

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НА ПОЛОЖЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

§ 22. Мицеллы катионных ПАВ

Несмотря на имеющийся в литературе обширный материал о значениях pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионных ПАВ, отсутствует единая точка зрения относительно влияния различных факторов (длины углеводородного радикала, природы катионной группы, противоиона и коиона, а также ионной силы объемной фазы) на значения pK_a^{ac} . Данные разных авторов, полученные как для одних и тех же, так и для различных реагентов, трудно сравнивать, так как они зачастую определены в растворах катионных ПАВ различного строения, при различной ионной силе, или при одинаковой ионной силе, но при различном составе солевого фона. В некоторых сводках значений ΔpK_a^{ac} ионная сила растворов вообще не указывается [395].

Необходимость поддержания $[X_w^-] = \text{const}$ при выяснении роли природы ионных ПАВ демонстрирует следующий пример. В литературе описано исследование влияния ПАВ на значения pK_a^{ac} стандартного бетаина Райхардта [390]. При концентрации ПАВ 0.05 М значения pK_a^{ac} на 0.37-0.46 единицы выше в случае *n*-додецилтриметиламмоний бромиды или хлорида, чем в случае цетилтриметиламмоний бромиды или хлорида, соответственно. Может создаться впечатление, что здесь играет роль длина углеводородного радикала. Однако элементарные расчеты показывают, что ввиду значительно больших значений ККМ ионная сила в растворах катионных ПАВ с *n*-додецильными радикалами заметно выше, чем в случае ПАВ с *n*-гексадецильными. Различие значений $[X_w^-]$ и обуславливает наблюдавшиеся различия pK_a^{ac} .

Варьирование строения катионного ПАВ и противоиона (доминирующего аниона фонового электролита) может привести к очень сильным различиям значений pK_a^{ac} при одинаковом номинальном значении I объемной фазы. Так, по нашим данным pK_a^{ac} индикатора бромфенолового синего в мицеллярном растворе $C_{12}H_{25}-NH_3^+$ при $[Cl_w^-] = 0.1$ М составляет 1.8, в то время как в растворе $C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ при концентрации тозилат-иона 0.1 М значение pK_a^{ac} равно 4.3, то есть на 2.5 единицы выше [449].

Наши данные [450] позволили в идентичных условиях сравнить значения pK_a^{ac} бромфенолового синего и некоторых других сульфоталеинов в мицеллярных растворах катионных ПАВ; погрешность определения: $\pm (0.01-0.05)$. В результате выявлены следующие закономерности:

(1) Эти значения pK_a^{ac} практически не зависят от длины углеводородного радикала ($C_{11}-C_{18}$).

(2) Практически не зависят от концентрации ПАВ при условии $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ и при поддержании $[X_w^-] = \text{const}$; последнее обстоятельство иногда упускают из виду, и изменения, наблюдающиеся при варьировании концентрации ПАВ, сравнивают без учета роста ионной силы, происходящего за счет появления дополнительных противоионов.

(3) Существенно зависят от природы катионной группы, увеличиваясь примерно на единицу в ряду $(-NH_3^+ < -NC_5H_5^+ < -N(CH_3)_3^+ \approx -N(C_2H_5)_3^+)$ (в частности, при $[Br_w^-] = 0.1$ М; литературные данные, полученные с 4-гептадецил-7-гидроксикумарином [402] позволяют продлить этот ряд $[... < -N(n-C_3H_7)_3^+ < -N(n-C_4H_9)_3^+]$. Все эти случаи допускают двоякую интерпретацию: например, переход от алкилтриметиламмония к алкилтри-*n*-бутиламмонiu может приводить как к снижению Ψ из-за понижения поверхностной плотности заряда вследствие укрупнения потенциалопределяющих катионных группировок, так и к росту pK_a^i ввиду гидрофобизации гидрофильной части мицелл.

При этом для всех сульфоталеинов наблюдаются небольшие, но четко воспроизводимые различия спектров в области

максимумов полос дианионов в алкилпиридиниевой и алкилтри-метиламмониевой системах, как с бромид-, так и с хлорид-ионами в качестве противоионов. Вероятной причиной является взаимодействие π -электронной системы пиридиниевой части ПАВ и аниона красителя, могущее, очевидно, вносить вклад и в формирование значений pK_a^{ac} .

Для других индикаторов и красителей (например, для децил-флуоресцеина) эффект влияния пиридиниевой головной группы иногда проявляется несколько слабее, что вызвано, возможно, особенностями локализации хромофора в мицелле катионного ПАВ.

Хотя в области Штерна, насыщенной водой, устойчивость ионных пар, вероятно, невелика, возможно все же различие в устойчивости ионных ассоциатов анионов с четвертичными и первичными аммониевыми ионами.

В случае группы $-\text{NH}_3^+$ возможно, очевидно, двоякое влияние: образование водородных связей как типа $\text{N}^+-\text{H} \cdots ^-\text{O}-$, так и типа $\text{N}^+-\text{H} \cdots ^-\text{OSO}_2-$, причем оба фактора снижают значение pK_a^{ac} . В то же время, распространенное представление о нейтрализации сульфонатных группировок в результате ассоциации с четвертичными аммониевыми группами [392], как было показано нами ранее, не всегда оправдывается [170]. Вероятно, в области Штерна могут возникать не столько контактные (тесные), сколько гидратно-разделенные (рыхлые) ионные ассоциаты. Спектры дианиона R^{2-} бромфенолового синего в ассоциате с ионами цетилпиридиния близки к спектрам красителя в диэтиламине, пиридине и пиперидине, содержащих 5% воды [451], где весьма вероятно существование ассоциатов второго типа.

(4) Особенно существенным фактором, воздействующим на значения pK_a^{ac} , является природа противоиона X^- .

(5) Замена ко-иона может в определенных условиях также оказывать влияние. Так, замена иона Na^+ в фоновом электролите (0.1-0.5 М) на ионы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ заметно (на 0.3-0.2 единицы) снижает значения pK_a^a индикатора, что связано, вероятно, с изменением характера гидратации мицеллярной поверхности.

Перейдем теперь к рассмотрению дифференцирующих свойств. Мицеллярные растворы катионных ПАВ проявляют значительное дифференцирующее действие, по своему характеру

напоминающее действие смесей воды с диполярными апротонными (НДВС) растворителями. Эти выводы сделаны нами главным образом на основании данных для сульфоталеинов, гидроксиксантонов и сольватохромного красителя Райхардта, 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолята [169,170, 269,281,419,449]. Значительный материал по затрагиваемым вопросам содержится также в диссертациях Н.А. Водолазкой и А.В. Тимий [452,453].

Преобразуя ур. (46,47) в духе ур. (5), нетрудно получить ур. (52):

$$\begin{aligned} \text{p}K_a^{ac} = \text{p}K_a^w + \frac{e^2 N_A}{4.605RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \left[\frac{z_B^2}{r_B} - \frac{z_{HB}^2}{r_{HB}} \right] \times \left[\frac{1}{\epsilon_m} - \frac{1}{\epsilon_w} \right] \\ + \frac{\Delta G_{\text{пер}}^{\text{неэл}}(\text{B}) - \Delta G_{\text{пер}}^{\text{неэл}}(\text{HB})}{2.302 RT} - \frac{\Psi F}{2.302 RT}, \end{aligned} \quad (52)$$

Дифференцирующее действие мицелл катионных ПАВ по отношению к диссоциации сульфоталеинов (табл. 3,10), весьма сходно с действием ДМСО, ацетонитрила, ацетона и их смесей с водой (рисунок 17; см. также §9). Интересно, что в такой же ряд располагаются сульфоталеины по значениям $\Delta \text{pH}_{1/2}$ в области концентраций ЦПХ $(0.5-1) \times 10^{-4}$ М [149,442]; данные нашей работы [169] подтверждаются результатами С. А. Куличенко с сотрудниками [362]. Дифференцирующее действие практически не зависит от ионной силы водной фазы (от 0.005 до 4.0 М), не изменяется при замене Cl^- на Br^- или NO_3^- и при переходе от алкилпиридиниевых ПАВ к алкилтриметиламмониевым. Микроэмульсии на основе катионных ПАВ оказывают аналогичное влияние (табл. 3, 10).¹⁾

Причины дифференцирующего действия мицелл катионных ПАВ могут крыться в соседстве углеводородных радикалов (как известно, по меньшей мере первая метиленовая группа вовлечена в область Штерна [387,418,427]), воды и высокой (от 3 до 6 М) концентрации электролитов. Такое сочетание, недостижимое в истинных растворах, порождает своеобразие мицелл как реакционной среды [170]. Сходство поверхности мицелл катионных ПАВ и смесей воды с диполярными апротонными (НДВС) растворителями вытекает также и из анализа значений π^* и других параметров Камле – Тафта [364].

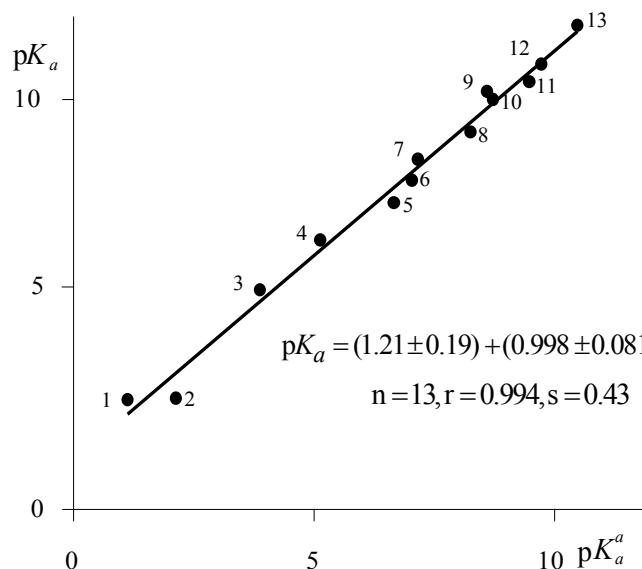


Рис. 17. Зависимость pK_a в 52 масс. % $(CH_3)_2CO$ от pK_a^a в мицеллах цетилтриметиламмоний хлорида (4.0 М Cl^-) [419]: 1 – pK_{a1}^a этилэозина, 2 – pK_{a0}^a 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, 3,4 – pK_{a2}^a соответственно бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого, 5 – pK_{a1}^a 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, 6-8 – pK_{a2}^a соответственно бромкрезолового пурпурового, флуоресцеина и бромтимолового синего, 9 – pK_{a0}^a бетаина Райхардта, 10-13 – pK_{a2}^a фенолового красного, *o*-крезолового красного, *m*-крезолового пурпурового и тимолового синего, соответственно.

Дифференцирующее действие поверхности мицелл катионных ПАВ проявляется также и в существенно различных эффектах среды для индикаторных кислот различного типа заряда и природы функциональной группы. Так, исследование в растворах этих ПАВ протолитических равновесий флуоресцеина, эозина и других гидроксиксантовых красителей (схема 2) в терминах микроконстант диссоциации, k [ур. (13), (29)-(31)] показало, что при прочих равных условиях значения $\Delta pK_{COOH}^{ac} > \Delta pK_{OH}^{ac}$, причем ΔpK^{ac} для нейтральных кислот (тип заряда 0/–) ниже,

Т а б л и ц а 10

Эффекты среды, ΔpK_a^{ac} и ΔpK_a , в лиофильных дисперсиях и водно-органических растворителях; 298 К^а

Соединение	ΔpK_a^{ac}				
	ЦПХ, 0.05 М КСl	ЦТАХ, 4.0 М КСl	ЦТАБ, 0.05 М КВг	ЦТАБ, 4.0 М КВг	МЭ (ЦПХ) ^б
Бромфеноловый синий	-2.16	-0.34	-1.37	+0.14	-1.80
Бромкрезоловый зеленый	-1.68	+0.23	-0.84	+0.72	-1.67
Бромкрезоловый пурпур.	-1.32	+0.62	—	—	-1.51
Бромтимоловый синий	-0.94	+0.96	-0.35	+1.68	-0.63
Феноловый красный	-0.92	+0.71	—	—	-0.95
о-Крезоловый красный	-0.94	+1.00	—	—	-0.62
м-Крезоловый пурпуровый	-0.70	+1.02	—	—	-0.81
Тимоловый синий	-0.37	+1.27	+0.10	+1.65	-0.83
Этилэозин $pK_a^w = 1.9$	-1.9	-0.8	—	—	-1.3

Т а б л и ц а 10, п р о д о л ж е н и е

Соединение	ΔpK_a в 33%-ном водном ацетоне	ΔpK_a^{ac}		$\lg K_{ex} (HR^-TFA^+)$ в системе $H_2O-CHCl_3$ ^е	ΔpK_a в 82%-ном водном бутаноле-1 ^ж
		НФ-12, 0.05 М NaCl	МЭ (Твин80) ^в		
Бромфеноловый синий	+0.55	+0.87	+1.2	5.08	2.92
Бромкрезоловый зеленый	+0.96	+1.27	+1.7	—	3.20
Бромкрезоловый пурпур.	+0.98	+1.14	+1.3	—	2.68
Бромтимоловый синий	+1.10	+1.84	+2.3 ^г	5.65	3.61
Феноловый красный	+1.19	—	+0.8 ^д	3.71	2.70
о-Крезоловый красный	+1.12	—	—	—	—
м-Крезоловый пурпуровый	+1.23	—	—	—	—
Тимоловый синий	+1.61	+1.54	+1.8	5.02	3.53
Этилэозин $pK_a^w = 1.9$	+0.40	+0.1		6.04	1.8

^а Главным образом – по данным работ, цитированных в табл. 3; ^б в микроэмульсиях, МЭ, (бензол – петанол-1 – ЦПХ – вода), объемная доля органической фазы $\phi = 1.3\%$, $I = 0.05$ М (буфер + NaCl) [171]; ^в в неионных микроэмульсиях (*n*-гексан – Твин 80 – бутанол-1 – вода), $I = 0.05$ М (буфер + NaCl) [249]; ^г бромтимоловый синий: гексан – Твин 80 – бутанол-1 – вода, $\phi = 1.3\%$; ^д феноловый красный: для значения pK_a^a 8.83, определенного при $\phi = 12.9\%$; ^е по данным работы [330]; ^ж по данным работ [184,185].

чем для анионных ($-/=$), и выше, чем для катионных (тип заряда $+ / 0$) [169,170]. Данные для последнего типа кислот получены в опытах с индикатором *n*-децилфлуоресцеином, *n*-децильный радикал которого обеспечивает связывание даже катионной формы мицеллами катионных ПАВ [419]. Эти закономерности в целом сохраняются при варьировании ионной силы объемной фазы, хотя абсолютные значения pK_a^{ac} при этом и изменяются. Так, в мицеллярных растворах ЦТАХ (4 М Cl^-) для децилфлуоресцеина значения ΔpK_a^{ac} , отвечающие диссоциации HV и H_2V^+ , равны 0.38 и -0.97 , соответственно. Вообще, существенное увеличение $[X_w^-]$, например, до 4 М, даже несколько усиливает указанные тенденции [170], что согласуется с общепринятыми представлениями об «обезвоживании» области Штерна при высокой ионной силе объемной фазы [170]; данное обстоятельство должно еще больше приближать мицеллярные эффекты к влиянию органических растворителей.

Далее, дополнительный вклад в результирующее значение ΔpK_a^{ac} может вносить сдвиг положения таутомерных равновесий. Это имеет место для гидроксиксантенов [169,170,452-454], совершенно аналогично тому, как это наблюдалось для них при переходе от воды к водно-органическим смесям [см. §11 и главу 4; ур. (14), (32), (33)].

Все описанные эффекты проявляются на фоне общего снижения значений pK_a^{ac} , обусловленных положительным зарядом поверхности, но дифференцирующее действие в первом приближении не изменяется и с ростом ионной силы раствора (до 4 М) [169,170]. Зависимость значений pK_a^{ac} серии сульфоталеинов, гидроксиксантенов и некоторых других индикаторов в мицеллярном растворе ЦТАХ при концентрации KCl 4.00 М от значений pK_a^w описывается уравнением (53):

$$pK_a^{ac} \text{ (ЦТАХ, 4 М } Cl^-) = -1.36 + 1.26 pK_a^w \quad (53)$$

$$n = 17, r = 0.993$$

Все значения соответствуют диссоциации только гидроксильных групп. При этом исключены значения $pK_{1,COOH}^{ac}$ флуоресцеина и

$pK_{2,\text{COOH}}^{ac}$ эозина (см. схему 2), как явно выпадающие из общей зависимости. Тип заряда также оказывает определенное влияние (что напоминает ситуацию, отраженную на рис. 2-4), и подход, основанный на представлении о нечетких множествах, возможен, вероятно, и в этом случае.

В некоторых случаях в мицеллярных растворах катионных ПАВ значения ΔpK_a^{ac} положительны даже при низких значениях I . Хотя классические правила Хартли [432,455] предполагают снижение значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионных ПАВ, однако для многих сложных реагентов — бромпирогаллового красного, хромазурола, эриохрома черного, галлеина и других триоксифлуоронов [456] — эта закономерность выполняется лишь для первых значений pK_a^{ac} , в то время как значения, отвечающие последним стадиям диссоциации, приводящим к образованию многозарядных анионов, даже повышаются по сравнению со значениями в воде. Подобных аномалий (вероятно, кажущихся) имеется немало.

Эти результаты дают все основания ожидать, по аналогии с водно-органическими смесями, более высоких значений ΔpK_a^{ac} для тех ступеней диссоциации многоосновных органических реагентов, которым отвечает образование многозарядных (–3 или –4) анионов. Следовательно, даже при низких ионных силах водной фазы «универсальный» эффект снижения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллярными поверхностями катионных ПАВ, вполне может быть перекрыт вкладом слагаемых ур.(52), содержащих ϵ_m и $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{неэл}}(i)$. Таким образом, становится понятным вышеупомянутое ослабление диссоциации по последним ступеням галлеина и других многоосновных индикаторных кислот.

§ 23. Мицеллы анионных ПАВ

Имеется целый ряд указаний на существенное различие в поведении органических реагентов в мицеллах катионных и анионных ПАВ (помимо тех, что обусловлены различным знаком величины Ψ). Так, весьма вероятной считается различная ориентация в этих мицеллах дипольной молекулы сольватохромного красителя 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята [457], что

может быть вызвано различием знаков заряда поверхностей. Но то, что сдвиг таутомерного равновесия нейтральной формы гидрофобизированного флуоресцеина в сторону бесцветного лактона, наблюдающийся в органических средах и мицеллах катионных и неионных ПАВ, оказался в мицеллах ДСН выраженным не столь сильно [158], связано уже с вышеупомянутой сравнительной «водоподобностью» анионных мицелл. То же самое относится к таутомерному превращению дианиона 4,5-дибром-2,7-динитрофлуоресцеина в мицеллах ПАВ трех разных типов [298,452].

Т а б л и ц а 11

Значения pK_a^a и эффекты среды ($\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$) в растворе ДСН (0.02 М) при 298 К ($I = 0.05$ М Na^+)

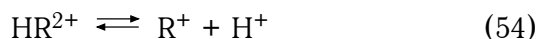
Индикатор	Тип заряда	pK_a^w	pK_a^{ac}	ΔpK_a^{ac}
Пинацианол	2+ / +	4.00	2.40	-1.60
Псевдоизоцианин	2+ / +	3.9	2.70	-1.20
Хинальдиновый красный	2+ / +	2.63	3.19	0.56
Метиловый желтый	+ / 0	3.25	4.81	1.56
Децилфлуоресцеин	+ / 0	≈ 3.1	5.17	2.1
Гексаметокси красный	+ / 0	3.1	5.24	2.14
Бетаин Райхардта	+ / $\pm$	8.63	10.68	2.05
Родамин Б	+ / $\pm$	3.22	5.32	2.10
Децилэозин	0 / -	≈ 1.9	4.53	2.6
Децилфлуоресцеин	0 / -	≈ 6.3	8.96	2.7
Бромтимоловый синий	- / =	7.30	10.41	3.11

В самом деле, значения параметров $E_T(30) = 28591/\lambda_{\max}$ [18] и $E_T^N = [E_T(30) - 30.7]/32.4$ ²⁾ указывают на гидрофильность поверхности мицелл ДСН: $E_T^N = 0.84$, причем значения данного параметра полярности носят сходный характер и для других анионных ПАВ (см. также табл.9). Типичные значения E_T^N для неионного или катионного ПАВ: ≈ 0.70 .

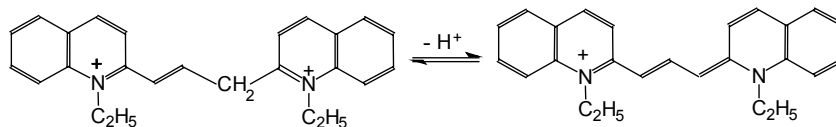
В то время как сродство поверхности мицелл катионных ПАВ по отношению к иону OH^- на полпорядка ниже, чем к иону Cl^- [269,378,387,400], константа обмена ионов Na^+ на ионы H^+ на поверхности мицелл ДСН составляет, по данным различных авторов, около единицы [386,436].

Примечательно, однако, что несмотря на сильную гидратированность поверхности, мицеллы ДСН проявляют мощное дифференцирующее действие: различия в ΔpK_a^{ac} для различных реагентов при невысокой ионной силе водной фазы составляют до 4.7 единиц (табл. 11, данные получены при участии А.С. Шумахер и Н.А. Водолазкой). При этом, хотя на фоне наблюдающегося в большинстве случаев роста значений pK_a^{ac} (по причине отрицательного заряда поверхности) отчетливо проявляется влияние типа заряда кислотно-основной пары – для катионных кислот ΔpK_a^{ac} в целом ниже, чем для нейтральных, и так далее, в полном соответствии с обычным влиянием органических растворителей (§10) – все же становится очевидной определенная условность использования этого формального критерия для объяснения и прогнозирования эффектов среды реагентов разнообразного строения. Вероятно, наборы реагентов, сгруппированных по типам заряда, следует рассматривать как уже упоминавшиеся выше в §10 нечеткие, или размытые множества (fuzzy sets). Особенно сильно разнятся эффекты среды для дикатионных кислот; возможно, необходимо еще проводить дальнейшее подразделение на типы зарядов $2+/+$ и $++/+$.

Обращает на себя внимание интересный факт: значения pK_a^{ac} для дикатионных кислот в большинстве случаев не только не повышаются по сравнению с «водными» значениями, но понижаются, причем настолько, что можно с уверенностью говорить об эффекте депротонирования дикатионов в присутствии мицелл ДСН:



Сдвиг равновесия (54) вправо подтвердился в опытах, проведенных совместно с С. А. Каневской и В. Н. Клещевниковой, для серии катионных красителей (псевдоизоцианин, пинацианол, астрафлорсин, индотрикарбоцианин, родамины Б, 6Ж, 19 и 110, пиронин Б, метиленовый синий, феносафранин, нейтральный красный, акридиновый оранжевый) при концентрациях HCl от 0.1 до 1.0 М. Мицеллы ДСН (в кислой среде превращающиеся в мицеллы додецилсульфата водорода) смещают равновесие вправо



(диссоциация дикатиона пинацианола)

настолько значительно, что надежно оценить значение pK_a^{ac} как правило не удастся. При этом красители, судя по спектрам, не вытесняются в воду и остаются в псевдофазе.

Это парадоксальное противоречие классическому правилу Хартли (1934) [432; 455, с.354-362] вряд ли может быть истолковано в терминах образования ионных ассоциатов катионный краситель — додецилсульфат и должно быть объяснено особенностями сольватации данного типа кислотно-основных пар в мицеллах. В самом деле, с учетом типа заряда индикаторных систем обсуждаемой группы второе слагаемое правой части ур.(52) должно обусловить значительное снижение pK_a^{ac} , перекрывающее рост за счет последнего слагаемого, отражающего отрицательный заряд поверхности.

Депротонирующее действие на двухзарядные катионы перечисленных красителей в водных растворах хлороводородной, хлорной и серной кислот, подобное действию мицелл ДСН, оказывают добавки этилового, метилового и изопропилового спиртов, 1,4-диоксана и ацетона (§10). Такие эффекты в водно-спиртовых смесях могут найти и аналитическое применение [183]. Обнаруженный эффект может найти применение в случаях, когда нужно защитить катионный краситель (например, родаминовый флуорофор) от протонирования в кислой среде.

Интересно, что замена ионов Na^+ на поверхности мицелл ДСН на ионы $N(C_2H_5)_4^+$ ослабляет указанный эффект, возможно, ввиду изменения «неэлектростатической» составляющей сольватации, отражаемой величинами $\Delta G_{пер}^{неэл}(i)$ в ур.(52).

Многочисленные литературные данные [375, 377, 386, 387, 390, 391, 392, 395, 397, 403-410, 422, 424, 455, 459] в целом подтверждают роль типа заряда кислотно-основной пары и природы диссоциирующей группы, и в этом отношении данные таблицы 11 для катионных (+/0) и нейтральных (0/-) кислот достаточно типичны.

Как показывают наши исследования [419], эффекты среды, зарегистрированные в растворах ДСН, в общих чертах могут быть распространены на анионные ПАВ вообще. Впрочем, указания на монотонное влияние длины углеводородного радикала алкилсульфатов на значения pK_a^{ac} индикаторов [381,386], не подтверждаются на исследованных нами индикаторах [419]. Мицеллы оксиэтилированных анионных ПАВ по своему влиянию на диссоциацию связанных ими индикаторов занимают промежуточное положение между мицеллами ДСН и неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью [281,419].

§ 24. Мицеллы неионных ПАВ с полиоксиэтиленовой цепью

Эффекты мицелл неионных ПАВ в условиях полного связывания в целом напоминают влияние водно-органических смесей: происходит снижение значений pK_a^a катионных кислот и повышение pK_a^a нейтральных и тем более — анионных кислот, причем более значительное в случае карбоксильных диссоциирующих функциональных групп, чем в случае гидроксильных [372,375,377,379,390,392,397,404,422,460].

Эффекты «неводного окружения» выражены сильнее для катионных кислот, чем для кислот нейтральных и анионных.

Поскольку с хорошей точностью можно допустить, что в мицеллах НПАВ $\Psi \rightarrow 0$, то значения pK_a^{ac} эквивалентны pK_a^i . Однако сопоставление абсолютных значений pK_a^i и pK_a в водно-органических смесях с целью получения количественных характеристик мицеллярных псевдофаз (например, эффективной ϵ_m) затруднительно. Во-первых, последние значения pK_a соответствуют не pK_a^i , а pK_a^m , значения же γ_{H^+} являются экстратермодинамическими. Во-вторых, хорошо известно, что в изодиэлектрических водно-органических смесях значения pK_a одних и тех же реагентов могут сильно различаться. Наконец, значения как ϵ_m , так и pK_a^i в мицеллах ионных и неионогенных коллоидных ПАВ могут быть разными.

Это тем более правдоподобно, что в мицеллах неионных ПАВ, а также в микроэмульсиях на их основе наблюдается симбатность эффектов среды (ΔpK_a^{ac}) и общей гидрофобности реа-

гентов, выражаемой числом и размерами заместителей либо значениями констант экстракции ионных ассоциатов анионов со стандартным противоионом, например, AsPh_4^+ , из воды в хлороформную фазу (табл. 10). Это вполне уместно связать с различной глубиной погружения реагентов в область оксиэтиленовых цепочек мицеллы неионных ПАВ [375]. Этот эффект играет существенную роль наряду с типом заряда и природой функциональной группы.

Данный вывод перекликается с указаниями о том, что значения $\text{p}K_a^a$ большой серии биологически активных диариламинов, определенные в мицеллярных растворах неионных ПАВ $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$, коррелируют со значениями $\text{p}K_a$ в водном этаноле лишь при одновременном учете стерического фактора заместителей [407]: более объемистые заместители обеспечивают более «неводное» значение $\text{p}K_a^{ac}$. Последние значения, в свою очередь, коррелируют с константами распределения реагентов между водной фазой и митохондриями, что существенно для понимания механизма действия протонофоров в биомембранах [459].

С другой стороны, подобные представления могут служить хорошей основой для использования микрогетерогенных систем в качестве своеобразной модели истинных смешанных растворов, рассмотренных в §12. Различная глубина погружения в микрофазу может служить моделью избирательной сольватации, особенно характерной для смесей типа вода – бутанол-1 или этанол – бензол – вода [185,249,250]. Например, инверсии значений $\text{p}K_a$ фенолового красного и его гидрофобного производного бромтимолового синего, объясняемая избирательной сольватацией, становится особенно заметной в мицеллах неионных ПАВ и в микроэмульсиях на их основе (табл. 5). Различия в локализации реагентов могут особенно значительно проявляться в микроэмульсиях и в липосомах [461,462].

Что касается влияния природы неионного ПАВ на диссоциацию связанных мицеллами индикаторов, то в этом отношении типичны данные табл. 12 для бромтимолового синего: различия в значениях $\text{p}K_a^{ac}$ значимые, но незначительные. Эти данные для

Т а б л и ц а 12

Влияние природы неионного ПАВ на значения pK_a^a (± 0.03) и константы связывания иона HR^- бромтимолового синего ($I = 0.05$ М; 298 К)

№№ №	ПАВ	$C_{\text{ПАВ}}$, мм	число оксиэтиленовых групп	pK_a^a	$\lg K_{b,HR^-}^a$
1	—	0	—	7.21	—
2	Нонилфенол 10	5	10	8.96	4.36
3	Нонилфенол 12	4	12	8.94	4.28
4	Нонилфенол 12	50	12	9.06	—
5	ТХ – 100	5	9.5	8.96	3.90
6	ТХ – 100	50	9.5	9.13	—
7	ТХ – 305	5	30	8.94	4.18
8	Бридж 56	5	8-9	9.25	—
9	Бридж 35	5	23	9.13	4.48
10	Бридж 35	50	23	9.19	—
11	Твин 20	5	21-22	9.19	4.26
12	Твин 40	5	18-22	9.41	4.78
13	Твин 60	5	20	9.35	4.23
14	Твин 80	1	20	8.94	4.70
15	Твин 80	5	20	9.31	—
16	Твин 80	50	20	9.43	—
17	$C_{12-14}E_6P$	4	6	9.18	4.04
18	$C_{7-12}P_8E_{32}$	4.5	32	9.06	4.0
19	$C_{7-12}P_{15}E_{34}$	4.5	34	9.17	4.36
20	$C_{7-12}P_{15}E_{57}$	4.5	57	9.09	4.11
21	$C_{7-12}P_{15}E_{15}$	5	15	9.24	4.41
22	$C_{7-12}P_{15}E_{102}$	5	102	9.00	4.34
23	$E_xP_{30}E_y^6$	5	27	7.41	—
24	$E_xP_{30}E_y^6$	50	27	8.03	—
25	$E_xP_{30}E_y^6$	50 ^в	27	9.27	—

^а Относительная погрешность определения K_{b,HR^-} : от 2% до 40% (подробнее см. § 34); ⁶ ($x + y = 27$); ^в 338 К.

мицеллярных растворов семнадцати различных неионных ПАВ, в том числе для нескольких блоксополимеров оксида этилена (Е) и пропилена (Р),³⁾ были получены совместно с М. И. Рубцовым и Л. Л. Лукацкой; подробности определения этих значений, частично содержащиеся в диссертации [203], будут опубликованы в дальнейшем. Примерно так же влияет в ряде случаев варьирование концентрации одного и того же ПАВ, в условиях полного связывания [419]. Сдвиги положения таутомерных равновесий молекул и ионов гидроксиксантенов, описанные в главе 4 для неводных растворителей, наблюдаются и в мицеллярных растворах неионных ПАВ [280], причем здесь ситуация может в ряде случаев осложняться еще и неполным связыванием некоторых форм псевдофазой; так, дианион R^{2-} флуоресцеина практически не связывается мицеллами неионных ПАВ.

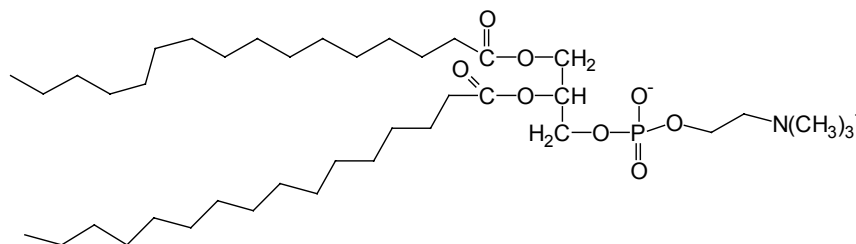
Влияние добавок индифферентных солей, таких, например, как NaCl, в случае мицелл неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью выражено достаточно слабо.

§ 25. Мицеллы цвиттерионного ПАВ и липосомы фосфолипидов

Сведения о значениях pK_a^a в мицеллах цвиттерионных ПАВ в известной нам литературе крайне отрывочны. Проведенное нами совместно с Н.А. Водозазкой [419,452,463] систематическое исследование равновесий пятнадцати индикаторов в мицеллярных растворах цетилдиметиламмонийпропансульфоната (ЦДАПС), $n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_2^+-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$, позволило выявить сильное дифференцирующее действие этой среды, причем существенно иное, нежели влияние неионных ПАВ с полиоксиэтиленовыми цепочками. В то же время, во многих случаях дифференцирующее действие мицелл ЦДАПС напоминает такое в случае мицелл катионных ПАВ. Необходимо иметь в виду, что солевые эффекты здесь носят особенный характер; влияние оказывают лишь достаточно гидрофобные анионы [419].⁴⁾

Цвиттерионными ПАВ являются также и многие фосфолипиды, в частности, дистеарилфосфатидилхолин. Нами систематически исследованы ионные равновесия индикаторов в липосомах, образованных смесью фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерина в молярном соотношении 18 : 1 [461].⁵⁾ Сопоставление значений pK_a^{ac} и ΔpK_a^{ac} индикаторов с соответствующими значе-

ниями в мицеллярных растворах ПАВ [461] и в микроэмульсиях [249] встречается определенные трудности. Создается впечатление, что в кислой области pH_w индикаторы диссоциируют в липосомах скорее как в мицеллах неионных ПАВ, а поведение индикаторов с более высокими значениями pK_a^{ac} носит промежуточный характер между поведением в мицеллах ДСН (при низкой I) и в мицеллах неионных ПАВ [461]. Вообще, в липосомах фосфолипидов наблюдается особая чувствительность к локальным электрическим потенциалам [390], и проблема уточнения характера локализации индикатора приобретает здесь еще большее значение, чем в мицеллах ПАВ. Важной особенностью липосом является сложное изменение профиля электрического потенциала вдоль фосфолипидного бислоя, ввиду цвиттерионного характера фосфатидилхолиновой части и высокого дипольного момента карбонильной группы [146,344,346,347,390,464]:



Трансмембранный электрический потенциал обусловлен различием концентраций анионов и катионов в двух объемных (водных) фазах (схема 6, д); поверхностный потенциал возникает из-за наличия заряженных групп на границе раздела мембрана-вода; дипольный потенциал обусловлен наличием дипольных группировок фосфолипидов и молекул воды внутри мембраны. В итоге имеет место немонотонное изменение Ψ [344,346,347]. Анионы связываются такими бислоями лучше, чем катионы — для ионов тетрафенилбората и тетрафениларсония эта разница составляет 19 кДж моль^{-1} [344]. Этот вывод подтверждается и нашими данными о связывании анионных и катионных красителей, несмотря на то, что примесь дифосфатидилглицерина создает дополнительный отрицательный заряд на поверхности липосом [462]. Между тем, липосомы фосфолипидов при всей своей сложности являются лишь усеченными моделями реальных биомембран.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 6

¹⁾ В мицеллярных растворах ЦТАБ (0.008 М) при 298 К, в присутствии 0.01 М NaCl значения ΔpK_a^{ac} сульфоталеинов составляют, по данным М. Полити и Я. Фендлера, -1.25 (бромкрезоловый зеленый), -1.05 (бромфеноловый красный), -0.9 (бромтимоловый синий) и -0.2 (тимоловый синий) [Politi M. J., Fendler J. H. J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. No. 2. P. 265-273].

Закономерность, аналогичная представленной в таблицах 3, 10, наблюдалась и для сульфоталеинов в масляных эмульсиях, стабилизированных катионным ПАВ [Шевченко А. М. Автореф.... дисс. канд. хим. наук. Киев, 2003. 18 с.].

Спектральные сдвиги, сопровождающие перенос ионов HR^- и R^{2-} сульфоталеинов из воды в золь-гель-систему на основе SiO_2 , допированную ЦТАБ [Rottmann C., Graduer G., Hazan Y., Melchior S., Avnir D. J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. No. 37. P. 8533-8543], сходны с теми, что зарегистрированы нами в микроэмульсии на основе ЦПХ [171]. Однако, в то время как расположение в ряд бромпроизводных по значениям $\Delta pH_{1/2}$ (от -2.8 для бромфенолового синего до -0.65 для бромтимолового синего) качественно согласуется с рядом для микроэмульсий (от -1.80 до -0.63 , соответственно), значения $\Delta pH_{1/2}$ для фенолового красного, *o*-крезолового красного и тимолового синего уже совершенно иные: -1.5 , -2.9 и -3.5 , соответственно. Таким образом, в золь-гель-системе у тимолового синего уже примерно такое же значение pK_a^{ac} , как у бромкрезолового пурпурового, в то время как в воде кислотная сила этих соединений различается на три порядка. Такую повышенную дестабилизацию анионов HR^- и/или стабилизацию анионов R^{2-} фенолового красного, *o*-крезолового красного и тимолового синего мы склонны связывать с локализацией их в более гидратированной области «стекол» или образованием водородных связей ионов R^{2-} с силанольными группами $Si-O-H$ [171].

²⁾ Для воды $E_T^N = 1.000$ [18]; на макроскопической границе раздела вода-масло значение E_T^N составляет около 0.52 [458].

³⁾ Препараты блоксополимеров предоставлены Ю.М. Волковым, ВНИИПАВ, Шебекино.

⁴⁾ Недавно было обнаружено, что использование мицелл ЦДАПС позволяет осуществить холинэстеразный гидролиз гидрофобных флуорогенных субстратов – диацетилфлуоресцеина и дибутирилфлуоресцеина; возможно, в этом случае можно говорить о мицеллярно-ферментативном катализе [Малеваный С.В., Водолазкая Н.А., Мчедлов-Петросян Н.О., Орлов В.Д. Вестник Харьковского национального университета. 2000. № 495.

Химия. Вып. 6 (29). С. 34-39; Фарм. журн. 2002. Т. 33. № 1. С. 44-46; Доповіді НАН України. 2003. №1. С. 145-148].

⁵⁾ Ценными реагентами для исследования фосфолипидных мембран оказались также производные 3-гидроксифлавонов [Klymchenko A.S., Duportail G., Ozturk T., Pivovarenko V.G., Mély Y., Demchenko A.P. Chemistry and Biology. 2002. V. 9. P. 1199-1208].