

ИЗМЕНЕНИЕ РЕЖИМА МИЦЕЛЛ

§ 29. Гидрофобные противоионы и специфические солевые эффекты

Изменения, происходящие с мицеллами при варьировании кислотности объемной фазы, как правило незначительны, и значения pK_a^{ac} сравнительно стабильны в достаточно широком интервале pH. Однако практически все более сильные воздействия так или иначе влияют на мицеллы ПАВ, склонность которых к полиморфизму проявляется даже без каких-либо добавок, лишь за счет повышения концентрации ПАВ [428].

Только в первом приближении можно считать, что добавление индифферентных фоновых электролитов сказывается лишь на значении Ψ ; это воздействие учитывается моделью экранирования поверхностного заряда (см. §28). Мицеллы всех ионных ПАВ в большей или в меньшей мере изменяют свою форму при введении неорганических [372,428,474,501,502] и особенно – органических [428,465,485-488,502,503] электролитов. Это приводит к изменению характера гидратации поверхности и, следовательно, может сказаться на значениях γ_i и pK_a^i индикатора. Исключаемые, как правило, из отдельного рассмотрения величины f_i^m могут отражать также и влияние внешних факторов (например, ионной силы водной фазы) на свойства мицеллярной среды.

Анализ литературных и наших собственных данных показывает, что при добавлении электролитов, содержащих гидрофобные противоионы, существует два основных пути превращения лиофильных дисперсий коллоидных электролитов (ионных ПАВ).

1) Первый тип трансформаций выражается в усилении анизотричности мицелл – превращение сферических либо эллипсоидных мицелл ПАВ в вытянутые, характеризующиеся различными авторами как веретенообразные, цилиндрические, ленточные, нитеобразные, «червеобразные» ('worm-like') [372, 428, 465, 474,

485-488, 501-503]. Так, мицеллы ДСН в присутствии NaCl могут удлиняться до 70 нм, а мицеллы ЦТАБ в присутствии NaBr – примерно до 50 нм [502]; усматривается даже аналогия между такими системами и растворами полиэлектролитов [502]. Эти изменения особенно наглядно проявляются в изменении реологических свойств мицеллярных растворов. В растворах катионных ПАВ добавление некоторых органических (обычно ароматических) противоионов приводит к сильному структурированию коллоидной системы.

Особенно подробно этот эффект исследован при помощи реологических, оптических и электрофоретических методов, а также методов ЭПР– и ЯМР– спектроскопии для систем катионное ПАВ – гидросалицилат [485-487,502,504]; по некоторым данным, «вытянутые» мицеллы ЦТАБ при этом удлиняются в среднем до 137 нм [502]. Принципиальные изменения в строении и сольватационных свойствах мицелл отражаются в этом случае и на скоростях протекания некоторых реакций [504]. Наши опыты также подтвердили повышение вязкости и в случае добавок тозилата к растворам катионных ПАВ [449]; при концентрациях ЦТАБ и тозилата лития 0.044 М и 0.05 М, соответственно, желатинирование системы заходит так далеко, что раствор практически не выливается при переворачивании. Эта и подобные ей системы на основе катионных ПАВ исследованы нами методами ротационной вискозиметрии и электронной микроскопии [505].

В §28 уже отмечалось, что структурные изменения существенно отражаются на значениях pK_a^{ac} сульфоталеинов. Аналогичные выводы можно сделать и для бетаиновых индикаторов Райхардта [476].

Но с этими сольватохромными индикаторами удалось наблюдать еще и особое явление – вытеснение этих исключительно крупных по размеру дипольных молекул на периферию мицелл катионных ПАВ, «вытягивающихся» под действием добавок тозилата, гидросалицилата, бензоата и многих других органических ионов [449,476]. Этот вывод был сделан нами на основании существенного (до 70 нм) гипсохромного сдвига полосы переноса заряда стандартного бетаина, связанного мицеллами ЦТАБ или ЦПХ, при введении 10-кратного избытка некоторых органических ионов – вместо ожидавшегося небольшого батохромного сдвига, отражающего общую гидрофобизацию мицелл. И дейст-

вительно, батохромные сдвиги наблюдаются при более высоких концентрациях ПАВ; парадоксальный же гипсохромный сдвиг, наблюдавшийся лишь при определенных концентрациях ПАВ (около 0.001 М) и красителя, отражает начало тех структурных изменений, которые затем приводят к желатинированию системы. В дальнейшем совместно с Н.А. Водозазкой и А.А. Корниенко был испытан ряд других индикаторов Райхардта; всего было исследовано более двадцати анионов (включая и неорганические, например, SiO_3^{2-}), причем некоторые органические анионы не вызывают указанных эффектов ни при каких концентрационных соотношениях. Так, для нитробензоатов всегда наблюдается лишь батохромный сдвиг полосы. Эти различия во влиянии анионов бесспорно связаны с особенностями строения образующихся мицелл.

Гидрофобные органические катионы (например, тетраалкиламмониевые) вызывают разупорядочение мицелл ДСН [488], существенно модифицируют мицеллярную фазу в ВЭЖХ [506] и специфически взаимодействуют с протеинами [507].

2) Другую разновидность модификации претерпевают мицеллы катионных ПАВ при добавлении анионов с длинной алифатической цепью ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-$) либо симметричных гидрофобных ионов [$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, ClO_4^-]. В этом случае мицеллярные системы уже начинают проявлять свойства лиофобных дисперсий (скорее – суспензий), переставая быть лиофильными (термодинамически устойчивыми). Это естественно, поскольку, например, тетрафенилборат используется как осадитель катионных ПАВ [508].¹⁾ В случае ДСН аналогичное воздействие оказывает, например, ион $\text{N}(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_4^+$, а также ЦП⁺ и ЦТА⁺;²⁾ смеси катионных ПАВ с анионными в большинстве случаев также ведут себя как лиофобные дисперсии. Мутность и вязкость подобных систем, коагуляция их под действием неорганических солей, чередование зон стабильности и нестабильности исследованы в ряде работ, в том числе и выполненных в нашей лаборатории [509].

Несмотря на целый ряд особенностей и оттенков в поведении коллоидных систем можно утверждать, что первый тип структурных изменений мицелл ионных ПАВ происходит главным образом тогда, когда противоионы имеют выраженное дифильное строение, а второй тип – главным образом в случае симметрич-

ных («псевдосферических») противоионов. Дифильные противоионы способны достаточно глубоко проникать в мицеллы своей гидрофобной частью [479,487], в то время как симметричные гидрофобные противоионы остаются на мицеллярной поверхности, ослабляя ее гидратацию, а значит, и агрегативную устойчивость коллоидной системы в целом. Исключением являются лишь те противоионы, которые сами являются поверхностно-активными ионами с особенно длинным углеводородным хвостом. В этом случае углеводородные радикалы противоположно заряженных поверхностно-активных ионов образуют компактное гидрофобное ядро коллоидной частицы, поверхность же последней покрыта гидрофобной солью, вследствие чередования нейтрализующих друг друга противоположно заряженных ионных головок. В этом случае поверхность гидратирована слабо, и системы обычно нестабильны как при низких, так и при высоких температурах.

§ 30. Неионные добавки к мицеллам ионных ПАВ. Смешанные мицеллы

Неионные добавки повышают значения pK_a^{ac} органических реагентов в случае мицелл катионных и снижают — в случае мицелл анионных ПАВ [386,391,436,437,469,510]; это до некоторой степени оправдывает интерпретацию «избыточных» эффектов гидрофобных противоионов в терминах гидрофобизации области локализации индикаторных красителей. Кроме того, появление нейтральных молекул в области Штерна приводит к снижению поверхностной плотности заряда, и, следовательно, снижает значение $|\Psi|$ [ур. (55)-(57)]. Правда, с другой стороны, как будет показано ниже, эффект «разбавления» поверхностного заряда может отчасти компенсироваться увеличением значения α .

Своеобразными модификаторами мицелл анионных ПАВ являются краун-эфиры и криптанды, которые образуют макроциклические комплексы с катионами (например, с Na^+). Добавление этих реагентов видоизменяет поверхность мицелл ДСН и прочих анионных ПАВ, а также везикул [436,469,511]. Эффект сводится к укрупнению противоионов, а также к их гидрофобизации, так как указанные молекулы-рецепторы, в противополож-

ность циклодекстринам, гидрофильны внутри и гидрофобны снаружи.

Добавление спиртов, амидов и других органических соединений к водным растворам коллоидных ПАВ приводит к образованию смешанных мицелл, что проявляется, в частности, в снижении значений ККМ; ряд систем был изучен при помощи кондуктометрии, калориметрии, ультразвуковой релаксации и другими методами [145,409,512-515]. Однако нужно иметь в виду, что создание значительных концентраций неограниченно смешивающихся с водой растворителей, таких, как ацетон, ДМСО, 1,4-диоксан, метанол и этанол, может приводить в конечном счете к распаду мицелл ПАВ ввиду повышения растворимости мономеров ПАВ [145,513,514].

Эффективными модификаторами структуры и свойств мицеллярных поверхностей являются ограниченно смешивающиеся с водой органические растворители (например, бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1), что связано с образованием смешанных мицелл за счет солюбилизации неводного растворителя, молекулы которого располагаются в области Штерна мицелл [391,510,514,516], увеличивая значения α ; об этом говорят, в частности, кондуктометрические данные [512]. Распределение ограниченно растворимого в воде спирта между псевдофазой смешанных мицелл (ПАВ + спирт) может быть предметом количественных исследований [445,512,516,517], и состав смешанных мицелл для некоторых систем достаточно надежно известен [391,510,517]. Имеются также сведения о составе и о числах агрегации смешанных мицелл ПАВ + спирт [391,510,512,517,518], а также о строении смешанных поверхностных слоев на границе раздела вода/воздух [514]. Адсорбция алифатических спиртов на мицеллах ДСН может быть исследована флуоресцентными методами [391,519]. Введение в системы ПАВ + спирт еще и углеводородов, таких, например, как бензол или гексан, приводит при определенном соотношении компонентов к термодинамически устойчивым микроэмульсиям.

Модификация мицелл ионных ПАВ молекулами спиртов оказывает существенное влияние на скорости протекания различных реакций [516], на фотоионизацию тетраметилбензида [520], на значения констант связывания ионов индикаторов мицеллами [468]; добавки пентанола-1 к подвижной фазе, содер-

жащей мицеллы ДСН, позволяет усовершенствовать ряд аналитических определений методом ВЭЖХ [365,521].

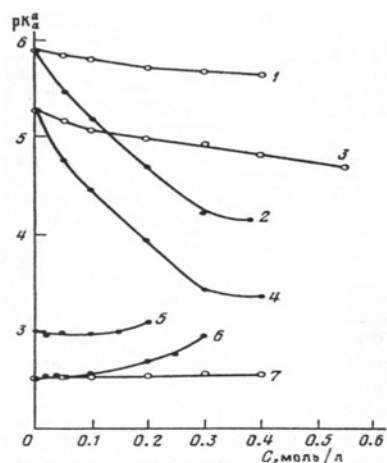


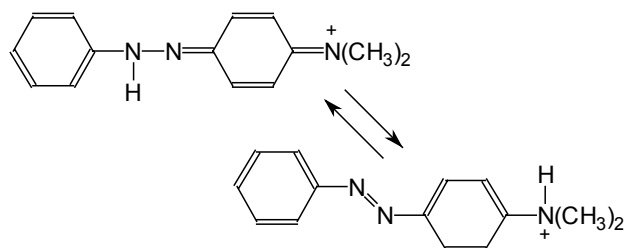
Рис. 21. Изменение значений pK_a^{ac} катионов гексаметокси красного (1,2) и метилового желтого (3,4) в системах 0.02 М ДСН – ацетон (1,3) и 0.05 М ДСН – пентанол-1 (2,4), а также моноаниона бромфенолового синего в системах 0.02 М ЦТАБ – пентанол-1 (5,6) и 0.02 М ЦТАБ – ацетон (7). Ионная сила буферных растворов: 1-4: 0.01 М (NaCl + буфер), 5: 0.05 М (NaBr + HBr), 6,7: 0.01 М (NaBr + HBr) [437].

Для нас здесь представляет особый интерес влияние добавок органических растворителей на значения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллами [391,436,437,468,469]. Однако при этом влияние органических растворителей (0.1-0.3 М ацетона, пентанола-1) оказалось гораздо заметнее в случае анионных ПАВ (рис. 21). Этот универсальный факт, наблюдающийся для всех индикаторов, отражает, как мы полагаем, то обстоятельство, что сильно гидратированная поверхность мицелл ДСН заметно «осушается» по мере вступления молекул спирта в область Штерна. В самом деле, значение параметра E_T^N в 0.05 М растворах ДСН (0.840) снижается до 0.796 при введении 0.3 М n -C₅H₁₁ОН [437].

Есть указания на то, что в монослоях ДСН – спирт на границе раздела вода/воздух упорядоченные структуры образуются

в значительной мере за счет взаимодействия сульфатной группы ПАВ с гидроксильной группой спирта [514].

О сильных изменениях сольватационных свойств мицелл ДСН при введении молекул спирта говорит и тот факт, что при добавлении уже 0.3 М пентанола-1 к мицеллярному раствору ДСН коэффициент молярного поглощения протонированной (катионной) формы метилового желтого снижается в 1.7 раза, что, как известно [208,522], говорит о сдвиге положения таутомерного равновесия



в сторону бесцветной азо-формы, практически бесцветной в разбавленном растворе. Аналогичные эффекты имеют место при включении протонированной формы азо-красителей, в частности, метилоранжа, в гидрофобные полости циклодекстринов [523]. Сдвиг положения таутомерного равновесия может вносить дополнительный вклад в формирование нового значения pK_a^{ac} .

Но сильное снижение значений pK_a^{ac} в мицеллах ДСН при прибавлении пентанола-1 является весьма общим явлением и наблюдается не только для гексаметокси красного и метилового желтого (рис. 21) [436,437], но и для 4-гептадецил-7-гидроксикумарина [391], *n*-децилэозина [436] и родамина Б [469]. Вряд ли можно особенно сильное снижение pK_a^{ac} для катионных красителей объяснить диссоциацией ионных пар, существование которых предполагается рядом авторов [390-393,406,470] (см. §27), – ведь и при введении в мицеллы молекул спирта остаются (и даже улучшаются) возможности для ассоциации катионов индикаторов с сульфатными группами.

Далее, если угловой коэффициент зависимостей pK_a^{ac} от логарифма концентрации противоиона, b , принимается равным $1 - \alpha$ и для мицелл, содержащих спирт, то следующие данные для индикатора гексаметокси красного, полученные в 0.02 М рас-

творе ДСН без добавок пентанола-1 [ур. (66)] и в присутствии 0.2 М пентанола-1 [ур. (67)]

$$pK_a^{ac} = (4.40 \pm 0.02) - (0.84 \pm 0.02) \lg[Na_w^+] \quad (66)$$

$$pK_a^{ac} = (3.82 \pm 0.04) - (0.43 \pm 0.08) \lg[Na_w^+], \quad (67)$$

подтверждают факт роста степени диссоциации ДСН в мицеллах [437].

Изменение структуры мицелл ДСН под действием пентанола-1 и других спиртов особенно сильно проявляется в «рассолах», то есть в присутствии высоких концентраций NaCl [524]. Возможно, эти изменения вносят свой вклад в солевые эффекты (изменения значений pK_a^{ac}) в присутствии пентанола-1.

Рассмотренные выше примеры и некоторые другие данные [525] говорят о сильном влиянии многих органических противоионов и нейтральных молекул на строение мицелл и на свойства области Штерна. Поскольку ион индикаторного красителя может рассматриваться и как крупный противоион (или специфически адсорбированный коион), а нейтральная форма красителя – как крупная по размерам молекула, связанная мицеллой ПАВ, то становится очевидной возможность существенного «возмущения» ближайшего окружения (микроокружения, *microenvironment*) индикатора. Эти причины, в свою очередь, порождают мощное дифференцирующее действие мицелл по отношению к кислотной диссоциации индикаторных кислот различного строения. Этот вывод логично распространить и на любые органические кислоты.

Вероятно, наиболее существенное влияние на значения pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах ионных ПАВ оказывают добавки коллоидных неионных ПАВ, способных к мицеллообразованию. Введение этих компонентов в мицеллярные растворы ионных ПАВ приводит к образованию смешанных мицелл. Свойства смешанных ион-неионных мицелл и монослоев исследовались неоднократно [514,526-530].³⁾

Общепринята точка зрения, согласно которой образуются мицеллы только одного состава (с учетом, конечно, некоторого узкого распределения по размерам, свойственного даже мицеллам ДСН). Исключение могут составлять ПАВ с перфторированными радикалами, способные проявлять несовместимость с

дифильными молекулами (ионами), имеющими углеводородные хвосты. Некоторые данные о фторсодержащих ПАВ имеются в цитируемой литературе [531]. Недавно данные о поведении парамагнитных зондов (Mn^{2+} и других) в системах вода – анионное ПАВ ($n-C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, $n = 10, 12, 14$) – неионное ПАВ (твин 40, тритон X-100) были объяснены существованием двух видов смешанных мицелл, а именно, состава 1:1 и 1:2 [532], причем последние, по мнению авторов, неспособны к связыванию противоионов. Несмотря на то, что метод парамагнитных зондов способен, вообще говоря, давать ценную информацию о мицеллярных системах [533], вышеуказанный вывод о сосуществовании мицелл различного состава, не согласующийся с данными других авторов [145,526,528,530,534-538], требует основательной проверки.

Согласно преобладающей на сегодня точке зрения, в общем случае в смеси неионного ПАВ с ионным молярные доли последнего в системе в целом (x) и в смешанных мицеллах (y) могут не совпадать. При малых концентрациях ПАВ справедлива формула Рабина [526], основанная на теории регулярных растворов:

$$y^2 \ln \frac{KKM^* x}{KKM_{ионн} y} = (1-y)^2 \ln \frac{KKM^* (1-x)}{KKM_{неионн} (1-y)} \quad (68)$$

Здесь KKM^* – критическая концентрация мицеллообразования смешанных мицелл. Однако при достаточно больших концентрациях ПАВ естественно предположить, что $x \rightarrow y$, поскольку каждое из ПАВ не может оказаться в растворе в концентрации, превышающей его ККМ.

Смеси ионных и неионных ПАВ обладают ценными моющими и пенообразующими свойствами [514]. В них становится возможным плавное регулирование различных свойств, например, значений q_s , а следовательно, и Ψ [145,535-540], что существенно при взаимодействии мицелл ионных ПАВ с полиэлектролитами [540]. Даже поверхностный анализ литературы указывает на то, что смешанные мицеллы как реакционные среды обладают целым рядом особенностей. Известно, в частности, что смешанные мицеллы менее благоприятны для солюбилизации барбитуровых кислот, чем мицеллы индивидуальных компонентов [541]. Напротив, при исследовании ряда явлений в смесях

ПАВ наблюдаются синергетические эффекты [514,528,536]. Положение таутомерного азо-гидразонного равновесия в мицеллах неионного ПАВ существенным образом смещается при введении ДСН, что связано с образованием смешанных мицелл [542]. Явление обесцвечивания 4-фенилазо-1-нафтола под действием синглетного кислорода наблюдалось лишь в смесях анионного и неионного ПАВ, и не наблюдалось ни в мицеллах индивидуальных ПАВ, ни в смесях катионного ПАВ с неионным [543]; авторы объясняют такую повышенную реакционную способность гидрофильно-гидрофильным взаимодействием в поверхностном слое смешанных мицелл [543].

Своеобразие систем «неионное ПАВ + анионное ПАВ» отмечено многими авторами и часто объясняется специфическим взаимодействием сульфатной группы с катионом (Na^+), окруженным полиоксиэтиленовыми цепочками [514,544]. Имеются данные о взаимодействии ДСН с полиэтиленоксидом [514,545], поливинилпирролидоном [546], поливиниловым спиртом [547] и оксиэтилированным алкилсульфатом [548].

Специфические взаимодействия между компонентами отмечены и в системах «катионное ПАВ + неионное ПАВ» [549]. В многочисленных работах показано, что значение α в мицеллах растет по мере уменьшения u как для анионных [145, 534, 536, 538, 550], так и для катионных [145,536,538,539,550-553] ПАВ, включая смеси последних с полиэтиленоксидом [554].

Смеси катионных ПАВ с неионными представляют интерес для аналитической химии [555,556]. Своеобразные свойства проявляют смеси ДСН с поверхностно-активными веществами типа N-оксидов [557]; последние способны в зависимости от значения рН водного раствора существовать как в виде неионных, так и в виде катионных ПАВ [376,536]. Смешанные ион-неионные ПАВ образуются и при титровании мицелл лауриновой кислоты щелочью, а лауриламина – кислотой [558]. В некоторых случаях устойчивы и смеси катионного ПАВ с анионным [559].

В наших опытах со смесями ДСН + неионное ПАВ [437] обнаружился, в согласии с литературными данными, целый ряд особенностей этих систем. Так, имеет место сдвиг таутомерного равновесия протонированной формы метилового желтого в сторону бесцветной азо-формы (смотри выше), чего не наблюдалось

в мицеллярных растворах ДСН. Далее, происходит медленное необратимое темновое обесцвечивание красной формы указанного красителя, также не происходящее в растворах ДСН. Наконец, есть основания полагать, что равновесие в смешанных мицеллярных растворах неионных ПАВ с ДСН (но не с катионными ПАВ) устанавливается медленно, что согласуется с имеющимися косвенными указаниями [543]; было обнаружено, что индикаторы предпочтительно вносить в систему лишь после того, как смесь ПАВ после перемешивания выдерживалась несколько часов [437]. С другой стороны, здесь нужно считаться и с указаниями относительно возможного старения растворов неионных ПАВ [560].

Нами был проведен цикл работ по исследованию влияния смешанных ион-неионных мицелл на кислотно-основные равновесия индикаторов [281,419,436,437,453,454,472]. Как правило, значения pK_a^a определяли в изомолярных смесях ПАВ, при переменном x и постоянной суммарной концентрации компонентов. При изучении катион-неионных смесей на всем диапазоне составов ($1 \geq x \geq 0$) испытано 5 катионных и 6 неионных ПАВ, при различных суммарных концентрациях (0.0004-0.03 М) и ионных силах (0.01-0.6 М), всего 42 системы. Было изучено также 13 систем типа «ДСН + неионное ПАВ» при суммарной концентрации ПАВ от 0.005 М до 0.10 М и $[Na_w^+]$ от 0.01 М до 0.4 М. При $x = 0$ в некоторых случаях проводилась экстраполяция pK_a^a на полное связывание ($pK_a^a \rightarrow pK_a^{ac}$; смотри главу 9). Некоторые опыты проведены также в растворах оксиэтилированных анионных ПАВ [281,419]. Типичные зависимости представлены на рис. 22.

Все без исключения зависимости подобного рода монотонны. Но более подробный анализ зависимостей pK_a^{ac} от x , а следовательно, от состава смешанных мицелл, осуществить непросто. Дело в том, что сильное и при этом весьма различное дифференцирующее действие мицелл ионных и неионных ПАВ, рассмотренное в главе 6, уже изначально определяет неодинаковость разностей pK_a^{ac} в ионных и неионных мицеллах для различных индикаторов (таблицы 10-14), а, следовательно, и особенностей хода обсуждаемых зависимостей. Так, например, раз-

ность pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ и ЦПХ составляет 3.03 для бромфенолового синего и 1.91 для тимолового синего. Поэтому углубленное исследование роли тех или иных факторов в формировании значений pK_a^{ac} в мицеллах, таких, в частности, как длина углеводородных радикалов, строение гидрофильной части ионных и неионных ПАВ, проводилось нами на примере двух-трех красителей.

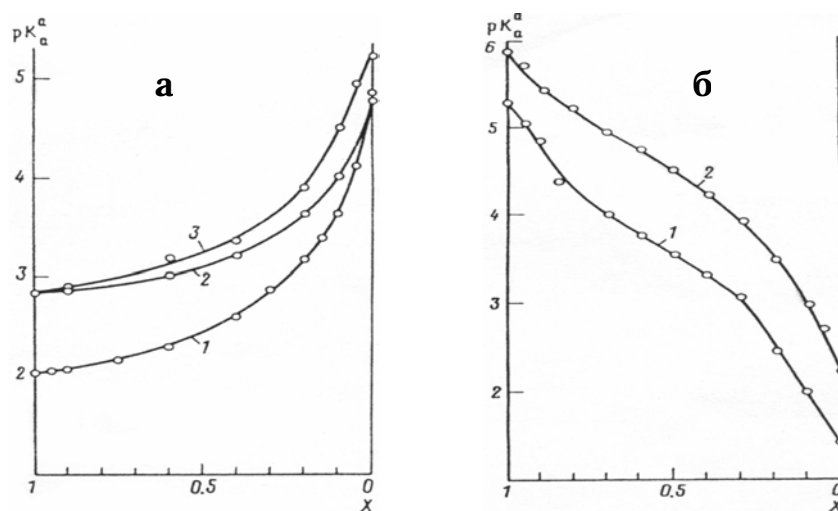


Рис. 22. а) Зависимость значений pK_a^a бромфенолового синего от молярной доли ЦТАБ в его смесях с нонилфенолом 12 (1,2) и твином 60 (3) при суммарной концентрации ПАВ 0.003 М и ионной силе 0.01 М (NaCl + буфер) (1) и 0.05 М (NaBr + буфер) (2,3); б) зависимость значений pK_a^a метилового желтого (1) и гексаметокси красного (2) от молярной доли ДСН в его смесях с нонилфенолом 12 при суммарной концентрации ПАВ 0.02 М и ионной силе 0.01 М (NaCl + буфер). По данным работы [437].

Сопоставление зависимостей pK_a^a от состава смеси ионного ПАВ с неионным показало, что многие особенности строения ПАВ на общий ход кривой практически не влияют. Что касается влияния суммарной концентрации ПАВ, то оно проявляется лишь в связи с изменением концентрации противоиона в объемной фазе при диссоциации различных количеств катионного ПАВ; по достижении определенной концентрации, существенно

превышающей KKM^* , влияние суммарной концентрации не ощущается.

На примере индикатора бромфенолового синего показано, что переход от одного катионного ПАВ к другому в смешанных катион-неионных мицеллах приводит к ощутимым изменениям лишь при варьировании строения катионной головки (например, переход от алкилтриметиламмония к алкилпиридинию, см. §22), причем лишь при больших значениях x . Варьирование природы неионного ПАВ как в смеси с катионными ПАВ, так и с ДСН (в последнем случае использовался индикатор метиловый желтый) приводит к некоторым изменениям значений pK_a^{ac} в области малых x , наподобие того, как это имеет место для бромтимолового синего (табл. 12).

Значительный рост ионной силы объемной фазы сближает значения pK_a^{ac} в ионных и неионных мицеллах, поэтому зависимости, аналогичные представленным на рис. 22, становятся более пологими.

Обычно зависимости для катион-неионных смесей начинают резко возрастать лишь после $x \approx 0.5$ (рис. 22а), в то время как заметное убывание зависимостей для анион-неионных смесей начинается уже с первых добавок неионных ПАВ (рис. 22б). Причем такое поведение в смешанных мицеллах на основе анионного ПАВ особенно характерно для индикаторов с типом заряда $+/0$ [436,437], в то время как для децилэозина [436] и 1-гексадецил-5-гидроксихинолина [538] первые порции неионного ПАВ влияют на значения pK_a^{ac} не столь сильно. Выше уже отмечались такие же особенности влияния добавок органических растворителей на pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах катионных и анионного ПАВ. Вероятно, наряду с «разбавлением» поверхностного заряда ионных мицелл молекулами неионных ПАВ, отражающимся на значениях Ψ , имеет место и изменение сольватационных свойств поверхности, а также степень гидратации последней. «Сольватационные» факторы («осушающее действие» органических молекул) особенно значительны в случае сильно гидратированных мицелл ДСН (значения E_T^N отчетливо снижаются при добавках неионных ПАВ). И опять-таки, как обычно,

«обезвоживание» более существенно сказывается на индикаторах с типом заряда $+ / 0$.

Сильное дифференцирующее действие поверхностей смешанных катион-неионных мицелл практически не зависит от длины углеводородного радикала ПАВ, строения катионной функциональной группы, от концентрации ПАВ, природы противоиона и величины ионной силы объемной фазы. При этом даже при $x = 0.2$ характер дифференцирования кислотных свойств индикаторов напоминает таковой в мицеллах катионных ПАВ (то есть при $x = 1$) [437], хотя при таких значениях x (в данном случае совпадающих с y) строение смешанных мицелл в целом уже значительно ближе к строению мицелл неионного ПАВ [549].

Попытаемся в самых общих чертах дать анализ функции $pK_a^{ac}(x)$. Рассмотрим смешанные мицеллы катионного и неионного ПАВ (рис. 23). Нетрудно показать, что при использовании модели плоского ДЭС уравнение (57) должно быть уточнено введением множителя y , учитывающего переменное содержание катионного ПАВ. Полученное таким образом уравнение (69) дает зависимость pK_a^{ac} от состава смешанных мицелл:

$$pK_a^{ac} = pK_a^i - 0.8686 \operatorname{arcsinh} [1.37\alpha y \bar{n}F/(\sqrt{c}) s_{mic}N_A]. \quad (69)$$

Если для упрощения предположить, что в правой части изменяется лишь величина y , то это уравнение в принципе объясняет круто восходящий участок зависимости 22а при малой доле катионного ПАВ, в чем нетрудно убедиться путем численных расчетов [454]. Разумеется, такой подход весьма упрощенный, так как при изменении x в правой части ур. (69) изменяются не только значения y , но и значения других параметров. Если изменения $\bar{n}$ и s_{mic} и компенсируют друг друга, то рост α совсем не обязательно будет компенсироваться изменениями значения pK_a^i , которое может при варьировании состава смешанных мицелл изменяться сложным образом. Но, во всяком случае, без роста α , безусловно имеющего место при снижении x [536,539,550,551,553], зависимость (69) возрастала бы еще более резко со снижением x и y . Нужно еще учесть, что снижение x несколько уменьшает вклад катионного ПАВ в ионную силу объемной фазы, а происходящий одновременно с этим рост α дает противоположный эффект.

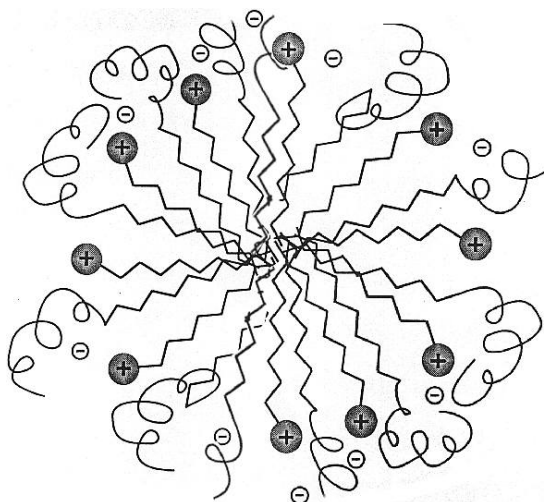


Рис. 23. Схематическое изображение сферической катион-неионной мицеллы.

Более корректные расчеты с использованием формул сферического ДЭС подтверждают, что «разбавление» катионного ПАВ неионным должно приводить к значительному росту значений pK_a^{ac} именно при малых y , что обычно и наблюдается в эксперименте.

Ценную информацию о свойствах смешанных мицелл дают солевые эффекты – изменения значений pK_a^{ac} индикаторов под действием добавок электролитов. В частности, наши опыты показали, что гидрофобные противоионы, такие, как тозилат и тетра-*n*-бутиламмоний, уже не так сильно действуют в мицеллах катионных и анионных ПАВ, соответственно, содержащих оксиэтилированные неионные ПАВ, что проливает свет на причины аномальных эффектов противоионов в чистых мицеллах ионных ПАВ. В то же время, значения констант обмена гидрофильных ионов (например, Cl^- и Br^-) в катион-неионных мицеллах мало отличаются от значений в мицеллах катионных ПАВ [453,561].

Кроме того, как показывают многочисленные данные, полученные при помощи потенциометрического (с ионоселективными электродами), кондуктометрического и других методов, в смесях ионных ПАВ с неионными значения α , бесспорно, увеличиваются с ростом доли неионного компонента x [145,с.159;534, 536,539,540,550,551,553].

Выше уже было сказано, что значение $(1-\alpha)$ соответствует угловому коэффициенту зависимости pK_a^{ac} индикаторов от логарифма равновесной концентрации противоиона. Получив такие зависимости для ион-неионных систем при различных значениях $x \rightarrow y$, мы впервые оценили значения α для смешанных ион-неионных мицелл еще и таким способом [437,453]. И действительно, оказалось, что в этих смесях α плавно возрастают, как и в смешанных мицеллах ионный ПАВ – пентанол-1, описанных выше [смотри ур. (66), (67)]. Так, в смесях ЦТАБ – бридж 35 значение α при различных x (даны в скобках; $x \rightarrow y$) равны: 0.16 (1.00), 0.26 (0.50), 0.30 (0.40), 0.34 (0.30), 0.38 (0.20), 0.51 (0.10), 0.64 (0.05) [453]. При этом учитывались небольшие изменения значений pK_a^{ac} индикатора (бромфенолового синего), имеющие место при варьировании ионной силы в мицеллах чистого неионного ПАВ (при $x = 0$). Как показали наши опыты, проведенные с А.С. Шумахер, в системе ДСН – бридж 35 при $x = y = 0.1$ оцененное таким образом значение α анионного ПАВ составляет 0.62 (против 0.08-0.16 в мицеллах чистого ДСН). К сходным выводам приводит и использование активности ионов Na^+ вместо концентрации.

Хотя различные методы, применяемые для оценок значений α , могут «чувствовать» различную часть противоионов (например, потенциометрия, кондуктометрия или электрофорез), все же общая тенденция всегда подтверждается и имеет вполне понятное объяснение: «разбавление» ионных ПАВ неионными приводит к тому, что даже при полной диссоциации ионного ПАВ поверхностная плотность заряда будет сравнительно невысокой. Некоторые авторы [539,553] полагают, что характер изменений α при малых y согласуется с теорией Мэннинга, развитой для полиэлектролитов. В соответствии с этой теорией [562], конденсация противоионов на многозарядном ионе полиэлектролита начинается лишь с определенной «критической» поверхностной плотности заряда. Для смешанных мицелл вводится даже понятие «критического состава», при котором конденсация противоионов уже не происходит [553]. Следует, однако, иметь в виду, что есть существенное различие между строением мицелл ПАВ (в том числе и смешанных мицелл) и молекулы полиэлектролита. В последнем случае при некотором критическом (пороговом)

значении q_s электростатическое отталкивание, вызывающее разворачивание статистического клубка, преодолевается гидратацией заряженных участков.⁴⁾ В случае же мицелл ПАВ, легко изменяющих свою форму и размеры, можно скорее предположить постепенное и непрерывное снижение количества противоионов, связанных в гидрофильной части.

Предварительный анализ зависимости pK_a^{ac} от y был уже дан выше [ур. (69)]. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Специфика сольватации индикаторов в смешанных мицеллах обуславливает некоторые особенности этой зависимости в следующих системах: 4-*n*-гептадецил-7-гидроксикумарин в смесях додецилтриметиламмоний хлорида с *n*-C₁₂H₂₅O(C₂H₄O)₈H [538], бромфеноловый синий в смесях ЦТАБ с нонилфенолом 12 и твином 60 [437], *n*-децилфлуоресцеин в смесях ЦПХ с твином 80 [454], и других. Не вполне удачным представляется нам выбор индикатора фенолового красного для исследования смесей тетрадецилтриметиламмоний бромида с бриджем 35 [539], так как анионы этого индикатора, как показывают наши опыты, недостаточно полно связываются мицеллами. Так, в чистом растворе неионного ПАВ даже при концентрации последнего 0.1 М возможно неполное связывание [453].

В качестве примера проиллюстрируем наш подход на примере системы бромфеноловый синий – ЦТАБ – бридж 35, при суммарной концентрации ПАВ 0.003 М и ионной силе 0.01 М; $x = y$. Эти расчеты были проведены совместно с А.В. Тимий [453].

(1) Отдавая дань традиционной точке зрения, принимали в качестве pK_a^i значение pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ, затем при каждом значении y по ур. (58) оценивали Ψ , затем по формуле сферического ДЭС [ур. (55)] рассчитывали q_s (с перебором различных значений мицеллярных радиусов, от 1.65 нм до 5 нм), и далее рассчитывали молекулярные площадки ионного и неионного ПАВ, соответственно $s_{\oplus}$ и s_o , при помощи уравнения (70):

$$q_s = \frac{\alpha}{s_{\oplus} + (y^{-1} - 1)s_o} \quad (70)$$

При этом для каждого состава смешанных мицелл использовали значения α , найденные из зависимости pK_a^{ac} от $\lg[Br_w^-]$. Однако

значения молекулярных площадок получались при этом явно заниженные. Например, при $r = 3$ нм расчет дает $s_{\oplus} = 0.128$ нм² и $s_o = 0.21$ нм², а при $r = 0.165$ нм $s_{\oplus} = 0.144$ нм² и $s_o = 0.153$ нм². Для границы раздела вода/воздух соответствующие значения гораздо выше [145,465,473,563]. В связи с использованием формулы сферического ДЭС нужно оговорить, что хотя мицеллы бриджа 35 имеют, по некоторым данным, скорее цилиндрическую форму [369], мы считаем возможным применить данный алгоритм, так как ход зависимости pK_a^{ac} от y для бромфенолового синего такой же, как с другими неионными ПАВ, в том числе и образующими сферические мицеллы.

(2) Затем решали обратную задачу: задавая правдоподобные значения молекулярных площадок, в том числе взятые из литературы (например, $s_{\oplus} = 0.44$ нм² и $s_o = 1.00$ нм²), находили значения q_s , Ψ и, в конечном счете, pK_a^i . Эти расчеты, опять-таки, проводили отдельно для различных значений r . Полученные в результате значения pK_a^i «дрейфуют» в пределах 0.5-0.7 единицы при переходе от мицелл ЦТАБ до смешанных мицелл с $y = 0.05$.

Таким образом, непостоянство значения pK_a^i при плавном изменении состава смешанных мицелл становится очевидным. Это согласуется с данными об изменении строения смешанных катион-неионных мицелл по мере варьирования состава последних [549]. Что касается возникающих в первом варианте расчетов неправдоподобных значений молекулярных площадок, то следует, вероятно, учитывать возможность неаддитивности при подсчете площади поверхности смешанных мицелл. В частности, специфические взаимодействия гидрофильных частей ионного и неионного ПАВ [549,555] могут приводить к «обволакиванию» катионной головки оксиэтиленовой цепочкой. Последний вывод был сделан в результате изучения влияния смесей ионных и неионных ПАВ на цветные реакции ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pd^{2+} с пиридилазосоединениями [555].

Аналогичный анализ для смесей ДСН с бриджем 35, проведенный совместно с А.С. Шумахер, также привел к заключению о неаддитивности молекулярных площадок ПАВ.

§ 31. Особенности влияния микроэмульсий

Наконец, к модифицированным («распухшим») мицеллам ПАВ следует отнести и микроэмульсии. Эти системы представляют исключительный интерес для самых различных областей химии [366,369,430,431,473,564], но в данном обзоре нас интересует прежде всего характер их влияния на протолитические равновесия. Как правило, устойчивы микроэмульсии, содержащие ПАВ, углеводород и ограниченно растворимый в воде спирт. От сферических мицелл ПАВ микрокапли отличаются прежде всего размером (они в среднем более чем на порядок крупнее) и более сложным составом. На поверхности раздела микрокапля/вода чередуются молекулы (ионы) ПАВ и молекулы спирта. Поэтому, с одной стороны, имеет место усложнение структуры гидрофильной части в случае неионных ПАВ (схема 6,г) и «разбавление» поверхностного заряда – в случае ионных ПАВ, а, с другой стороны, создаются предпосылки для более разнообразной ориентации ионов и молекул индикаторов в поверхностной области (в так называемой «мембране» [430]) микрокапель.

Нельзя также исключать и погружение наиболее гидрофобных реагентов во внутреннюю часть микрокапель. Если даже для мицелл неионных ПАВ (схема 6,в), в соответствии с представлениями, развитыми В.В. Манком с соавторами [565], справедлива модель, названная «двуслойной» (а по существу – это трехслойная модель, если рассматривать и наиболее гидрофобную часть – ядро), то тем более можно предположить наличие существенно различающихся по своим сольватационным свойствам областей в микрокаплях. Таблица 18, иллюстрирующая характер влияния природы всех компонентов микроэмульсий на значения pK_a^{ac} бромтимолового синего, является по существу продолжением таблицы 12.

Очевидно, что хотя значения pK_a^{ac} в среднем несколько выше, чем в случае мицелл неионных ПАВ (табл. 12), здесь также можно сделать вывод о значимости, но незначительности влияния природы компонентов неионных микроэмульсий.

Вообще, исследования проводились нами главным образом при объемной доле органической фазы, ϕ , порядка одного процента. Значения ϕ могут быть и значительно выше, например, до 70% [431,566], но в этом случае в непрерывной фазе «сво-

бодной» воды практически уже не будет, и интерпретация экспериментальных значений pH (а, значит, и pK_a^{ac}) представляет собой сложную задачу.

Т а б л и ц а 18

Влияние природы компонентов микроэмульсии на значения pK_a^{ac} бромтимолового синего ($\varphi = 1.3\%$, $I = 0.05\text{ М}$; 298 К) [249,466]

№	ПАВ	Углеводород	Спирт	pK_a^{ac} бромтимолового синего
1	Твин 80	<i>n</i> -гексан	бутанол-1	9.61 ± 0.01
2	Твин 80	<i>n</i> -гексан	циклогексанол	9.33 ± 0.02
3	Твин 80	циклогексан	циклогексанол	9.36 ± 0.04
4	Твин 80	бензол	циклогексанол	9.31 ± 0.01
5	Твин 80	бензол	бутанол-1	9.52 ± 0.01
6	Твин 80	бензол	пентанол-1	9.41 ± 0.02
7	Твин 80	толуол	бутанол-1	9.28 ± 0.01
8	Твин 80	толуол	пентанол-1	9.43 ± 0.01
9	Твин 80	<i>n</i> -гептан	пентанол-1	9.58 ± 0.02
10	Твин 80	<i>n</i> -додекан	бутанол-1	9.49 ± 0.02
11	Твин 80	<i>n</i> -додекан	пентанол-1	9.46 ± 0.02
12	Твин 80	<i>n</i> -октан	пентанол-1	9.58 ± 0.03
13	Твин 80	<i>n</i> -гексан	пентанол-1	9.40 ± 0.01
14	Твин 40	<i>n</i> -гексан	пентанол-1	9.33 ± 0.01^a
15	Бридж 35	<i>n</i> -гексан	пентанол-1	9.23 ± 0.01^a
16	Тритон X – 100	<i>n</i> -гексан	пентанол-1	9.14 ± 0.01
17	Тритон X – 305	<i>n</i> -гексан	пентанол-1	9.05 ± 0.01

^a $\varphi = 0.65\%$.

Систематическое исследование протолитических равновесий индикаторов различных классов в микроэмульсиях было проведено нами совместно с Ю.В. Исаенко, Н.А. Водолазкой, С.Т. Гогой, Н.В. Саламановой и другими сотрудниками [171,249,461,466]. На рис. 24 представлена зависимость pK_a^{ac} серии индикаторов различного строения в микроэмульсиях от pK_a^{ac} в мицеллярных растворах соответствующего ПАВ (ЦПХ и ДСН). Очевидно, что принципиальных различий между влиянием микроэмульсии и «материнской» мицеллярной системы не

наблюдается. Этот вывод важен для прогнозирования влияния микроэмульсий различного типа на положение равновесий органических реагентов.

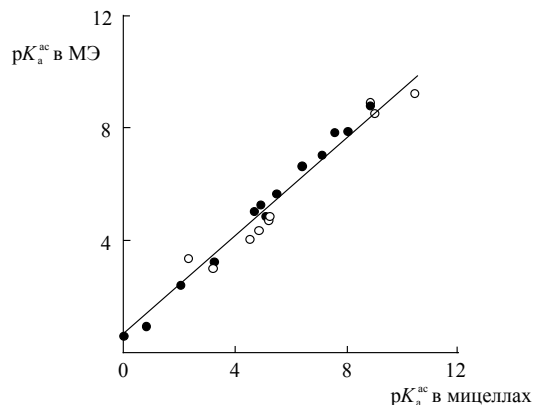


Рис.24. Зависимость значений pK_a^{ac} индикаторов различного строения в микроэмульсиях ($\varphi = 1.3 \%$, ПАВ + бензол + пентанол-1) от значений pK_a^{ac} в мицеллах соответствующего ПАВ; $I = 0.05 \text{ M}$; 298 K ; $\bullet$ – катионное ПАВ, $\circ$ – анионное ПАВ [171].

Это важное наблюдение является доводом в пользу того, что индикаторные красители, диссоциирующие в псевдофазе как кислоты, находятся в микроэмульсиях примерно в том же окружении, что и в мицеллах соответствующего ПАВ, а, значит, локализованы в поверхностной области микрокапель микроэмульсий, а не во внутренней, менее полярной области. Угловой коэффициент зависимости (71) близок к единице, и можно считать, что дифференцирующее действие микроэмульсий в целом близко к таковому для мицелл ПАВ.

$$pK_a^{ac} (\text{в микроэмульсии}) = (0.47 \pm 0.18) + (0.91 \pm 0.06) pK_a^{ac} (\text{в мицеллах}) \quad (71)$$

$$n = 22, r = 0.988; s = 0.39$$

В этих опытах, результаты которых представлены в табл. 18 и на рис. 24, мольное отношение ПАВ : спирт : углеводород обычно составляло 1 : 2.5-6.5 : 0.7-1.4, а в случае анионных микроэмульсий – 1 : 7 : 4.

Характер солевых эффектов в микроэмульсиях на основе ионных ПАВ в первом приближении носит такой же характер, как в мицеллярных растворах [171]. Влияние гидрофобных противоионов на значения pK_a^{ac} индикаторов столь же невелико, как и в смешанных ион-неионных мицеллах ПАВ и мицеллах ионных ПАВ, содержащих пентанол-1.

Исследования поведения гидроксиксантеновых красителей в микроэмульсиях на основе катионных, анионных и неионных ПАВ, проведенные совместно с Н.А. Водолазкой и Н.В. Саламановой, показывают, что здесь, как в органических растворителях и мицеллярных растворах ПАВ, эффекты среды (ΔpK_a^{ac}) и дифференцирующее действие определяются как типом заряда и природой ионизирующейся функциональной группы, так и сдвигом положения таутомерных равновесий.⁵⁾

Применение серии сольватохромных бетаинов Райхардта различной липофильности продемонстрировало, что область локализации даже самых липофильных бетаинов характеризуется значением параметра полярности E_T^N не ниже 0.4, и наличие в микрокаплях «чистого» углеводородного ядра маловероятно [461]. Важно подчеркнуть, что для любого индикатора в той или иной микроэмульсии мы всегда наблюдали только одну полосу переноса заряда. Таким образом, несмотря на исключительно выраженную сольватохромную бетаинов Райхардта, для них не удается обнаружить наличия двух явно выраженных состояний в псевдофазе – адсорбированного и абсорбированного, – которые наблюдались для некоторых других соединений в мицеллах ПАВ [424,440,444] и в липосомах фосфолипидов [347], хотя именно в микроэмульсиях, с учетом их неоднородности, можно было бы ожидать подобного явления.

В среднем значения E_T^N , оцененные при помощи стандартного бетаина Райхардта в микроэмульсиях на основе ДСН, катионных и неионных ПАВ, составляют 0.810, 0.708 и 0.645-0.702, соответственно [461]. Исследование спектров и протолитических равновесий целого набора сольватохромных бетаинов различной гидрофобности (всего – 11 соединений) в мицеллах анионных, катионных и неионных коллоидных ПАВ, проведенное автором совместно с Ю.В. Исаенко и Н.А. Водолазкой, позволило провести отбор красителей этой группы, дающих наиболее объек-

тивную информацию о поверхностном слое псевдофазы; опубликованную на эту тему работу [567] можно считать предварительным сообщением.⁶⁾

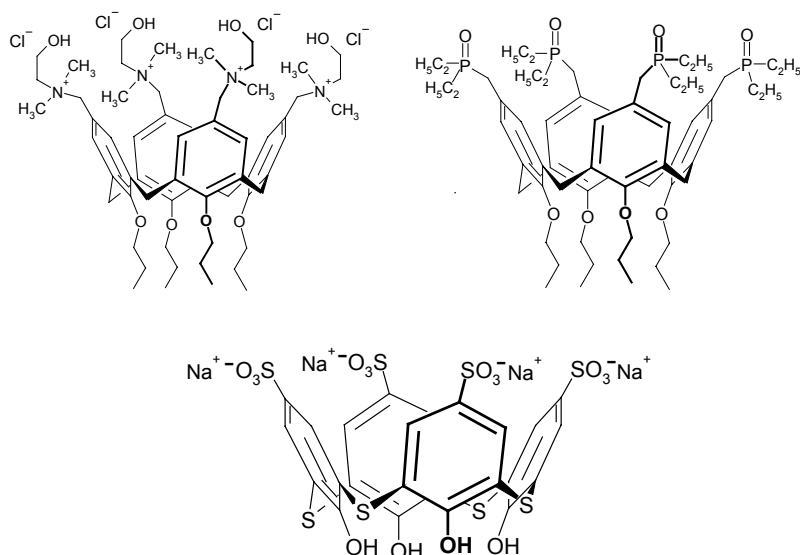
§ 32. Другие виды организованных растворов

Спектр поглощения стандартного бетаина Райхардта в 7×10^{-4} М водном растворе дендримера $C_{726}H_{1542}Cl_{62}N_{62}O_{96}$ [568] дает значение $E_T^N = 0.584$. Молекулы этого и ему подобных полимеров ведут себя как «унимолекулярные мицеллы» при любых концентрациях и температурах; судя по их солюбилизирующей способности и значительному влиянию на скорости реакций [568] их возможности в плане дифференцирования протолитических свойств связанных индикаторов и других органических кислот должны быть весьма велики.⁷⁾

Еще более низкие значения E_T^N (даже ниже 0.50) наблюдаются в водных растворах сополимеров акриламида и *N*-алкилакриламида, ассоциирующих вследствие гидрофобного взаимодействия [569]. Здесь же отметим, что при помощи сольватохромных индикаторов, в том числе бетаинов Райхардта, получены новые данные о полярности твердых поверхностей модифицированных и немодифицированных кремнезёмов [570].

В последнее время появилось множество работ, в которых описывается связывание красителей каликсаренами.⁸⁾ Интересные результаты были получены нами недавно совместно с Н. А. Водолазкой, Л. Н. Вилковой и В. И. Кальченко при исследовании взаимодействия красителей с водорастворимыми каликсаренами, синтезированными в лаборатории профессора В. И. Кальченко (Институт органической химии НАН Украины), структуры которых представлены ниже. В растворах катионного каликсарена при его концентрации $c(\text{calix}) = 0.0025\text{--}0.005$ М изменения спектров индикатора бромфенолового синего (5×10^{-6} М) напоминают таковые в мицеллярных растворах катионных ПАВ: гипсохромный сдвиг полосы HR^- и bathохромный сдвиг полосы R^{2-} составили соответственно 28 нм и 14 нм, а значение pK_a^a , найденное при помощи стандартной спектрофотометрической методики с потенциометрическим контролем pH, оказалось равным 2.47 ± 0.05 (при $I = 0.05$ М), что соответствует значению $\Delta pK_a^a = -1.7$. При добавлении же неионного каликсарена

(0.005 M) к водному раствору бромфенолового синего значение pK_a при $I = 0.05$ M увеличилось примерно на 0.5 ед.



В случае анионного красителя метилового оранжевого спектральные сдвиги форм $HR^{\pm}$ и R^{-} в растворах катионного каликсарена (+ 3 нм и -32 нм) по знаку оказались такими же, как при переходе от воды к органическим растворителям, мицеллам и микроэмульсиям, а $\Delta pK_a^a = -2.0$, что также напоминает эффекты среды в лиофильных дисперсиях на основе катионных ПАВ.

С анионным каликсареном [$c(\text{calix}) = 0.0025\text{--}0.005$ M], судя по спектрам, связывается только красная форма индикатора, $HR^{\pm}$, поэтому вполне ожидаемым оказалось ослабление ее кислотной силы: $\Delta pK_a^a = +0.85$. На положение равновесий катионных индикаторов нейтрального красного, хинальдинового красного и метилового желтого анионный каликсарен воздействует в том же направлении, что и мицеллы ДСН и других анионных ПАВ.

Дальнейшее сопоставление индикаторных равновесий в водных растворах каликсаренов и коллоидных ПАВ представляет несомненный интерес.⁹⁾

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 8

¹⁾ Мицеллы катионных ПАВ в присутствии ионов ClO_4^- нестабильны, превращаясь в гидрофобные суспензии; перхлорат является осадителем катионных ПАВ. Но именно это позволяет исследовать термодинамику сольватации соли с поверхностно-активным катионом в водно-органических смесях, используя измерения растворимости перхлората *N*-цетилпиридиния и избегая осложняющего процесса мицеллообразования [Гога С.Т., Мchedlov-Петросян Н.О., Киреев А.А., Ефимов П.В., Глазкова Е.Н. Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 596. Химия. Вып. 10 (33). С. 125-130].

²⁾ Недавно нами рассмотрен случай, когда органический противоион, вводимый в раствор ДСН, является дифильным поверхностно-активным катионом [Mchedlov-Petrosyan N.O., Vodolazkaya N.A. Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 596. Химия. Вып. 10 (33). С. 121-124; <http://preprint.chemweb.com/physchem/0404005>].

³⁾ В последние два десятилетия в литературе накопилось огромное количество публикаций, посвященных разнообразным свойствам смешанных мицелл. Мы упомянем лишь те из них, которые необходимы для интерпретации протолитических равновесий.

⁴⁾ Автор выражает благодарность Л.В. Мирошник за полезное обсуждение данного вопроса.

⁵⁾ К таким выводам приводит, в частности, исследование протолитических равновесия флуоресцеина в микроэмульсии: хлорид цетилпиридиния – пентанол-1 – бензол – вода [Саламанова Н.В., Водолазкая Н.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 596. Химия. Вып. 10 (33). С. 137-141].

⁶⁾ Значительный интерес представляет исследование поведения серии гидроксianтрахиновых красителей, связанных мицеллами катионных, анионных и неионных ПАВ [Pal T., Jana N. R. Langmuir. 1996. V. 12. No. 13. P. 3114-3121]. Как характер эффектов среды (ΔpK_a^a), так и особенности солевых эффектов авторы объясняют различной глубиной погружения красителей в мицеллы на том основании, что молекулы этих красителей не содержат длинных углеводородных радикалов, которые фиксировали бы хромофорные системы в поверхностном слое мицелл.

Здесь же следует отметить интересный результат, полученный С. А. Куличенко и Г. М. Шевченко: в масляных эмульсиях, стабилизированных неионным и анионным ПАВ, значения ΔpK_a^a большой серии карбоновых кислот отчетливо коррелирует с гидрофобностью последних, выражаемой, в частности, константой распределения в системе вода/октанол-1 [Куличенко С.А., Шевченко А.М. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1.

С. 80-84; Шевченко А. М. Автореф.... дисс. канд. хим. наук. Киев, 2003. 18 с.]. Это может говорить о том, что в указанных микрогетерогенных системах существенную роль играет глубина погружения кислот в микрофазу. В эмульсиях же на основе катионного ПАВ указанные авторы наблюдали корреляцию примерно такого же типа, как для серии сульфопталеинов (таблицы 3, 10).

⁷⁾ Значение $\lambda_{\max}$ стандартного бетаина Райхардта, связанного молекулой неионного дендримера в водном растворе, составляет 503 нм [Morgan M.T., Carnahan M.N., Immoos C.E., Ribeiro A.A., Finkelstein S., Lee S.J., Grinstaff M.W. J.Am.Chem.Soc. 2003. V.125. No.50. P.15485-15489], что соответствует значению $E_T^N=0.807$. Таким образом, несмотря на окружающие оксиэтиленовые группы, индикатор Райхардта в данном случае гидратирован сильнее, чем в мицеллах традиционных неионных ПАВ (табл.9). Вероятно, вследствие недостаточной длины полиоксиэтиленовых цепочек связанный молекулой дендримера диполь красителя остается в большей степени открытым для взаимодействия с молекулами воды, чем этот же диполь, находящийся в объемистой оксиэтиленовой "мантии" неионных мицелл. Имеются данные о спектрах поглощения стандартного индикатора Райхардта, связанного дендримерами различного строения [Kichter-Egger D.L., Li H., Tucker S.A. Appl. Spectroscopy. 2000. V. 54. No. 8. P. 1151-1156]. Недавно появилось сообщение о новом типе дендримеров, содержащих углеводородные радикалы; объемистая разветвленная часть таких молекул является гидрофильной, что обуславливает их способность объединяться в сферические мицеллы в разбавленных водных растворах [Uchiyama T., Ishii K., Nonomura T., Kobayashi N., Isoda S. Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 5757-5761].

⁸⁾ Не касаясь обширной темы ковалентно связанных с каликсаренами красителей, укажем лишь на некоторые работы, посвященные взаимодействию красителей с данным типом рецепторов в водных растворах [Zhang Y., Pham T.H., Pena M.S., Agbaria R.A., Warner I.M. Appl. Spectrosc. 1998. V. 52. No. 7. P. 952-957; Tao W., Barra M. J. Org. Chem. 2001. V. 66. No. 6. P. 2158-2160; Liu Y., Han B.-H., Chen Y.-T. J. Org. Chem. 2000. V. 65. No. 19. P. 6227-6230]; с красителями могут эффективно взаимодействовать также супрамолекулы, включающие одновременно полости каликсаренов и циклодекстринов [Liu Y., Chen Y., Li L., Huang C., You C.-C., Zhang H.-X., Wada T., Inoue Y. J. Org. Chem. 2001. V. 66. No. 21. P. 7209-7215]. Некоторые исследователи рассматривают гидрофилизированные ионными группами каликсарены как «мономолекулярные» мицеллы в воде [Zhang Y., Cao W. New J. Chem. 2001. V. 25. P. 483-486]; определены константы ассоциации ряда ионных красителей с каликсаренами в водных растворах и исследована термодинамика процессов [Liu Y., Han B.-H., Chen Y.-T. J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. No. 18. P. 4678-4687]. Взаимодействие красителя нильского синего с гидрофобизированным каликсареном в толуоле исследовано в работе венгерских авторов [Kubinyi M., Bratan J., Grofcsik A.,

Biszok L., Poor B., Bitter I., Grün A., Bogati B., Toth K. J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2. 2002. P.1784-1789].

⁹⁾ Здесь следует также упомянуть очень интересные исследования И.С. Рыжкиной с соавторами, посвященные калекс[4]резорцинаренам. В этих работах изучена как ассоциация указанных макроциклических реагентов в растворах, так и образование смешанных мицелл с традиционными коллоидными ПАВ, а также комплексообразование с катионами металлов и каталитическая активность образующихся структур [Рыжкина И.С., Бабкина Я.А., Лукашенко С.С., Еникеев К.М., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. Изв. АН. Сер. хим. 2002. №12. С. 2026-2030; Рыжкина И.С., Паширова Т.Н., Филиппова Я.А., Кудрявцева Л.А., Тимошева А.П., Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш., Попова Е.В., Бурилов А.Р., Коновалов А.И. Изв. АН. Сер. хим. 2004. №7. С. 1462-1469].