

**КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО
ДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ**

Подведем некоторые итоги глав 5-9. Нами был проведен анализ протолитических и ионообменных равновесий на основе данных о поведении органических реагентов — кислотно-основных и сольватохромных индикаторов — в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ различных типов, в растворах фосфолипидов, в микроэмульсиях, в смесях ПАВ, с добавками неорганических и органических солей и неводных растворителей, а также в растворах циклодекстринов. Рассмотрена роль типа заряда и природы функциональной группы в формировании значений “кажущихся” констант кислотной ионизации (K_a^a), интерпретировано дифференцирующее действие мицелл и объяснен ряд парадоксальных противоречий правилу Хартли, выявлен вклад таутомерных равновесий, показана затруднительность количественного моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями.

Хотя индикаторы могут быть использованы для мониторинга электрических потенциалов поверхностей и ионной силы объемной фазы, перестройка мицелл ионных ПАВ, становящаяся явной в случае гидрофобных противоионов, ограничивает применимость концепции ионного обмена.

Хотя рост концентрации ионогенного ПАВ или/и концентрации простых неорганических противоионов в большей или меньшей мере и изменяет размеры и форму мицелл, такие изменения все еще мало влияют на свойства связанных реагентов. Варьирование ионной силы объемной фазы сводится главным образом к экранированию заряда поверхности и изменению значения Ψ . Уже введение гидрофобных ионов приводит к более существенным последствиям, демонстрируя изменчивость мицелл ионогенных ПАВ. “Перерождение” мицелл ионных ПАВ при сильном варьировании химической природы противоионов, подтверждаемое вискозиметрически, а также с использованием сольватохромного индикатора, обуславливает ограничения ионообменной модели для гидрофобных противоионов.

В начале данной книги мы определили дифференцирование силы кислот (в частности, индикаторов) как существенно неодинаковое изменение значений pK_a разных кислот при переходе от стандартного растворителя (вода) к данному растворителю. Поскольку неодинаковое изменение силы двух кислот может приводить как к расхождению их pK_a , так и к их сближению, мы говорим о дифференцирующем действии в широком смысле слова.

В результате проведенного исследования можно выделить следующие основные типы дифференцирующего действия в ультрамикрорегетерогенных системах по отношению к кислотно-основным свойствам реагентов.

(1) Дифференцирование кислотной силы реагентов, полностью связанных псевдофазой, обусловленное типом заряда сопряженной кислотно-основной индикаторной пары и природой диссоциирующей группы, а также особенностями строения, в частности, наличием заместителей. В частности, $\Delta pK_a^{ac} (+/0) < \Delta pK_a^{ac} (0/-)$; $\Delta pK_{COOH}^{ac} > \Delta pK_{OH}^{ac}$. Этот тип дифференцирующего действия свойственен всем типам лиофильных ультрамикрорегетерогенных систем и отражает сходство соответствующих псевдофаз и органических растворителей (водно-органических смесей). Сходство с влиянием органических растворителей проявляется и в сдвиге положения таутомерных равновесий, что также может вносить вклад в формирование значений ΔpK_a^{ac} .

(2) Дифференцирующее действие мицеллярных растворов катионных ПАВ проявляется на фоне общего снижения значений pK_a^{ac} , обусловленного положительным зарядом поверхности. Дифференцирование кислотности сульфоталеинов и некоторых других реагентов в мицеллах катионных ПАВ напоминает такое в смесях воды с диполярными апротонными (НДВС) растворителями (ацетоном, ДМСО). В отдельных случаях (равновесия с участием многозарядных анионов, системы с подвижным таутомерным равновесием) может наблюдаться даже рост pK_a^{ac} по сравнению с pK_a^w , несмотря на положительный заряд мицеллярной поверхности. При этом дифференцирующее действие практически не зависит от длины углеводородного радикала ПАВ, строения катионной функциональной группы и от концентрации

ПАВ (при условии постоянства равновесной концентрации противоиона в объемной фазе).

(3) Рост ионной силы раствора (повышение концентрации фонового индифферентного электролита) вплоть до 4 М, а также варьирование природы противоиона лишь в отдельных случаях сказываются на характере дифференцирующего действия мицелл катионных ПАВ.

(4) Мицеллы цвиттерионного ПАВ ЦДАПС оказывают дифференцирующее действие, сходное с действием мицелл катионных ПАВ, таких, как, например, ЦТАБ.

(5) В мицеллярных растворах АПАВ на фоне общего роста значений pK_a^{ac} отчетливо проявляется дифференцирующее действие, отражающее влияние типа заряда. Этим, в частности, объясняется эффект депротонирования дикатионов — парадоксальное противоречие правилу Хартли. Добавление к мицеллам ДСН уже первых порций неионных ко-ПАВ резко снижает значения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллами, что в значительной мере связано с изменением характера гидратации области Штерна (эффект «осушения»).

(6) В мицеллярных растворах неионных ПАВ эффекты «неводного окружения» в целом более выражены для катионных кислот, чем для нейтральных и анионных. Кроме того, наряду с влиянием типа заряда и природы функциональной группы возрастает роль общей гидрофобности связанных реагентов, вероятно, ввиду различной глубины погружения в оксиэтиленовую область.

(7) Различия в локализации реагентов могут особенно заметно проявляться в микроэмульсиях и в дисперсиях липосом, причем в последнем случае ключевую роль в формировании эффектов среды играет, вероятно, сложный характер профиля электрического потенциала, обусловленный дипольным моментом карбонильных групп.

(8) Дифференцирующее действие поверхности смешанных катион-неионных мицелл ПАВ в значительной мере определяется ионной составляющей. Вместе с тем, ход зависимости pK_a^{ac} от состава смешанных мицелл для различных индикаторных кислот носит в общих чертах сходный характер и может быть объяснен при помощи формул теории ДЭС в рамках простой модели «разбавления» ионной составляющей.

(9) Универсальной причиной дифференцирующего действия организованных растворов может являться неодинаковое (не-полное, избирательное) связывание различных ионов и молекул – участников протолитических равновесий – мицеллами ПАВ, каплями микроэмульсий, липосомами фосфолипидов либо молекулами-рецепторами. Избирательное связывание псевдофазой (как и различная глубина погружения субстрата в мицеллу ПАВ, микрокаплю либо фосфолипидный бислой) является своеобразной моделью избирательной сольватации в истинных растворах (водно-органических смесях).

Константы связывания, K_b , удобно использовать для количественного описания равновесий в мицеллярных растворах ПАВ. Вместе с тем, в ряде случаев отчетливо наблюдается ограниченность самой концепции константы связывания субстрата мицеллами.

В области малых концентраций коллоидных ПАВ ($c_{\text{ПАВ}} < K_{\text{КМ}}$) смещение положения протолитических равновесий индикаторов обусловлено образованием ионных ассоциатов и смешанных мицелл «краситель + ПАВ».

Важно подчеркнуть, что дифференцирующее действие мицелл (а также капель микроэмульсий и липосом фосфолипидов), обусловленное их значительной неоднородностью, является, по-видимому, главной причиной невыполнения классической электростатической модели, применяемой для описания равновесий и мониторинга поверхностных потенциалов.

Можно полагать, что перечисленные закономерности, выявленные в результате исследования хромофорных реагентов, справедливы и для других кислот и оснований в организованных растворах различных типов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в настоящей книге анализ различных аспектов дифференцирования силы органических кислот в истинных и организованных растворах позволяет подвести некоторые итоги.

Рассмотрение литературы за последние десятилетия показывает, что общая схема диссоциации электролитов в растворах, предложенная Н. А. Измайловым, выдержала испытание временем и оказалась исключительно полезной со многих точек зрения, в том числе и с дидактической.

Вместе с тем, проблема изменчивости кислотных свойств органических реагентов под действием растворителя, сводящаяся в значительной мере к вопросу о сольватации участников реакций ($H_iR^z \rightleftharpoons H_{i-1}R^{z-1} + H^+$), остается одной из центральных проблем физико-химии растворов. Прогресс в этой области достигается применением как классических подходов, например, основанных на использовании уравнения Бренстеда – Измайлова, так и квантово-химических расчетов энергий сольватации и иных теоретических методов.

С практической точки зрения удобны подходы к классификации растворителей, основанные на их действии на состояние электролитов. Хотя ассоциация противоположно заряженных ионов в растворителях с невысокой диэлектрической проницаемостью и «гомосопряжение» в полярных растворителях, не являющихся донорами водородной связи, создают дополнительные препятствия на пути интерпретации кислотно-основных взаимодействий, можно все же утверждать, что в самых общих чертах характер воздействия наиболее употребительных растворителей на абсолютную и относительную силу кислот известен. В то же время, более подробное объяснение и тем более предсказание эффектов среды (изменений значений pK_a по сравнению со значениями в воде), особенно в случае кислот сложного строения, таких, например, как индикаторные красители, наталкивается на значительные затруднения.

Вместе с тем, для современной химии представляют интерес тонкие особенности влияния среды именно на состояние сложных органических реагентов, находящих все новые области применения (биохимия, биофизика, нанохимия, супрамолекулярная химия, сенсоры). Особенности строения сложных реагентов порождают существенные различия в эффектах среды при перехо-

де от воды к одним и тем же органическим растворителям; тем самым проявляется дифференцирующее действие последних.

Несмотря на многообразие причин, определяющих дифференцирование силы органических кислот неводными растворителями, в ряде случаев представляется возможным и даже целесообразным упрощенное объяснение эффектов среды на основании рассмотрения отдельных наиболее существенных факторов. Так, последовательно рассмотрены системы, в которых решающую роль играет степень делокализации заряда в анионах, тип заряда кислотно-основных пар, сдвиг положения таутомерного равновесия под влиянием растворителя, либо, наконец, избирательная сольватация в смешанных растворителях. Классические представления о классификации кислотно-основных пар по их типам зарядов и химическим типам могут быть, вероятно, усовершенствованы путем использования представлений о нечетких (размытых) множествах.

Выявлены и объяснены случаи инверсии констант ступенчатой кислотной диссоциации ($pK_{a1} > pK_{a2}$). Оказалось, что подобные случаи, ранее считавшиеся «экзотическими», для целого ряда многоосновных органических кислот могут быть тиражированы путем варьирования состава растворителя.

Можно утверждать, что представленный в книге собственный экспериментальный материал и сводка сведений о протолитических равновесиях флуоресцеиновых, родаминовых, фталеиновых и сульфопталеиновых красителей позволяют объяснить поведение этих соединений как в водных, водно-солевых и органических растворителях, так и в организованных растворах. При этом во многих случаях ключевую роль в формировании эффектов среды играет смещение положения таутомерных равновесий молекул и ионов красителей. Адекватность предложенных детальных схем равновесий подтверждена вычисленными значениями микроконстант диссоциации, а также характером их изменений при переходе от воды к неводным растворителям.

Развитые представления помогут управлять положением равновесий перечисленных важнейших органических реагентов и люминофоров путем рационального выбора растворителя.

Если в первой части книги рассматриваются равновесия в традиционных органических растворителях, то вторая полностью посвящена протолитическим процессам в лиофильных ультрамикрорегетерогенных системах, главным образом — в мицеллярных

растворах коллоидных ПАВ и в родственных системах (смеси ПАВ, микроэмульсии, липосомы фосфолипидов). Даже занимая лишь тысячные доли общего объема раствора, лиофильные дисперсии на основе ПАВ способны коренным образом изменить характер протекания различных процессов. Леофильность мицеллярных растворов ПАВ и родственных им систем позволяет применить термодинамический подход, основанный на концепции псевдофазы. Возникают равновесия, характерные как для гомогенных, так и для гетерогенных систем. Это – особая разновидность жидких сред, своеобразный мост между объектами традиционной физико-химии растворов и классической коллоидной химией золь и эмульсий.

За последние десятилетия такие среды нашли чрезвычайно широкое применение в биохимии и биофизике, фотохимии и фотофизике, в аналитической химии и в сопредельных областях. Общепринятое в настоящее время понятие «организованные растворы» еще шире, так как наряду с системами, в которых органические молекулы (ионы) организованы в ассоциаты, напоминающие новую фазу, он охватывает еще и супрамолекулы – молекулы-рецепторы, или полостные молекулы, способные включать в себя молекулы субстрата. Представляет поэтому интерес исследование в новых системах, например, в растворах каликсаренов и дендримеров. Однако в настоящей книге была рассмотрена почти исключительно одна разновидность организованных растворов: ансамбли дифильных молекул (ионов) ПАВ в водной среде.

И именно для исследования свойств таких ансамблей универсальными реагентами благодаря своим уникальным репортерным свойствам являются красители. Множество красителей применяются с этой целью, а также для исследования различных поверхностей раздела макроскопических фаз в качестве pK_a – проб, цветных и флуоресцентных меток и сольватохромных зондов. Широко практикуется измерение потенциалов клеточных мембран при помощи красителей.

Однако теоретическая интерпретация этих систем пока недостаточна, и это ограничивает возможности управления химическими и спектральными свойствами органических реагентов путем создания мицеллярного микроокружения, а при исследовании последнего пробным камнем является изучение протолитических равновесий.

Ключевая характеристика кислотно-основного равновесия в мицеллярных системах, так называемая кажущаяся константа кислотной диссоциации, K_a^a , является фактически константой двухфазного равновесия. Анализ и сопоставлению различных подходов к интерпретации значений pK_a^a главным образом и были посвящены главы 5-10.

На основании как литературных данных, так и результатов, полученных в нашей лаборатории, систематизированы особенности влияния мицелл катионных, анионных и неионных ПАВ на протолитические равновесия связанных мицеллами реагентов. В терминах теории Бренстеда-Измайлова проанализирована роль типа заряда и природы функциональной группы в формировании значений pK_a^a , интерпретировано дифференцирующее действие мицелл и объяснен ряд парадоксальных противоречий классическому правилу Хартли.

Кроме того, отдельно был рассмотрен вопрос о полноте связывания красителей псевдофазой, в том числе проблема предмицеллярных ассоциатов и смешанных мицелл в системах (краситель + ПАВ).

Одной из наиболее распространенных областей применения цветных индикаторов и люминофоров является мониторинг поверхностных электрических потенциалов мицелл, капель микроэмульсий, липосом фосфолипидов и подобных им объектов. Поэтому в данной книге классифицированы различные способы оценок электрических потенциалов в рамках классической электростатической модели, сводящиеся главным образом к выбору среды, наиболее удачно моделирующей «внутреннее» значение кажущейся константы диссоциации индикатора, т.е. величины, не зависящей от электрического потенциала.

В большинстве опубликованных к настоящему времени работ эта проблема решалась для узкого круга индикаторных красителей, но картина, открывающаяся при сопоставлении результатов отдельных публикаций, оказывается весьма противоречивой.

Главную причину этого мы усматриваем в исключительно сильном дифференцирующем действии мицеллярных (и родственных им) псевдофаз. Сочетание гидрофильных частей ПАВ, молекул воды и метиленовых групп создает уникальный растворитель, неоднородностью которого в значительной мере и обусловлено дифференцирующее действие, т.е. существенно разное

изменение «внутренней» составляющей pK_a^a для индикаторов различного строения. Этим же обстоятельством вызвано и невыполнение в целом электростатической модели кислотно-основных равновесий в мицеллах в классической редакции.

Тем не менее, нами продолжен поиск реагентов, оптимальных для оценок поверхностных электрических потенциалов.

Другая модель, применяющаяся для интерпретации ионных равновесий в мицеллах, не учитывающая в явном виде электрических потенциалов, – модель псевдофазного ионного обмена (ПИО) – нами не рассматривалась. Показано лишь, что сочетание этой модели с электростатической оказывается полезным для интерпретации и предсказания солевых эффектов в мицеллах ионных ПАВ, особенно при одновременном присутствии в системе нескольких противоионов. Ограниченность такого подхода проявляется лишь в случае некоторых органических противоионов, вызывающих коренную перестройку мицелл и «перерождение» области Штерна.

Наконец, в последней главе была предложена классификация различных типов дифференцирующего действия мицеллярных растворов по отношению к диссоциации органических кислот, которая по возможности учитывает все наиболее существенные факторы, выявленные на данный момент.

Автор надеется, что представленный вниманию читателей материал принесет определенную пользу как начинающим исследователям, так и уже достаточно искушенным специалистам.

Следует учитывать, что всесторонне (в полном смысле слова) осветить все затронутые в данной книге вопросы очень трудно. Например, вряд ли возможно охватить и тем более классифицировать все опубликованные к настоящему моменту данные о строении и свойствах мицелл коллоидных ПАВ. Да и литература о протолитических равновесиях в растворах не менее обширна. Каждый месяц приносит большое число новых интересных публикаций, отражающих работы различных исследовательских групп.

Но рассмотрение все новых и новых сведений привело бы, по всей видимости, к тому, что эта книга так и не была бы закончена. Этим и было продиктовано решение издать текст именно в настоящем виде, с учетом универсальной рекомендации Д. И. Менделеева:

"Научный труд безграничен, никогда не закончится, всегда возбуждает, а жизнь оставляет, так или иначе, но часто за штатом, лишает свободы выбора, ограничивает и требует непреклонно и решительно кончать незаконченное, даже переходить от одного привычного и любезного к другому, может быть не приветливому, а во всяком случае еще неизвестному. Это потому, что в мире всюду рядом живут стремления к ассоциации и диссоциации и все, с виду неподвижное или нестройное, составляет лишь формы царствующего везде подвижного равновесия".