартного растворителя (воды) к водно-органической смеси делать выводы относительно избирательной сольватации в ряду однотипных кислотно-основных пар, различающихся своей гидрофобностью. Нами было показано, что в ряде случаев преимущественная (избирательная) сольватация в водно-органических смесях может проявляться довольно явным образом. В таблице 5 представлено отношение значений K_{a2} индикатора фенолового красного (незамещенного фенолсульфопфталеина) и его 2,2'-диметил-5,5'-диизопропил-3,3'-

дибромпроизводного, бромтимолового синего, в различных системах. В зависимости от природы растворителя это отношение изменяется более чем в десять тысяч раз: от 0.002 в ацетонитриле до 25 в мицеллярных растворах неионного ПАВ. При этом прослеживается такая закономерность: в воде значения pK_{a2}^w фенолового красного и бромтимолового синего составляют соответственно 8.00 и 7.30 [248], и в диполярных апротонных (НДВС) растворителях и их смесях с водой это различие увеличивается; в частности, в ацетонитриле [66] – до 2.7 единиц pK_{a2} .¹⁶⁾ В то же время, в спиртах и в некоторых спирто-водных смесях значения pK_{a2} двух соединений несколько сближаются по сравнению с pK_{a2}^w , а в смешанных растворителях бутанол-1 – вода и 2-метил-пропанол-1 – вода со значительным содержанием воды, а также в тройной смеси этанол – бензол – вода происходит даже инверсия констант: pK_{a2} (бромтимолового синего) > pK_{a2} (фенолового красного).¹⁷⁾ Очевидная причина – ближайшее сольватное окружение ионов бромтимолового синего относительно обогащено неводным растворителем по сравнению с ионами фенолового красного.

Эти данные позволяют говорить о двух типах дифференцирующего действия смешанных растворителей. (1) С одной стороны, в смесях воды с диполярными апротонными растворителями ключевую роль играют ион-дипольные взаимодействия, и pK_a кислот с сильно делокализованным зарядом аниона не так резко повышаются по сравнению с pK_a^w , как в случае кислот, заряд в анионе которых локализован. Это влечет за собой сильный рост углового коэффициента α в ур. (10); см. также §9. (2) С другой стороны, в смесях воды со спиртами и 1,4-диоксаном возрастает роль преимущественной сольватации: в результате «сортировки» молекул воды и спирта (1,4-диоксана) соединения с гидрофобными заместителями оказываются в более «осушенном» окружении, что отражается на их значениях γ_{A^-}/γ_{HA} . Вероятно, эффекты, наглядно проявляющиеся в смесях воды с бутиловыми спиртами и в тройной смеси, вносят свой вклад в общие эффекты среды в смесях воды с метанолом, этанолом и пропанолом-2, но проявляются там не столь явно. Например, при переходе от 45% к 76%-ному водному этанолу

значение pK_a уксусной кислоты увеличивается на 1.18 единицы, а значения pK_a дифенилметилуксусной и диметилфенилуксусной кислот – на 1.44 единицы [226].

Т а б л и ц а 5

Два типа дифференцирующего действия растворителей: изменение соотношения констант диссоциации фенолового красного и бромтимолового синего

Среда	$\frac{K_{a2}(\text{фенол.красн.})}{K_{a2}(\text{бромтимол.син.})}$
Ацетонитрил [66]	0.002
ДМСО [58]	0.004
91% ДМСО [167]	0.018
90% ацетона [166]	0.08
72.4% ацетона [166]	0.19
52% ацетона [166]	0.16
Вода [248]	0.20
5% бутанола-1 [185,190]	0.33
82% бутанола-1 [185,190]	1.62
86% бутанола-1 [185,190]	1.17
90% бутанола-1 [185,190]	1.19
94% бутанола-1 [185,190]	0.92
96% бутанола-1 [185,190]	0.69
98% бутанола-1 [185,190]	0.56
Бутанол-1 [185]; различные значения I	0.35 - 0.59
Метанол [172]	0.4
Этанол [172]	0.4
91% этанола [165]	0.69
64% 1,4-диоксана [203]	0.55
47% этанола – 47% бензола – 6% воды [250]	1.44
Мицеллярный раствор бридж 35 [203]	25
Микроэмульсии, НПАВ [249]	2.5
ЦПХ, 0.05 М Cl^- [169]	0.19
ЦТАХ, 4.0 М Cl^- [165]	0.35
МЭ, ЦПХ, 0.05 М Cl^- [171]	0.42

В мицеллах и микроэмульсиях на основе катионных ПАВ (табл. 3,5) проявляется скорее первый тип дифференцирующего действия, а в аналогичных дисперсиях на основе неионных ПАВ (табл. 5) – второй тип. В последнем случае, помимо различий в характере сольватации в дисперсной фазе иногда имеет место и неполное связывание ионов фенолового красного, вследствие их большей гидрофильности.

Данные таблицы 6 иллюстрируют сильные различия в значениях ΔpK_a органических кислот разного химического типа при переходе от воды к тройной смеси этанол-бензол-вода.

Вероятно, исследование дифференцирующего действия смешанных растворителей все еще представляет собой широкое поле деятельности.¹⁸⁾

§ 13. Солевые эффекты в водных растворах

В литературе имеются большие сводки данных о коэффициентах активности органических ионов и молекул в водных растворах, например, обзор Н. П. Комаря, в котором подводятся итоги определения полного набора параметров равновесий реагентов в водно-солевых растворах [255]. Известны некоторые особенности солевых эффектов для многозарядных органических ионов и цвиттерионов [256], а также некоторых индикаторов сложного строения [248]. Детальный анализ и классификация солевых эффектов имеются в ценных монографиях Дж. Гордона [23], А. Лупи и Б. Чубар [257]. Там же рассмотрено множество примеров специфических солевых эффектов, не описывающихся теорией Дебая–Хюккеля и сводящихся к ассоциации ионов исследуемых реагентов с противоположно заряженными ионами фонового электролита. Подробно рассматривает данную проблему А. В. Агафонов [237]. Изопиестические исследования позволили утверждать, что ионы тетраметилгуанидиния и H_3O^+ в воде образуют ионные пары весьма необычного строения с различными анионами, например, трихлорацетат-ионом [258]. Зависимость значений pK_{a2} сульфоталеинов от I была описана расширенным уравнением Дебая–Хюккеля [259]. Введение в рассмотрение ионных пар позволило М.И. Виннику с сотрудниками утверждать, что неподчинение различных индикаторов функции H_0 является кажущимся [260].¹⁹⁾

Т а б л и ц а 6

Значения pK_a [$\pm (0.05-0.10)$] кислот в смеси этанол – бензол – вода с массовыми долями компонентов 47%, 47% и 6%, соответственно; 298 К [250] ^a

Кислота	pK_a^w	pK_a^b	Тип заряда	ΔpK_a
Бензойная	4.20	9.26	0/–	5.1
Салициловая	2.97	7.60	0/–	4.6
o-(4,4'-дигидроксифенил)-метилбензойная	—	9.33	0/–	—
α -Нафтойная	3.69	8.96	0/–	5.3
Уксусная	4.76	9.35	0/–	4.6
н-Гептановая	4.89	9.85	0/–	5.0
Пальмитиновая	—	9.84	0/–	—
Стеариновая	—	9.86	0/–	—
5,5-Диэтилбарбитуровая	7.98	11.97	0/–	4.0
5-Этил-5-фенилбарбитуровая	7.45	11.92	0/–	4.5
Феноловый красный	8.00	12.19	–/=	4.2
Бромтимоловый синий	7.30	12.35	–/=	5.0
4-(2,4,6-Трифенил-пиридиний-1-ил)фенол	8.55	10.27	+/ $\pm$	1.7
2,6-Дихлор-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1-ил)фенол	4.76	6.99	+/ $\pm$	2.2

^a Данные о константах диссоциации кислот в системах метанол-бензол и метанол-бензол-вода имеются в работе В.В. Александрова, Л.Л. Спивак и Л.К. Захарченко [Журн. физич. химии. 1965. т.35. №1. с. 58-63].

^b Значения рассчитаны с учетом неполноты диссоциации буферных солей.

Нами было исследовано достаточно необычное влияние солей на значения $pK_{a(-1)}$ родамина Б ($H_2R^{2+} \rightleftharpoons HR^+ + H^+$). В водных растворах HCl, HClO₄, H₂SO₄ в области, пограничной между «обычным» интервалом pH и началом шкалы H_x , удалось показать образование малоустойчивых (pK_{dis} от 0.1 до 1.2) ионных ассоциатов $H_2R^{2+} A^-$ [261].

Другим примером «замаскированных» слабых побочных эффектов электролитов является выявленное нами усиление димеризации катиона родамина 6Ж под действием минеральных кислот, происходящее параллельно с протонированием красителя [262]. Наблюдать усиление димеризации родамина 6Ж в воде под действием неорганических солей затруднительно, так как происходит высаливание красителя в виде R^+A^- . В отличие от родамина 6Ж, родамин Б в щелочной и нейтральной среде существует в виде хорошо растворимого в воде цвиттериона (см. выше), и введением значительных количеств соли (например, 11.7 М LiCl) можно уже в разбавленных растворах красителя получить спектр димера [263]. Здесь мы не рассматриваем димеризацию красителей, которая имеет место главным образом в их достаточно концентрированных водных растворах [264]. Учитывая тенденцию красителей к ступенчатой ассоциации (агрегации) в водных растворах, можно предположить, что уже при сантимольярных концентрациях помимо димеров возникают частицы, которые можно рассматривать как субколлоидные. Возможности, открывающиеся при применении хеометрических методов анализа данных, иллюстрирует работа, выполненная нами совместно с Ю. В. Холиным [264].²⁰⁾

Хотя в ряде случаев концентрированным растворам неорганических солей в воде и свойственно дифференцирование силы кислот [265], однако в большинстве случаев сильного дифференцирующего действия достичь не удастся. Так, для флуоресцеина в водных растворах KCl (0.05-2.3 М) смешанные константы диссоциации зависят от ионной силы достаточно традиционным образом [266]:

$$pK_{a0} = 2.14 + 0.50 I^{1/2} - 0.32 I + 0.04 I^{3/2}; \quad (16)$$

$$pK_{a1} = 4.45 - 0.64 I^{1/2} + 0.46 I - 0.07 I^{3/2} \quad (17)$$

$$pK_{a2} = 6.80 - 1.34 I^{1/2} + 1.09 I - 0.22 I^{3/2}; \quad (18)$$

(впоследствии сравнительно близкие результаты для pK_{a2} были получены в растворах NaCl при $I \leq 1.0$ М [267], но в качестве термодинамического шведские авторы приводят заниженное, с нашей точки зрения, значение: 6.43 [267]). На положение таутомерных равновесий флуоресцеина концентрация KCl также не оказывает заметного влияния.²¹⁾

По сравнению с солевыми эффектами [ур. (16-18)] влияние органических растворителей огромно (рис. 5) и, следовательно, дает гораздо больше информации о свойствах красителей, в том числе об их реакционной способности. Другой способ радикального изменения протолитических свойств – введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Так, если в водный раствор флуоресцеина при $I = 0.05$ М ввести катионное ПАВ при концентрации свыше ККМ,²²⁾ значение pK_{a1} , оцененное спектрофотометрически, снизится на 0.7, а pK_{a2} – на 1.0 единицы [169,170]. Если теперь повысить концентрацию KCl до 4.0 М, то значения pK_{a1} и pK_{a2} возрастут соответственно на 2.8 и 1.6 единицы [170]. Налицо значительное дифференцирующее действие, которое достигается в неводных растворителях при гораздо больших изменениях абсолютных значений pK_a ; концентрированные водные растворы тетраалкиламмониевых солей оказывают заметное дифференцирующее действие лишь при очень высоких концентрациях их {например, 7.75 моль/кг $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ } [268].^{23,24)}

С другой стороны, если значения pK_{a2} сульфоталеинов в водно-солевых растворах при изменении I от 0.01 М до 4.0 М варьируют в пределах десятых долей единицы pK_a , то в присутствии катионного ПАВ при концентрации свыше ККМ изменения составляют около двух единиц, причем характер зависимостей уже совершенно иной [269].

Рассмотренные довольно типичные примеры показывают, почему эти два пути управления свойствами растворенных веществ – введение органических растворителей и ПАВ – являются особенно эффективными. Поэтому глава 4 данной книги посвящена особенностям поведения ксантеновых и трифенилметановых красителей в неводных растворителях, а последующие главы – анализу различных типов дифференцирующего действия

мицеллярных растворов ПАВ и подобных им систем на силу индикаторных кислот.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 3

¹⁾ Даже в настоящее время, когда техника рН-метрии со стеклянным электродом в цепях с переносом достигла высокого уровня, спектрофотометрическое определение рН с помощью классических кислотно-основных индикаторов, таких, как сульфоталеины, в ряде случаев имеет ряд преимуществ. В частности, это касается определения рН природных вод [Yao W., Byrne R.H. *Environ. Sci. Technol.* 2001. V. 35. No. 6. P. 1197-1201].

²⁾ Например, широко применяется в биохимических исследованиях флуоресцеин и его производные [Sjöback R., Nygren J., Kubista M. *Biopolymers*. 1998. V. 46. P. 445-453; Huntington J.A., McCoy A., Belzar K.J., Pei X.Y., Gettins G.W., Carrell R.W. *J. Biol. Chem.* 2000. V. 275. No. 20. P. 15377-15383; Adam G., Duncan H. *Soil Biology Biochemistry*. 2001. V. 33. P. 943-951; Lomolino G., Lante A., Crapisi A., Spettoli P., Curioni A. *Electrophoresis*. 2001. V. 22. P. 1021-1023; Klonis N., Sawyer W.H. *Photochem. Photobiol.* 2003. V. 75. No.5. P. 502-508; Caturla F., Enjo J., Bernabeu M.C., Le Serre S. *Tetrahedron*. 2004. V. 60. P. 1903-1911]. Ковалентное связывание с биообъектами осуществляется обычно через остаток фталевой кислоты; недавно сообщалось о присоединении 3-эпоксипропоксифлуоресцеина к гистидину [Li X., Ma H., Dong S., Duan X., Liang S. *Talanta*. 2004. V. 62. P. 367-371], однако спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции, приводимые в этой работе, говорят скорее о гидролизе 3-эпоксипропокси-группы в ходе взаимодействия с аминокислотой.

Имеются работы, посвященные применению бенгальского розового Б и родаминовых красителей в биохимических исследованиях [Croce A.C., Supino R., Lanza K.S., Locatelli D., Baglioni P., Bottiroli G. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002. V. 1. P. 71-78; Veisheh M., Wiekes B.T., Castner D.G., Zhang M. *Biomaterials*. 2004. V. 25. P. 3315-3324].

Поведению ксантеновых красителей на границе раздела вода/воздух, в пленках Лэнгмюра-Блоджетт и на границе раздела воды с углеводородными растворителями посвящено множество работ, из которых упомянем здесь лишь некоторые [Tamburella-Luca A.A., Hébert Ph., Antonie R., Brevet P.F., Girault H.H. *Langmuir*. 1997. V. 13. No. 16. P. 4428-4434; Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Лукьянец Е.А., Маринина Л.Е., Саввина Л.П., Сатыбалдина Д.Ж. *Журн. физ. химии*. 1999. Т. 73. № 12. С. 2217-2222; Zheng X.Y., Harata A., Ogawa T. *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 316. P. 6-12; Miura A., Tamai N. *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 328. P. 23-31; Tsukanova V., Harata A., Ogawa T. *Langmuir*. 2000. V. 16. No. 3. P. 1167-1171; *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. No. 32. P. 7707-7712; Tsukahara S., Yamada Y., Watarai H. *Langmuir*. 2000. V. 16. No. 17. P. 6787-6794; Slyadneva O., Slyadnev M.N., Harata A., Ogawa T. *Langmuir*. 2001. V. 17. No. 17. P. 5329-5336; Ishibashi K., Sato O., Baba R., Tryk D.A., Hashimoto K., Fujishima A. *J. Coll. Int. Sci.* 2001. V. 233. No. 2. P. 361-363; Zheng X.Y., Harata A. *Anal. Sci.* 2001. V. 17. P. 131; Ray K., Naka-

hara H. J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. No. 1. P. 92-100; Slyadneva O., Harata A., Hatano Y. J. Coll. Int. Sci. 2003. V. 260. No. 1. P. 142-148].

Опубликованы новые данные о поведении эритрозина и родамина 6Ж в пленках поливинилового спирта (ПВС) [Stomphorst R.G., van der Zwan G., van Zandvoort M.A.M.J., Sieval A.B., Zuilhof H., Vergeldt F.J., Schaafsma T.J. J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. No. 17. P. 4235-4240; Zoder van R., Kulzer F., Kol'chenko M.A., Orrit M. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 1657-1665], а также флуоресцеина и фенолфталеина – в водном растворе ПВС [Boguta A., Wrobel D. J. Fluorescence. 2001. V. 11. No. 2. P. 129-137].

Имеется ряд новых обстоятельных исследований, посвященных флуоресценции родамина 3Б в неводных растворах [Ferreira J.A.B., Costa S.M.B., Ferreira L.F.V. J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. No. 51. P. 11909-11917; Ferreira J.A.B., Costa S.M.B. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 1064-1070].

Следует отметить, что в периодической литературе постоянно появляются сообщения о синтезе и свойствах новых фталеиновых, гидроксиксантоновых и родаминовых красителей [Kukreti V., Chamoli R.P. Dyes and Pigments. 1996. V. 32. No. 1. P. 15-24; Ghelli S., Rastelli G., Barlocco D., Rinaldi M., Tondi D., Pecorari P., Costi M.P. Bioorg. Med. Chem. 1996. V. 4. No. 10. P. 1783-1794; Mao F., Leung W.-Y., Haugland R.P. U.S. patent 6,130,101. Oct. 10, 2000; Gao J., Wang P., Giese R.W. Anal. Chem. 2002. V. 74. No. 24. P. 6397-6401]. Вероятно, данное направление практически неисчерпаемо, что обусловлено ценными спектрально-люминесцентными и фотофизическими свойствами соединений указанных классов.

³⁾ Как уже указывалось выше, все значения pK в настоящей работе выражены в молярной шкале концентраций ($1\text{ M} = 1\text{ моль/л}$).

⁴⁾ Рисунок 1 для серии сульфопталеинов напоминает зависимости, полученные недавно для 2-метоксифенола (гваякола) и десяти его 4-замещенных в системах вода-ДМФА и вода-ДМСО в работах К. Г. Боголицына с сотрудниками [Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Косяков Д.С. Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 667-671; Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С. Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1943-1945]. Кислотная сила производных с насыщенными и ненасыщенными углеводородными радикалами в *para*-положении к гидроксильной группе убывает гораздо существеннее, чем в случае кислородсодержащих заместителей. При этом отмечается недостаточность простой электростатической модели Борна и однопараметрической зависимости от полярности растворителя для описания влияния состава смеси на кислотные свойства. Разделение значений ΔpK_a на составляющие [ур. (3)] показало определяющую роль сольватации фенолятных анионов во влиянии растворителя на кислотность фенолов данной серии.

⁵⁾ Или «зарядного типа»; вообще, точнее говорить о типе заряда кислотно-основной пары (charge type of the acid-base couple), например, A^+B^0 , A^0B^- [20,172], или, сокращенно, $+/0$, $0/-$, и т.п.

⁶⁾ Еще в диссертации Н.А. Измайлова [3, Т.1, стр. 122] отмечалось, что «Падение величины P_k в бутаноле [по сравнению с этанолом – Н.М.] нам кажется ошибочным», и далее: «Вероятно, величина 10,24 для бензойной кислоты все же несколько преуменьшена...».

⁷⁾ Алгоритм описан в отдельной статье [190].

⁸⁾ В 1964 г. Б.П. Никольский и В.В. Пальчевский утверждали: «Случаи, когда константы диссоциации двух протоногенных групп имели одинаковые значения, неизвестны» [201, с. 83]. К тому времени надежных примеров, подтверждающих противоположное мнение, было действительно немного. Но при этом может создаться впечатление, будто бы инверсия констант ступенчатой диссоциации противоречит фундаментальным законам химии.

⁹⁾ Эти значения были определены нами в серии работ при помощи спектрофотометрического метода, причем потенциометрический контроль рН с использованием стеклянных электродов в цепях с переносом проводили вплоть до массовой доли $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, равной 70 %. При более высоких содержаниях ацетона указанная методика определения рН затруднена, о чем говорят и недавние результаты других авторов [Шорина Н.В., Косяков Д.С., Боголицын К.Г. Известия вузов. Лесной журнал. 2003. № 6. С. 90-94].

¹⁰⁾ Имеются интересные сведения относительно ассоциации трифторуксусной кислоты в неполярных растворителях, полученные путем измерения давления пара CF_3COOH над разбавленными растворами. Показано, что значения константы димеризации в тетрадекане на два порядка превышает таковое в дифенилметане, причем в первом из растворителей процесс к тому же существенно экзотермичнее. [Higazy W.S., Taha A.A. J. Phys. Chem. 1970. V. 74. No. 9. P. 1982-1984]. Авторы полагают, что процесс образования циклических димеров кислоты в дифенилметане, происходящий за счет возникновения водородных связей, ослабляется по причине взаимодействия мономеров CF_3COOH с π -электронными системами молекул $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$.

¹¹⁾ Интересный взгляд на дифференцирующее действие растворителей с позиций молекулярного полиморфизма был высказан в свое время С. С. Уразовским [С. С. Уразовский. Молекулярный полиморфизм. Киев: Изд. АН УССР, 1956. 336 с.]. Полиморфизм рассматривался Уразовским как явление сопряженной изменчивости молекулярных форм, то есть наличия «таких молекулярных форм одного и того же вещества, которые по незначительности различий выходят за рамки изомерии, таутомерии и тому подобных явлений, служащих источником фактически новых веществ, однако все же достаточно существенно отличаются друг от друга, чтобы быть обнаруженными». Среди веществ, на которых Уразовский совместно с сотрудниками изучал явление молекулярного полиморфизма, были селен, монохлоруксусная, гликолевая и 2,3-дибромпропановая кислоты, диметил-

тартрат, ацетамид, салициловый альдегид, о-метоксибензальдегид, декагидронафталин и другие соединения. Для выявления многочисленных примеров молекулярной полиморфии был использован широкий арсенал экспериментальных методов: тензиометрия, кондуктометрия, исследование оптической активности, рамановских и инфракрасных спектров, кинетические методы, калориметрия и другие. Было показано наличие аномалий в температурной зависимости многих физических свойств расплавов и растворов, а также различия в поведении полиморфных модификаций в жидком состоянии и в растворах. Для понимания сути воззрений Уразовского особенно существенна даваемая им классификация источников молекулярной полиморфии. Так, важнейшим и наиболее распространенным внутренним источником низкобарьерной изменчивости молекулярных форм является заторможенное вращение отдельных частей молекулы вокруг простых σ -связей. При этом рассматривалась также роль внутримолекулярной ассоциации, изомерии ассоциации и других факторов. С. С. Уразовский был одним из первых ученых, вслед за Я. И. Френкелем последовательно связывавших явление кристаллического полиморфизма с идеей сохранения ближнего порядка в жидкостях.

Преимущественная стабилизация тех или иных молекулярных конфигураций, происходящая за счет различной их сольватации различными растворителями, может рассматриваться как причина дифференцирующего действия растворителя по отношению к данному типу равновесий. И действительно, влияние растворителя на положение равновесия между низкобарьерными конформерами широко исследовалось в последующие годы Н.С. Зефировым с сотрудниками, а также другими авторами [204].

С другой стороны, сдвиг положения равновесий между различными полиморфными модификациями, происходящий при смене растворителя, может вносить дополнительный вклад в дифференцирующее действие растворителя по отношению к силе органических кислот. В этой связи интересно отметить, что при помощи потенциометрического и кондуктометрического методов удалось уловить небольшое (0.15-0.49 единиц pK_a) различие кислотных свойств α - и β -модификаций 2,3-дибромпропановой кислоты в этаноле, ацетоне и дихлорэтаноле [Уразовский С.С., Котляренко И.П. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Харьков: Изд. ХГУ, 1960. С. 57-64]. В книге С. С. Уразовского рассматривается также взаимосвязь молекулярного полиморфизма с сольватохромией и термохромией.

¹²⁾ Влиянию растворителя на силу кислот в возбужденном состоянии посвящена также недавняя публикация [Solntsev K.M., Huppert D., Agmon N. J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. No. 15. P. 6984-6997].

¹³⁾ Корреляции между силой карбоновой кислоты и частотой валентных колебаний группы C=O в различных растворителях наблюдались многими исследователями, в том числе Н. А. Измайловым с сотрудниками [Измайлов Н.А., Кремер В.А., Куцына Л.М., Титов Е.В. В кн. Термодинамика и строение растворов. М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 122-125.]. С. Кабанис и

И. МакВей на примере 23 карбоновых кислот показали, что в водных растворах существует линейная корреляция между значением pK_a при $I = 0.1$ М и частотой антисимметричных колебаний С–О карбоксилата; при этом значения pK_a изменялись от +4.69 до –0.5, а ν_{as} от 1541 до 1678 см^{-1} [Cabaniss S.E., McVey I.F. Spectrochim. Acta. A. 1995. V. 51. P. 2385-2395].

¹⁴⁾ По проблеме распределения органических соединений между водой и ограниченно смешивающимися с водой растворителями имеются обзоры [Leo A., Hansch C., Elkins D. Chem. Rev. 1971. V. 71. No. 6. P. 525-616; Leo A.I. Chem. Rev. 1993. V. 93. No. 4. P. 1281-1306; Коренман Я.И. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1064-1071]. Особенно подробно рассмотрен вопрос о константах распределения между водой и октанолом-1, поскольку именно эти параметры приняты в качестве стандартных критериев для предсказания проникновения веществ в биомембраны и представляющий значительный интерес для токсикологии и фармакологии [Rekker R.F., de Kort H.M. Eur. J. Med. – Chim. Ther. 1979. V. 14. No. 6. P. 479-488; Mayer J.M., van de Waterbeemd H., Testa B. J. Med. Chem. – Chim. Ther. 1982. V. 17. No. 1. P. 17-25; Opperhuizen A. Toxicol. Environ. Chem. 1987. V. 13. P. 249-264; Haeberlin M., Brinck T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1997. V. 93. No. 15. P. 2519-2525; Andersson J.T., Schröder W. Anal. Chem. 1999. V. 71. No. 16. P. 3610-3614; Kellogg G.E., Abraham D.J. Eur. J. Med. Chem. 2000. V. 35. P. 651-661; Poole S.K., Poole C.F. J. Chromatogr. B. 2003. V. 797. P. 3-19; Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2003. P. 399,400,460,461].

¹⁵⁾ Критика, высказываемая иногда в адрес H_0 и других функций кислотности в связи с их недостаточностью в качестве критерия активности иона лиония, в значительной мере беспредметна. Значение функции H_0 или в общем случае H_x в водно-минеральнокислой смеси есть всего лишь величина, которую нужно прибавить к логарифму индикаторного отношения, чтобы получить термодинамическое значение pK_a в воде. Такой же способ стандартизации чаще всего избирается и для водно-органических смесей [246], и в этом случае функция кислотности включает в себя также коэффициенты активности переноса из воды в смешанный растворитель. Другое дело, что неодинаковость как коэффициентов активности переноса, так и концентрационных коэффициентов активности для индикаторов различных классов порождает множественность шкал H_x .

¹⁶⁾ Интересно, что подобный эффект наблюдается также для 4-нитрофенола и 4-нитро-2,6-ди-трет-бутилфенола: значения pK_a^w близки (7.1 и 7.2, соответственно), а в CH_3CN значение pK_a соединения, не содержащего объемистых алкильных заместителей в положениях 2 и 6, уже на 1.7 единицы выше, чем у его ди-трет-бутилпроизводного [251]. Некоторые авторы [252,253] дают для 4-нитро-2,6-ди-трет-бутилфенола более

низкое значение pK_a^w (6.65; 6.92), но это не влияет на указанный эффект в целом.

¹⁷⁾ См. также рисунок на стр. 148 в статье [190].

¹⁸⁾ Рассмотрение влияния растворителя на комплексообразование с участием ионов металлов не входило в нашу задачу; этой проблеме посвящен ряд обзоров [254].

¹⁹⁾ Возможен подход к описанию влияния сильных электролитов на значения pK_a кислот, основанный на так называемой квазирешеточной модели; в частности, он применим к диссоциации карбоновых кислот в водных растворах [Карельсон М.М. Реакц. способн. орг. соед. 1984. Т. 21. Вып. 2 (74). С. 168-187; 1985. Т. 22. Вып. 3 (79). С. 388-403].

²⁰⁾ Нами были исследованы протолитические и ассоциативные равновесия в водных растворах родамина Б. Обработка кривых потенциометрического титрования щелочью солянокислой соли красителя в диапазоне концентраций от 5×10^{-4} до 0.03 М, главным образом при ионной силе 0.1 М (NaCl либо KCl), проводилась путем последовательной модификации моделей равновесных систем с учетом данных спектрофотометрии. Установлено, что ассоциация в водных растворах родамина Б не ограничивается образованием димеров (R_2 , HR_2^+ , $H_2R_2^{2+}$). С повышением концентрации красителя происходит изменение состава доминирующих частиц: от мономеров и димеров в наиболее разбавленных растворах до, по крайней мере, тримеров (HR_3^+ , R_3) в более концентрированных.

Найдены наиболее вероятные значения констант равновесий. В частности, константа образования смешанного ассоциата ($R + HR^+ \rightleftharpoons HR_2^+$) оказалась равной $1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, что в 6 раз выше константы димеризации цвиттериона R. По всей вероятности, здесь играет роль взаимодействие групп COOH и COO^- , дополняющее гидрофобные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия ксантеновых фрагментов. В воде подобные взаимодействия приводят к ассоциации бензойной кислоты с бензоат-анионом [Комарь Н.П., Мусаилов О.С., Нгуен Суан Тху. Журн. физич. химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2908-2912] и фторид-аниона с молекулой HF [Martell A., Smith R. Critical Stability Constants. New York: Plenum Press, 1982. V. 5].

Добавление β -циклодекстрина заметно подавляет процессы ассоциации родамина Б в водных растворах, что согласуется с литературными данными, полученными из анализа спектров поглощения и флуоресценции [Degani Y., Willner I., Haas Y. Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. P. 496-499].

Димеризации и вообще ассоциации (агрегации) красителей в водных растворах посвящено множество работ. Библиография имеется в ряде источников [46,150,263,264]; в качестве примера можно упомянуть еще недавний обзор [Murakami K. Dyes and Pigments. 2002. V. 53. No. 1. P. 31-43].

При помощи метода ЯМР исследована димеризация сульфоталеиновых красителей в водных растворах [Villegas-Gonzalez M.A., Bonilla-

Martinez D., Ramirez M.T., Rojas-Hernandez A. Recent Res. Devel. in Pure & Applied Anal. Chem. 1998. V.1 . P.1-7; Balderas-Hernandez P., Ramirez M.T., Rojas-Hernandez A., Guitierrez A. Talanta. 1998. V.46. P.1439-1452].

Новый хеометрический метод анализа данных был реализован для определения константы димеризации асимметричного красителя сложного строения, аналога тиазолового оранжевого [Ghasemi J., Niazi A., Westman G., Kubista M. Talanta. 2004. V. 62. P. 835-841]; оценка константы при различных температурах (298-345.5 K) позволила проанализировать термодинамику процесса. Близость значений ΔH^0 и $T\Delta S^0$, существенно отрицательных в отдельности, демонстрирует «мирный» характер функции ΔG^0 (значения ΔH^0 в этой работе приводятся в Дж моль⁻¹, что вероятно является следствием опечаток: должно быть: кДж моль⁻¹).

Недавно сообщалось об исследовании димеризации флуоресцеина, эозина и родамина Б на поверхности золота методами сканирующей туннельной микроскопии и циклической вольтамперометрии [Su G.J., Yin S.X., Wan L.J., Zhao J.C., Bai C.L. Surface Sci. 2004. V. 551. P. 204-212].

²¹⁾ С. Смит и В. Преториус [Smith S.A., Pretorius W.A. Water SA. 2002. V. 28. No. 4. P. 395-402] подробно исследовали зависимость констант диссоциации флуоресцеина в воде от ионной силы ($I = 0.022-0.074$ М) при 278 К и 294 К. Авторы поясняют, что детальное исследование кислотно-основных равновесий в воде при различных ионных силах и температурах обусловлено исключительной ценностью флуоресцеина, а именно – его интенсивно флуоресцирующей дианионной формы R^{2-} – как трейсера для исследования водных систем [Smith S.A., Pretorius W.A. Water SA. 2002. V. 28. No. 4. P. 403-406]. Они также сопоставили найденные ими для 298 К термодинамические значения $pK_{a0} = 2.22$, $pK_{a1} = 4.34$ и $pK_{a2} = 6.68$ [$\pm (0.03-0.10)$] с данными других авторов. Включение в рассмотрение данных З. Тамуры с соавторами [287], Ж. Игуерабиде с соавторами [Yguerabide J., Talavera E., Alvarez J.M., Quintero B. Photochem. Photobiol. 1994. V.60. No.5. P. 435-441] и наших результатов сделало бы обсуждаемую сводку значений pK_a^w флуоресцеина наиболее полной из имеющихся к настоящему моменту. Но в целом наши уравнения (16)-(18) неплохо согласуются практически со всеми имеющимися литературными данными, полученными при различных ионных силах.

²²⁾ ККМ – критическая концентрация мицеллообразования.

²³⁾ Моделированию коэффициентов активности водных растворов 57 четвертичных аммониевых солей вплоть до молярности 25 моль/кг посвящена недавняя работа [Belveze L.S., Brennecke J.F., Stadtherr M.A. Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. No. 3. P. 815-825].

²⁴⁾ Повидимому, воздействие, которое оказывают на протолитическое равновесие флуоресцеина пленки этилцеллюлозы, сходно с влиянием не-

водных растворителей. Так, в работе М. Чои [Choi M.M.F., J. Photochem. Photobiol. A. Chemistry. 1998. V. 114. P. 235-239] показано, что две ступени диссоциации флуоресцеина, иммобилизованного в пленку этилцеллюлозы в виде тетра-*n*-октадециламмониевой соли, сливаются в одну. При этом нейтральная форма красителя практически бесцветна, а отчетливых признаков моноаниона HR^- в электронных спектрах не наблюдается; все это говорит о сильном сближении значений pK_{a1} и pK_{a2} , в соответствии с ур. (14). Сообщаемое М. Чои значение $pK_{a0} = 5.0$ соответствует точке перегиба зависимости поглощения (при 510 нм) и флуоресценции (при 536 нм) флуоресцеина в пленке от pH водной фазы, в которую эта пленка погружена.