
Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Н. А. Водолазкая, О. С. Чернышева

**Ионные равновесия в
организованных растворах**

Методические рекомендации
к лабораторным и практическим работам

Харьков – 2015

УДК 544.03(076.5)

ББК 24.6я73-5

В 62

Рецензенты:

Е. А. Решетняк – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической метрологии ХНУ имени В. Н. Каразина;

С. В. Ельцов – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии ХНУ имени В. Н. Каразина.

*Утверждено к печати решением Научно-методического совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 3 от 15 января 2015 г.)*

Водолазкая Н. А.

В 62

Ионные равновесия в организованных растворах: методические рекомендации к лабораторным и практическим работам / Н. А. Водолазкая, О. С. Чернышева. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 72 с.

В методических рекомендациях, в соответствии с программой курса «Ионные равновесия в организованных растворах», кратко изложен теоретический материал и даны описания к лабораторным и практическим работам. Рекомендации предназначены для бакалавров, обучающихся по специальности «Химия»; могут быть использованы преподавателями и аспирантами химических факультетов классических университетов.

УДК 544.03(076.5)

ББК 24.6я73-5

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2015

© Водолазкая Н. А., Чернышева О. С., 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие</i>	5
Модуль 1	6
Тема 1	
Определение стехиометрического состава комплексных соединений: метод изомолярных серий, метод молярных отношений и другие графические методы.....	6
<i>Лабораторная работа № 1.</i>	
Определение состава металлокомплекса методом изомолярных серий.....	11
<i>Лабораторная работа № 2.</i>	
Определение состава металлокомплекса методом молярных отношений (метод «насыщения»).....	14
<i>Лабораторная работа № 3.</i>	
Определение состава металлокомплекса методом прямой линии (метод Асмуса).....	17
Тема 2	
Исследование кислотно-основных равновесий методом потенциометрии.....	18
<i>Лабораторная работа №4.</i>	
Определение констант кислотно-основных равновесий глицина методом потенциометрического титрования.....	21
Тема 3	
Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных равновесий.....	24
<i>Лабораторная работа № 5.</i>	
Определение константы диссоциации индикатора бромфенолового синего методом спектрофотометрии	26
Список литературы к модулю 1.....	
Модуль 2	31
Тема 1	
Термодинамика мицеллообразования.....	31
<i>Лабораторная работа № 1.</i>	
Термодинамика мицеллообразования <i>n</i> -додецилсульфата натрия.....	37

Тема 2

Особенности влияния организованных растворов на положение кислотно-основных равновесий..... 40

Лабораторная работа № 2.

Определение показателя «кажущейся» константы диссоциации индикатора в мицеллярных растворах ПАВ..... 45

Тема 3

Взаимодействия «гость – хозяин» в водных растворах циклодекстринов..... 49

Лабораторная работа № 3.

Исследование химического равновесия в супрамолекулярных системах методом ЯМР–спектроскопии 53

Тема 4

Сольватохромия и сольватохромные соединения..... 57

Лабораторная работа № 4.

Определение нормализованного параметра полярности E_T^N в различных средах..... 66

Список литературы к модулю 2..... 68

Предисловие

Методические рекомендации к лабораторным и практическим работам по курсу «Ионные равновесия в организованных растворах» предназначено для бакалавров, обучающихся по специальности «Химия», и включает в себя краткий теоретический материал, описания лабораторных и практических работ по основным темам дисциплины.

Краткая теоретическая часть к каждой лабораторной и практической работе поясняет вопросы, необходимые для понимания методов экспериментального исследования ионных равновесий в организованных растворах, а также дает основные понятия о сольватохромии и сольватохромных соединениях.

Описания к лабораторным и практическим работам составлены на основе как собственного опыта авторов экспериментального исследования ионных равновесий в организованных растворах, так и ряда публикаций в журнале «Journal of Chemical Education».

Методические рекомендации могут быть использованы в качестве дополнительного материала при изучении аналитической и коллоидной химии студентами и аспирантами химических факультетов классических университетов.

МОДУЛЬ 1

Тема 1

Определение стехиометрического состава комплексных соединений: метод изомолярных серий, метод молярных отношений и другие графические методы

В литературе описано большое количество различных спектрофотометрических методов изучения комплексных соединений. Исследование включает в себя определение состава, прочности и оптических характеристик окрашенных комплексных соединений. Для определения состава комплексного соединения существует ряд методов, применение которых ограничено прочностью образующегося комплексного соединения. Для определения состава прочных металлокомплексов используют метод изобестической точки, метод отношения наклонов (метод Гарвея–Меннинга); для определения состава малопрочных металлокомплексов – метод прямой линии (метод Асмуса), метод ограниченного логарифмирования (метод Бента–Френча). Методы изомолярных серий и молярных отношений (метод насыщения) пригодны для определения состава как прочных, так и малопрочных металлокомплексов. Ниже рассмотрены наиболее часто используемые методы определения состава комплексных соединений.

Метод изомолярных серий

Наиболее распространенным методом определения состава комплексных соединений является метод Остромысленского–Жоба (метод изомолярных серий). Изомолярной называют серию растворов с постоянной суммарной концентрацией реагирующих компонентов: металла (M) и реагента (R), но с различным отношением их концентраций c_R/c_M . Реакцию образования металлокомплекса можно описать в общем виде уравнением:



Для определения состава металлокомплекса готовят растворы каждого из компонентов с одинаковой молярной концентрацией и смешивают их в антибатных соотношениях (чаще всего от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_M + V_R = \text{const}$), и, как следствие, сумму общих молярных концентраций металла и лиганда ($c_M + c_R = c = \text{const}$). Концентрация металла в серии растворов будет $c_M = c(1 - x)$, а концентрация лиганда: $c_R = c x$, где x – мольная доля лиганда в смеси металл–лиганд.

Максимальным светопоглощением обладает раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения наибольшее. Объемное соотношение компонентов изомолярной серии, отвечающее максимуму поглощения, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ. Измерив светопоглощение приготовленных растворов, строят график зависимости светопоглощения от объемного соотношения компонентов изомолярной серии. Графически положение экстремума находят, проводя касательные через начальные точки обеих ветвей кривой, продолжая их до взаимного пересечения. Экстраполяционная точка пересечения этих прямых соответствует экстремуму на изомолярной кривой (рис. 1.1).

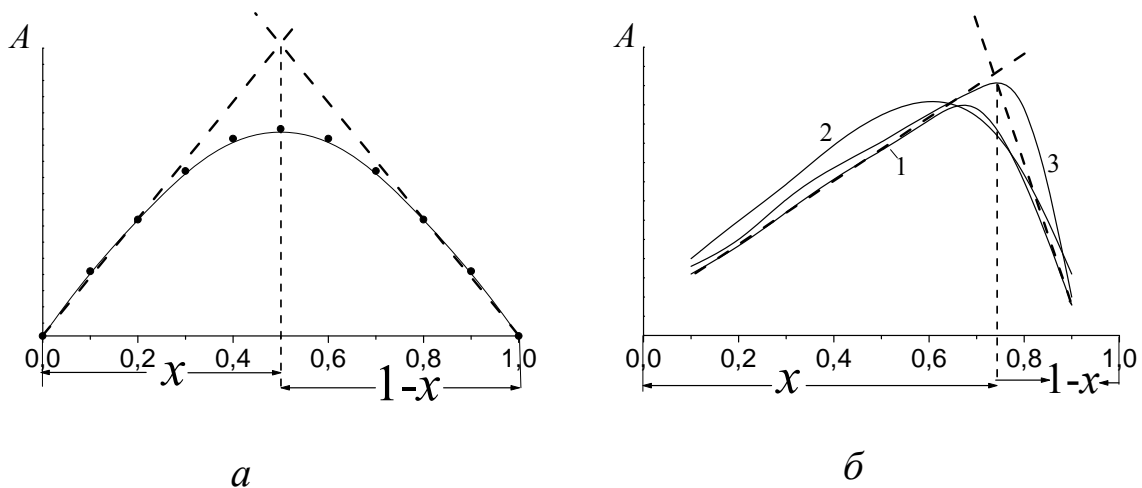


Рис. 1.1. Зависимость светопоглощения от состава изомолярного раствора: а) $x = 0.5$; б) $x = 0.75$ (1), $x = 0.67$ (2), $x = 0.80$ (3)

Отношение стехиометрических коэффициентов μ и ν при ионе металла и лиганде в комплексном соединении находят по уравнению:

$$\frac{\nu}{\mu} = \frac{x}{1-x} \quad (1.2)$$

Значение x и $(1-x)$ находят из графика.

В исследуемой системе должен образовываться комплекс только одного вида. Измерения светопоглощения проводят при постоянных значениях ионной силы, температуры и рН растворов, чтобы обеспечить постоянство значения условной константы устойчивости комплекса, $\beta^{усл} = \text{const}$. рН-буферный раствор и фоновый электролит подбирают так, чтобы в системе отсутствовали конкурирующие реакции, то есть чтобы каждое из реагирующих соединений находилось в реакционной смеси только в одной форме.

Однако и при этих условиях метод изомолярных серий как графический способ определения состава металлокомплекса не всегда эффективен, поскольку внешняя форма изомолярной кривой зависит от прочности образующегося комплекса, концентрации реагирующих компонентов и величины стехиометрических коэффициентов. При образовании высококоординированных комплексов этот метод теряет свою информативность, так как значения x , равные 0.75 и 0.80, почти неразличимы на изомолярной кривой (рис. 1.1 б). Чем ближе к краю диаграммы максимум, тем он хуже различим, и погрешности определения возрастают.

Для малопрочных комплексов локализация экстремума затруднена, и для нахождения отношения стехиометрических коэффициентов используют другие особые точки диаграммы: точку перегиба (x_n) и точку касания (x_k) (рис. 1.2):

$$x_n = \frac{(\nu/\mu) - 1}{(\nu/\mu) + 1} \quad (1.3)$$

$$x_k = \frac{(\nu/\mu) - 1}{\nu/\mu} \quad (1.4)$$

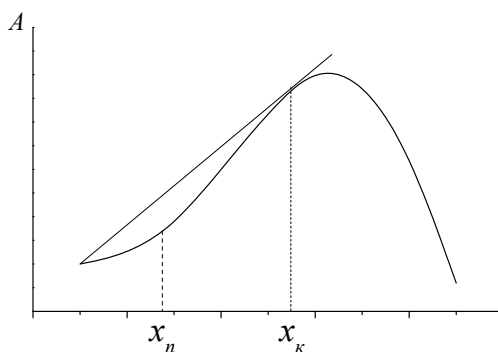


Рис. 1.2. Зависимость светопоглощения от состава изомолярного раствора в случае образования малопрочного металлокомплекса

Если наряду с комплексным соединением $M_{\mu}R_{\nu}$ поглощают свет исходные компоненты M и R , в качестве ординаты на изомолярной диаграмме вместо A используют величину $\Delta A = A - A_M - A_R$. Суммарное значение $A_M + A_R$ может быть вычислено, если известны молярные коэффициенты светопоглощения компонентов: $A_M + A_R = \varepsilon_M c_M l + \varepsilon_R c_R l$.

Метод молярных отношений

Метод молярных отношений (метод «насыщения») является наиболее распространенным приемом исследования прочных комплексов. Сущность метода заключается в установлении зависимости величины светопоглощения раствора от отношения концентрации одного из компонентов к концентрации второго, при этом концентрацию второго компонента поддерживают постоянной. Например, в серии растворов концентрация металла остается постоянной, а концентрация лиганда изменяется. При построении зависимости измеряемого светопоглощения от отношения концентрации лиганда к концентрации металла получается кривая насыщения (рис. 1.3). Абсцисса точки пересечения двух касательных линий (рис. 1.3) соответствует стехиометрическому отношению:

$$\nu/\mu = c_R/c_M. \quad (1.5)$$

Вид кривой насыщения зависит от устойчивости комплекса: для прочных металлокомплексов наблюдается четко выраженный излом, для малоустойчивых комплексов происходит сглаживание излома (рис. 1.3).

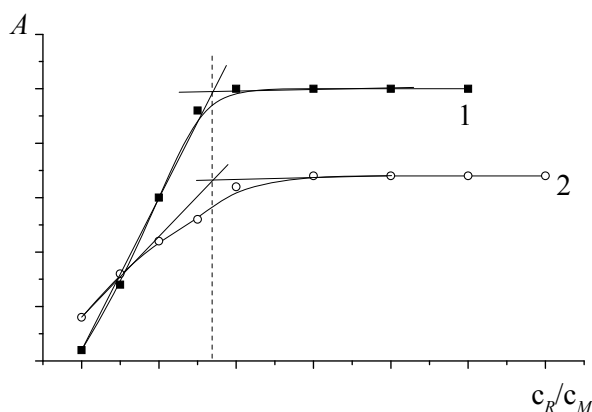


Рис. 1.3. Кривая насыщения:

1 – для прочного металлокомплекса; 2 – для малопрочного металлокомплекса

Устойчивость металлокомплекса не должна меняться при изменении соотношения c_R/c_M . Для этого при проведении эксперимента поддерживают постоянными ионную силу и рН растворов.

При поглощении исходных реагентов в качестве ординаты на кривой насыщения вместо A используют величину $\Delta A = A - A_M - A_R$.

Метод прямой линии

Метод прямой линии (метод Асмуса) применяют для исследования состава малопрочных одноподъядерных металлокомплексов (MR_n), при условии, что исходные компоненты не поглощают, а поглощает только комплекс.

Применяя закон действия масс и основной закон светопоглощения, Асмус доказал, что величина, обратная наблюдаемому светопоглощению ($1/A$), прямо пропорциональна величине, обратной объему раствора лиганда в степени, равной стехиометрическому коэффициенту при лиганде ($1/V_R^n$).

На практике готовят серию растворов. Для этого к постоянному объему исходного раствора соли металла прибавляют различные объемы раствора лиганда и доводят общий объем раствора до постоянного значения V . Затем измеряют поглощение полученных растворов и строят графические зависимости величины $1/A$ от величины $1/V_R^n$, задавая различные значения величины n . Эта зависимость только для истинного значения n будет прямолинейной (рис. 1.4).

Выгодными преимуществами метода Асмуса являются:

1) отсутствие необходимости приготовления рабочих растворов с точно известной концентрацией компонентов. Для построения графических зависимостей используют значения объемов раствора лиганда, поэтому концентрации могут быть известны приблизительно;

2) возможность работы с загрязненными препаратами (при условии, что сами примеси не образуют комплексов с компонентами основной реакции);

3) простота практического выполнения.

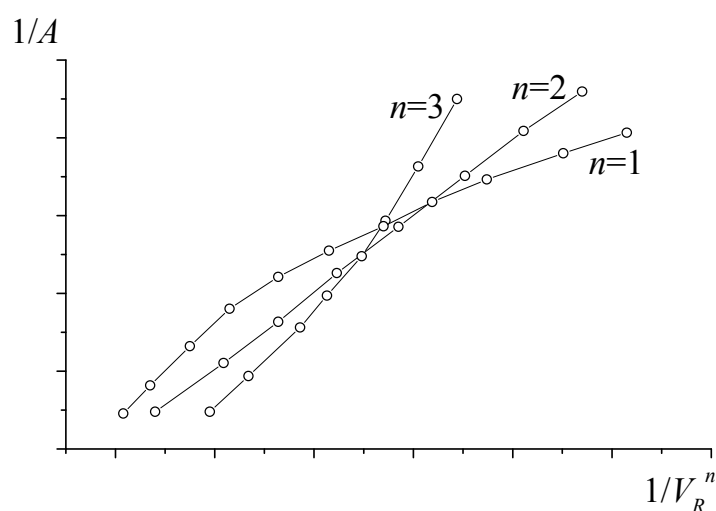


Рис. 1.4. Зависимость $1/A$ от $1/V_R^n$ для графического определения стехиометрического коэффициента n по методу Асмуса (при $n = 2$ функция прямолинейная)

Лабораторная работа № 1.

Определение состава металлокомплекса методом изомолярных серий

Цель работы: установить состав комплекса ионов цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым.

Трифенилметановый краситель ксиленоловый оранжевый (КО) (рис. 1.5) является шестиосновой кислотой и способен вступать в реакции комплексообразования с ионами металлов, в том числе и с ионами Zn^{2+} .

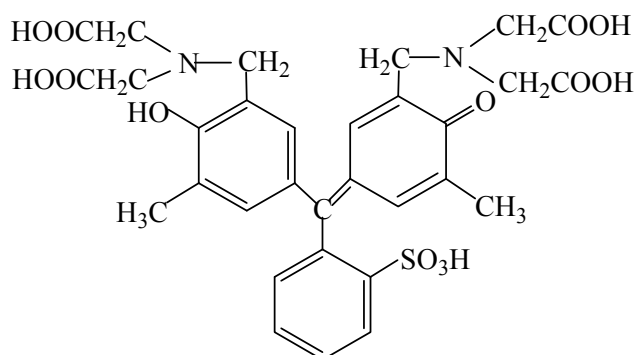


Рис. 1.5. Структурная формула индикатора ксиленолового оранжевого

Комплекс ксиленолового оранжевого с ионами цинка наиболее устойчив при рН 5.8 и имеет максимум светопоглощения при длине волны 570 нм. В этих условиях наблюдается максимальная разница светопоглощения металлокомплекса и самого ксиленолового оранжевого.

Приборы и материалы: техно-химические и аналитические весы; стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 1 см; спектрофотометр или фотоколориметр; мерные колбы вместимостью 250 мл, 200 мл и 50 мл; пипетки вместимостью 1 мл, 5 мл, 20 мл; стеклянные воронки; стеклянные стаканы вместимостью 50 мл; бюретка вместимостью 25 мл; фильтровальная бумага; мерный цилиндр вместимостью 25 мл; индикаторная смесь эриохрома черного Т; аммиачный буферный раствор с рН \approx 10; раствор ЭДТА с точно известной концентрацией; раствор $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией около $1 \cdot 10^{-2}$ М; сухие реактивы ксиленолового оранжевого, ацетата натрия; раствор уксусной кислоты.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 250 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8. Для этого на техно-химических весах взять навеску ацетата натрия массой 2.05 г и количественно перенести ее в мерную колбу вместимостью 250 мл, добавить около 100 мл дистиллированной воды и растворить навеску. Затем в эту же колбу внести 2.30 мл

раствора уксусной кислоты с концентрацией 1 М, раствор довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

2. Стандартизовать раствор $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$.

3. Приготовить раствор ксиленолового оранжевого с рН 5.8.

4. Приготовить рабочие растворы и измерить их светопоглощение.

Стандартизация раствора соли цинка. Точно отобранную аликвоту раствора $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$ внести в конус для титрования, прибавить 2 мл аммиачного буферного раствора (рН \approx 10), добавить 70 мл дистиллированной воды. Внести на кончике шпателя индикаторную смесь эриохрома черного Т и титровать раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из сиреневой в синюю. По результатам нескольких параллельных титрований вычислить среднее значение концентрации соли цинка.

Из раствора соли цинка с точно установленной концентрацией путем разбавления приготовить рабочий раствор с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Приготовление раствора ксиленолового оранжевого с рН 5.8

Приготовление раствора ксиленолового оранжевого с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М и рН 5.8 проводят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 200 мл внести навеску 0.152 г КО, растворить ее в небольшом количестве дистиллированной воды, добавить 20 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8, довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Если нужно приготовить бóльший или меньший объем, все порции реагентов увеличить или уменьшить в соответствующее число раз.

Приготовление рабочих растворов и измерения

Внимание! Порядок сливания растворов реактивов имеет значение.

В мерную колбу вместимостью 50 мл внести: 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8, Y мл исходного раствора соли цинка ($c^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М), Z мл исходного раствора КО ($c^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М); раствор в колбе довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

Рекомендованные значения объемов Y и Z указаны в табл. 1.1.

Приготовить растворы сравнения, содержащие все компоненты, за исключением ионов Zn^{2+} , по методике, описанной выше.

Измерить светопоглощение каждого раствора при $\lambda = 570$ нм, относительно соответствующего раствора сравнения.

Порядок оформления работы и проведение расчетов

1. Полученные данные занести в табл. 1.1.
2. Построить график зависимости светопоглощения металлокомплекса, ΔA , от мольной доли КО в растворе, $x(\text{КО})$:

$$x(\text{КО}) = \frac{c(\text{КО})}{c(\text{КО}) + c(\text{Zn}^{2+})}$$

По графику установить состав комплекса.

Таблица 1.1

Экспериментальные данные для определения состава комплекса ионов цинка с ксиленоловым оранжевым методом изомолярных серий

№ раствора	V(Zn^{2+}) : V(КО)	Y, мл (объем раствора $1 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+})	Z, мл (объем раствора $1 \cdot 10^{-3}$ М КО)	ΔA	$x(\text{КО})$
1	9:1	4.5	0.5		
2	8:2	4.0	1.0		
3	7:3	3.5	1.5		
4	6:4	3.0	2.0		
5	5:5	2.5	2.5		
6	4:6	2.0	3.0		
7	3:7	1.5	3.5		
8	8:2	1.0	4.0		
9	1:9	0.5	4.5		

Лабораторная работа № 2.

Определение состава металлокомплекса методом молярных отношений (методом «насыщения»)

Цель работы: *установить состав металлокомплекса ионов цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым.*

Приборы и материалы: техно-химические и аналитические весы; стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 1 см; спектрофотометр или фотоколориметр; мерные колбы вместимостью 250 мл и 50 мл; пипетки вместимостью 5 мл, 10 мл; стеклянные воронки; стеклянные стаканы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр вместимостью 25 мл; фильтровальная бумага; раствор $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$; сухие реактивы ксиленолового оранжевого, ацетата натрия; раствор уксусной кислоты.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить исходные растворы KO, $Zn(NO_3)_2$ или $ZnCl_2$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М (см. ЛР № 1).
2. Приготовить 250 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8 (см. ЛР № 1).
3. Приготовить рабочие растворы и измерить их светопоглощение.

Приготовление рабочих растворов и измерения

Эксперимент включает две **серии** измерений.

Внимание! Порядок сливания растворов реактивов имеет значение.

В первой серии (I) рабочие растворы приготовить следующим образом. В мерные колбы вместимостью 50 мл внести: 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8, 5 мл исходного раствора соли цинка ($c^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М), **Z** мл исходного раствора KO ($c^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М); объем раствора довести до метки дистиллированной водой и перемешать. Рекомендованные значения объема **Z** указаны в табл. 1.2.

Приготовить растворы сравнения, содержащие все компоненты, за исключением ионов Zn^{2+} , по методике, описанной выше.

Измерить светопоглощение каждого раствора при $\lambda = 570$ нм относительно соответствующего раствора сравнения.

Во второй серии (II) рабочие растворы приготовить следующим образом. В мерные колбы вместимостью 50 мл внести: 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8, **Y** мл исходного

раствора соли цинка ($c^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М), 5 мл исходного раствора КО ($c^0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М); довести объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешать. Рекомендованные значения объема Y указаны в табл. 1.2.

Приготовить один раствор сравнения, содержащий все компоненты, за исключением ионов Zn^{2+} , по методике, описанной выше.

Измерить светопоглощение каждого раствора при $\lambda = 570$ нм относительно соответствующего раствора сравнения.

Порядок оформления работы и проведение расчетов

1. Полученные данные занести в табл. 1.2.
2. Построить кривые насыщения (см. рис. 1.3).

I серия при $c(Zn^{2+}) = \text{const}$: зависимость светопоглощения, ΔA , от отношения переменной концентрации КО к постоянной концентрации соли цинка, $c_{КО}/c_{Zn^{2+}}$.

II серия при $c(КО) = \text{const}$: зависимость светопоглощения, ΔA , от отношения переменной концентрации соли цинка к постоянной концентрации КО, $c_{Zn^{2+}}/c_{КО}$.

По графикам установить состав комплекса.

Таблица 1.2

Экспериментальные данные для определения состава комплекса ионов цинка с ксиленоловым оранжевым методом насыщения

№ раствора	Y, мл (объем раствора $1 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+})		ΔA , (серия I)	Z, мл (объем раствора $1 \cdot 10^{-3}$ М КО)		ΔA , (серия II)
	I серия	II серия		I серия	II серия	
	1	5		3.5	3.5	
2	5	4.0		4.0	5	
3	5	4.5		4.5	5	
4	5	5.0		5.0	5	
5	5	5.5		5.5	5	
6	5	6.0		6.0	5	
7	5	6.5		6.5	5	

Лабораторная работа № 3.
**Определение состава металлокомплекса методом прямой
линии (методом Асмуса)**

Цель работы: *установить состав комплекса ионов цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым.*

Приборы и материалы: техно-химические и аналитические весы; стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 3 см; спектрофотометр или фотоколориметр; мерные колбы вместимостью 250 мл и 50 мл; пипетки вместимостью 2 мл, 5 мл, 10 мл; стеклянные воронки; стеклянные стаканы вместимостью 50 мл; мерный цилиндр вместимостью 25 мл; фильтровальная бумага; раствор $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$; сухие реактивы ксиленолового оранжевого, ацетата натрия; раствор уксусной кислоты.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить исходные растворы KO, $Zn(NO_3)_2$ или $ZnCl_2$ с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М (см. ЛР № 1).
2. Приготовить 250 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8 (см. ЛР № 1).
3. Приготовить рабочие растворы и измерить их светопоглощение.

Приготовление рабочих растворов и измерения

Внимание! Порядок сливания растворов реактивов имеет значение.

Для приготовления серии растворов в мерные колбы вместимостью 50 мл внести: 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5.8, 5 мл исходного раствора соли цинка ($c^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ М), **Z** мл исходного раствора KO ($c^0 = 1 \cdot 10^{-4}$ М); довести объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешать. Рекомендованные значения объема **Z** указаны в табл. 1.3.

Приготовить растворы сравнения, содержащие все компоненты, за исключением ионов Zn^{2+} , по методике, описанной выше.

Измерить светопоглощение каждого раствора при $\lambda = 570$ нм относительно соответствующего раствора сравнения.

Порядок оформления работы и проведение расчетов

1. Полученные данные занести в табл. 1.3.

2. Построить графики зависимости $1/A$ от $1/V_{\text{КО}}^n$ (см. рис. 1.4).

На основании вида графических зависимостей сделать вывод о составе комплекса. Выводы подкрепить математически, исходя из значений коэффициентов корреляции для каждой из зависимостей.

Таблица 1.3

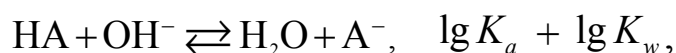
Экспериментальные данные для определения состава комплекса ионов цинка с ксиленоловым оранжевым методом прямой линии

№ раствора	Z, мл (объем раствора $1 \cdot 10^{-4}$ М КО)	A	1/A	1/V _{КО}	1/V _{КО} ²	1/V _{КО} ³
1	1.1					
2	1.4					
3	1.8					
4	2.2					
5	2.5					
6	2.9					
7	3.2					
8	3.6					
9	4.0					
10	5.0					

Тема 2

Исследование кислотно-основных равновесий методом потенциометрии

Константы диссоциации слабых кислот H_iA можно определять методом потенциометрического титрования. Титрантом служит раствор щелочи (чаще NaOH):



где K_a – константа диссоциации кислоты, K_w – ионное произведение воды.

Для измерений электродвижущей силы (ЭДС), как правило, используют электрохимические цепи с переносом, в которых электродом сравнения служит хлоридсеребряный электрод, а индикаторным – стеклянный электрод, обратимый к ионам водорода:

$\text{AgCl}, \text{Ag} | \text{KCl (нас.)} || \text{исследуемый раствор (H}^+) | \text{стеклянный электрод (H}^+)$.

Градуировочная функция имеет вид:

$$E = E^\ominus - \theta \text{pH}.$$

Градуировку цепи проводят по стандартным буферным растворам с рН 1.68, 3.56, 4.01, 6.86 и 9.18 в шкале активности, вычисляя параметры E^\ominus и θ градуировочной функции.

В процессе титрования после добавления порции титранта из бюретки и тщательного перемешивания раствора измеряют ЭДС (E) электрохимической цепи и вычисляют значение рН по формуле:

$$\text{pH} = \frac{E^\ominus - E}{\theta}. \quad (1.6)$$

Если градуировку проводят только по двум стандартным буферным растворам, то градуировочные параметры вычисляют по формулам:

$$\theta = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_{s1} - \text{pH}_{s2}} \quad \text{и} \quad E^\ominus = E_1 + \theta \text{pH}_{s1}, \quad (1.7)$$

где E_1 и E_2 – ЭДС электрохимической цепи в первом и во втором стандартных буферных растворах; pH_{s1} и pH_{s2} – значение рН в первом и во втором стандартных буферных растворах.

Зная исходные концентрации титруемой кислоты, титранта и их объемы, можно вычислить значение $\text{p}K_a$ для отдельной ступени диссоциации:

$$\text{p}K_a = \lg K_H = \text{pH}_c + \lg \frac{\frac{c_{\text{HA}}^0 V^0 - c_{\text{OH}^-}^0 V_i}{V^0 + V_i} + K_w 10^{\text{pH}_c} - 10^{-\text{pH}_c}}{\frac{c_{\text{OH}^-}^0 V_i}{V^0 + V_i} - K_w 10^{\text{pH}_c} + 10^{-\text{pH}_c}}, \quad (1.8)$$

где $pK_a = -\lg K_a$, K_H – константа протонирования, pH_c – экспериментально найденное значение рН (в концентрационной шкале), c_{HA}^0 и c_{OH}^0 – исходные концентрации растворов кислоты и щелочи, V^0 – объем аликвоты, взятой на титрование, V_i – объем добавленного из бюретки раствора титранта.

На рис. 1.6 представлена типичная кривая титрования кислоты щелочью, зависимость ЭДС цепи от степени оттитрованности кислоты (τ). Степень оттитрованности вычисляется как отношение количества вещества (n) добавляемого титранта к исходному количеству титруемого вещества:

$$\tau = \frac{n(OH^-)_i}{n^0(HA)} = \frac{c^0(OH^-)V_i(OH^-)}{c^0(HA)V^0(HA)}.$$

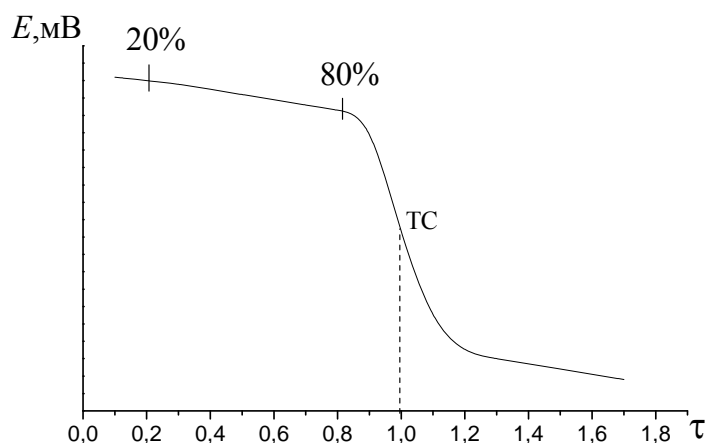


Рис. 1.6. Зависимость ЭДС цепи от степени оттитрованности (τ)

Буферная емкость раствора вблизи точки стехиометричности (ТС) очень мала, и значения рН измеряются с большой погрешностью. Для вычисления pK_a на экспериментальной кривой титрования выбирают несколько точек, в которых τ изменяется от 20 до 80 % (рис. 1.6). При этом рН раствора меняется незначительно, то есть система проявляет буферные свойства; погрешность измерения рН снижается, а уравнение 1.8 упрощается:

$$pK_a = \lg K_H = pH_c + \lg \frac{c_{HA}^0 V^0 - c_{OH^-}^0 V_i}{c_{OH^-}^0 V_i}. \quad (1.9)$$

В случае титрования основания (А) кислотой (НСl) уравнение 1.9 примет вид:

$$\lg K_H = \text{pH}_c - \lg \frac{c_A^0 V^0 - c_H^0 V_i}{c_H^0 V_i}. \quad (1.10)$$

При определении констант диссоциации двухосновной кислоты, в случае если $|\lg K_{H1} - \lg K_{H2}| \geq 4$, на кривой титрования наблюдаются два четко выраженных скачка (рис. 1.7 а) и можно вычислить константу диссоциации для каждой ступени. Если $|\lg K_{H1} - \lg K_{H2}| < 4$, кривая титрования будет иметь размытые скачки (рис. 1.7 б), и для вычисления констант диссоциации используют специальные математические приемы.

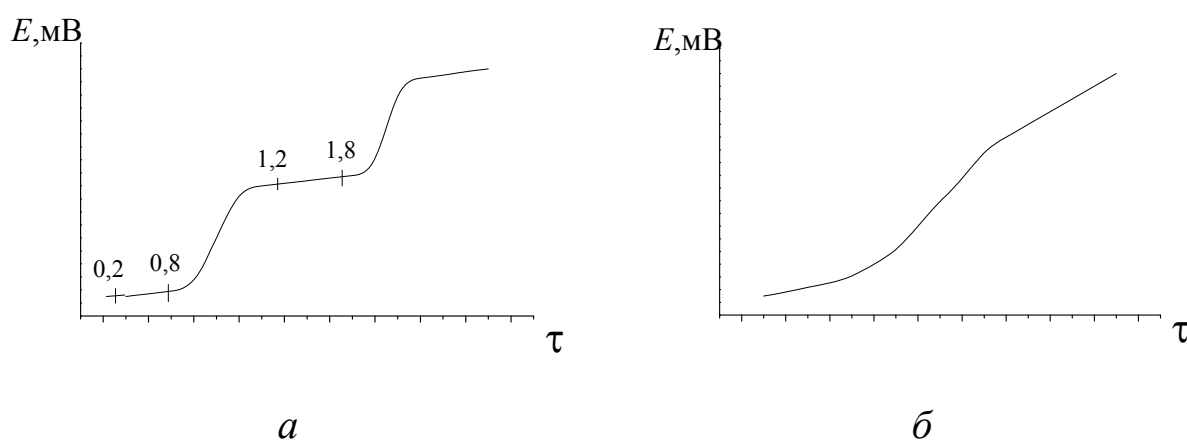


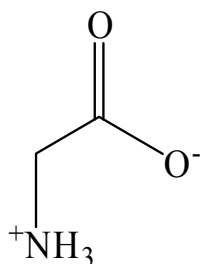
Рис. 1.7. Кривые титрования двухосновной кислоты:
 а) $|\lg K_{H1} - \lg K_{H2}| \geq 4$; б) $|\lg K_{H1} - \lg K_{H2}| < 4$

Лабораторная работа № 4.

Определение констант кислотно-основных равновесий глицина методом потенциометрического титрования

Цель работы: *определить константы кислотно-основных равновесий глицина в водных растворах с постоянной ионной силой 0.5 М, поддерживаемой хлоридом калия.*

Глицин – простейшая алифатическая аминокислота, которая в растворе существует в виде цвиттер-иона. Кислотно-основные свойства определяются наличием в ее структуре карбоксильной группы и аминогруппы:



Приборы и материалы: весы аналитические; рН-метр-милливольтметр; потенциометр; элемент Вестона; гальванометр; водный термостат; электрод стеклянный ЭСЛ-63-07; полуэлемент сравнения ЭВЛ-1М3; промывалка; бумага фильтровальная; стеклянная ячейка вместимостью 100 мл; мерная колба вместимостью 50 мл; бюретка вместимостью 25 мл; пипетки вместимостью 20 мл, 10 мл, 5 мл, 2 мл, 1 мл; раствор 4 М хлорида калия; глицин ($M = 75.07$ г/моль); раствор хлороводородной кислоты; раствор гидроксида натрия; стандартные буферные растворы с рН 1.68, 4.01, 6.86, 9.18.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить раствор глицина. Из точно взвешенной на аналитических весах навески глицина приготовить раствор с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М в мерной колбе вместимостью 50 мл. Для поддержания постоянной ионной силы в этом растворе в колбу внести аликвоту 6.10 мл раствора 4 М КСl. Объем в колбе довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

2. Приготовить раствор титранта. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл внести предварительно вычисленный объем исходного раствора НСl (титрование по карбоксильной группе) или NaOH (титрование по аминогруппе), такой, чтобы концентрация титранта в колбе была $1 \cdot 10^{-2}$ М; 6.10 мл раствора 4 М КСl. Объем в колбе довести до метки дистиллированной водой и перемешать.

3. Провести градуировку электрохимической цепи со стеклянным электродом по двум или более стандартным рН-буферным растворам.

Начинать измерения нужно с буферного раствора с более высоким значением рН. Перед каждым измерением ячейку и электроды сполоснуть соответствующим буферным раствором.

В стеклянную ячейку налить 20 – 30 мл первого буферного раствора, погрузить в него стеклянный электрод и полуэлемент сравнения (следить, чтобы электроды не касались друг друга и стенок ячейки). Ячейку поместить в водный термостат с $t = 25^{\circ}\text{C}$. Через 15 – 20 мин измерить ЭДС электрохимической цепи. Таким же образом измерить ЭДС в последующих буферных растворах.

4. По уравнению 1.7 вычислить градуировочные параметры E° и θ .

5. Провести потенциометрическое титрование следующим образом: в сухую ячейку с помощью пипетки внести 20 мл раствора глицина, а бюретку заполнить раствором титранта. «Носик» бюретки должен находиться над раствором в измерительной ячейке. Стеклянный электрод и полуэлемент сравнения промыть дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой и погрузить в измерительную ячейку. Ячейку поместить в водный термостат с $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Титрант добавлять в ячейку по 1 мл, раствор в ячейке тщательно перемешивать и каждый раз измерять ЭДС.

Порядок оформления работы и проведение расчетов

1. Записать уравнение исследуемого кислотно-основного равновесия.

2. Построить кривую титрования в координатах $\text{pH} - \tau$.

3. Выделить диапазон экспериментальных точек, который можно использовать для вычисления константы.

4. Для каждой экспериментальной точки выделенного диапазона по уравнению 1.9 или 1.10 вычислить концентрационную константу (K_H^c) кислотно-основного равновесия глицина, принимая во внимание, что

$$\text{pH}_c = -\lg[\text{H}^+] = \lg \gamma + \text{pH};$$

$$\lg \gamma = -\{0.5\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})\} + 0.15I,$$

где I – ионная сила.

Также учесть, что градуировка стеклянного электрода проведена в шкале активности.

5. В лабораторный журнал записать все формулы, по которым проводились расчеты каждой из величин (γ , pH, степени оттитрованности, равновесных концентраций каждой из частиц, константы).

Результаты измерений и вычислений представить в виде табл. 1.4.

Таблица 1.4

Экспериментальные данные для определения констант
кисотно-основных равновесий глицина
методом потенциометрического титрования

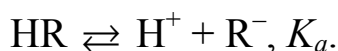
V (титранта), мл	E , мВ	τ	pH	pH _c	pK_a^c ($\lg K_H^c$)	K_a^c (K_H^c)

6. Найденные значения константы в выбранном диапазоне pH усреднить, вычислить доверительный интервал.

Тема 3

Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных равновесий

Одним из универсальных методов определения констант кислотно-основных равновесий окрашенных слабых кислот и оснований является метод спектрофотометрии. В общем виде уравнение реакции диссоциации слабой кислоты можно представить следующим образом:



В результате комбинирования уравнений закона действия масс, материального баланса и основного закона светопоглощения показатель константы диссоциации слабой кислоты можно вычислить по уравнению:

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_{R^-} - A}{A - A_{HR}}, \quad (1.11)$$

где A_{R^-} , A_{HR} – поглощение растворов при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению слабой кислоты в одну из предельных форм (диссоциированную и недиссоциированную); A – поглощение раствора, содержащего обе формы.

Метод спектрофотометрии удобен для определения pK_a в тех случаях, когда: 1) исследуемая реакция диссоциации не осложнена побочными процессами; 2) коэффициенты молярного поглощения предельных кислотно-основных форм не зависят от pH раствора; 3) определяемая величина pK_a находится в интервале от 4 до 10, иначе для полного смещения равновесия потребуются большие избытки кислоты или щелочи, что на практике не реализуется; 4) можно измерить светопоглощение растворов, содержащих только одну кислотно-основную форму – молекулярную или анионную; 5) существует область спектра, в которой заметно различаются коэффициенты молярного поглощения обеих кислотно-основных форм.

Спектры предельных форм соединения HR снимают в растворах 0.01 и 0.1 М щелочи (pH \approx 12–13), а затем в растворах 0.01 и 0.1 М HCl (pH \approx 1–2). Если значение pK_a находится в интервале от 4 до 10, то спектры, относящиеся к pH 1–2, совпадут между собой, имея максимум светопоглощения при какой-то длине волны λ_1 , и будут относиться к преобладающей форме HR. Соответственно, совпадающие спектры с максимумом светопоглощения при какой-то длине волны λ_2 , снятые при pH 12 – 13, будут относиться к форме R^- . Графические зависимости светопоглощения от pH растворов в диапазоне 1–13 при λ_1 и λ_2 представлены на рис. 1.8. Наклонный участок зависимости отвечает диапазону pH, в котором совместно присутствуют как молекулярная форма HR, так и анионная R^- .

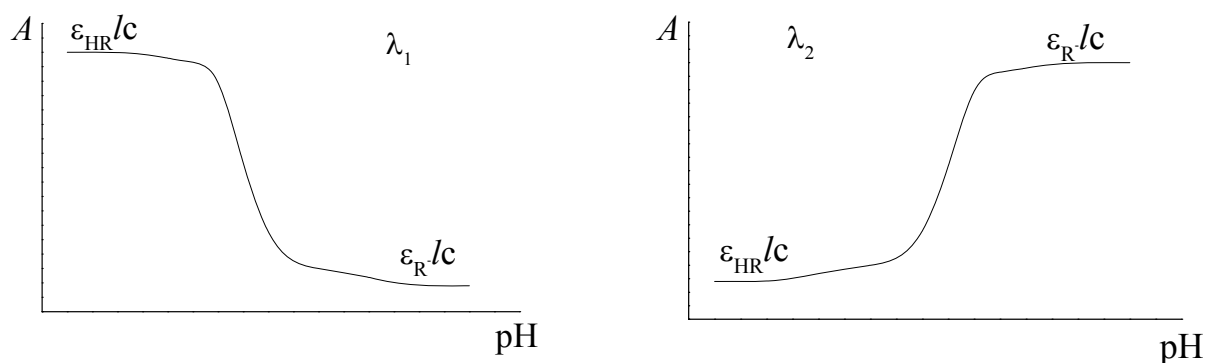


Рис. 1.8. Зависимость светопоглощения исследуемых растворов от pH

Оптимальной аналитической длиной волны будет та, при которой максимально различаются коэффициенты молярного поглощения обеих кислотно-основных форм.

Зная приближенное значение pK_a , готовят серию растворов HR с разными величинами pH, равномерно изменяющимися в интервале $pK_a \pm 1$. Если pK_a неизвестно, то готовят серию растворов HR с переменными значениями pH во всем интервале совместного существования обеих кислотно-основных форм. Измерив светопоглощение приготовленных растворов при аналитической длине волны и уточнив потенциометрически значение pH в этих растворах, вычисляют pK_a по уравнению 1.11.

Лабораторная работа № 5.

Определение константы диссоциации индикатора бромфенолового синего методом спектрофотометрии

Цель работы: *определить методом спектрофотометрии значение второй константы диссоциации бромфенолового синего.*

Бромфеноловый синий (БФС) является слабой двухосновной органической кислотой. На рис. 1.9 представлена схема реакции диссоциации красителя по второй ступени.

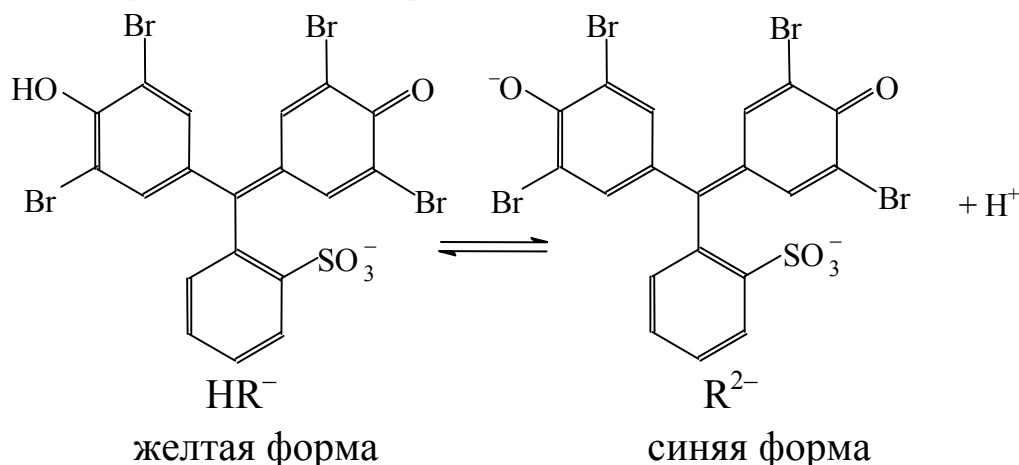


Рис. 1.9. Схема реакции диссоциации индикатора бромфенолового синего

Приборы и материалы: стеклянные кюветы с длиной поглощающего слоя 1 см; спектрофотометр или фотоколориметр;

стеклянный электрод с рН-функцией; рН-метр; стеклянные стаканы вместимостью 50 – 100 мл; мерные колбы вместимостью 50 мл, 100 мл; пипетки вместимостью 1 мл, 5 мл, 10 мл; фильтровальная бумага; раствор хлороводородной кислоты; раствор уксусной кислоты; сухие реактивы БФС, ацетата натрия; набор стандартных буферных растворов со значениями рН 9.18, 6.86, 4.01, 1.68 для градуировки потенциометрической цепи.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить из навесок 100 мл исходного раствора БФС с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М ($M = 669.96$ г/моль); 100 мл исходного раствора ацетата натрия с концентрацией 0.1 М ($M = 82.03$ г/моль).

2. Приготовить объемным методом по 50 мл исходных растворов уксусной кислоты с концентрациями 1 М и 0.1 М.

3. Используя справочные данные, выбрать диапазон рН, в котором будут получены предельные значения поглощения кислой и основной форм индикатора и наклонный участок зависимости поглощения от рН (рис. 1.8).

4. Приготовить рабочие растворы.

Кислотность растворов на наклонном участке зависимости регулировать ацетатными буферными растворами, при этом концентрация ацетата натрия (NaAc) во всех рабочих растворах должна оставаться постоянной – 0.01 М. Концентрацию уксусной кислоты (HAc) в рабочем растворе при заданном рН рассчитать по уравнению:

$$c'(\text{HAc}) = 0.01 \cdot 10^{-\text{pH}+4.76}, \quad (1.12)$$

где 0.01 – молярная концентрация NaAc в буферном растворе.

По рассчитанным значениям $c'(\text{HAc})$ и точному значению концентрации исходного раствора уксусной кислоты вычислить аликвоты исходного раствора HAc (V_{xi}) и их значения занести в табл. 1.5.

Приготовление рабочих растворов

В мерную колбу вместимостью 50 мл внести: 5 мл исходного раствора NaAc ($c^0 = 0.1$ М), Y мл исходного раствора HAc ($c^0 = 1$ М (I) или 0.1 М (II)), 5 мл исходного раствора БФС; объем раствора в колбе довести до метки дистиллированной водой, перемешать.

Поглощения предельных форм красителя A_{HR^-} и $A_{R^{2-}}$ измерять в растворах, кислотность которых поддерживается раствором хлороводородной кислоты и фосфатным буферным раствором.

Все данные по приготовлению рабочих растворов занести в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Схема приготовления растворов для определения pK_a
бромфенолового синего

№ раствора	рН	Объем раствора 1 М НСl, мл	Объем раствора НАс, мл (Y)		Объем раствора 0.1 М NaAc, мл	Объем фосфатного буферного раствора, мл
			I	II		
1			0	0	0	0
2			0	0	0	0
3		0	V_{xi}		5.0	0
4		0	V_{xi}		5.0	0
5		0		V_{xi}	5.0	0
6		0		V_{xi}	5.0	0
7		0		V_{xi}	5.0	0
8	6.86	0	0	0	0	до метки

5. Значение рН в рабочих растворах уточнить потенциометрически, предварительно проведя градуировку рН-метрической установки по стандартным буферным растворам и вычислив градуировочные параметры (данные занести в лабораторный журнал).

6. Измерить поглощение предельных форм БФС (HR^- и R^{2-}) в интервале длин волн 400–650 нм с шагом 5 нм. В качестве раствора сравнения использовать дистиллированную воду. Построить спектры поглощения.

7. Растворы с переменными значениями рН, полученные по описанным выше схемам (табл. 1.5), фотометрировать при длине волны максимального светопоглощения одной из форм.

Порядок оформления работы и проведение расчетов

1. Полученные экспериментальные данные занести в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Экспериментальные значения светопоглощения БФС в растворах при разных значениях рН

λ , нм	рН ₁	рН ₂	рН ₃	рН ₄	рН ₅	рН ₆	рН ₇	рН ₈

2. Построить зависимость светопоглощения БФС от рН при выбранной аналитической длине волны.

3. По формуле (1.11) вычислить значения pK_a БФС. Полученные значения pK_a при различных рН усреднить, вычислить доверительный интервал. Сравнить полученную величину pK_a индикатора со справочными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К МОДУЛЮ 1

1. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 432 с.
2. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами: – пер. с англ. / М. Бек, И. Надьпал. – М. : Мир, 1989. – 413 с.
3. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований: пер. с англ. / А. Альберт, Е. Сергент. – М.–Л. : Химия, 1964. – 180 с.
4. И. Я. Бернштейн Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Бернштейн, Ю. Л. Каминский. – Л. : Химия, 1986. – 199 с.
5. Россотти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесий в растворах: пер. с англ. / Ф. Россотти, Х. Россотти. – М. : Мир, 1965. – 564 с.
6. Хартли Ф. Равновесия в растворах: пер. с англ. / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. – М. : Мир, 1983. – 360 с.

МОДУЛЬ 2

Тема 1

Термодинамика мицеллообразования

Дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой относятся к лиофильным (гидрофильным), если их диспергирование в жидкой среде является самопроизвольным процессом, то есть для него $\Delta G < 0$. Такие дисперсные системы являются термодинамически устойчивыми.

Леофильные дисперсии коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) образуют в растворах агрегаты, которые также называются ансамблями, ассоциатами, а чаще всего мицеллами, которые состоят из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов). Эти мицеллы и образуют дисперсную фазу (микрофазу, псевдофазу) коллоидной системы. Причем происходит это только при достижении некоторой предельной концентрации, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Как правило, значения ККМ довольно низкие, и уже при концентрациях 0.001–0.01 М в водных растворах ПАВ образуются агрегаты. Несмотря на огромное разнообразие коллоидных ПАВ, все они дифильны, то есть имеют явным образом выраженную гидрофильную и гидрофобную части; гидрофобной обычно выступает углеводородный радикал. Причем мицеллообразование может наблюдаться в водных растворах дифильных соединений при длине их углеводородного радикала от 7–8 атомов углерода и больше.

Доказательством образования мицелл ПАВ является изгиб графических зависимостей «свойство – концентрация ПАВ». В качестве таких свойств раствора могут быть использованы удельная и молярная электрические проводимости, поверхностное натяжение, мутность, показатель преломления и другие (рис. 2.1). Наличие изгиба на подобного рода зависимостях объясняется следующим образом. По достижении ККМ введение новых порций ПАВ лишь увеличивает количество мицелл, концентрация же мономеров остается прежней. Таким образом, вклад новых порций

ионного ПАВ, например в электрическую проводимость, становится иным, нежели до ККМ; поверхностное натяжение не изменяется (заканчивается образование насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя; адсорбция достигает максимального значения).

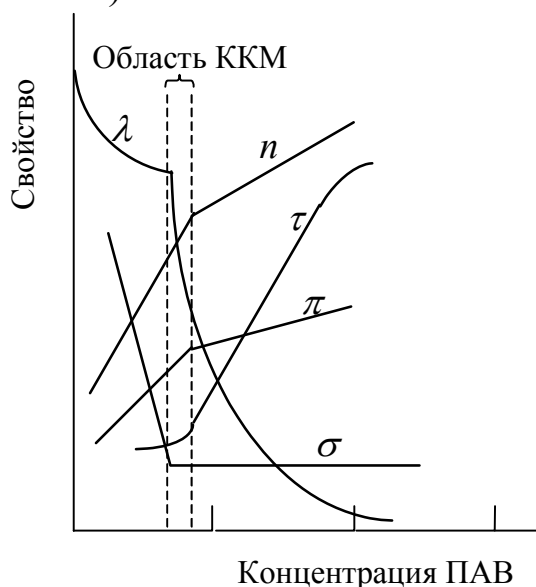


Рис. 2.1. Зависимость свойств растворов ПАВ от их концентрации: λ – молярная электрическая проводимость; n – показатель преломления света; τ – мутность; π – осмотическое давление; σ – поверхностное натяжение

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

Величина ККМ зависит от целого ряда факторов: природы коллоидного ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, кислотности среды, присутствия органических растворителей и других частиц органической природы. Определяющим фактором является соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств. Чем длиннее углеводородный радикал и менее полярна гидрофильная группа, тем меньше величина ККМ.

Значения ККМ для ионных ПАВ также зависят от типа противоиона и от ионной силы раствора (рост концентрации противоионов снижает ККМ). Например, для цетилтриметиламмония бромида справедливо следующее уравнение:

$$\lg \text{ККМ} = -4.84 - 0.60 \cdot \lg(\text{ККМ} + [\text{Br}_w^-]); \quad (2.1)$$

для анионного ПАВ *n*-додецилсульфата натрия:

$$\lg \text{ККМ} = -3.50 - 0.67 \cdot \lg(\text{ККМ} + [\text{Na}_w^+]), \quad (2.2)$$

где $[\text{Br}_w^-]$ и $[\text{Na}_w^+]$ – равновесные концентрации ионов в водной фазе.

Появление мицелл ионных ПАВ возможно лишь выше некоторой критической температуры, которая называется *температурой Крафта*. Точка Крафта у неионных ПАВ отсутствует, и уже при низкой температуре они хорошо растворяются в воде с образованием мицелл. При достаточно высокой температуре растворы неионных ПАВ мутнеют, а при дальнейшем повышении температуры расслаиваются на две фазы. Эта температура называется *температурой помутнения* ($T_{\text{помутнения}}$).

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

Количество мономеров ПАВ, связанных в ассоциат, называется *числом агрегации* $N_{\text{агр}}$. Для мицелл, образующихся вблизи ККМ, значение $N_{\text{агр}}$ обычно составляет от 20–30 до 100–200, но иногда может достигать нескольких тысяч.

Для выяснения причин мицеллообразования следует рассмотреть состояние мономерной молекулы коллоидного ПАВ в воде, например *n*-додецилсульфата натрия. При концентрации ПАВ ниже ККМ *n*-додецилсульфат натрия существует в виде ионов, поскольку данное ионное ПАВ, являющееся «коллоидным электролитом», полностью диссоциирует. Вокруг длинного углеводородного радикала происходит уплотнение «ажурной» структуры воды и создается «льдоподобная» область (рис. 2.2).

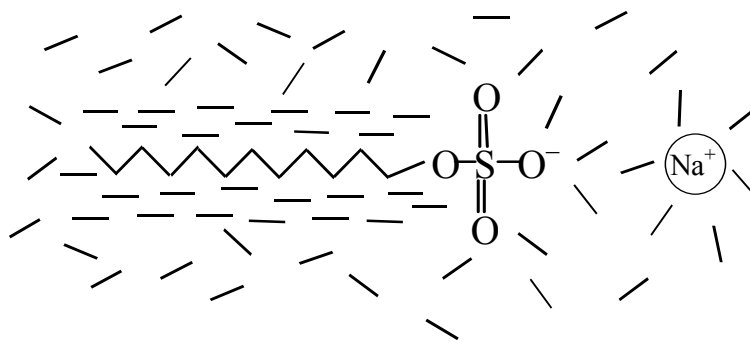
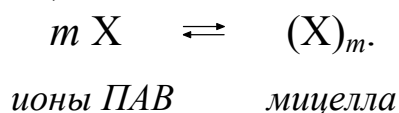


Рис. 2.2. Мономер анионного ПАВ *n*-додецилсульфата натрия в воде: «льдоподобная» область воды вокруг углеводородного радикала

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

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



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

Термодинамические исследования показывают, что оба подхода равноценны.

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

Структура мицелл такова, что гидрофильные части ПАВ располагаются на внешней поверхности и контактируют с водой, а гидрофобные находятся внутри, образуя неполярное ядро.

В мицеллах ионных ПАВ заряженные гидрофильные головные группы образуют вокруг углеводородной части слой Штерна. Часть ионных головок в слое Штерна экранирована (от 60 до 90 %) противоионами (рис. 2.3 а). Строение сферической мицеллы неионного ПАВ представлено на рис. 2.3 б. Углеводородные радикалы расположены радиально, а гидрофильная часть представляет собой «мантию» из сильно скрученных, хорошо гидратированных оксиэтилированных цепочек.

Область концентраций, в которой происходит превращение сферических мицелл в анизометрические, часто называют «второй критической концентрацией мицеллообразования» и обозначают как $ККМ_2$, подразумевая, что «обычная» $ККМ$ есть $ККМ_1$.



Рис. 2.3. Схематическое изображение мицеллы анионного (а) и неионного (б) ПАВ

На зависимости ряда свойств растворов ПАВ, например удельной электрической проводимости, κ , от $c_{\text{ПАВ}}$ имеется второй изгиб (рис. 2.4).

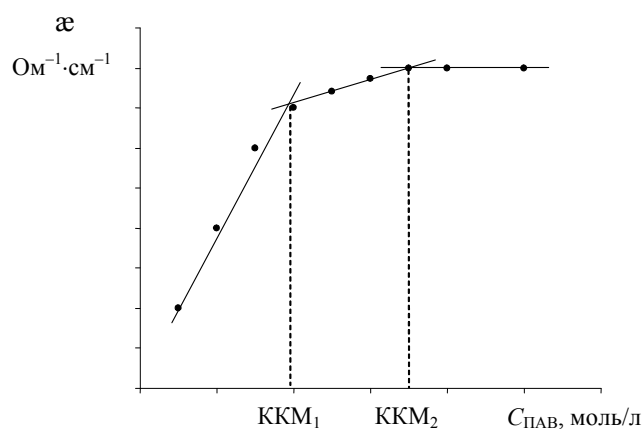
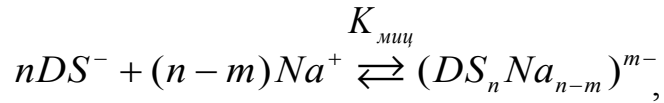


Рис. 2.4. Зависимость удельной электрической проводимости растворов ионного ПАВ от концентрации ПАВ

Для описания процесса мицеллообразования *n*-додецилсульфата натрия (ДСН) в водном растворе без добавок каких-либо солей можно предложить следующее равновесие:



где DS^- и Na^+ – анион *n*-додецилсульфата и катион натрия соответственно; $(DS_nNa_{n-m})^{m-}$ – мицелла; константа равновесия, $K_{миц}$, «мономер \rightleftharpoons мицелла» выражается следующим образом:

$$K_{миц} = \frac{[(DS_nNa_{n-m})^{m-}]}{[DS^-]^n [Na^+]^{n-m}}, \quad (2.3)$$

Обычно, значения ККМ достаточно низкие, поэтому можно допустить, что ионные коэффициенты активности равны единице.

Стандартная энергия Гиббса мицеллообразования, $\Delta_{миц}G^\circ$, может быть выражена как

$$\Delta_{миц}G^\circ = -RT \ln K_{миц}. \quad (2.4)$$

Объединение уравнений (2.3) и (2.4) и деление на *n* дает следующее выражение:

$$\frac{\Delta_{миц}G^\circ}{n} = \Delta_{миц}\bar{G}^\circ = -\frac{RT}{n} \ln[(DS_nNa_{n-m})^{m-}] + RT \ln[DS^-] + (1 - \alpha)RT \ln[Na^+], \quad (2.5)$$

где $\alpha = m/n$ – степень ионизации мицеллы. Считая, что мицеллы ДСН обычно содержат большое число мономеров ПАВ ($n > 50$), первым слагаемым в правой части уравнения (2.5) можно пренебречь по сравнению с двумя другими при концентрациях вблизи ККМ. Кроме того, так как концентрация ПАВ близка к ККМ, то $[DS^-] \approx [Na^+] \approx \text{ККМ}$. Тогда уравнение (2.5) можно записать так:

$$\Delta_{миц}\bar{G}^\circ \approx RT(2 - \alpha) \ln \text{ККМ}. \quad (2.6)$$

Подставляя полученное выражение для $\Delta_{миц}\bar{G}^\circ$ в уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}, \quad (2.7)$$

можно получить выражение для стандартной молярной энтальпии мицеллообразования:

$$\Delta_{\text{миц}} \overline{H}^0 \approx -RT^2 \left[(2 - \alpha) \left(\frac{\partial \ln \text{ККМ}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \ln \text{ККМ} \right]. \quad (2.8)$$

Молярную стандартную энтропию мицеллообразования можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{миц}} \overline{G}^0 = \Delta_{\text{миц}} \overline{H}^0 - T \Delta_{\text{миц}} \overline{S}^0. \quad (2.9)$$

Лабораторная работа № 1.

Термодинамика мицеллообразования *n*-додецилсульфата натрия

Цель работы: на основании кондуктометрических данных, полученных при разных температурах для растворов *n*-додецилсульфата натрия, вычислить критическую концентрацию мицеллообразования, степень ионизации мицелл и термодинамические характеристики мицеллообразования ($\Delta_{\text{миц}} \overline{G}^0$, $\Delta_{\text{миц}} \overline{H}^0$ и $\Delta_{\text{миц}} \overline{S}^0$).

Порядок оформления работы и проведения расчетов

1. Используя данные табл. 2.1*, строят график зависимости в координатах $\kappa - c$ (ДСН). Графически (рис. 2.5) или методом линейного МНК находят величину ККМ при разных температурах.

2. Математические выражения, описывающие электрическую проводимость растворов ионных ПАВ ниже и выше ККМ, различны. Предполагается, что ниже ККМ молекулы ДСН полностью диссоциированы, а зависимость удельной электрической проводимости κ от общей концентрации ПАВ в растворе может быть выражена как

* Либо получают данные экспериментальным путем [4].

$$\kappa = (\lambda^{DS^-} + \lambda^{Na^+})c_T = p_1 c_T, \quad (2.10)$$

где λ^{DS^-} и λ^{Na^+} – ионные молярные проводимости для аниона *n*-додецилсульфата и Na^+ соответственно; c_T – общая молярная концентрация ПАВ; p_1 – угловой коэффициент зависимости κ от c (ДСН) ниже ККМ.

Таблица 2.1

Значения удельной электропроводности растворов *n*-додецилсульфата натрия при различных температурах

c (ДСН), мМ	κ , мОм ⁻¹ ·см ⁻¹	
	20 °С	60 °С
2.5	0.1	0.3
3.7	0.2	0.4
5.0	0.25	0.6
6.2	0.35	0.8
11	0.58	1.3
15	0.63	1.6
18	0.68	1.78
22.5	0.8	1.98
25	0.85	2.18

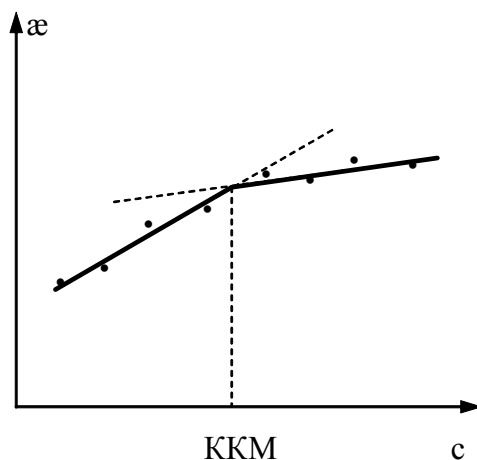


Рис. 2.5. Зависимость удельной электропроводности растворов ПАВ от концентрации ПАВ

Выше ККМ мономеры ДСН сосуществуют с мицеллами, повышение концентрации ПАВ приводит к увеличению мицеллярной концентрации, тогда как концентрация мономеров ПАВ остается постоянной и примерно равной ККМ. В этом случае удельная электропроводность может быть представлена следующим образом:

$$\kappa = \text{ККМ}(\lambda^{DS^-} + \lambda^{Na^+}) + \frac{c_T - \text{ККМ}}{n} \lambda^{\text{миц}} + (c_T - \text{ККМ})\alpha \lambda^{Na^+}, \quad (2.11)$$

где $\lambda^{миц}$ – молярная проводимость мицелл; $(c_T - \text{ККМ})/n$ – молярная концентрация мицелл. Величина $\lambda^{миц}$ неизвестна, однако можно сделать некоторые допущения для оценки этого значения: 1) $\lambda^{миц} = n\alpha\lambda^{DS^-}$ и 2) используя закон Стокса, который утверждает, что проводимость сферического иона пропорциональна квадрату его заряда, деленному на ионный радиус. Тогда значение $\lambda^{миц}$ приблизительно равно [7]

$$\lambda^{миц} \approx \frac{m^2}{n^{1/3}} \lambda^{DS^-}, \quad (2.12)$$

т. е. $\lambda^{миц} = \lambda^{DS^-}$ мономера ДСН при $n = 1$ и $m = -1$.

Уравнение (2.11) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{\varkappa - \text{ККМ}(\lambda^{DS^-} + \lambda^{Na^+})}{c_T - \text{ККМ}} = \frac{1}{n} \lambda^{миц} + \alpha \lambda^{Na^+}. \quad (2.13)$$

Подставляя величины, выраженные в уравнениях (2.10) и (2.12), в формулу (2.13), получаем:

$$\frac{\varkappa - \text{ККМ}(\lambda^{DS^-} + \lambda^{Na^+})}{c_T - \text{ККМ}} = \frac{m^2}{n^{4/3}} (p_1 - \lambda^{Na^+}) + \alpha \lambda^{Na^+}. \quad (2.14)$$

Левая часть уравнения (2.14) представляет собой наклон линейной зависимости \varkappa от c (ДСН) выше ККМ, p_2 . Считая, что $\alpha = m/n$, уравнение (2.14) можно преобразовать в квадратное:

$$n^{2/3} (p_1 - \lambda^{Na^+}) \alpha^2 + \lambda^{Na^+} \alpha - p_2 = 0. \quad (2.15)$$

Для оценки значения α с использованием выражения (2.15) предполагают, что:

1) n изменяется с температурой (так, из литературных данных известно, что при $T = 293\text{K}$ $n = 65$, а при $T = 333\text{K}$ $n = 47$);

2) λ^{Na^+} аппроксимированы к значениям при бесконечном разведении $\lambda_{\infty}^{Na^+}$ и равны $44.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при $T = 293\text{K}$ и $90.3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ при $T = 333\text{K}$.

Далее рассчитывают $\Delta_{миц} \bar{G}^0$ при двух температурах по уравнению (2.6), $\Delta_{миц} \bar{H}^0$ по уравнению (2.8) при условии, что $\left(\frac{\partial \ln \text{ККМ}}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\Delta \ln \text{ККМ}}{\Delta T}$ и $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \alpha}{\Delta T}$, и $\Delta_{миц} \bar{S}^0$ по уравнению (2.9).

Тема 2

Особенности влияния организованных растворов на положение кислотно-основных равновесий

Мицеллярные растворы ПАВ и другие виды организованных растворов являются ценными средами для проведения различных химических реакций и физико-химических процессов. Даже занимая не более одного процента от общего объема раствора, лиофильные дисперсии на основе ПАВ способны коренным образом менять характер протекания различных процессов. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам они находят широкое применение как среды для потенциометрического, спектрофотометрического, флуориметрического и хроматографического анализа. К тому же организованные среды на основе ПАВ являются удобной и экологически безопасной альтернативой токсичным органическим растворителям, в частности при титриметрическом определении гидрофобных протолитов. Кроме того, существует целый ряд систем, в некоторых отношениях сходных с мицеллами ПАВ. Это водорастворимые полимеры, в том числе полиэлектролиты, монослои ПАВ на границе раздела «вода / воздух», слои ПАВ на диспергированных в воде частицах твердой фазы и пленки Ленгмюра–Блоджетт. К настоящему времени известно, что многие растворимые в воде супрамолекулы (циклодекстрины, каликсарены) также образуют коллоидные дисперсии. Некоторые каликсарены и особенно дендримеры сами по себе могут рассматриваться как мономолекулярные мицеллы.

В данном курсе рассматриваются прежде всего системы, в которых непрерывной фазой (дисперсионной средой) является

вода. И во всех этих системах исключительно важную роль играют кислотно-основные взаимодействия.

Перенесение на организованные растворы представлений, развитых для органических растворителей, связано с рядом упрощающих допущений. Общепринятая в настоящее время концепция «псевдофазы» подчеркивает условность применения понятия «фаза» к мицеллам ПАВ. Для константы кислотной диссоциации ($\text{HR} \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$, K_a^m) в псевдофазе справедливо выражение:

$$pK_a^m \equiv -\lg K_a^m = -\lg(a_{\text{H}^+}^m a_{\text{R}}^m / a_{\text{HR}}^m) \quad (2.16)$$

(заряды частиц HR и R опущены).

Отличие этой величины от величины pK_a^w в водной фазе, выраженной через активности ($pK_a^w = -\lg(a_{\text{H}^+}^w a_{\text{R}}^w / a_{\text{HR}}^w)$), выражается через коэффициенты активности переноса частиц из воды в псевдофазу, ${}^w\gamma_i^m$:

$$\Delta pK_a^m = pK_a^m - pK_a^w = \lg {}^w\gamma_{\text{H}^+}^m + \lg {}^w\gamma_{\text{R}}^m - \lg {}^w\gamma_{\text{HR}}^m. \quad (2.17)$$

Экспериментальное определение значений pK_a^m затруднительно, поэтому наряду с понятием о псевдофазе важной также является концепция «кажущейся» («apparent») константы диссоциации какого-либо вещества, в частности индикатора, K_a^a , которая определяется по спектрофотометрической методике с потенциометрическим определением pH_w водной фазы при помощи электрохимической цепи с переносом, содержащей стеклянный электрод:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \{[\text{HR}]_t^m / [\text{R}]_t^m\}, \quad (2.18)$$

где $[\text{HR}]_t^m$ и $[\text{R}]_t^m$ – равновесные концентрации сопряженных форм индикатора, связанных мицеллярной фазой. Индекс t (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора.

Следует отметить, что концентрация индикатора, как правило, такова, что на один наноагрегат приходится не более одного иона или молекулы красителя.

Отношения концентраций равновесных форм индикатора, связанных наноагрегатами, находят из электронных спектров поглощения, и тогда уравнение (2.18) приобретает следующий вид:

$$pK_a^a = pN_w + \lg\{(A_R - A)/(A - A_{HR})\}, \quad (2.19)$$

где A_R и A_{HR} – поглощение при выбранной длине волны, отвечающее полному превращению индикатора в одну из предельных форм; A – поглощение при выбранной длине волны, отвечающее такому значению рН, где сосуществуют обе формы индикатора.

Следует отметить, что кроме индикаторов для исследования мицелл ПАВ как реакционной среды иногда применяются и более простые реагенты, например высшие жирные кислоты. В этом случае значения pK_a^a определяются потенциометрически.

«Инструментальная» величина pK_a^a характеризует по существу двухфазное равновесие, в отличие от pK_a в органических растворителях. Это же относится и к случаю полного связывания обеих сопряженных форм индикатора псевдофазой: значение рН относится к водной фазе, а индикаторное отношение $[HR]_i^m / [R]_i^m$ – к мицеллярной. Значение pK_a^a в условиях полного связывания обеих форм индикатора обозначается через pK_a^{ac} , где верхний индекс «с» – от англ. слова «complete». В данном случае имеют дело с особым типом равновесий, характерных для многочисленных организованных растворов, которым присущи черты как гомогенных, так и гетерогенных систем.

Для выяснения роли различных факторов, формирующих значения pK_a^a , а также для выявления особенностей мицелл как реакционной среды необходим анализ всех результатов с единых позиций, так как многие самосогласованные модели построены различными авторами для ограниченных классов индикаторов.

Распределение любых ионов и молекул между объемной (водной) фазой и псевдофазой (микрофазой, мицеллярной фазой) в рамках электростатической модели описывается константой P_i :

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m] f_i^m}{[i_w] f_i^w} = P_i^0 \exp\left(-\frac{z_i \psi F}{RT}\right) = \gamma_i^{-1} \exp\left(-\frac{z_i \psi F}{RT}\right), \quad (2.20)$$

где f_i^m и f_i^w – концентрационные коэффициенты активности в мицеллярной и водной фазах соответственно; в качестве a_i^m используют равновесную концентрацию $[i_m]$, так как нет однозначного мнения о стандартизации активностей в псевдофазе; γ_i – коэффициент активности переноса i -ой частицы из воды в псевдофазу; ψ – электростатический потенциал мицеллы в области локализации данной частицы; z_i – заряд частицы; индексы m и w обозначают принадлежность к мицеллярной и водной фазам соответственно.

Величина $(-RT \ln P_i^0)$ – так называемый адсорбционный потенциал Штерна, характеризующий способность иона связываться поверхностью независимо от знака и величины заряда этой поверхности.

Для энергии Гиббса переноса i -ой частицы из водной фазы к заряженной мицеллярной поверхности справедливо выражение:

$$\Delta G_i^{tr}(w \rightarrow m) = -RT \ln P_i = RT \ln \gamma_i + z_i \psi F. \quad (2.21)$$

Тогда, применяя это соотношение к протону, получаем уравнение для значения рН на поверхности мицеллы, pH_m :

$$\text{pH}_m \equiv -\lg a_{\text{H}^+}^m = \text{pH}_w + \lg \gamma_{\text{H}^+} + \psi F / (RT \ln 10). \quad (2.22)$$

Отсюда следует, что поверхностная кислотность определяется как характером сольватации протона, так и зарядом поверхности. Из формулы (2.22) видно, что вблизи поверхности мицелл катионных ПАВ значение pH_m повышается по сравнению с pH_w («сгущение» ионов OH^-), а вблизи поверхности мицелл анионных ПАВ – наоборот, понижается («сгущение» ионов H^+).

Термин «поверхностная кислотность» лишен однозначности. С одной стороны, речь может идти о значениях pH_m (уравнение (2.22)). С другой стороны, можно говорить о кислотно-основных свойствах реагентов, которые находятся на поверхности раздела. В этом случае подразумевается величина pK_a^m . Следует рассмотреть разность $(pK_a^m - pK_a^w)$ и $(pK_a^{ac} - pK_a^w)$ для индикатора, связанного поверхностью мицеллы:

$$\Delta pK_a^m = pK_a^m - pK_a^w = \lg P_{HR} - \lg P_R - \lg P_{H^+}, \quad (2.23)$$

$$\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w = \lg P_{HR} - \lg P_R = \lg \frac{\gamma_R^m}{\gamma_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}. \quad (2.24)$$

Поскольку экспериментально определяется не величина pK_a^m , а pK_a^{ac} , то последнее уравнение имеет бóльшее практическое значение. Таким образом, в основе общепризнанной электростатической модели для индикаторов, полностью связанных псевдофазой, лежит уравнение:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}, \quad (2.25)$$

где pK_a^{ac} – значение pK_a^a в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой; pK_a^w – показатель термодинамической константы диссоциации в водном растворе; γ_i – коэффициент активности переноса i -ой частицы из водной фазы в псевдофазу, который отражает характер ее сольватации; f_i^m – концентрационный коэффициент активности i -ой частицы; значения f_i^m обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения γ_i ; Ψ – электростатический потенциал относится к области локализации связанных ионов или молекул.

Первые три слагаемых правой части уравнения (2.25) обозначают через pK_a^i (K_a^i – «внутренняя» («intrinsic») константа диссоциации). Нетрудно показать, что $pK_a^i = pK_a^m - \lg \gamma_{H^+}$.

Уравнение (2.25) является основным для описания показателей кажущихся констант диссоциации в организованных растворах. Первыми подобный подход предложили Г. Хартли и Дж. Ро в 1940 году. Однако они вместо Ψ использовали в уравнении величину электрокинетического потенциала. Далее вклад в развитие электростатической модели был сделан П. Макерджи и К. Банерджи, Н. Фунасаки, а также М. Фернандес и П. Фромгерцем. Данное уравнение называется уравнением Хартли–Макерджи–Фунасаки–Фромгерца (ХМФФ).

Лабораторная работа № 2.

Определение показателя «кажущейся» константы диссоциации индикатора в мицеллярных растворах ПАВ

Цель работы: *определить значение показателя «кажущейся» константы диссоциации индикатора, pK_a^a , в мицеллах ионного ПАВ.*

Приборы и материалы: стеклянные кюветы; спектрофотометр; потенциометр постоянного тока; рН-метр милливольтметр; термостат; бюретки; пипетки; мерные колбы на 50 мл; конические колбы с пробками; исходные растворы ПАВ и индикатора; раствор хлорида или бромида натрия (калия); растворы гидроксида натрия и хлороводородной кислоты; компоненты для соответствующих буферных растворов; стандартные буферные растворы.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить исходный раствор ПАВ и индикатора.
2. Приготовить рабочие растворы с заданной концентрацией ПАВ и индикатора.
3. Измерить спектры поглощения растворов, в которых

достигается полный выход сопряженных форм индикатора, в широком диапазоне длин волн с шагом 5 нм, а затем в области максимума поглощения с шагом 1 нм. Светопоглощение рабочих растворов с различными значениями рН измерить через 5 нм при значениях λ , равных λ_{\max} и $\lambda_{\max} \pm 5$ нм.

4. Измерить ЭДС цепи с рабочими растворами и рассчитать значения рН.

5. Рассчитать значения pK_a^a индикатора в мицеллярном растворе ионного ПАВ.

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

Раствор красителя приготовить весовым методом с последующим разбавлением.

Значение рабочей концентрации индикатора задать в пределах $(4-20) \cdot 10^{-6}$ М (обычно – $1 \cdot 10^{-5}$ М).

Рабочие растворы приготовить объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ($t = 25$ °С). Порядок смешения исходных растворов не будет влиять на конечные результаты. Приготовить 5–7 растворов с различными значениями рН в области $pH = pK_a \pm 1$ с шагом 0.2–0.4 единицы рН. Для достижения полного выхода сопределельных форм индикатора в растворах используют растворы NaOH и HCl, учитывая, чтобы $pH = pK_a \pm 2$ единицы.

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

В работе использовать спектрофотометрическую методику. Для измерения светопоглощения использовать спектрофотометр, а для измерения ЭДС – потенциометр постоянного тока, рН-метр милливольтметр как нуль-инструмент. ЭДС следует измерять компенсационным методом при термостатировании ($t = 25$ °С) с использованием цепи с переносом:

стеклянный электрод (H^+) | буферный раствор (H^+) || KCl (нас.) | AgCl, Ag.

Перед измерениями надо проверить водородную функцию стеклянного электрода с помощью стандартных буферных растворов (рН 9.18; 6.86; 4.01; 1.68).

Экспериментальные данные для расчета значений pK_a^a

В качестве ионного ПАВ используют катионное ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), $c = 1 \cdot 10^{-3}$ М (ККМ = $8 \cdot 10^{-4}$ М):



Индикатор – бромфеноловый синий (БФС) ($c = 1.1 \cdot 10^{-5}$ М). Схему диссоциации БФС см. на рис. 1.8.

В рабочих растворах кислотность варьируют при помощи растворов HCl, $I = 0.05$ М (HCl + NaCl). При рН = 12 (NaOH) достигают полного выхода формы R^{2-} , а при рН = 0.5 (HCl) – формы HR^- . При измерении светопоглощения используют кювету с длиной поглощающего слоя 1 см.

В табл. 2.2 приведены значения светопоглощения БФС в мицеллярном растворе ЦТАБ при варьировании рН. Значения ЭДС для стандартных буферных и рабочих растворов даны в табл. 2.3.

Порядок оформления работы и проведения расчетов

1. Построить спектры поглощения индикатора при различных рН в мицеллярном растворе ионного ПАВ.

2. Значения рН рабочих растворов вычислить из измерений ЭДС на основании данных градуировки:

$$pH_x = pH_{cm} + \frac{E_{cm} - E_x}{2.3RT/F}, \quad (2.26)$$

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

Таблица 2.2

Значения светопоглощения БФС
в мицеллярном растворе ЦТАБ при варьировании рН

λ , нм	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	pH = 0.5	pH = 12
400	0.223	0.211	0.190	0.167	0.150	0.254	0.099
405	0.231	0.217	0.192	0.166	0.146	0.267	0.086
410	0.239	0.224	0.196	0.168	0.146	0.278	0.079
415	0.245	0.229	0.200	0.170	0.147	0.287	0.074
420	0.250	0.234	0.204	0.173	0.149	0.293	0.072
425	0.253	0.236	0.206	0.174	0.150	0.296	0.071
430	0.252	0.236	0.206	0.175	0.151	0.294	0.070
435	0.249	0.233	0.204	0.174	0.151	0.290	0.070
440	0.243	0.228	0.201	0.172	0.150	0.281	0.070
445	0.235	0.221	0.196	0.169	0.148	0.270	0.071
450	0.224	0.211	0.189	0.164	0.145	0.256	0.072
455	0.211	0.200	0.180	0.158	0.141	0.240	0.074
460	0.198	0.189	0.171	0.152	0.137	0.222	0.076
465	0.184	0.176	0.161	0.145	0.132	0.203	0.078
470	0.169	0.163	0.152	0.138	0.128	0.185	0.082
475	0.155	0.151	0.142	0.132	0.124	0.167	0.086
480	0.142	0.139	0.133	0.126	0.120	0.150	0.091
485	0.130	0.129	0.126	0.121	0.117	0.134	0.097
490	0.120	0.120	0.120	0.117	0.115	0.120	0.104
495	0.111	0.113	0.115	0.115	0.115	0.108	0.113
500	0.104	0.108	0.112	0.114	0.116	0.098	0.123
505	0.099	0.104	0.111	0.115	0.119	0.089	0.135
510	0.096	0.102	0.112	0.118	0.124	0.082	0.149
515	0.094	0.102	0.114	0.123	0.131	0.076	0.164
520	0.094	0.103	0.119	0.130	0.140	0.072	0.182
525	0.095	0.106	0.125	0.139	0.151	0.069	0.203
530	0.097	0.110	0.133	0.150	0.164	0.066	0.226
535	0.101	0.117	0.143	0.164	0.180	0.064	0.254
540	0.106	0.124	0.156	0.180	0.200	0.063	0.285
545	0.113	0.134	0.171	0.199	0.222	0.062	0.320
550	0.121	0.145	0.187	0.220	0.247	0.061	0.357
555	0.128	0.156	0.204	0.242	0.272	0.061	0.394
560	0.136	0.166	0.221	0.262	0.296	0.061	0.430
565	0.143	0.176	0.236	0.282	0.319	0.060	0.464
570	0.151	0.187	0.252	0.302	0.342	0.060	0.501
575	0.159	0.199	0.271	0.326	0.370	0.060	0.545
580	0.171	0.215	0.296	0.357	0.406	0.060	0.602
585	0.187	0.237	0.329	0.398	0.454	0.060	0.675
590	0.204	0.261	0.366	0.445	0.509	0.060	0.752
595	0.224	0.289	0.408	0.498	0.570	0.059	0.828
600	0.238	0.309	0.438	0.536	0.614	0.059	0.872
605	0.242	0.313	0.445	0.544	0.623	0.059	0.861
610	0.229	0.296	0.418	0.511	0.583	0.059	0.783
615	0.201	0.258	0.361	0.438	0.500	0.058	0.653
620	0.166	0.209	0.288	0.347	0.393	0.058	0.503
625	0.133	0.163	0.218	0.259	0.291	0.057	0.365
630	0.106	0.127	0.162	0.190	0.211	0.056	0.259
635	0.088	0.101	0.123	0.141	0.154	0.056	0.184
640	0.075	0.084	0.097	0.108	0.116	0.055	0.135
645	0.067	0.073	0.081	0.088	0.092	0.055	0.105
650	0.062	0.066	0.071	0.075	0.078	0.054	0.086
655	0.059	0.062	0.064	0.067	0.069	0.054	0.074

Таблица 2.3

Значения ЭДС для стандартных буферных и рабочих растворов

рН	6.86	4.01	3.56	1.68	№ раствора	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
$E, мВ$	17	183	203	321	$E, мВ$	300	287	269	252	236

3. Показатель «кажущейся» константы диссоциации индикатора рассчитать по формуле (2.19) при значениях λ , равных λ_{\max} и $\lambda_{\max} \pm 5$ нм. Полученные значения pK_a^a усреднить при различных длинах волн и рН рабочих растворов, вычислить доверительный интервал.

4. Оценить величину эффекта среды $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$ и сделать вывод о влиянии мицелл ионного ПАВ на кислотную диссоциацию индикатора. Значение pK_a^w БФС в воде экспериментально определено в модуле 1, ЛР № 5.

Тема 3

Взаимодействие «гость – хозяин» в водных растворах циклодекстринов

Циклодекстрины (ЦД) – циклические олигосахариды *D*-глюкопиранозы, соединенной α -1,4-гликозидными связями. Благодаря межмолекулярным водородным связям они образуют усеченные конусоподобные структуры с большими внутренними гидрофобными полостями и гидрофильной внешней поверхностью в водных растворах. Циклодекстрины могут включать от шести и более *D*-глюкопиранозных единиц и, следовательно, различаться диаметром полостей. Так, наиболее распространенными и часто используемыми циклическими олигосахаридами являются соединения, включающие шесть, семь и восемь глюкопиранозных единиц – α -, β - и γ -ЦД соответственно (рис. 2.6). На рис. 2.7 представлено объемное схематическое изображение полостной молекулы β -ЦД. Диаметры α - и γ -ЦД составляют 5.7 и 9.5 Å соответственно. Известно несколько других, менее распространенных циклодекстринов, включая δ -ЦД и ε -ЦД (девять

и десять глюкопиранозных единиц соответственно), а также пятичленный пре- α -циклодекстрин.

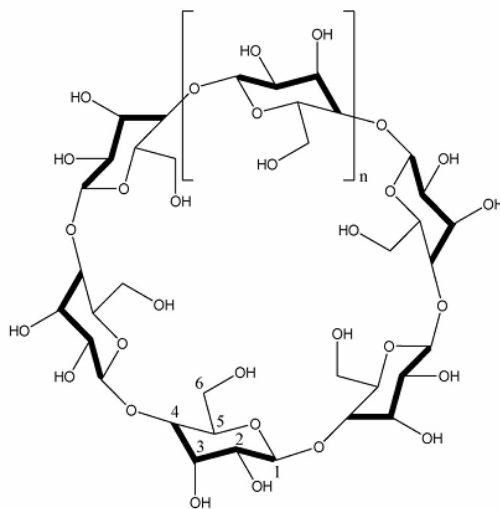


Рис. 2.6. *D*-глюкопиранозные единицы, соединенные α -1,4-гликозидными связями, в циклодекстринах ($n = 1$ α -ЦД; $n = 2$ β -ЦД и $n = 3$ γ -ЦД).

Первичные гидроксильные группы в положении С(6) и две вторичных гидроксильных группы в положениях С(2) и С(3)

Наличие полостей в молекулах ЦД делает их так называемыми «молекулярными корзинами», которые являются подходящими рецепторами или «хозяевами» для широкой выборки включаемых в них нейтральных и ионных субстратов («гостей»). Наличие трех гидроксильных групп у каждой глюкопиранозной единицы (рис. 2.6) в молекуле ЦД позволяет химически их модифицировать. Относительно легкое получение модифицированных циклодекстринов со специфическими свойствами, которые задаются целенаправленно, определяет их большую популярность как молекул–«хозяев».

В табл. 2.4 представлены некоторые физико-химические свойства циклодекстринов различного размера цикла. В целом, свойства циклических олигосахаридов относительно равномерно изменяются в ряду от α - к γ -циклодекстрину. Однако такое монотонное изменение свойств нарушается при рассмотрении растворимости циклодекстринов в воде, которая значительно меньше у соединения с нечетным числом глюкопиранозных единиц. Данный факт имеет несколько интерпретаций, например

нарушение водородных связей структуры воды агрегированным β -ЦД, образование внутримолекулярных водородных связей и др.

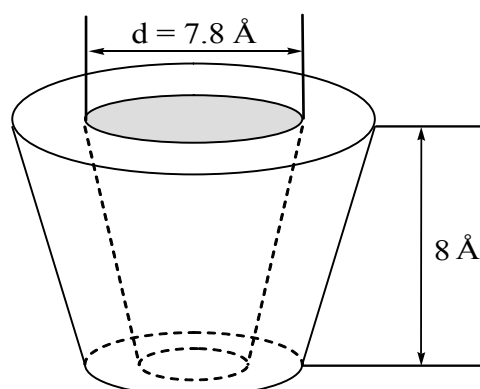


Рис. 2.7. Объемное схематическое изображение полостной молекулы β -ЦД

Таблица 2.4

Физико-химические характеристики α -, β - и γ -циклодекстринов

Характеристика	α -ЦД	β -ЦД	γ -ЦД
Молярная масса безводного соединения	973	1135	1297
Число глюкопиранозных единиц	6	7	8
Число молекул воды, находящихся в устойчивых гидратах ЦД:			
общее количество	6.4	9.6	14.2
внутри полости	2	6	8.8
Диаметр внутренней полости, Å	5.7	7.8	9.5
Внешний диаметр молекулы, Å	14.6	15.4	17.5
Высота, Å	8	8	8
Растворимость в воде, мг/мл (25 °С)	130	18.5	249
pK_a (25 °С, по данным потенциометрии)	12.33	12.20	12.08

Обычно взаимодействие ЦД с неполярной молекулой-«гостем» приводит к образованию молекулярных соединений включения состава 1:1, в которых субстрат находится в полости циклодекстрина. Существуют также равновесные процессы более высокого порядка: образование комплексов 1:2 или кратных агрегатов с участием более одного циклодекстрина, часто существующих одновременно.

Движущей силой включения «гостя» в молекулу ЦД является стерическое соответствие; высвобождение высокоэнергетической воды, гидрофобные эффекты, взаимодействия Ван-дер-Ваальса, в том числе дисперсионные и диполь-дипольные взаимодействия, взаимодействия с переносом заряда, электростатические взаимодействия и водородные связи.

В литературе отмечают способность немодифицированных молекул циклодекстринов к самоассоциации с образованием агрегатов. Самые большие агрегаты наблюдаются для β -ЦД: в диаметре они достигают несколько микрометров. Аномально низкая растворимость β -ЦД объясняется также интенсивным образованием агрегатов при его концентрации выше 3 мМ. В табл. 2.5 приведены характеристики агрегатов циклодекстринов.

Циклодекстрины образуют комплексы с огромным количеством соединений: фуллеренами, красителями, аминокислотами, различными спиртами, аминами и ароматическими соединениями, всевозможными лекарственными средствами.

Таблица 2.5
Характеристики агрегатов циклодекстринов

Соединение	Форма агрегата	Диаметр агрегата при данной концентрации	Метод
α -ЦД	Цилиндрические агрегаты	68 ± 20 нм (12 мМ)	Динамическое рассеяние света
β -ЦД	Дискообразные, цилиндрические или «червеобразные» агрегаты	194 ± 10 нм (10 мМ)	Динамическое рассеяние света
		6 нм (3 мМ)	ТЭМ
γ -ЦД	Сферические агрегаты	90 нм (3 мМ)	Динамическое рассеяние света
		174 ± 38 нм (12 мМ)	Динамическое рассеяние света
		Агрегаты не зафиксированы	ЯМР
		112 ± 37 нм (12 мМ)	Динамическое рассеяние света

Лабораторная работа № 3.

Исследование химического равновесия в супрамолекулярных системах методом ЯМР спектроскопии

Цель работы: на основании данных протонного ЯМР рассчитать константы связывания ПАВ молекулами циклодекстринов с использованием нелинейного метода наименьших квадратов.

Супрамолекулярные системы

Супрамолекулярная химия имеет дело с агрегатами, образованными двумя или более частицами, за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий или водородного связывания. Связывание в таких супрамолекулярных системах намного слабее, чем в системах с обычными химическими связями и, следовательно, их свойства являются динамическими и могут легко модулироваться внешними изменениями. Примером таких взаимодействий является микроинкапсуляция небольших по размеру молекул в органические молекулы–«хозяева». Микроинкапсуляция эффективна для изменения некоторых свойств (например, растворимость, биодоступность, стойкость к излучению, воздействие других реагентов и т. д.) молекул–«гостей» без влияния на их химическую природу. Широко используемым классом молекул–«хозяев» являются циклодекстрины.

Исследование ассоциации основывается на изменении некоторых свойств молекул–«гостей» и/или молекул–«хозяев» при связывании, например флуоресценции или светопоглощения. Однако существует класс молекул–«гостей» (многие ПАВ, липиды, углеводы), для которых эти характеристики не изменяются. Протонная спектроскопия ЯМР может быть использована для исследования химических равновесий в такого рода системах.

В данной лабораторной работе в качестве молекул–«гостей» используются анионные ПАВ (октаноат натрия, NaOc, и деканоат натрия, NaDe); как молекулы–«хозяева» – β - и γ - циклодекстрины.

На рис. 2.8 приведено схематическое изображение комплекса включения «деcanoат натрия : циклодекстрин».

«Внутренние» протоны циклодекстрина H3 и H5 выступают в качестве зондов для исследования связывания методом протонного ЯМР (рис. 2.9).

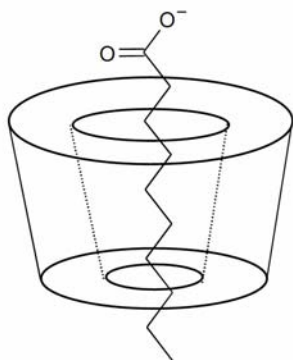


Рис. 2.8. Схематическое изображение комплекса включения NaDe : ЦД

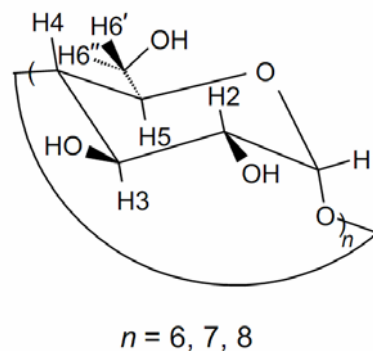


Рис. 2.9. Структура циклодекстрина, на которой показана нумерация протонов

При вытеснении молекул воды из полости ЦД в процессе связывания поверхностно-активного вещества химическое окружение протонов-зондов меняется. Вызванные химические сдвиги для протонов H3 и H5 в спектре ЯМР в процессе связывания субстрата полостной молекулой ЦД дают информацию о стехиометрии образованного комплекса и структуре ассоциата.

Константы связывания субстрата полостью ЦД рассчитывают с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) на основании химических сдвигов в спектре ЯМР. Полученные численные значения дают возможность сделать выводы о влиянии гидрофобности ПАВ и размера полости циклодекстрина на стабильность супрамолекулярной ассоциации.

Экспериментальные данные [9]

Растворы с различными молярными отношениями ПАВ/ЦД ($R = [\text{ПАВ}]/[\text{ЦД}]$) готовят из исходных растворов β - и γ -ЦД в D_2O и соответствующей навески ПАВ. Молярные отношения варьируют от 0 до 5, при этом концентрация ЦД равна 12 мМ (при таких условиях концентрация ПАВ всегда ниже ККМ). В табл. 2.6 – 2.8 приведены значения химических сдвигов при варьировании R .

Таблица 2.6

Химические сдвиги по сигналу протона Н5 при варьировании R

NaOс		NaDe	
$R = [\text{ПАВ}]/[\beta\text{-ЦД}]$	$\Delta\delta = \delta_{\text{ЦД}} - \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}$	$R = [\text{ПАВ}]/[\beta\text{-ЦД}]$	$\Delta\delta = \delta_{\text{ЦД}} - \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}$
1.25	0.105	0.45	0.05
1.4	0.110	1	0.138
1.8	0.115	1.65	0.151
2.75	0.125	2.15	0.159
3.55	0.130	3.1	0.160
		4.6	0.160
Приближения для расчета нелинейным МНК: $\Delta\delta_0 = 0.13$; $K_b = 100$ л/моль		Приближения для расчета нелинейным МНК: $\Delta\delta_0 = 0.16$; $K_b = 1000$ л/моль	

Таблица 2.7

Химические сдвиги по сигналу протона Н3 при варьировании R

NaOс		NaDe	
$R = [\text{ПАВ}]/[\beta\text{-ЦД}]$	$\Delta\delta = \delta_{\text{ЦД}} - \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}$	$R = [\text{ПАВ}]/[\beta\text{-ЦД}]$	$\Delta\delta = \delta_{\text{ЦД}} - \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}$
0.25	0.012	0.45	0.028
0.5	0.020	1	0.085
1.25	0.031	1.65	0.09
1.4	0.038	2.15	0.09
1.8	0.04	3.1	0.09
2.7	0.04	4.6	0.09
3.55	0.04		
Приближения для расчета нелинейным МНК: $\Delta\delta_0 = 0.04$; $K_b = 100$ л/моль		Приближения для расчета нелинейным МНК: $\Delta\delta_0 = 0.09$; $K_b = 1000$ л/моль	

Таблица 2.8

Химические сдвиги по сигналу протона Н5 при варьировании R

NaDe в растворе $\gamma\text{-ЦД}$	
$R = [\text{ПАВ}]/[\gamma\text{-ЦД}]$	$\Delta\delta = \delta_{\text{ЦД}} - \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}$
0.25	0.015
1	0.045
1.5	0.060
1.8	0.075
2.75	0.095
4.5	0.12
Приближения для расчета нелинейным МНК: $\Delta\delta_0 = 0.15$; $K_b = 30$ л/моль	

Порядок оформления работы и проведения расчетов

1. Химический сдвиг при определенном R может быть выражен как

$$\delta = \chi_i \delta_i - \chi_{\text{ЦД+ПАВ}} \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}, \quad (2.27)$$

где $i = \text{ЦД}$ или ПАВ .

Так как концентрация ЦД постоянна и равна 12 мМ ($[\text{ЦД}]_0$), то уравнение (2.27) можно преобразовать к следующему виду:

$$\delta = \left(1 - \frac{[\text{ПАВ:ЦД}]}{[\text{ЦД}]_0}\right) \delta_{\text{ЦД}} + \frac{[\text{ПАВ:ЦД}]}{[\text{ЦД}]_0} \delta_{\text{ЦД+ПАВ}} = \delta_{\text{ЦД}} + \frac{[\text{ПАВ:ЦД}]}{[\text{ЦД}]_0} (\delta_{\text{ЦД+ПАВ}} - \delta_{\text{ЦД}}), \quad (2.28)$$

где $[\text{ПАВ:ЦД}]$ – концентрация связанного ПАВ.

Величина $\Delta\delta$ ($= \delta_{\text{ЦД}} - \delta_{\text{ЦД+ПАВ}}$) равна

$$\Delta\delta = \frac{[\text{ПАВ:ЦД}]}{[\text{ЦД}]_0} \Delta\delta_0, \quad (2.29)$$

где $\Delta\delta_0$ – разность, соответствующая полному связыванию ПАВ полостью циклодекстрина.

Концентрацию комплекса можно выразить согласно ЗДМ:

$$K_b = \frac{[\text{ПАВ:ЦД}]}{[\text{ПАВ}][\text{ЦД}]} = \frac{[\text{ПАВ:ЦД}]}{([\text{ПАВ}]_0 - [\text{ПАВ:ЦД}])([\text{ЦД}]_0 - [\text{ПАВ:ЦД}])}, \quad (2.30)$$

где K_b – константа связывания. Решая уравнение (2.30) относительно $[\text{ПАВ:ЦД}]$, получают следующее выражение:

$$[\text{ПАВ:ЦД}] = \frac{1}{2} [\text{ЦД}]_0 \left(1 + R + \frac{1}{[\text{ЦД}]_0 K_b} \pm \sqrt{\left(1 + R + \frac{1}{[\text{ЦД}]_0 K_b} \right)^2 - 4R} \right). \quad (2.31)$$

Из двух возможных решений физический смысл имеет только одно, полученное с использованием знака «минус» перед корнем квадратным.

2. Методом нелинейного МНК, приняв, что $\Delta\delta = f(R)$, рассчитать константу связывания K_b и величину $\Delta\delta_0$. Использовать уравнение (2.32) для расчета с помощью компьютерной программы в следующем виде:

$$y = 0.5 * P1 * (1 + x + 1 / P2 - ((1 + x + 1 / P2)^2 - 4 * x)^{0.5}), \quad (2.32)$$

где $P1 - \Delta\delta_0$, а $P2 - [\text{ЦД}]_0 K_b$.

3. По вычисленным значениям K_b сделать вывод о влиянии гидрофобности ПАВ и размера полости циклодекстрина на стабильность супрамолекулярной ассоциации.

Тема 4

Сольватохромия и сольватохромные соединения

Диэлектрическую проницаемость и дипольные моменты часто используют для количественного описания полярности растворителей. Однако до сегодняшнего дня отсутствует четкое определение термина «полярность».

Под полярностью можно понимать, во-первых, постоянный дипольный момент соединения, во-вторых, его диэлектрическую проницаемость и, в-третьих, сумму всех свойств молекул, ответственных за любые взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (в том числе кулоновское, ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия, образование водородных связей).

Далее под термином «полярность растворителя» мы будем использовать третье из указанных выше определений. Следует подчеркнуть, что это определение исключает все взаимодействия, приводящие к химическому изменению растворенного вещества (в том числе протонированию, окислению, восстановлению и комплексообразованию).

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

Под *сольватохромией* понимают значительное изменение

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

Влияние растворителей на электронные спектры определяется главным образом природой хромофора и электронного перехода ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, переходы с переносом заряда). Наибольший интерес представляют электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и с переносом заряда. Органические соединения с хромофорами, содержащими π -электроны, можно разделить на три группы в соответствии с их идеализированными π -электронными структурами: ароматические соединения, полиены (и полиины) и полиметины. Особый интерес представляют ионные мерополиметиновые красители (в частности, мероцианины), которые по своей электронной структуре занимают промежуточное положение между полиенами и полиметинами.

Установлено, что значительный сольватохромный эффект характерен только для таких молекул с системой π -электронов, в которых распределение зарядов (а следовательно, и дипольный момент) в основном и возбужденном состояниях существенно различаются. По этой причине растворители оказывают относительно небольшое влияние на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах многих органических веществ, в том числе ароматических соединений, лишенных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, например бензола, полиенов, полиинов и симметричных полиметиновых красителей. В отличие от перечисленных неполярных соединений, для полярных мерополиметиновых красителей, особенно мероцианинов, характерна очень сильная зависимость спектров поглощения в УФ- и видимом диапазонах от природы растворителя, что связано главным образом с изменением величины их дипольного момента при электронном переходе. Так, один из самых мощных сольватохромных эффектов зарегистрирован для стандартного

индикатора Райхардта [2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята] (рис. 2.10, табл. 2.4).

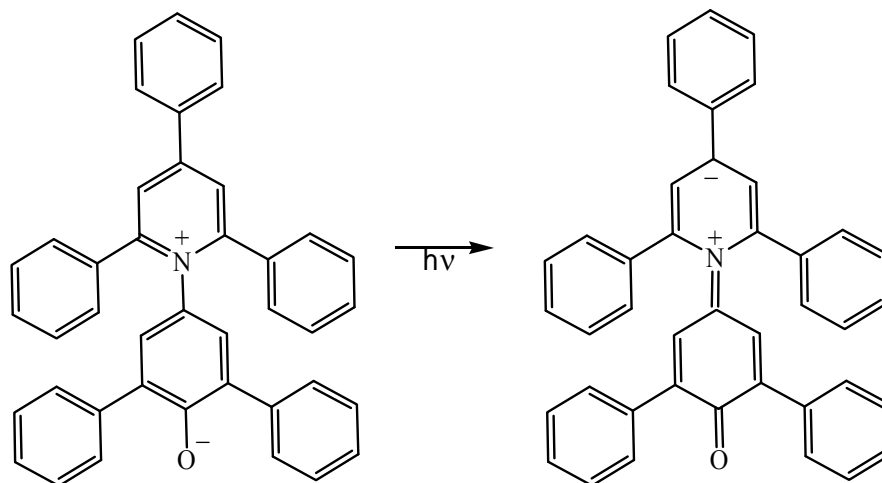


Рис. 2.10. Структурная формула стандартного индикатора Райхардта

Таблица 2.4

Максимумы поглощения и окраска стандартного индикатора Райхардта в различных растворителях

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

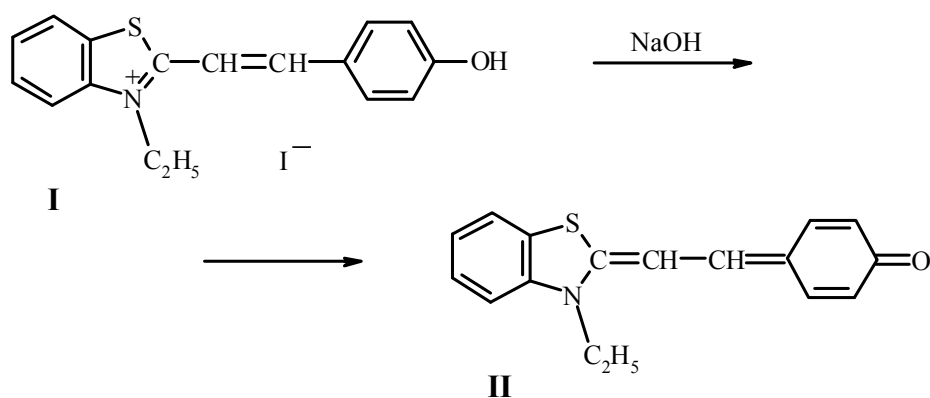
Примечание: *a* – очень низкая растворимость

Чрезвычайно большой индуцированный растворителем сдвиг полосы поглощения, отвечающий переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ с внутримолекулярным переносом заряда, был положен в основу эмпирического параметра полярности растворителей, $E_T(30)$. Цифра 30 показывает, что это соединение было под номером 30 в основополагающей статье [Uber Puridinium-N-Phenolbetaine und Ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln / K. Dimroth, Chr. Reichardt, Th. Siepmann [et al.] // Justus Liebig's Ann. Chem. – 1963. – Vol. 661. – P. 1–37].

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

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

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



* С 1936 по 1941 год А. И. Киприанов был директором НИИ химии Харьковского государственного университета, в 1938–1940 годах возглавлял также и кафедру технической химии.

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

Первая достаточно обширная спектроскопическая шкала полярности растворителей была создана лишь в 1958 году Э. М. Косовером. В качестве модельного процесса Косовер использовал длинноволновое поглощение, отвечающее переходу с межмолекулярным переносом заряда в 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодиде.

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

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{вода}) - E_T(\text{ТМС})} = \frac{E_T(\text{растворитель}) - 30.7}{32.4}. \quad (2.33)$$

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

$$E_T(30) = 28591/\lambda_{\max} \quad (\text{в ккал/моль}). \quad (2.34)$$

Стандартными растворителями с экстремальными полярностями в данном случае являются вода и тетраметилсилан (ТМС, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Следовательно, параметр E_T^N изменяется в диапазоне от 0.000 (ТМС, наименее полярный растворитель) до 1.000 (вода, наиболее полярный растворитель).

Основной недостаток параметра $E_T(30)$ связан с невозможностью определения $E_T(30)$ кислых растворителей, например карбоновых кислот, так как в протонированном состоянии эти красители не поглощают в длинноволновой области спектра и не проявляют сольватохромного эффекта. Другой недостаток параметра $E_T(30)$ обусловлен невозможностью регистрации спектра поглощения бетаинового красителя в газовой фазе как стандартном состоянии.

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

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

Исследование коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов

Важным инструментом для исследований свойств мицелл и других ультрамикрорегетерогенных систем является применение сольватохромных зондов. Однако при этом следует учитывать, что

подобные реагенты дают информацию, прежде всего, о своем ближайшем окружении (микроокружении). Локализация же зондов различного строения в микрообъектах может существенно различаться.

Значения эффективной диэлектрической проницаемости псевдофазы, ϵ_{eff} , часто оцениваются с помощью сравнения спектров поглощения различных сольватохромных веществ в ультрамикрорегетерогенных системах со спектрами в органических растворителях (включая водно-органические смеси). Большое разнообразие полученных таким образом значений ϵ_{eff} демонстрирует множественность местоположений с различной полярностью внутри псевдофазы, а также возможность специфических взаимодействий. В случае бислоев фосфолипидов, организованных в везикулы и биомембраны, смешанный характер псевдофазы, очевидно, является даже более выраженным. Значения ϵ_{eff} варьируют от значений, типичных для углеводов, до значений, близких к величине в воде, ϵ_w . В случае мицелл ионных ПАВ диэлектрическое насыщение, вызываемое высокой концентрацией электролита внутри области Штерна, вносит дополнительный вклад. Внутри области Штерна значения ϵ_{eff} для мицелл катионных ПАВ (тетраалкиламмоний и алкилпиридиний галогенидов) несколько ниже, чем 40, тогда как в случае алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия несколько выше, чем 40.

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

В случае этих красителей, являющихся одновременно и рН-индикаторами, значение K_a^a соответствует превращению катиона

не в «обычную» нейтральную форму R, а в цвиттерионную форму R^{\pm} (рис. 2.10), дипольный момент которой чрезвычайно высок (около 15 Д).

Все это необходимо для исследования более сложных систем (например, липосом). Следует учитывать, что подобные реагенты дают информацию, прежде всего, о своем микроокружении. Этим может объясняться известный разницей в эффективных значениях диэлектрической проницаемости, найденных при помощи различных сольватохромных зондов.

По данным ЯМР-спектроскопии стандартный бетаиновый краситель Райхардта в мицеллах катионных ПАВ ориентирован фенолятной группой в область Штерна, а катионной частью – в гидрофобное ядро мицелл. В то же время, данные, полученные тем же методом для гидрофильного аналога, не содержащего фенильных радикалов в положениях 2,6-фенолята (см. структурную формулу стандартного бетаинового красителя Райхардта выше), указывают на ориентацию катионной части красителя в водную фазу.

Благодаря обратимой протонизации фенолятной группы эти бетаины могут также использоваться в качестве кислотно-основных поверхностных индикаторов. Протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные формы производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)фенолята, R, в бесцветные катионы HR^+ . «Кажущееся» значение константы диссоциации K_a^a характеризует равновесие: $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$. В табл. 2.9 представлены значения λ_{\max} стандартного бетаина в различных мицеллярных средах.

Полосы поглощения бетаиновых индикаторов в воде, органических растворителях, а также мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и в микроэмульсиях на их основе характеризуются значительной уширенностью. Поэтому значения максимумов поглощения бетаиновых индикаторов определяют по известной методике: для каждого спектра поглощения проводят несколько прямых отрезков, соединяющих левую и правую часть, далее каждый отрезок делят пополам и через полученные точки проводят прямую. Пересечение этой прямой со спектром дает значение λ_{\max} (рис. 2.11).

Таблица 2.9

Значения λ_{\max} 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ, 25 °С

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}$, М	$c(\text{NaCl})$, М	λ_{\max} , нм (E_T^N)
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (ДСН)	0.01	0.05	497 (0.828)
Липосомы фосфолипидов	0.002	0.05	513 (0.773)
Неионное ПАВ (Нонилфенол-12)	0.01	0.05	538 (0.693)
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3^-$	0.001	0.05	550 (0.657)
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.01	0.05	540 (0.687)

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

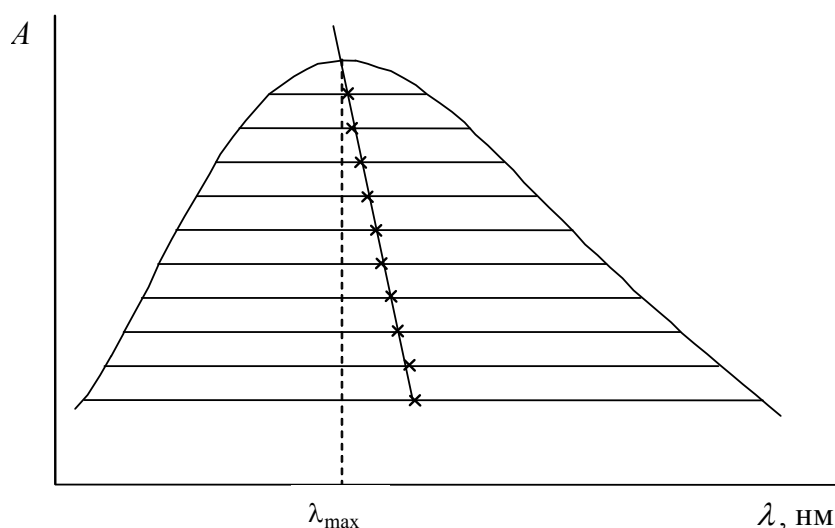


Рис. 2.11. Определение значения λ_{\max} сольватохромного бетаинового индикатора

Лабораторная работа № 4.

Определение нормализованного параметра полярности E_T^N в различных средах

Цель работы: рассчитать величины нормализованного параметра полярности E_T^N в различных организованных средах на основании значений λ_{\max} сольватохромных пиридиний-N-фенолятов.

Порядок оформления работы и проведения расчетов

1. Рассчитать параметр $E_T(30)$ по уравнению (2.34), используя значения λ_{\max} сольватохромных бетаиновых индикаторов в различных средах (табл. 2.10–2.12).

2. Полученные значения $E_T(30)$ использовать для расчета безразмерного нормализованного параметра Райхардта E_T^N по уравнению (2.33).

3. По рассчитанным значениям параметра E_T^N сделать вывод о характере локализации бетаиновых индикаторов в организованных растворах.

4. На основании данных табл. 2.13 рассчитать значения λ_{\max} стандартного сольватохромного индикатора в различных жидких средах. Отметить зависимость спектров поглощения красителя в видимом спектральном диапазоне от природы растворителя и дать объяснение данному явлению.

Таблица 2.10

Значения λ_{\max} стандартного бетаина в микроэмульсиях на основе неионных ПАВ

ПАВ	Углеводород	Спирт	λ_{\max} , нм
Твин 80	n-Гексан	Пентанол-1	545
Твин 80	n-Гексан	Бутанол-1	535
ТХ 100	n-Гексан	Бутанол-1	543
Бридж 35	n-Гексан	Бутанол-1	554
Твин 80	n-Гексан	Циклогексанол	544
Твин 80	Циклогексан	Бутанол-1	545

Таблица 2.11

Значения λ_{\max} бетаиновых красителей в микроэмульсии на основе катионного ПАВ (ЦПХ – пентанол-1 – н-гексан)

Соединение	λ_{\max} , нм
4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят	448
2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	533
4-(2,4,6-три(4- <i>трет</i> -бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)фенолят	589
2,6-ди <i>трет</i> -бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	614

Таблица 2.12

Значения λ_{\max} бетаиновых красителей в микроэмульсии на основе анионного ПАВ (ДСН – пентанол-1 – бензол)

Соединение	λ_{\max} , нм
4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний)фенолят	440
2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	502
4-(2,4,6-три(4- <i>трет</i> -бутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)фенолят	659
2,6-ди <i>трет</i> -бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят	577

Таблица 2.13

Значения нормализованного параметра Райхардта E_T^N в различных средах

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К МОДУЛЮ 2

1. Мчедлов-Петросян Н. О. Коллоидные поверхностно-активные вещества : учебно-методическое пособие / Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Лебедь, В. И. Лебедь. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. – 72 с.
2. Водолазкая Н. А. Ультрамикрогетерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов / Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 64 с.
3. Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь ; за ред. М. О. Мчедлова-Петросяна. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2010. – 500 с.
4. Єльцов С. В. Практикум з фізичної та колоїдної хімії : [навчальний посібник] / С. В. Єльцов, Н. О. Водолазька. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – С. 220 – 221. – (Лабораторна робота № 34).
5. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
6. Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.
7. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton. – Fourth Ed. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag and Co., 2011. – 718 p.
8. Marcolongo J. P. Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment / J. P. Marcolongo, M. Miranda // J. Chem. Educ. – 2011. – Vol. 88. – P. 629–63.
9. González-Gaitano G. Chemical Equilibrium in Supramolecular Systems as Studied by NMR Spectrometry / G. González-Gaitano // J. Chem. Educ. – 2004. – Vol. 81, No. 2. – P. 270–274.