

**НЕПОЛНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ РЕАГЕНТОВ ПСЕВДОФАЗОЙ.
ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ И
ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЗОВАННЫХ
РАСТВОРОВ**

**§ 33. Растворы коллоидных ПАВ при концентрации ниже ККМ
гомомицелл**

Вначале рассмотрим системы «краситель + ПАВ», в которых концентрация коллоидных ПАВ не всегда достигает ККМ. При исследовании таких систем с использованием спектров поглощения или флуоресценции концентрация красителей обычно поддерживается постоянной и достаточно низкой (порядка 10^{-5} – 10^{-6} М), а концентрация ПАВ варьируется от таких же значений до ККМ и выше. Несмотря на исключительное разнообразие подобных систем и большое число соответствующих публикаций (которые здесь невозможно охватить полностью), их объединяет нечто общее, а именно: ступенчатый характер взаимодействий. Рассмотрим некоторые наиболее типичные случаи.

Достаточно подробно изучено взаимодействие красителей с неионными ПАВ [145,320,571-581]. Исследовано связывание мицеллами ПАВ анионов бромфенолового синего [320,571], эритрозина [145,572], азо-красителей [573,578,580], антрахинонов и других красителей [574,575,577], в том числе катионных [579], определены значения ККМ неионных ПАВ при помощи красителей [572,576,581]. При этом в ряде случаев удается идентифицировать комплексные субмицеллярные частицы, содержащие ионы или молекулы красителей и молекулы ПАВ. Многие авторы трактуют подобные образования как смешанные мицеллы. Естественно, в таком случае значения ККМ ПАВ, определенные по изменению спектра поглощения либо флуоресценции индикатора, могут быть заниженными по сравнению со значениями, определенными другими методами.

Особенно явно проявляется ступенчатый характер взаимодействий в случае, когда ионный краситель взаимодействует с противоположно заряженным ионом ПАВ. Причем это имеет место при взаимодействии как катионных красителей с анион-

ным ПАВ [582-591], так и анионных красителей с катионными ПАВ [592-598]. Большинство этих систем изучено спектрофотометрически; в некоторых случаях авторы оценивали константы связывания ионов красителей мицеллами ПАВ [582,584], но практически всегда исследование, начинавшееся с концентраций ПАВ, много меньших ККМ гомомицелл, указывало на образование электронейтральных ионных ассоциатов (малорастворимых солей), затем – смешанных мицелл, в которых ионов ПАВ лишь немногим больше, чем красителя, и лишь по достижении заметных избытков ПАВ возникали мицеллы данного коллоидного электролита, содержащего изолированные ионы красителя. Имеются данные о поведении родамина 6Ж и пинацианола в растворах ДСН [583,585], амфифильных гемицианинов [587], стироловых пиридиновых красителей [588] и других гетероциклических красителей и люминофоров [584,586,589,590] в растворах того же ПАВ, а также родамина 6Ж в растворах поливинилсульфата [591]. В последнем случае спектральные эффекты рассматриваются как проявление так называемой метакромазии, сводящейся обычно к усилению димеризации красителей в присутствии полиэлектролитов и в особенности биомолекул [599,600]. Взаимодействия подобного типа, которые могут быть вызваны отчасти и «послойной укладкой» хромофорных систем красителей, нами здесь не рассматриваются.

Спектрофотометрические, тензиметрические и кондуктометрические исследования Э. Колихмена позволили доказать образование непроводящих электрический ток ассоциатов анионов HR^- и R^{2-} с поверхностно-активными длинноцепочечными катионами в водном растворе [592]. Г. Зутроен [593] получил сходные результаты, хотя и интерпретировал их несколько иначе. Но во всех случаях отмечается, что значения ККМ катионных ПАВ, определенные при помощи анионных индикаторных красителей, будут существенно заниженными. Интересный цикл работ был проведен Р. Ривсом с сотрудниками [594,595]. Образование смешанных мицелл с катионными ПАВ (обычно – с малыми числами агрегации) может сопровождаться сдвигом положения азо-хингидразонного таутомерного равновесия в области концентраций ПАВ, заметно меньших ККМ гомомицелл. Образование смешанных мицелл краситель + катионный ПАВ (или, по другой терминологии, предмицеллярных агрегатов) наблюда-

лось для эриохромовых красителей [596], анионных порфиринов [597] и кумасси бриллиантового голубого Ж [598].

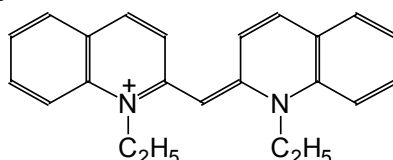
Еще П. Макерджи и К. Майзелз [601], проанализировав имевшуюся на тот момент литературу и проведя собственные всесторонние исследования, показали на примере катионного красителя пинацианола в растворах анионного ПАВ, а также анионов HR^- и R^{2-} бромфенолового синего в растворах катионного ПАВ, что в таких системах образуются вначале (при малых концентрациях ПАВ) комплексные соли красителя с ионами ПАВ. Поэтому абсолютные значения ККМ ПАВ, оцениваемые индикаторным методом [145,602], могут быть смещены. Следовательно, предпочтительны методы определения ККМ при помощи нейтральных индикаторов, например, люминофоров типа пирена, применимые для исследования мицеллообразования катионных, анионных и неионных ПАВ [603].

Возможность титрования растворов анионных ПАВ растворами катионных ПАВ, проводимого в присутствии красителей в двухфазных системах [604], также основывается на образовании ассоциатов разноименно заряженных ионов ПАВ и красителей. Что касается такого рода ассоциации в водных растворах, то движущей силой является здесь является гидрофобное взаимодействие, усиленное электростатическим притяжением. В связи с этим здесь можно упомянуть и взаимодействие разноименно заряженных ионов красителей в водных растворах [605], причем соответствующие ассоциаты распадаются вследствие «отвлекающего» действия ионных ПАВ [606].

В литературе накопилось множество работ, посвященных сравнительному исследованию поведения кислотно-основных индикаторов, сольватохромных красителей и люминофоров в растворах ПАВ различных типов, как в домицеллярной области, так и при $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ [607-612]. При этом важно учесть, что часто связывание мицеллами ПАВ может сильно изменять спектр флуоресценции, мало изменяя спектр поглощения, как это имеет место, например, в случае 7-этоксикумарина [610]. Иногда принципиальное различие во влиянии одноименно и разноименно заряженных ионов ПАВ на ион красителя проявляется особенно отчетливо; так, димеры некоторых тиакарбоцианиновых красителей разрушаются в присутствии ПАВ при $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$, но в случае противоположно заряженных ионов ПАВ ди-

меры превращаются в Н- и J-агрегаты уже при $c_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$, и лишь вблизи ККМ происходит окончательное превращение красителей в димеры [611].¹⁾

Нами было обнаружено, что анионные ПАВ различного строения оказывают совершенно различное влияние на состояние катионного красителя псевдоизоцианина [613]:



Уже при концентрации красителя порядка 10^{-5} М в разбавленных растворах оксиэтилированного алкилсульфата образуются стабильные во времени флуоресцирующие J-агрегаты красителя (которые в водных растворах при комнатной температуре возникают, как известно, лишь при концентрациях порядка 10^{-2} М), а алкилбензолсульфонаты индуцируют образование Н-агрегатов красителей. По мере приближения $c_{\text{ПАВ}}$ к ККМ во всех случаях наблюдается лишь спектр мономеров красителя, адсорбированных поверхностью мицелл [613]. Есть сообщение об образовании J-агрегатов порфиринов в предмицеллярных растворах ДСН [614].

В связи с проблемой равновесия между двумя возможными состояниями связанных соединений — адсорбированным на поверхности мицелл и абсорбированным ядром [423,424,444] — представляют интерес исследования кинетики проникновения красителей в мицеллы и кинетики перехода с поверхности вовнутрь мицелл [612].

За последние полвека накопилось особенно много интересных данных о влиянии ПАВ на состояние метилоранжа [607,615-625] и гидроксиксантовых красителей [145,350,426,572,593, 602,626-641].

Спектр поглощения аниона метилоранжа при взаимодействии с традиционными катионными ПАВ [607,615,616,618,619,621, 622] претерпевает существенный гипсохромный сдвиг. При этом особенно сильный сдвиг наблюдается при $c_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$; по достижении ККМ спектр скорее напоминает полосу поглощения метилоранжа в неводных растворителях. Вначале предполагалось образование лишь ассоциатов 1:1, в частности, с катионами

n -C₁₈H₃₇N(CH₃)₃⁺ [615], затем было показано [619], что при эквимольных соотношениях ПАВ – краситель образуются суспензии, при небольшом избытке ПАВ – Н-агрегаты красителя, индуцированные длинноцепочечными катионами, при еще больших концентрациях ПАВ – смешанные мицеллы, и далее – гомомицеллы ПАВ с адсорбированными анионами красителя. Сходный характер носят изменения спектров метилоранжа при взаимодействии с дикатионными ПАВ [625] и полиэлектролитами [617]. В этой связи представляют интерес как данные о сольватохромии метилоранжа [618,642], так и сведения о диссоциации соли, образованной анионом метилоранжа и поверхностно-активным катионом, полученные кондуктометрическим методом в водно-органических смесях [643]. Гомологи метилоранжа (этилоранж, n -бутилоранж) также взаимодействуют с катионными ПАВ [618,624].

Показана возможность аналитического определения катионного ПАВ путем связывания ионного ассоциата метилоранжа с поверхностно-активным катионом мицеллами неионного ПАВ бридж 35 [620], аналогично связыванию мицеллами тритонов X 100 и X 305 ассоциатов двухзарядного аниона бромфенолового синего с четвертичными аммониевыми катионами [556]. Исследовано распределение метилоранжа в водной двухфазной системе, образующейся при взаимодействии бромида додецилтриэтил-аммония с ДСН [623], а также поведение этого индикатора в гелях SiO₂, допированных катионным ПАВ [155], и в пленках Лэнгмюра – Блоджетт [154].

Спектры поглощения и флуоресценции дианионов R²⁻ флуоресцеина и эозина при добавлении катионных ПАВ исследовались многократно [593,602,626-628,630,631,635,637-639,641]. Малые концентрации катионных ПАВ тушат флуоресценцию дианионов этих и других гидроксиксантенов, но по достижении ККМ она, наоборот, возгорается [628,630-632,637-641]. С неионными и анионными ПАВ взаимодействие выражено слабее, хотя по причине своей гидрофобности даже дианионы R²⁻ бенгальского розового Б и эритрозина связываются мицеллами ДСН [281,629,636]. Считается, что анионы гидроксиксантенов при первых добавках катионных ПАВ также образуют электронейтральные малорастворимые ионные ассоциаты, а при несколько больших концентрациях ПАВ – смешанные мицеллы ПАВ-

краситель. Достаточно типичная картина изменения спектров представлена на рис. 25.

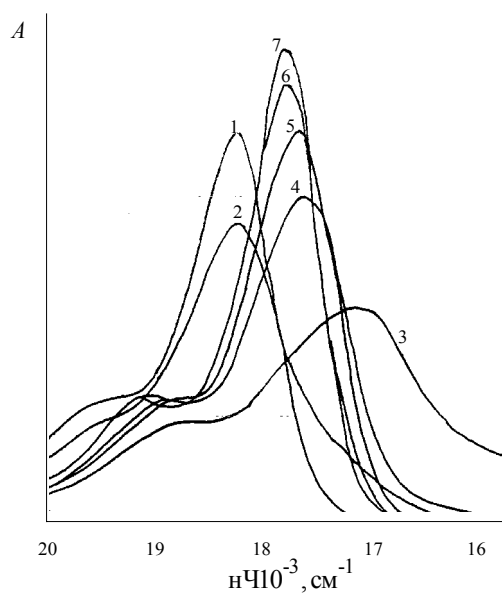
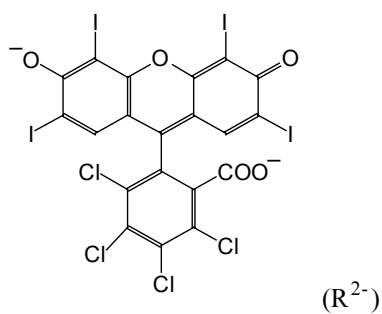


Рис. 25. Спектры поглощения бенгальского розового Б (2×10^{-6} М, длина кюветы 5 см) в водных растворах ЦПХ: 1 – 0; 2 – 1×10^{-5} ; 3 – 2×10^{-5} ; 4 – 6×10^{-5} ; 5 – 1×10^{-4} ; 6 – 2×10^{-4} ; 7 – 2×10^{-3} М ЦПХ; рН 6.9, 0.01% поливинилового спирта [439].

Спектры дианиона R^{2-} красителя бенгальского розового Б в области концентраций ЦПХ ниже ККМ (в чистой воде при 298 К значение ККМ составляет 0.001 М) изменяются очень сильно [439].



Картина очень напоминает имеющиеся в литературе данные [637];²⁾ аналогичные результаты получены нами и для эритрозина. При концентрации ЦПХ ниже ККМ образуются практически нерастворимые в воде ассоциаты анионов красителя с катионами ПАВ и смешанные мицеллы краситель – ПАВ. Хотя во избежание выпадения осадков в систему вводился поливиниловый спирт (0.01%), несколько стабилизирующий образующиеся дисперсии (вероятно, суспензии), надежные значения констант связывания определить не удастся, вопреки данным некоторых авторов [426]. По достижении ККМ ЦПХ образуются мицеллы ПАВ, содержащие связанные (вероятно, в области Штерна) ионы красителя – не более чем один ион на одну мицеллу; такие системы (кривая 7) уже достаточно стабильны.

Спектры наподобие кривой 3 трактуют иногда как спектры J-агрегатов – например, для эозина при малых концентрациях ЦПХ [631]. Более типичные спектры таких агрегатов зарегистрированы в случае бенгальского розового Б с цвиттерионным ПАВ [640].

В мицеллярных растворах ЦПХ локализация иона R^{2-} в углеводородном ядре мицелл катионного ПАВ в виде ионного ассоциата с двумя катионами, например, $R^{2-} (ЦП^+)_2$ [639], представляется маловероятной [281]; спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции подтверждают, что вытеснения дианиона с поверхности мицелл ЦТАБ в присутствии 2 М КВг не наблюдается [644].

Спектральные и фотофизические свойства гидроксиксантеновых дианионов используют для определения ККМ [626] и чисел агрегации [634]. Наряду с хорошо известными экстракционными методами определения катионных ПАВ и четвертичных аммониевых соединений возможно также использование безэкстракционного метода, основанного на образовании ионных ассоциатов с гидроксиксантеновыми красителями и сдвиге равновесия диссоциации ионов HR^- [633].

Поскольку из вышеизложенного ясно, что для разноименно заряженных ионов ПАВ и красителей образование смешанных мицелл наблюдается практически во всех случаях, представляется полезным предложить следующую трактовку обсуждаемых здесь систем. Рассмотрим ион красителя как крупный гидрофобный противоион. Пусть, например, речь идет о катионном ПАВ.

Тогда можно записать выражение (72), подобное тому, которое использовано при выводе уравнений (49), (60) [269,386]:

$$\lg \text{ККМ} = \text{const} - \lg \{ [\text{Br}_w^-]^{b_{\text{Br}^-}} + S_{\text{R}^-} [\text{R}_w^-]^{b_{\text{R}^-}} \} \quad (72)$$

Здесь ион Br^- вносится в систему вместе с поверхностно-активным катионом (например, в виде ЦТАБ), а R^- – крупный органический гидрофобный противоион (анионный краситель). Имеется ряд сравнительных оценок свободной энергии гидратации ионов Br^- , Cl^- , NO_3^- с одной стороны, и анионов красителей – с другой, а также констант ионного обмена этих ионов на ионы красителей [330,480,645]; последние параметры близки к параметрам S_i . С другой стороны, имеются корреляции между свободной энергией гидратации противоиона и значением $\lg \text{ККМ}$ [646]. Таким образом, образование смешанных мицелл ПАВ – краситель при $s_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$ гомомицелл ПАВ можно рассматривать как мицеллообразование катионного ПАВ с гидрофобным противоионом с исключительно высоким значением S_i . При нарастающей концентрации ПАВ и постоянной концентрации красителя доля последнего в конечном счете настолько снижается, что образуются гомомицеллы ПАВ, лишь немногие из которых содержат ион R^- .

Константы обмена ионов Cl^- или Br^- на ароматические анионы на поверхности мицелл катионного ПАВ могут быть определены непосредственно по спектрам поглощения [647]. Вероятно, значения S_{R^-} должны быть еще выше, чем S_i для салицилат-, бензоат- или тозилат-ионов, а образующиеся смешанные мицеллы, по крайней мере при эквимольных соотношениях ПАВ и красителя, ближе ко второму типу дисперсий, рассмотренных в §29.

В заключение этого раздела отметим работы, в которых сравнивалось влияние ПАВ и циклодекстринов на спектры красителей [648], а также исследовалось взаимодействие краситель – ПАВ в присутствии мочевины, тиомочевины [649] и сахаров [650,651]. В последнем случае явно прослеживается конкуренция за анионы эозина, бенгальского розового Б и фенолфталеина между катионами ПАВ и молекулами-рецепторами.

§ 34. Распределение молекул и ионов между мицеллами ПАВ и водной фазой

На практике чаще определяют не константы распределения, P_i , а «константы связывания», $K_{b,i}$, которые действительно являются постоянными при $[i_m]_t \ll c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}$:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t} \times \frac{1}{c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}} \quad (73)$$

Удобство применения этих величин заключается том, что для вычислений не нужно располагать значениями параметров мицелл; фактически, $K_{b,i}$ есть константа квазихимической реакции: субстрат + мономер ПАВ, находящийся в мицелле $\rightleftharpoons$ связанный субстрат. Константа связывания i -й молекулы или иона мицеллами ПАВ связана со значением P_i соотношением:

$$P_i = K_{b,i} (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) v_w v_m^{-1} (f_i^w)^{-1}, \quad (74)$$

где v_m и v_w – объемы мицеллярной псевдофазы и водной фазы, соответственно.³⁾ Причем при обычной методике работы вторая величина практически совпадает с общим объемом раствора. Помимо концентрационного коэффициента активности связываемой молекулы или иона, то есть субстрата, фактически $K_{b,i}$ и P_i различаются лишь множителем $c_{\text{ПАВ},m}$, равным концентрации ПАВ в мицеллах: $P_i = K_{b,i} c_{\text{ПАВ},m} (f_i^w)^{-1}$. Величина $c_{\text{ПАВ},m}$ есть обратный мольный объем ПАВ в мицеллах, и значение ее составляет несколько М. Сводки значений K_b и P имеются в литературе для самых различных субстратов – от благородных газов до красителей и металло-комплексов [371,382,405,445,512, 653-661].

Значения $K_{b,i}$ можно найти по ур. (73), оценивая соотношение общих концентраций $[i]_t$ связанного и несвязанного мицеллами i -го компонента при помощи того или иного метода (например, спектрофотометрического [405,571,572,582]). Для расчета P_i в молярной шкале необходимо располагать значением $c_{\text{ПАВ},m}$ или мольного объема мицеллизованного ПАВ. Значение последней величины для одного из наиболее изученных ПАВ, ДСН, составляет, по оценкам разных авторов, от 0.229 до 0.262

M^{-1} [468]. Но К. Бантон, Л. Ромстед и другие авторы, использующие модель ПИО, псевдофазой считают лишь слой Штерна, и тогда нужно принять $c_{\text{ПАВ}, m}^{-1}$ равным $0.140 M^{-1}$ [382,387].

С другой стороны, удобно использование констант распределения, выраженных в шкале мольных долей: $P_{i,x} = K_{b,i} 55.5 (f_i^w)^{-1}$. Согласованность результатов, полученных разными авторами при использовании как одних и тех же, так и различных методов (несколько разновидностей хроматографии, УФ-спектроскопия, исследования диффузии), проиллюстрируем, сравнивая значения $-\Delta G_x = RT \ln P_{i,x}$, характеризующие распределение бензола между водой и мицеллами ДСН. Пятнадцать значений $-\Delta G_x$ попадают в интервал от 17.0 до 18.8 кДж моль $^{-1}$ [368,445,512,656,657], причем наиболее надежными могут считаться значения от 17.3 до 17.85 кДж моль $^{-1}$ [656,657].

В свое время было установлено, что бензол лучше связывается мицеллами катионного ПАВ, чем анионного [368,445]. Однако мицеллы ДСН сравнивали, как правило, с мицеллами ЦТАБ; сопоставление же данных для мицеллярных растворов ДСН и бромида додецилтриметиламмония привело к примерно одинаковым значениям $-\Delta G_x$ [656]. Вероятно, данные о распределении фенола, полученные для ЦТАБ, также не следует распространять на любые катионные ПАВ. В то же время, можно утверждать, что бутанол-1, пентанол-1 и другие спирты лучше связываются мицеллами ДСН, чем катионного ПАВ [445,656] – вероятно, из-за образования водородной связи между группами $O-SO_3^-$ и HO .

Уже давно делались попытки установить связь между параметрами распределения в системе вода – мицеллы ПАВ и строением субстратов [368,382,444,445]. В частности, исследовалось взаимодействие неионных азокрасителей с ионами и мицеллами ДСН и находилась корреляция с параметрами липофильности [654];⁴⁾ определены параметры связывания мицеллами ДСН серии замещенных фенолов [655]. Для мицелл как ДСН, так и других ПАВ теперь имеются большие массивы значений K_b либо P различных нейтральных субстратов [445,656,658,659,661]. Константы связывания барбитуратов мицеллами ДСН и холата натрия определены недавно методом мицеллярной

жидкостной хроматографии [660]. Вообще, в последние два десятилетия хроматографические методы широко использовались для определения констант распределения в мицеллярных системах [662,663]. Константы связывания могут быть оценены и по кинетическим данным [369,399].

Особенности связывания различных органических кислот мицеллами ПАВ находят свое выражение в значениях P_i , что, в свою очередь, может служить причиной дифференцирования силы этих кислот в связанном состоянии, с учетом ур. (46).

При распределении ионов между водой и мицеллами ионных ПАВ играет роль, наряду с их гидрофобностью, еще и знак их заряда, в соответствии с ур. (44).

С учетом сказанного в §33, для оценки констант связывания ионов с использованием электронных спектров обычно удобнее либо неионные ПАВ, либо ПАВ, поверхности мицелл которых заряжены одноименно с исследуемыми ионами. Это тем более оправдано, что ионы, заряженные разноименно с поверхностью мицелл, при достаточно высокой концентрации ПАВ и достаточно низкой ионной силе объемной фазы чаще всего связываются достаточно полно.

В то же время, даже мицеллами анионного ПАВ может связываться анионный краситель, если он достаточно гидрофобен. Таким является, в частности, дианион R^{2-} бенгальского розового Б [281,629,636], для которого значение K_b , найденное в растворах ДСН (298 К, $I = 0.05$ М) при помощи спектрофотометрического метода, составило $(4.2 \pm 0.3) \times 10^2 \text{ М}^{-1}$ [203], а значение $K_{KM} = (2.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ М}$, рассчитанное совокупно с константой связывания, согласуется с литературными данными. Это значение K_b , не противоречащее имеющейся в литературе оценке $K_b \geq 10^2 \text{ М}^{-1}$ [426], получено при $c_{\text{ПАВ}} = 0.001\text{-}0.02 \text{ М}$; при более высоких концентрациях ДСН значение K_b получается более высоким. При связывании мицеллами неионных ПАВ значение K_b на два порядка выше, чем в случае мицелл ДСН. Как в случае анионного, так и в случае неионного ПАВ таких сильных изменений спектров, как на рис. 25, не наблюдается; дело сводится лишь к батохромному сдвигу на несколько нанометров [203,281].

Значения K_b моноанионной формы бромтимолового синего, представленные в табл. 12, также найдены при помощи спектрофотометрического метода.

Спектры флуоресценции красителей гораздо чувствительнее к связыванию псевдофазой, чем спектры поглощения [405,628,632]; в частности, для ксантовых красителей это иллюстрирует рис. 26. На этом же рисунке представлена зависимость времени жизни флуоресценции дианиона эозина, τ , от концентрации неионного ПАВ нонилфенола 12; эти данные, полученные автором совместно с Л.Л. Лукацкой, М.И. Рубцовым и А.О. Дорошенко, демонстрируют возможность использования величин τ для оценки полноты связывания люминофоров мицеллами. Такой подход реализован нами также для родамина Б [469]. Ранее [164] для другого родаминового красителя в лиофобной дисперсной системе отмечен случай, когда затухание флуоресценции во времени описывается суммой двух экспонент:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (75)$$

Здесь τ_1 и τ_2 соответствуют временам жизни флуоресценции в свободном и связанном состояниях. В литературе имеются также примеры использования спектров флуоресценции для оценки констант связывания гидроксиксантовых люминофоров повышенной гидрофобности мицеллами ПАВ [351].⁵⁾

Имеется множество работ, посвященных оценкам констант связывания как красителей, так и органических ионов и молекул более простого строения фосфолипидными мембранами [664].

В литературе можно найти и критику самой концепции константы связывания [665]; отмечалось, что значения K_b могут зависеть от области концентраций ПАВ, использованной для вычислений [468,556]. «Константа» в ур. (73) может изменяться, когда объем водной фазы и общий объем раствора различаются ощутимо. Но опыты, проведенные в нашей лаборатории, показали, что «дрейф» значений K_b , вычисляемых путем обработки спектральных данных, в ряде случаев наблюдается и при гораздо меньших концентрациях ПАВ. Очевидно, одной из возможных причин является перестройка мицелл, происходящая при изменении концентрации ПАВ, и связанное с этим изменение свойств псевдофазы.

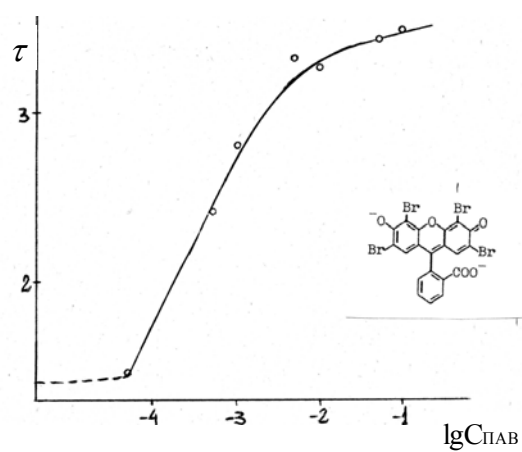
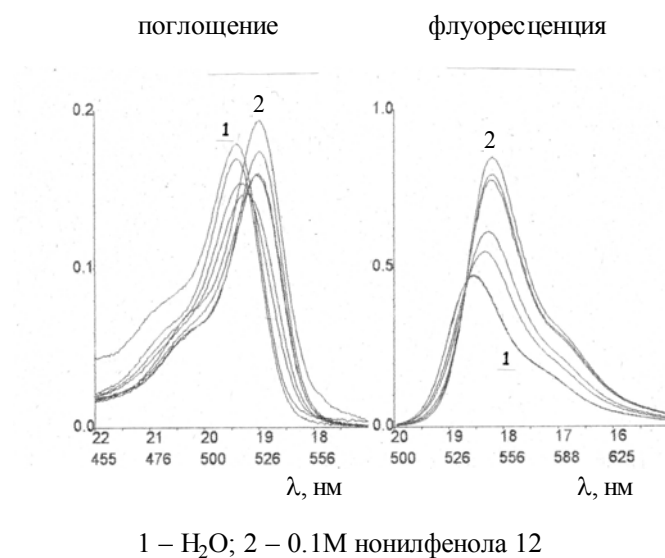


Рис. 26. Зависимость спектров поглощения, флуоресценции и времен жизни флуоресценции (τ , нс) дианиона R^{2-} эозина от концентрации неионного ПАВ нонилфенола 12.

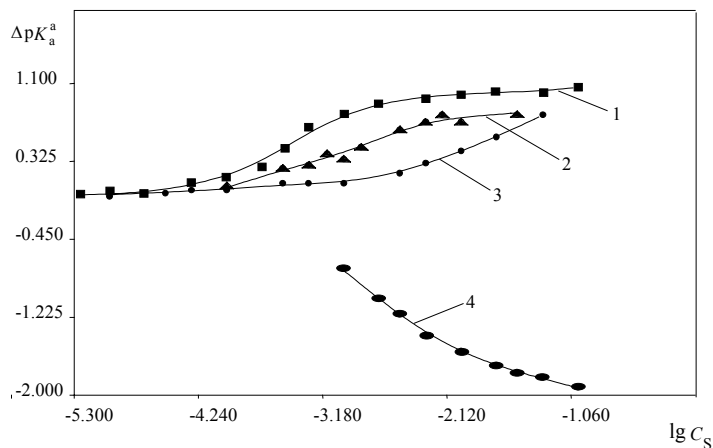


Рис. 27. Зависимости $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^{w*}$ от логарифма концентрации ПАВ: бромфеноловый синий (1), феноловый красный (2,3) и метиловый желтый (4) в растворах бридж 35 (1,2,4) [$I = 0.01$ М (1,2) и 0.05 М (4)] и ЦТАБ [$I = 0.4$ М КВг (3)].

§ 35. Расчет констант связывания из зависимостей pK_a^a от концентрации ПАВ

Одним из недостатков спектрофотометрического метода определения значений K_b является сравнительная узость рабочего диапазона концентраций ПАВ, пригодных для расчетов. При оценке констант связывания из зависимостей pK_a^a от $C_{\text{ПАВ}}$ последние можно варьировать в более широких пределах. На рис. 27 представлено несколько типичных примеров из числа многих данных, полученных в нашей лаборатории Л.Л. Лукацкой, А.В. Тимий, А.С. Шумахер и Н.А. Водолазкой. Здесь на оси ординат отложены разности текущих значений pK_a^a и значения в воде (в отсутствие ПАВ) при данной ионной силе, pK_a^{w*} .

В литературе имеется множество работ, посвященных оценке параметров K_b или P с использованием зависимостей такого типа [371,368,380,385,388,396,398,404,408,556,652,666-673]. Уравнение, используемое при этом, нетрудно вывести из ур. (43) и (73):

$$pK_a^a = pK_a^{w*} + \lg \frac{1 + K_{b,HB}(C_{ПАВ} - ККМ)}{1 + K_{b,B}(C_{ПАВ} - ККМ)} \quad (76)$$

Естественно, что при высоких значениях K_b ур. (76) с учетом ур. (74) превращается, с точностью до коэффициентов активности в водной фазе, в ур. (46). Линеаризацией ур. (76) можно получить ур. (77):

$$\frac{1 - (10^{pK_a^{w*} - pK_a^a})}{C_{ПАВ} - ККМ} = -K_{b,B} + (10^{pK_a^{w*} - pK_a^a})K_{b,HB} \quad (77)$$

Рассмотрим вначале типичные примеры определения значений K_b в растворах неионных ПАВ. В таблице 19 собраны значения констант связывания (M^{-1}) моно- и дианионов бромфенолового синего, найденные из зависимостей pK_a^a от концентрации различных неионных ПАВ при 298 К и постоянной ионной силе водной фазы, создаваемой ацетатными буферными растворами и NaCl. Расчеты велись при помощи ур. (77), значения K_{b,HR^-} и $K_{b,R^{2-}}$ найдены с довольно большой погрешностью: соответственно $\pm(5-15)\%$ и $\pm(6-30)\%$.

Сразу же нужно отметить, что численные значения K_b заметным образом зависят от рабочего диапазона $c_{ПАВ}$, что уже отмечалось в литературе; вероятно, именно поэтому данные, полученные разными авторами, могут не совпадать. Так, для ионов бромфенолового синего в растворах бридж 35 при $I = 0.01$ М аналогичный анализ зависимости pK_a^a от $c_{ПАВ}$ привел к значениям K_b ионов, равным 21×10^3 и 2.8×10^3 M^{-1} [670]. Значения K_b могут оказаться даже отрицательными [556], что лишено физического смысла. Аналогичная ситуация наблюдалась нами для тритона X 305: при $c_{ПАВ}$ от 5×10^{-4} М до 0.0013 М или до 0.005 М значение K_{b,HR^-} получается равным $\approx (1.5-1.8) \times 10^3$ M^{-1} , а $K_{b,R^{2-}} < 0$. В диапазоне концентраций тритона X 305 0.0014-0.003 М и $I = 0.1$ М в цитируемой работе [556] получены значения $K_{b,HR^-} = 2678$ M^{-1} и $K_{b,R^{2-}} = 33$ M^{-1} . При

более высоких концентрациях нонилфенола значение pK_a^{ac} найдено равным 5.07 (табл. 10). В ряде случаев значения pK_a^{ac} сульфоталеинов, рассчитанные по ур. (78), даже несколько ниже значения pK_a^a , экспериментально зарегистрированного при максимальном значении $c_{\text{ПАВ}}$. Подобная ограниченность псевдофазной модели связывания обусловлена перестройками мицелл, происходящими, как хорошо известно, при варьировании $c_{\text{ПАВ}}$. Возможно также, что при малых концентрациях ПАВ в присутствии красителей образуются структуры, несколько отличающиеся от обычных мицелл.

Сильная зависимость значений P от концентрации дисперсной фазы особенно заметна в микроэмульсиях – например, в случае связывания анионов бромтимолового синего неионными микроэмульсиями [249]. Вообще, создается впечатление, что в микроэмульсиях, ввиду сильной зависимости дисперсности псевдофазы от ее концентрации, концепция «констант связывания» применима с еще большими оговорками, нежели в растворах ПАВ.

С другой стороны, в рамках принятой модели можно оценить значение pK_a^a в условиях полного связывания, pK_a^{ac} , располагая значениями K_b :

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \lg \frac{(K_{b,B})^{-1} + C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}}{(K_{b,HB})^{-1} + C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}} \quad (78)$$

Т а б л и ц а 19

Значения констант связывания анионов HR^- и R^{2-} бромфенолового синего мицеллами неионных ПАВ, найденные из зависимостей pK_a^a от $c_{\text{ПАВ}}$

ПАВ	I, M	$c_{\text{ПАВ}}, \text{M}$	$10^{-3} K_{b,\text{HR}^-}$	$10^{-3} K_{b,\text{R}^{2-}}$	pK_a^{ac}
Бридж 35	0.01	$1 \times 10^{-4} - 0.01$	12	1.2	5.10 ± 0.03
Тритон X 100	0.01	$5 \times 10^{-4} - 0.005$	11	1.7	5.00 ± 0.02
Тритон X 305	0.01	$1.3 \times 10^{-3} - 0.005$	2.4	0.13	4.88 ± 0.03
Нонилфенол 12	0.05	$2 \times 10^{-4} - 0.004$	20	2.7	4.80 ± 0.03
Твин 80	0.05	$1.5 \times 10^{-4} - 0.05$	13	0.90	5.09 ± 0.03

Детальное сопоставление значений pK_a^{ac} с литературными данными можно найти в диссертации [453]. Степень совпадения значений pK_a^{ac} для бромфенолового синего в мицеллах различных неионных ПАВ (табл. 19) согласуется с данными, полученными для бромтимолового синего (табл. 12,18). Естественно, трудно ожидать и точного совпадения значений K_b .

В работах В. Люка [320,571] было исследовано связывание анионов бромфенолового синего мицеллами неионных ПАВ при помощи спектрофотометрического метода. В зависимости от строения ПАВ значения K_b варьируют в пределах $(5.8-32) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ для иона HR^- и $(1.1-6.7) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ для иона R^{2-} . Н.А. Водолазкой были тем же методом определены значения для тритона X 305: $5.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ и $0.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Несмотря на обилие экспериментальных точек, использованных для оценок K_b как непосредственно при помощи спектрофотометрии, так и из зависимости pK_a^a от $c_{\text{ПАВ}}$, расхождения довольно значительны. Причиной может быть периферийная локализация ионов красителя, в результате чего спектры при связывании могут в определенных условиях изменяться сильнее, чем значения pK_a^a .

При помощи спектрофотометрического метода исследовано также образование ассоциатов анионов бромфенолового синего с поливинилпирролидоном [571]; поведение сульфоталеинов в присутствии водорастворимых неионных полимеров может быть интерпретировано и в терминах изменения структуры воды [282].

В таблице 20 представлены значения констант связывания сопряженных форм индикаторов различного типа, вычисленные из зависимостей pK_a^a от концентрации бридж 35 (рис. 27); погрешности определения в целом такие же, как для бромфенолового синего в растворах различных неионных ПАВ (смотри выше).

В случае метилового желтого концентрация ПАВ варьировалась в пределах от 0.001 до 0.05 М. В этом случае вычисленная константа связывания катиона мала, в то время как спектр этой формы изменяется по сравнению со спектром в воде уже при

очень малых концентрациях бридж 35 и других неионных ПАВ. Вероятно, здесь также проявляется различная «чувствительность» двух характеристик – значений pK_a^a и спектров поглощения – к связыванию мицеллами.

Т а б л и ц а 20

Значения констант связывания, M^{-1} , в мицеллярных растворах бридж 35 (найлены из зависимости констант диссоциации от концентрации ПАВ)

Соединение	I, M	K_{HB}	K_B	pK_a^{ac}
Метиловый желтый, $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$	0.05	65	5.8×10^3	1.12 ± 0.06
Родамин Б, $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$	0.05	4.0×10^3	5.9×10^2	4.08 ± 0.04
Феноловый красный, $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$	0.01	285	32	8.73 ± 0.03
Бромфеноловый синий, $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$	0.01	1.2×10^4	1.3×10^3	5.10 ± 0.03

С другой стороны, перестройки мицелл неионных ПАВ заметно меньше сказываются на значениях pK_a^a очень гидрофобных, заведомо связанных мицеллами красителей – бетаина Райхардта и децилфлуоресцеина [419].

Наконец, требует пояснения тот факт, что значения экстра-термодинамических величин $K_{b,i}$, a , следовательно, и родственных им величин P_i и γ_i удается определить экспериментально для отдельных ионов. Вероятно, внетермодинамическим допущением, неизбежным в подобных случаях, и является принятие концепции псевдофазы.

В литературе имеется достаточно примеров оценок констант связывания кислотно-основных реагентов мицеллами ионных ПАВ. Например, зависимость pK_a^a *n*-нитроанилида бис(хлор-метил)фосфиновой кислоты ($HR \rightleftharpoons R^- + H^+$) от $c_{ПАВ}$ позволила оценить значения K_b обеих сопряженных форм в водных растворах ЦТАБ и ДСН, причем связывание аниона R^- мицеллами анионного ПАВ крайне незначительно [396]. Потенциомет-

рическое титрование других фосфорсодержащих кислот в растворах ПАВ также привело к гораздо более высоким значениям K_b анионов в растворах ЦТАБ, чем в растворах ДСН, а зависимость значений pK_a^a от концентраций субстратов обусловлена их соизмеримостью с $c_{\text{ПАВ}}$ [388].

Вообще, избирательное связывание — сильное связывание одних ионных (молекулярных) форм и почти полное несвязывание других — встречается чаще всего именно в случае ионных ПАВ [396,666,668-670]. Это наблюдается, в частности, при кислотной диссоциации фенолов в растворах ДСН [668] и анилиниевых катионов — в растворах катионного ПАВ [669]. Очевидно, что такое избирательное связывание является одним из факторов дифференцирования силы кислот с различными типами заряда в мицеллярных растворах ионных ПАВ.

В некоторых случаях допущение о том, что каплями микроэмульсий, стабилизированных неионным ПАВ, связываются лишь нейтральные формы [652], не оправдывается. Так, приводится оценка значения P для желтой формы бромфенолового синего [652], но при этом не учитывается, что эта форма — тоже анионная (HR^-).

Необходимо отметить, что константы связывания сопряженных форм (HB , B) являются важнейшими параметрами в модели ПИО [382,384,387,400,405]. При этом обычно их значения предварительно определяются спектрофотометрически.

Во всех случаях согласованность значений K_b , полученных различными методами, подтверждает адекватность выбранной модели равновесий. Любопытен следующий пример. В мицеллярных растворах ДСН значение pK_a^a протонированной формы 3,3-диметил-2-фенил-3*H*-индола было найдено равным 4.75 при $c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ} = 0.052 \text{ М}$ [404]. С другой стороны, константы связывания сопряженных форм были определены в той же работе спектрофотометрически: $K_{b,HR^+} = 12.9 \times 10^3$, $K_{b,R} = 1.01 \times 10^3$ (М^{-1}) [404], но авторы [404] не пытаются использовать эти значения для расчетной оценки pK_a^a . Так как $pK_a^{w*} = 3.25$, по ур. (76) нетрудно рассчитать, что $pK_a^a = 4.35$; такое значение на 0.4 единицы отличается от экспериментального. Но если учесть, что

значение pK_a^a определено при $I \approx 0.008$ М, а K_{b,HR^+} – при $I = 0.11$ М [404], то константу связывания катиона при $I = 0.008$ можно оценить, используя ур. (44) и зависимость Ψ от ионной силы раствора (смотри раздел 6.3): $K_{b,HR^+} \approx 6 \times 10^4$. Тогда расчет по ур. (76) дает значение $pK_a^a \approx 5.0$, что несколько ближе к результатам прямого эксперимента.

Очень часто при исследовании зависимостей pK_a^a от концентрации ПАВ наблюдается экстремум [384,385,398,400,405,667, 670]. Например, минимум наблюдался в случае диссоциации сульфоталеинов ($HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$) в растворах катионных ПАВ [385,398,667], а максимум – в случае диссоциации катионов нейтрального красного [670], ароматических аминов и бензимидазолов [405] в растворах ДСН.

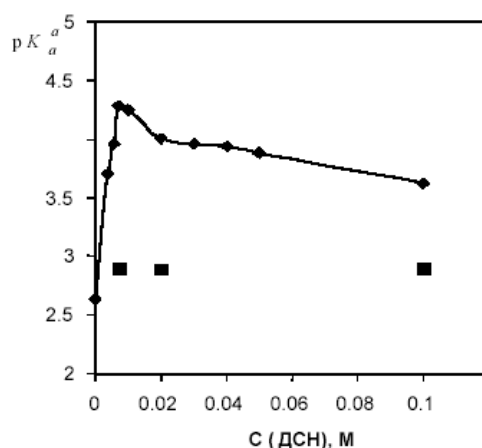


Рис. 28. Зависимость pK_a^a хинальдинового красного ($HR^{2+} \rightleftharpoons R^+ + H^+$) от концентрации ДСН при низкой ионной силе буферной смеси (верхняя кривая) и при концентрации NaCl 0.2 М (нижние точки).

Экстремальный характер зависимости находит объяснение в рамках модели ПИО [382,384,387,400]. Причины такого характера зависимости становятся понятными, если учесть, что при повышении концентрации фоновое электролита экстремум не наблюдается [378]. В самом деле, при низкой ионной силе объ-

емной фазы рост концентрации ПАВ на первых порах приводит к увеличению степени связывания ионов индикаторного красителя. Но параллельно, вследствие диссоциации ПАВ в мицеллах [последнее слагаемое в ур. (64)], происходит и увеличение концентрации противоиона в объемной фазе. Такая «отрицательная адсорбция» [372] ведет, в свою очередь, к дополнительному экранированию поверхностного заряда мицелл и несколько повышает значения pK_a^a в случае катионных ПАВ (соответственно, понижает – в случае анионных ПАВ). Стабилизация ионной силы объемной фазы исключает этот эффект, хотя абсолютные значения pK_a^a изменяются.

Рисунок 28 иллюстрирует описанный эффект на примере диссоциации хинальдинового красного ($HR^{2+} \rightleftharpoons R^+ + H^+$) в растворах ДСН: экстремум наблюдается лишь при низкой ионной силе раствора, создаваемой добавками HCl, необходимыми для поддержания pH в области 3-4. В присутствии 0.2 М NaCl значения pK_a^a в условиях полного связывания обеих форм стабильны. Эти данные получены автором совместно с А.С. Шумахер.

Рассматривая сдвиг кислотного равновесия сульфоталеинов в присутствии катионных ПАВ в терминах образования ионных ассоциатов [149,380,385,398,556,667,674], некоторые авторы солевые эффекты объясняют разрушением этих ассоциатов, например, «отвлекающим эффектом солей» [675],⁶⁾ сводящимся к ассоциации катиона ПАВ с анионом соли, или даже конкуренцией за анион красителя между ионом Na^+ и катионом ПАВ [380].

К сожалению, при малых концентрациях ПАВ в подобных системах образуются малорастворимые осадки и смешанные мицеллы «краситель + ПАВ» (рассмотренные в §32), что затрудняет количественное исследование с применением ур. (76),(77). Этим, в частности, может быть объяснен тот факт, что константа связывания дианиона R^{2-} бромфенолового синего мицеллами ЦТАБ, рассчитанная по таким уравнениям, некоторыми авторами [670] найдена практически не изменяющейся при варьировании концентрации фонового электролита (NaCl) от 0.01 до 1.0 М, что представляется мало правдоподобным.

Интересно, что значения pK_a^a многих индикаторов, как содержащих длинные углеводородные радикалы, так и «обычных»

(например, хинальдинового красного) в растворах додецилбензолсульфоната натрия (температура Крафта: ≈ 325 К) в целом вполне «мицеллярные» даже при комнатной температуре. Вероятно, индикаторные красители в ряде случаев могут «индуцировать» образование вокруг себя микроокружения, вполне идентичного мицеллярному, даже ниже температуры Крафта, что можно рассматривать как образование смешанных мицелл «краситель + ПАВ», приближающихся по составу к гомомицеллам ПАВ.

В случае, когда поверхность мицелл и участвующие в протолитическом равновесии ионы заряжены одноименно, связывание наблюдается лишь для наиболее гидрофобных соединений. Это удобно проиллюстрировать на примере сульфоталеинов ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$) [673]. Например, значение $\text{p}K_a^a$ незамещенного фенолового красного остается практически неизменным вплоть до 0.08 М ДСН и соответствует $\approx \text{p}K_a^{w*}$, в то время как для бромтимолового синего уже при 0.06 М ДСН $\text{p}K_a^a = 9.21$ [673], что почти на 2 единицы выше, чем $\text{p}K_a^{w*}$.

Как показывает сравнительный анализ литературы [281, 372, 408, 468, 662, 670], для связывания анионов мицеллами анионного ПАВ очень важно, в какой мере экранирован поверхностный заряд коллоидных частиц, а это, в свою очередь, сильно зависит от значения ионной силы раствора.

Применимость концепции констант связывания ионов одноименно заряженными мицеллярными поверхностями для описания кислотно-основных свойств красителя была проверена нами на примере бромтимолового синего в растворах ДСН при $I = 0.2$ М (NaCl) [468]. Из зависимостей $\text{p}K_a^a$ от $c_{\text{ПАВ}}$ при помощи ур. (77) были оценены значения K_b и P_i анионов HR^- и R^{2-} . Оказалось, что значения полученных констант, особенно — в случае дианиона, сильно зависят от выбранной для расчетов области концентраций ПАВ. В диапазоне $0.002 < c_{\text{ПАВ}} < 0.1$ М расчет дает $K_{b,\text{HR}^-} = (1.0 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ М}^{-1}$, но $K_{b,\text{R}^{2-}}$ является статистическим нулем [468]. В области $c_{\text{ПАВ}}$, соответствующей перестройке мицелл ДСН при данной ионной силе, значение K_b иона R^{2-} заметно возрастает и поддается определению: $K_{b,\text{HR}^-} =$

$(1.3 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$; $K_{b,R^{2-}} = 16 \pm 4 \text{ M}^{-1}$. Эти значения позволили при помощи ур. (78) рассчитать pK_a^{ac} : 9.90 ± 0.06 . Найденные значения K_b могут быть пересчитаны к другим значениям $[\text{Na}_w^+]$ при помощи ур.(44), если условно допустить, что варьирование ионной силы влияет лишь на значение Ψ , не вызывает перестроек мицелл и не влияет на значения γ_i . Было также показано, что добавки неионного ПАВ бридж 35 несколько уменьшают значение K_{b,HR^-} , а добавки пентанола-1 еще и заметно увеличивают значение $K_{b,R^{2-}}$, что приводит к снижению pK_a^{ac} примерно на единицу [468].

Насколько можно судить по литературным данным [372, 408, 670], характер изменения значений K_{b,HR^-} в ряду сульфоталеинов в целом согласуется с гидрофобностью последних, коррелируя, в частности, с ван-дер-ваальсовым объемом заместителей или с площадью поверхности полости, занимаемой ионами HR^- в воде (см. также табл. 10).

Влияние ионной силы (от 0.01 до 1.0 М NaCl) на степень связывания анионов HR^- бромфенолового синего мицеллами ДСН хорошо проиллюстрирована в литературе на основании зависимостей pK_a^a от концентрации ПАВ [670], причем при концентрации NaCl 1.0 М наблюдается ощутимое связывание даже ионов R^{2-} . Эти результаты качественно согласуются с данными псевдофазной жидкостной хроматографии [662]. Однако во всех этих работах не учитывается выявленная нами [468] зависимость вычисленных значений K_b от использованного диапазона концентраций ДСН.⁷⁾

Разумеется, модель, сводящаяся к ур.(76) и (77), в целом довольно упрощенная. В самом деле, с ростом концентрации ДСН может проявляться непостоянство степени диссоциации мицелл, α , что может повлиять на значение Ψ , и, в свою очередь, на значение K_b .

Анионы наиболее гидрофильного из сульфоталеинов, фенолового красного, в некоторых случаях (упомянутых в конце главы 7) не полностью связываются даже противоположно заряженной поверхностью мицелл катионных ПАВ (кривая 3 на рис.

27). Обработка данных, полученных при концентрации ЦТАБ от 5×10^{-4} М до 6.9×10^{-3} М и концентрации КВг 0.4 М (значение pK_a^{w*} при этой ионной силе равно 7.74), при помощи ур. (77),(78) привела к значениям $K_{b,HR^-} = 2.5 \times 10^3 \text{ М}^{-1}$; $K_{b,R^{2-}} = 2.6 \times 10^2 \text{ М}^{-1}$, $pK_a^{ac} = 8.72$ [453].

Таким образом, при концентрации ЦТАБ 0.001 М только 26% ионов R^{2-} связаны мицеллами. Безусловно, такое слабое связывание вызвано значительным экранированием поверхностного заряда мицелл за счет высокой концентрации фонового электролита.

Между тем, К. Драммонд, Ф. Гризер и Т. Хили [392] полагают, что в растворах додецилтриметиламмоний бромида анионы фенолового красного полностью связаны мицеллами даже при концентрации бромида натрия, равной 4 М.

Т а б л и ц а 21

Значения констант распределения красителей между водой и везикулами фосфолипидов (шкала мольных долей)

Индикатор	заряд	буферная система	I , М	P_x
Нейтральный красный	+1 0	фосфатн.	0.005	5.3×10^5 1.2×10^5
Акридиновый оранжевый	+1 0	карбонатн.	0.05	4.6×10^4 3.8×10^5
Бромтимоловый синий	-1	фосфатн.	0.005	2.2×10^6
	-1	трис-НСI	0.005	2.8×10^6
	-1	фосфатн.	2.0	1.3×10^7
	-1	трис-НСI	2.0	1.3×10^7
	-2	фосфатн.	2.0	4.7×10^4
	-2	трис-НСI	2.0	2.7×10^5
Эритрозин	-2	фосфатн.	0.005	5.4×10^4
Эозин	-2	фосфатн.	0.005	5.1×10^4
Метиловый желтый	+1 0	фосфатн.	0.005	8.3×10^3 7.8×10^5
Гексаметокси красный	+1 0	фосфатн.	0.005	1.3×10^4 1.8×10^5
Тимолфалеин	0	фосфатн.	0.05	4×10^8

Вероятно, особенности морфологии кривой 3 на рис. 27 обусловлены отчасти и хорошо известными перестройками мицелл ЦТАБ под действием высокой концентрации ионов Br^- .

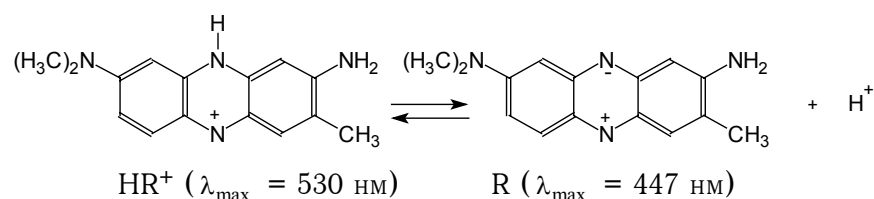
Значения констант связывания сопряженных кислотно-основных форм индикаторных красителей различного типа липосомами (табл. 21) также были оценены нами из зависимостей pK_a^a от концентрации фосфолипидов [462].⁸⁾

В заключение отметим, что в литературе имеются и данные о влиянии добавок коллоидных ПАВ на протолитические равновесия красителей в возбужденном состоянии [404,405,676,677].⁹⁾

§ 36. Химические последствия избирательного связывания

Можно попытаться выделить некоторые наиболее типичные примеры последствий, которые влечет за собой избирательное связывание участников кислотно-основного равновесия псевдофазой.

1) Не только в мицеллярных средах, но даже в области домицеллярных концентраций ПАВ (до значений ККМ гомомицелл) может иметь место сдвиг положения кислотно-основного равновесия индикаторов [674,675,678-680]. При $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ эффекты вызываются образованием ионных ассоциатов и смешанных мицелл «краситель + ПАВ». Это создает предпосылки для простого и удобного аналитического определения ПАВ. Использование для этих целей эозина [633] уже упоминалось выше. Нами также разработан безэкстракционный спектрофотометрический способ количественного определения алкилбензолсульфонатов, основанный на сдвиге положения кислотно-основного равновесия индикатора нейтрального красного при pH 7.3-7.4 [681]:

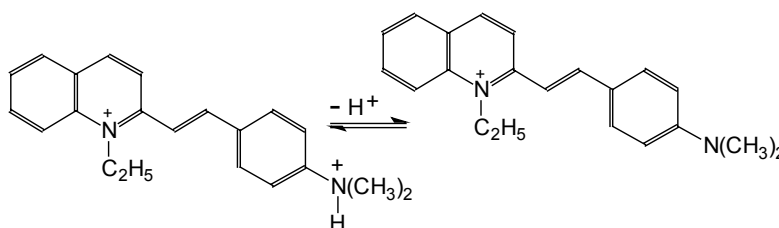


Сдвиг положения равновесия влево связан с образованием ассоциатов – в простейшем случае: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- + \text{HR}$; предел обнаружения анионного ПАВ: 1.4×10^{-5} М, стабилизация

достигается добавлением полиэтиленгликоля ПЭГ-1500. Как известно [392,403,670], мицеллы ДСН смещают положение равновесия в том же направлении.

2) Тенденция к преимущественному связыванию моноаниона HR^- бромтимолового синего по сравнению с дианионом R^{2-} анионными поверхностями усиливается при переходе к некоторым липосомам, в частности, к смешанным липосомам дистеарилфосфатидилхолина и кардиолипида [462]. В результате в подобных системах вполне возможна ситуация, когда экспериментально фиксируется монотонный рост значения pK_a^a с ростом концентрации дисперсной фазы. Это может затруднить интерпретацию данных о липосомах и биомембранах, получаемых с этим широко используемым индикатором.

3) Сильный сдвиг положения протолитического равновесия по сравнению с водным раствором может происходить не только в растворах ПАВ, но и в другой разновидности организованных растворов – в растворах полостных молекул. Исследование диссоциации дикатиона хиनाльдинового красного в растворах, проведенное совместно с Н. А. Водолазкой и О. Н. Тычиной, показало, что молекулы β -циклодекстрина (β -ЦД) смещают положение равновесия вправо:



Из зависимости значения pK_a^a от концентрации циклодекстрина оказалось возможным оценить константы ассоциации катионов красителя с молекулами-рецепторами аналогично тому, как это делалось выше для констант K_b . При этом константа ассоциации катиона R^+ с молекулой β -ЦД найдена равной $(3.5 \pm 1.5)10^2 \text{ M}^{-1}$, в то время как в случае катиона HR^{2+} такая константа практически равна нулю; несколько иным является действие γ -ЦД [185]. Вероятно, слабое связывание дикатиона вызвано его сильной гидратацией.

Вообще, спектральные эффекты, сопровождающие связывание индикаторов и красителей циклодекстринами, обусловлены скорее сдвигами положений кислотно-основных, таутомерных и агрегационных равновесий, а не сольватохромными эффектами. В пользу такого утверждения говорят многие данные [264,312,523,682]. Поэтому исследование зависимостей pK_a^a индикаторов от концентрации циклодекстринов может служить источником информации о константах ассоциации (связывания), наряду с другими используемыми для этой цели методами [683].

4) Самый кардинальный способ изменения соотношения констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения (смотри §8, §11) – избирательное связывание одной из трех сопряженных форм. На рисунке 29 представлена зависимость поглощения света тимолфталейном ($H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$) при 595 нм от pH в водном растворе как в отсутствие, так и в присутствии липосом фосфолипидов.

Анализ этих данных, полученных автором совместно с Г. П. Горбенко и Т. А. Черной, показал, что отдельно оценить значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a невозможно; $pK_{a1}^a + pK_{a2}^a = 23.2 \pm 0.2$. Интервал pH перехода окраски в присутствии липосом становится рекордно узким: 0.5 единицы!

Вместе с тем, данные диализа показывают, что форма R^{2-} и, вероятно, HR^- , практически не связаны псевдофазой. В то же время, в водном растворе (без спирта, при $I = 0.05$ М): $pK_{a1}^{w*} = 9.8$; $pK_{a2}^{w*} = 9.6$. Принимая поэтому значение pK_{a2}^a примерно таким, как в воде (≈ 10), получаем: $pK_{a1}^a \approx 13$. Такая «суперинверсия» должна приводить к практически полному исчезновению моноанионной формы HR^- , что разъясняет невозможность раздельной оценки pK_{a1}^a и pK_{a2}^a . Нейтральная же форма связывается липосомами очень сильно ($K_{b,H_2R} \approx 8 \times 10^6$ М⁻¹), что и является причиной резкого роста pK_{a1}^a по сравнению с pK_{a1}^{w*} .

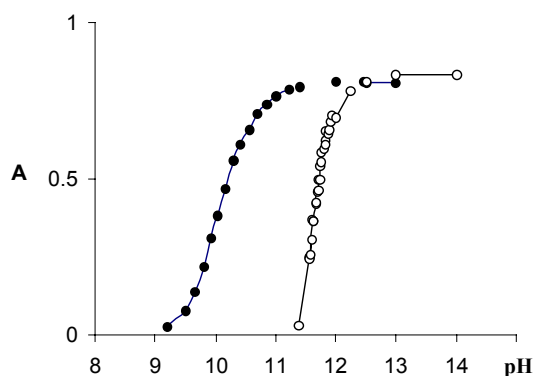


Рис.29. Зависимость поглощения растворов тимолфталейна от pH: ● – в водном растворе ($I = 0.2$ М, 8 % C_2H_5OH); ○ – в суспензии фосфолипидов (0.9 мМ, $I = 0.05$ М).

Опыты, проведенные Н. А. Водолазкой и Ю. В. Исаенко, показали, что в мицеллярных растворах ДСН раздельное определение pK_{a1}^a и pK_{a2}^a тоже невозможно. Лишь в присутствии мицелл ЦТАБ и нонилфенола 12 удается определить обе константы, причем соотношение значений становится традиционным: $K_{a1}^a > K_{a2}^a$.

Рассмотренное поведение тимолфталейна в присутствии липосом может служить моделью управления поведением субстратов в водной фазе с помощью клеточных границ.

Кроме того, подобные примеры показывают, что избирательное связывание в организованных растворах является моделью избирательной сольватации в растворах истинных (например, в водно-органических смесях).

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 9

¹⁾ Другая недавняя работа А.К. Чибисова с соавторами [Michean J.C., Zakharova G.V., Chibisov A.K. Phys. Chem. Chem Phys. 2004. V. 6. P. 2420-2425] посвящена детальному исследованию "предмицеллярных" взаимодействий катионного красителя родамина 6Ж с додецилсульфатом натрия, в том числе с учетом кинетической стороны явления.

²⁾ В то же время, зависимость интенсивности поглощения от pH, приведенная в цитируемой работе [637] для бенгальского розового Б, связанного мицеллами ЦПХ, никак не согласуется с нашими данными [169], неодно-

кратно воспроизведенными для ЦПХ [203,439] и согласующимися с данными для ЦТАБ [281,644].

³⁾ В некоторых работах [368,652] в соответствующих формулах вместо P фигурирует разность $(P - 1)$; это, в частности, получается в том случае, когда при выводе формул сразу же приравнивают объем водной фазы общему объему раствора.

⁴⁾ Корреляция между константами связывания органических соединений мицеллами ЦПХ и константами распределения в системе вода/октанол-1 рассмотрена в работе М. Абрахама с соавторами [Abraham M.N., Chadha H.S., Dixon J.P. Rafols C., Treiner C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1997. P. 19-24].

⁵⁾ Имеется сообщение о взаимодействии трех новых родаминовых красителей с этерифицированной карбоксильной группой, оказавшихся ценными для фотомедицины, с неионным, анионным и катионным ПАВ [Pal P., Zeng H., Durocher G., Girard R., Giasson R., Blanchard L., Gaboury L., Villeneuve L. J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1996. V. 98. P. 65-72]. При этом взаимодействие с ДСН при $c_{\text{ПАВ}}$ ниже ККМ носит типичный для образования предмицеллярных агрегатов «краситель + ПАВ» характер (изменение спектров напоминает картину, представленную на рис. 25), а в области образования гомомицелл ДСН интенсивность поглощения и флуоресценции усиливается, и спектры указывают на существование мономерных катионов красителя, связанных мицеллами. С ЦТАБ взаимодействие незначительно, а в случае тритона X 100 в спектрах имеется изосбестическая точка, причем модель образования комплекса красителя с мицеллой удовлетворительно описывает эксперимент; значения констант связывания красителей коррелируют с гидрофобностью последних.

⁶⁾ Термин заимствован из монографии Дж. Гордона [23].

⁷⁾ В работах Р. Датта с сотрудниками предполагается, что анионными мицеллами и каплями микроэмульсий связываются лишь однозарядные формы сульфоталеинов, HR^- , но не дианионы R^{2-} . Тогда анализ экспериментальных данных в духе изложенного ранее подхода [408] позволяет рассчитывать константы распределения красителей совместно со значениями ККМ ПАВ [Saikia P.M., Kalita A., Gohain B., Sarma S., Dutta R.K. Colloids Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 216. P. 21-26], а также исследовать строение микрокапель дисперсной фазы в прямых микроэмульсиях бензол-ДСН-бутанол [Sarma S., Gohain B., Dutta R.K. J. Chem. Res. (S). 2003. No. 7. P. 408-409].

⁸⁾ Недавно появилась публикация, важная для углубленного понимания проблемы исследования распределения соединений в системах, моделирующих биомембраны, главным образом на основании спектроскопиче-

ских данных [Santos N.C., Prieto M., Castanho A.R.B. Biochim. Biophys. Acta. 2003. V. 1612. P. 123-135].

⁹⁾ Перечень работ, посвященных взаимодействию ионных красителей и им подобных крупных органических ионов с ПАВ, легко может быть увеличен. Так, исследовано взаимодействие сафранина Т с неионными ПАВ [Ghosh S.K., Khatua P.K., Bhattacharya S.C. J. Coll. Int. Sci. 2004. V. 275. P. 623-631], гемицианинов с катионными ПАВ [Shah S.S., Khan M.S., Ullah H., Awan M.A. J. Coll. Int. Sci. 1997. V. 186. P. 382-386; Awan M.A., Shah S.S. Coll. Surf. A. 1997. V. 122. P. 97-101], *N*-алкил-стириловых красителей с различной длиной радикала с Тритоном X 100 [Mishra A., Behera P.K., Behera R.K., Mishra B.K., Behera G.B. J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1998. V. 116. P. 79-84] и с ЦТАБ [Mishra A., Patel S., Behera R.K., Mishra B.K., Behera G.B. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. No. 12. P. 2913-2918]. В последнем случае, несмотря на одинаковый заряд ионов красителей и ПАВ, образование смешанных мицелл особенно явно проявляется в электронных спектрах поглощения. Показано также, что значения ККМ ПАВ, определенные спектрофотометрически, неплохо согласуются с кондуктометрическими данными, если для исследования систем ДСН + пропанол-1 и ЦТАБ + пропанол-1 в воде использовать в качестве индикаторов соответственно метилоранж и пинацианол хлорид [Benito I., Garcia M.A., Monge C., Saz J.M., Marina M.L. Coll. Surf. A. 1997. V. 125. P. 221-224]. Распределение папаверина между водной и мицеллярной фазами и характер локализации этого соединения в мицеллах ДСН исследовались методом ПМР [Yushmanov V.E., Imasato H., Perussi J.R., Tabak M. J. Magn. Res. Ser. B. 1995. V. 106. P. 236-244]. В дальнейшем эта исследовательская группа продолжала свои работы в том же направлении с другими объектами [Almeida I.E., Borissevita I.E., Yushmanov V.E., Tabak M. J. Coll. Int. Sci. 1998. V. 203. P. 456-463].