

УДК 544 + 929 Измайлов
ББК 24.5 + 24.5 д Измайлов
Н 34

Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии (под ред. В. И. Лебеда, Н. О. Мчедлова-Петросяна и Ю. В. Холина). Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2007. – 675 с.: ил.

ISBN 966-623-436-X

Сборник подготовлен к 100-летию со дня рождения выдающегося отечественного ученого – члена-корреспондента АН УССР, доктора химических наук, профессора Харьковского университета Николая Аркадьевича Измайлова (1907-1961).

В сборнике помещены материалы о жизни и научной деятельности Н. А. Измайлова, воспоминания его дочери, сокурсника, учеников, монография ученика Измайлова, профессора В. В. Александрова «Кислотность неводных растворов» (второе издание, исправленное и дополненное), а также статьи, в которых развиваются научные идеи Н. А. Измайлова, излагаются результаты новых исследований в тех областях физической химии, где плодотворно работал Н. А. Измайлов.

В связи со 180-летием одного из основоположников современной физической химии профессора Императорского Харьковского университета, академика Санкт-Петербургской академии наук Н. Н. Бекетова в сборнике помещена статья Н. А. Измайлова об этом выдающемся ученом.

Рекомендовано к печати Ученым Советом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (протокол № 5 от 25 мая 2007 года).

Выпущено при финансовой поддержке Ассоциации выпускников, преподавателей и друзей Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина

ISBN 966-623-436-X

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2007
© Дончик И. Н., макет обложки, 2007

Scientific heritage of N. A. Izmailov and topical problems of physical chemistry

Editors: V. I. Lebed, N. O. Mchedlov-Petrosyan, Yu. V. Kholin.

Kharkov: V. N. Karazin Kharkov National University, 2007. 675 pages.

This book is devoted to the 100-th anniversary of Nikolai Izmailov's birth (1907–1961), Professor of the Kharkov University, an outstanding Soviet physico-chemist, Corresponding Member of the Ukrainian Academy of Sciences.

The book contains reminiscences about life and scientific activity of N. A. Izmailov, several papers and reviews in relevant fields of physical chemistry written by contemporary authors, and the second edition of the monograph by Professor V. V. Aleksandrov 'Acidity of non-aqueous solutions'.

On the occasion of the 180-th anniversary of Nikolai Beketov's birth (1827–1911), the paper by N. A. Izmailov about this outstanding chemist, one of the founders of modern physical chemistry, Professor of Imperial Kharkov University, Member of St-Petersburg Academy of Sciences, is also included in this book.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ЛИОФИЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЯХ: ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПСЕВДОФАЗЫ И СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ

Н. О. Мchedлов-Петросян*

В статье рассмотрены кислотно-основные равновесия в неводных средах и, главным образом, в мицеллярных растворах коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и родственных им системах. Анализ значений показателей так называемых кажущихся констант ионизации ("apparent ionization constants", K_a^a) индикаторных красителей разных классов в растворах ПАВ различных типов, в смешанных ионно-неионных мицеллярных системах, а также в микроэмульсиях, суспензиях липосом фосфолипидов и других самоассоциированных образований приводит к заключению о сильном дифференцирующем действии этих организованных растворов по отношению к кислотной силе индикаторов.

Представления о дифференцирующем действии указанных сред позволяют понять характер протолитических равновесий растворённых веществ. Рассмотрены особенности дифференцирующего действия различных типов мицелл и родственных им систем; дана классификация типов дифференцирующего действия мицелл ПАВ и родственных им объектов. Объяснен ряд парадоксальных противоречий правилу Хартли. Высказано предположение о том, что дифференцирующее действие в значительной мере обусловлено неоднородностью строения поверхности раздела «псевдофаза / непрерывная (водная) фаза». Показано, что именно дифференцирующее действие псевдофазы является главным препятствием на пути оценки поверхностного электрического потенциала в лиофильных ультрамикрогетерогенных дисперсных системах.

* Николай Отарович Мchedлов-Петросян, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины, с 2000 года заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета

Рассмотрены солевые эффекты (влияние неорганических и органических электролитов на значения pK_a^a растворенных индикаторов) в мицеллярных растворах ионных ПАВ. Выделены два типа солевых эффектов (по существу, эффектов противоионов), а именно: нормальный (общий) и специальный (специфический). Первый сводится к экранированию поверхностного заряда мицелл, а второй – в значительной мере к перестройке мицелл под действием гидрофобного органического противоиона.

1. ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Многие проблемы химии растворов в значительной мере связаны с кислотно-основным взаимодействием. К настоящему времени определены значения множества констант протолитических равновесий в жидких средах, главным образом в воде, в водно-органических смесях и в безводных органических растворителях. Поэтому как с практической, так и с теоретической точек зрения оказалось полезным классифицировать растворители, не только основываясь на многочисленных полуэмпирических спектральных параметрах полярности, донорных и акцепторных числах, параметрах «ацидности» и «базитности», и т. д. [1], но и исходя из характера их влияния на константы кислотно-основных равновесий [2,3].

В настоящее время является общепризнанным, что химическая природа растворителя определяет его так называемое дифференцирующее действие [3-6]. В этот термин иногда вкладываются несколько различающиеся понятия [7,8]. Кольтгоф [3] говорит о «разрешении» (resolution) силы кислот в данном растворителе, критерием которого является увеличение различия в значениях констант кислотной диссоциации двух (но, в общем случае, и большего количества) кислот, при переходе от растворителя, выбранного за начало отсчета (обычно это – вода) к данному растворителю. Важным признаком дифференцирования считается также различное изменение значений pK_a^1 для различных типов кислот (например, катионных и нейтральных кислот, либо карбоксильных кислот, фенолов и СН-кислот, и т. д.) при переходе от

¹ В настоящей статье все константы равновесий выражены в молярной шкале.

воды к данному неводному растворителю [2, 4-6].² При этом речь идёт, прежде всего, о растворителях с достаточно высокой относительной диэлектрической проницаемостью (по мнению различных авторов, это область значений ϵ не ниже 15-20), в которых кислотно-основные взаимодействия не слишком осложнены универсальной катион-анионной ассоциацией за счет кулоновских взаимодействий. В этом случае происходящее при замене воды на неводный растворитель изменение константы равновесия диссоциации кислоты HB^z на ион H^+ и основание B^{z-1} описывается коэффициентами активности переноса, ${}^w\gamma_i^s$, соответствующих частиц из воды в данный растворитель:

$$\text{p}K_a^s - \text{p}K_a^w = \lg {}^w\gamma_{\text{H}^+}^s + \lg {}^w\gamma_{\text{B}}^s - \lg {}^w\gamma_{\text{HB}}^s. \quad (1)$$

Индексы s и w обозначают неводный растворитель и воду, соответственно; знаки зарядов частиц HB^z и B^{z-1} опущены для простоты. Значения ${}^w\gamma_i^s$ связаны со значениями энергий Гиббса переноса соотношением $\Delta G_i^{\text{tr}}(w \rightarrow s) = RT \ln {}^w\gamma_i^s$; здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Если вода и, в значительной мере, низшие спирты рассматриваются как растворители, маскирующие или нивелирующие различия в значениях $\text{p}K_a$ кислот ("masking" solvents, "leveling" solvents [4]), то дифференцирующими ("differentiating") являются так называемые «дипольные апротонные» растворители [3, 9], которые, по Бордуэллу, правильнее называть полярными растворителями, не яв-

² Иногда под дифференцированием силы кислот подразумевают увеличение разности значений $\text{p}K_a$ различных соединений. Нам представляется, что о дифференцирующем действии лучше говорить в более широком смысле. А именно, дифференцирующими можно называть растворители, в которых значения констант диссоциации различных кислот по сравнению с их значениями в воде изменяются по-разному. При таком подходе дифференцированием может быть и сближение значений констант по сравнению с их соотношением в водном растворе. Например, значения $\text{p}K_a$ бензойной кислоты, 2,4-динитрофенола и 4-нитрофенола в воде равны 4.20, 4.11 и 7.15, соответственно. В ацетонитриле, по данным Кольтгофа с сотрудниками, они составляют 20.7, 16.0 и 20.7, соответственно. Следовательно, при переходе от воды к ацетонитрилу константа диссоциации бензойной кислоты расходится с константой диссоциации одного из нитрофенолов, и одновременно сближается с соответствующей величиной другого нитрофенола.

ляющимися донорами водородной связи [1]. Это диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, ацетонитрил, нитробензол, нитрометан, сульфолан, пропиленкарбонат, ацетон и многие другие. Иногда их определяют как растворители с ϵ не ниже 15, либо с дипольным моментом молекул не ниже 2.7 Д. Границы здесь достаточно размыты, но главные признаки – слабо выраженная ассоциация индифферентных катионов и анионов в разбавленных растворах и неспособность молекул растворителя выступать донорами водородной связи. Последнее обстоятельство имеет следствием слабую сольватацию анионов, что оказалось очень важным для протекания множества реакций в органической химии [9-11]. (Некоторые из перечисленных растворителей, такие, как ацетонитрил и особенно нитробензол и нитрометан, плохо сольватируют также и катионы).

В таких растворителях значения ΔpK_a^s , равные $pK_a^s - pK_a^w$, существенно различаются для кислот не только различного типа заряда (катионные, нейтральные, анионные), но и одного типа заряда, но различной химической природы (химического типа, «природной группы»). Если различия первого рода предсказывались еще Брэнстедом на основании теории Борна, то различия второго рода к представлениям Брэнстеда не сводятся [12].

Постепенно в литературе накапливались сведения о различном влиянии органических растворителей на константы диссоциации различных кислот и различных функциональных групп [12, 13]. Брэнстед дал известную классификацию растворителей, основываясь на их кислотно-основных свойствах и значениях ϵ [14].

Измайлов был, вероятно, первым, кто дал развернутую классификацию органических растворителей по их дифференцирующему действию; при этом жидкие кетоны, нитрилы и нитросоединения Измайлов называл дифференцирующими растворителями [15-21].³ Эти представления получили окончательное оформление в известной монографии Измайлова [22]. Они были также подробно изложены в книге Шатен-

³ Более подробно представления Измайлова о дифференцирующем действии растворителей рассмотрены в статье В. И. Лебеда и Н. О. Мchedlova-Петросяна в настоящей книге.

штейна [23], переведенной на английский язык, благодаря чему стали доступны западному читателю [4]. Измайлов классифицировал и объяснил также дифференцирующее действие кислых и основных растворителей с низкими значениями ε [21,22].

В то время как Брэнстед принимал во внимание только тип заряда сопряженной кислотно-основной пары и основность растворителя, Измайлов подробно рассмотрел влияние сольватации молекулами различных растворителей на стабильность молекул и ионов разных химических типов.

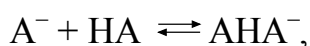
Часто допускают, что энергия Гиббса сольватации i -го иона условно может быть представлена как сумма электростатической и неэлектростатической («химической») составляющих. Последние мы обозначаем как ΔG_i^{non-el} . Это допущение, в предположении сферичности ионов, приводит к известному соотношению, объединяющему представления Брэнстеда и Измайлова:

$$pK_a^s - pK_a^w = \frac{e^2 N_A}{4.605RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \left[\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{z_{HB}^2}{r_{HB}} \right] \times \\ \times \left[\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_{H^+}^{non-el} + \Delta G_B^{non-el} - \Delta G_{HB}^{non-el}}{2.302RT}, \quad (2)$$

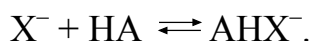
где N_A – число Авогадро, e – элементарный заряд, z – заряд соответствующей частицы, ε и ε_w – относительные диэлектрические проницаемости данного растворителя и воды, соответственно, r_i – радиусы соответствующих частиц, предполагаемые неизменными при варьировании растворителя; использована система единиц СИ. Значения ΔG_i^{non-el} отражают эффекты, обусловленные избирательной сольватацией, образованием молекулярных комплексов, ион–дипольным взаимодействием, образованием водородных связей, и так далее. Разумеется, они в большей или меньшей степени также зависят от значения ε , и сам термин «неэлектростатическая составляющая» – неточный, хотя и распространенный.

В конце 40-х – начале 50-х годов исследования Н. А. Измайлова были направлены в значительной мере на выяснение природы взаимодействия молекул карбоновых кислот и фенолов с молекулами спиртов, кетонов, ацетонитрила и других растворителей в инертной среде (бензоле) с использованием криоскопического метода, то есть интерпретации величин, обозначенных в уравнении (2) через ΔG_i^{non-el} молекул. Но в середине 50-х годов Н. А. Измайлов все больше внимания стал уделять вкладу сольватации ионов в значения ΔpK_a^s . Речь идет, в частности, о величинах ΔG_i^{non-el} ионов: «чем меньше локализован заряд аниона, чем больше его поляризуемость или рефракция, тем сильнее кислота и тем в меньшей степени она будет ослабляться при переходе к менее полярным растворителям с низкими диэлектрическими постоянными» [24]. Впоследствии эти представления нашли независимое подтверждение в работах ряда авторов, например, Э. Грюнвальда [25].

В растворителях, названных Измайловым дифференцирующими (т. е. диполярных апротонных, или полярных, не являющихся донорами водородной связи), кулоновская ассоциация ионов выражена сравнительно слабо. Но зато, вследствие дефицита водородных связей, сильно выражены процессы так называемого гомосопряжения

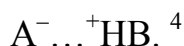


а в некоторых случаях и гетеросопряжения



Возможность образования подобных комплексных частиц в ацетонитриле, ацетоне [26] и в нитрометане [27] отмечалась и до публикаций Кольтгофа, причем первые упоминания о подобных частицах относятся к началу XX столетия [28]. Но именно в работах Кольтгофа с Чантунни и с другими сотрудниками определено большое количество констант диссоциации органических и неорганических кислот совместно с соответствующими константами гомосопряжения, а в некоторых случаях и гетеросопряжения [3, 29-32]. Наименее выражены эти явления в диметилсульфоксиде, сильнее – в диметилформамиде, и еще сильнее – в ацетонитриле [3]. По некоторым данным, гомосопряжение очень за-

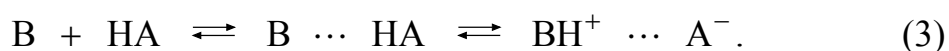
метно проявляется в нитрометане [33] и в ацетоне [34]. Аналогичные процессы возможны и с участием катионов; продукты реакций гомо- и гетеросопряжения можно в этих случаях представить как ВНВ^+ и ВНВ_1^+ , соответственно [35, 36]. Разумеется, особенно стабильны те ассоциаты, в которых анион связан водородной связью с катионом:



Таким образом, в подобных растворителях наиболее надежными являются те значения констант диссоциации кислот, которые найдены с учетом указанных побочных процессов. В 1990 году К. Изутсу опубликовал ценную сводку значений pK_a^s для множества кислот в двенадцати растворителях, отнесенных к диполярным апротонным [37].

Сводки значений ${}^w\gamma_i^s$ отдельных ионов, найденных главным образом при помощи так называемой тетрафенилборатной гипотезы, имеющиеся в литературе [38, 39], позволяют предсказывать значения ΔpK_a^s [см. уравнение (1)].

В растворителях с более низкими значениями ϵ , таких, например, как бензол, хлорбензол, четыреххлористый углерод и дихлорэтан, привычные величины pH и pK_a^s начинают утрачивать смысл. В системе, содержащей кислоту НА и основание В , при практически полном отсутствии свободных ионов кислотно-основное взаимодействие в инертном растворителе протекает через образование ассоциатов:



В результате константы кислотно-основных взаимодействий зависят от устойчивости ионных пар, что порождает множественность шкал кислотности. Описан целый ряд подходов к исследованию подобных систем [4, 40-42]. В бензоле ($\epsilon = 2.3$) не только практически отсутствуют свободные ионы, но весьма вероятна дальнейшая ассоциация ионных пар [4].

⁴ Размеры и задачи настоящей статьи не позволяют дать более подробный обзор равновесий кислот в органических растворителях; здесь приводятся лишь выборочные ссылки на некоторые важные и типичные публикации.

Своеобразный характер носят равновесия СН–кислот в 1,2-диметоксиэтаноле [43] и тетрагидрофуране [44]; в подобных системах исследования проводят в терминах реакций переметаллирования и ион-парной кислотности. Поскольку образующиеся в результате ионизации СН-кислот карбанионы в малополярных средах ассоциируют с катионами металлов (например, с Li^+ , Na^+), относительная сила кислот может определяться и устойчивостью соответствующих ионных пар.

Поэтому заслуживает внимания серия работ, посвящённых построению в таких системах криптантных шкал ион-парной кислотности (в тетрагидрофуране, бензоле и в других растворителях) [45-48]. В этом случае в качестве катиона выступает криптан соответствующего металла; есть основания предполагать, что взаимодействие иона металла, экранированного макроциклическим лигандом, будет протекать примерно одинаково с разными карбанионами. В результате даже в малополярных средах можно ожидать верной оценки относительной силы СН-кислот. В результате оказалось, что, например, в тетрагидрофуране найденные по такой методике константы располагаются в тот же ряд, что и в диметилсульфоксиде (растворителе с $\epsilon = 49$, вследствие чего ионная ассоциация практически не выражена).

Что касается способов выявления дифференцирующего действия неводных растворителей, включая смешанные водно-органические растворы, то при обработке больших массивов значений $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{S}}$ используются два основных подхода.

Во-первых, на графике зависимости $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{S}}$ в дифференцирующих растворителях от $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{W}}$ кислоты различного зарядного типа или/и различной химической природы располагаются на разных прямых, в первом приближении параллельных [2, 12, 22]. Например, при переходе от воды к органическим растворителям наиболее сильно увеличиваются значения $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{S}}$ карбоновых кислот, $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{S}}$ нитрофенолов – меньше, $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{S}}$ сульфоароматических и неорганических кислот – еще меньше, а катионных кислот – иногда даже снижаются. Со времени классических работ Измайлова было опубликовано множество примеров подобного рода [49-54]. В случае диссоциации соединений, склонных к таутомерным превращениям, ситуация осложняется [54]. Например, даже в пре-

делах одной серии однотипных соединений могут диссоциировать различные функциональные группы; к тому же положение таутомерных равновесий при смене растворителя может смещаться [54].

Во-вторых, хотя в пределах одного химического типа («природной группы») значения ΔpK_a^s различаются меньше, они все же обычно не совпадают для кислот разной силы. Причем, как указывалось выше, чем сильнее кислота, тем, как правило, меньше увеличивается соответствующее значение pK_a^s .⁵ Это приводит к тому, что в уравнении (4) угловой коэффициент a превышает единицу [6, 12, 19, 60]:

$$pK_a^s = apK_a^w + b. \quad (4)$$

Следует, однако, сразу же отметить, что из уравнения Брэнстеда–Измайлова (2) непосредственно не вытекает отличие a от единицы. Причина кроется в том, что последнее слагаемое правой части уравнения (2) при переходе от воды к органическому растворителю увеличивается более резко для более слабых кислот [54].

Наконец, возможно дифференцирование силы кислот, обусловленное избирательной сольватацией в смешанных растворителях [54].

* * *

Настоящая статья посвящена протолитическим равновесиям в так называемых организованных растворах [61], представляющих собой лиофильные наноразмерные дисперсии: мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и родственные им системы, такие, например, как микроэмульсии, суспензии липосом фосфолипидов и другие. К организованным растворам относят иногда и супрамолекулярные системы: растворы циклодекстринов, каликсаренов, дендримеров и т. п. С другой стороны, Ж. М. Лен считает супрамолекулярные системы более общей группой объектов, включающей как

⁵ Любопытно, что такая же закономерность наблюдается при сравнении значений pK_a фенолов в воде и оксиде дейтерия [55]; сведения о влиянии дейтерирования на кислотно-основные свойства и о кислотно-основных равновесиях в системе H_2O-D_2O имеются в ряде работ [23, 56-59].

растворы полостных молекул (молекул-рецепторов), так и ассоциаты амфифильных молекул (ПАВ) [62].

Ныне организованные растворы принадлежат к наиболее широко используемым жидкофазным средам. Влиянию их на скорости и равновесия различных реакций посвящено множество оригинальных статей и обзоров [54, 61, 63-67]. Организованные растворы широко применяются в различных областях аналитической химии [61, 65-69], включая хроматографию [70-73], а также для солюбилизации лекарств [74, 75], в фотофизических исследованиях [76-78], для синтеза наночастиц [79-81], и т. д. Чаще всего речь идет «по умолчанию» о системах с водной дисперсионной средой (т. е. непрерывной является водная фаза), однако обращенные мицеллы и особенно микроэмульсии, рассматриваемые обычно отдельно, также представляют исключительный интерес.

Поскольку кислотно-основные и таутомерные превращения играют значительную роль в большинстве из перечисленных процессов, представляется важным расширение представлений о протолитических равновесиях в лиофильных наноразмерных дисперсиях.

На сегодня накопилось уже достаточно данных о константах таких равновесий, и назрела необходимость проанализировать их более подробно, чем это делалось до сих пор. Такой анализ, проведенный в работах автора настоящей статьи с сотрудниками, частично уже представленный в монографии [54], привел к двум основным выводам.

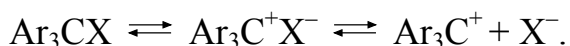
Первый из них заключается в обнаружении исключительно сильного дифференцирующего действия мицелл ПАВ и подобных им образований по отношению к силе связанных ими кислот, при сравнительно небольшом изменении абсолютных значений констант диссоциации.

Второй вывод относится к своеобразному характеру солевых эффектов, т. е. к действию электролитов на константы кислотно-основных равновесий в мицеллярных системах на основе ионных ПАВ. В отличие от солевых эффектов в растворах истинных, здесь электролиты влияют путем экранирования прежде всего поверхностного заряда на границе мицелла / вода. Кроме того, в ряде случаев наряду с указанным «нормальным» возможен «специальный» солевой эффект, сво-

дящийся к сильной перестройке мицелл ионных ПАВ под действием гидрофобных противоионов, что, в свою очередь, сильно отражается на положении кислотно-основных равновесий.

Наиболее удобно для исследования влияния организованных растворов на кислотно-основные свойства растворенных веществ использовать в качестве последних индикаторы. Интенсивная окраска, а в некоторых случаях и флуоресценция этих реагентов позволяют применять их в очень малых концентрациях, что минимизирует (хотя и не может исключить полностью) возмущение исследуемых систем. Константы кислотно-основных равновесий определяются при этом спектрофотометрическим методом.

При представлении результатов исследований мы используем термин «константы ионизации». Отметим, что в наиболее полной общей схеме диссоциации электролитов в растворах, предложенной Н. А. Измайловым, термины «ионизация» и «константы ионизации» не используются вовсе.⁶ С другой стороны, в литературе часто ионизацией и диссоциацией называются два различных процесса, а именно, превращение ковалентной молекулы в ионную пару и последующий распад на отдельные сольватированные ионы. Проще всего это может быть представлено на примере трифенилметилгалогенида:



Поскольку электронные спектры ионов индикаторных красителей мало изменяются при связывании в ассоциат с противоионами, но сильно отличаются от спектров молекул, спектрофотометрический метод в общем случае дает отношение равновесных концентраций молекул индикатора (например, НВ) и его ионов, как свободных, так и связанных в ионные пары (например, B^- , Na^+B^- , и т. п.).

Мы называем константы кислотно-основных равновесий, определяемые спектрофотометрически, константами ионизации, подразумевая, что в отсутствие ионной ассоциации они эквивалентны константам диссоциации (например, молекул НВ) на свободные ионы. В случае же

⁶ Эта схема и фигурирующие в ней константы подробно рассмотрены в статье В. И. Лебеда и Н. О. Мчедлова-Петросяна, имеющейся в настоящей книге.

наличия такой ассоциации константы ионизации кислот связаны с константами их диссоциации более сложным образом [82].

2. ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Мицеллярные растворы ПАВ являются исключительно ценными средами для проведения различных химических реакций и физико-химических процессов. Занимая зачастую менее одного процента общего объема раствора, мицеллы ПАВ могут оказывать решающее влияние на положение равновесия и на скорости протекания различных реакций.

Мицеллы коллоидных ПАВ относятся к самопроизвольно образующимся (самоассоциированным), а, следовательно, лиофильным по определению коллоидам. Помимо традиционных (главным образом – сферических) мицелл катионных, анионных, неионных, цвиттерионных и других ПАВ представляют интерес мицеллы, модифицированные добавками органических растворителей (особенно – ограниченно растворимых в воде спиртов), микроэмульсии различных типов (являющиеся производными мицелл), смешанные мицеллы ПАВ, мицеллы несферической формы, например, цилиндрические (палочкообразные) и ленточные (червеобразные) мицеллы ионных ПАВ, возникающие при повышенных концентрациях ПАВ, а также при введении в раствор неорганических солей в высоких концентрациях либо гидрофобных протиононов, а также суспензии липосом фосфолипидов.

Некоторые из перечисленных структур представлены на схеме 1 [54].

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, а также пленки Лэнгмюра–Блоджетт. По некоторым данным, многие растворимые в воде супрамолекулы либо образуют коллоидные дисперсии (каликсарены) [83], либо сами по себе могут рассматриваться как мономолекулярные мицеллы (например, некоторые каликсарены [84] и особенно – дендримеры) [85-88].

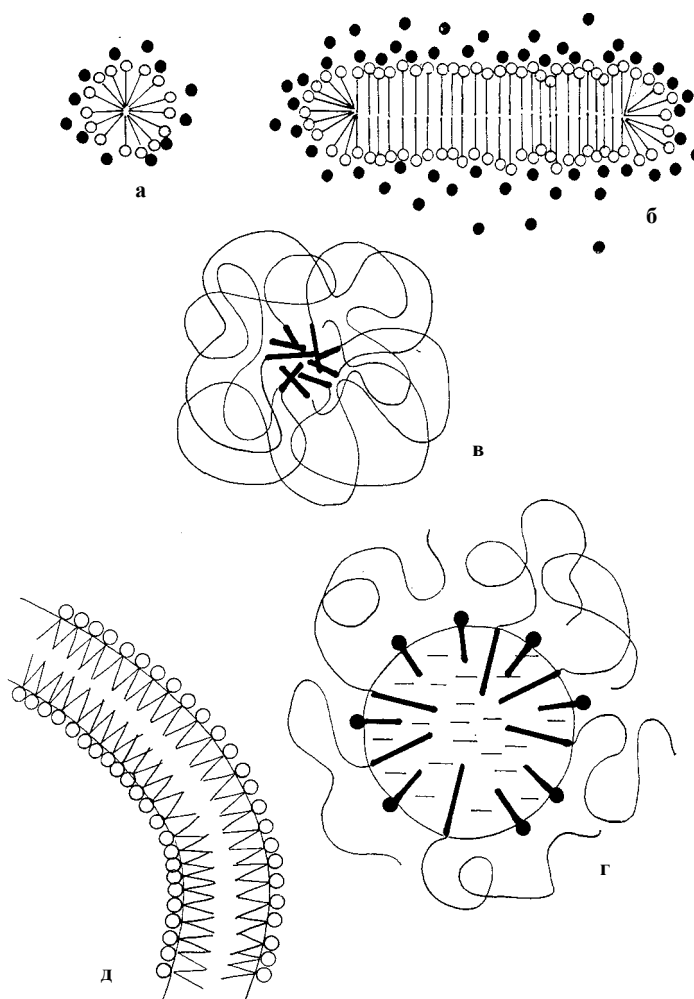


Схема 1. Различные типы ультрамикроразногенов систем (без соблюдения масштабов): а – сферическая мицелла ионного ПАВ; б – цилиндрическая мицелла ионного ПАВ; в – мицелла неионного ПАВ; г – капля прямой микроэмульсии на основе неионного ПАВ; д – фрагмент везикулы [54].

Здесь мы рассматриваем прежде всего системы, в которых непрерывной фазой (дисперсионной средой) является вода. Но значительный интерес представляют собой лиофильные коллоидные системы, в которых вода диспергирована в виде «луж» (water pools) и проявляет при этом необычные свойства. Речь идет, прежде всего, об обращенных микроэмульсиях на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ в среде *n*-гексана или *n*-октана.

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

Перенесение на организованные растворы представлений, развитых для органических растворителей (см. предыдущий раздел), связано с рядом упрощающих допущений. Общепринятая в настоящее время концепция «псевдофазы» [54, 63-65] подчеркивает условность применения понятия «фаза» к мицеллам ПАВ. Для константы кислотной ионизации в псевдофазе справедливо выражение:

$$pK_a^m \equiv -\lg K_a^m = -\lg(a_{H^+}^m a_B^m / a_{HB}^m). \quad (5)$$

Естественно, отличие этой величины от величины показателя константы в водной фазе, также выраженной через активности,

$$pK_a^w = -\lg(a_{H^+}^w a_B^w / a_{HB}^w),$$

сводится к комбинации коэффициентов активности переноса из воды в псевдофазу, ${}^w\gamma_i^m$:

$$\Delta pK_a^m = pK_a^m - pK_a^w = \lg {}^w\gamma_{H^+}^m + \lg {}^w\gamma_B^m - \lg {}^w\gamma_{HB}^m. \quad (6)$$

Однако экспериментальное определение значений pK_a^m затруднительно. Поэтому наряду с понятием о псевдофазе ключевым является также концепция «кажущейся» (apparent) константы ионизации индикатора:⁷

$$pK_a^a = pN_w + \lg \{ [HB]_t / [B]_t \}. \quad (7)$$

Индекс t (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора. Значения pN_w характеризуют водную (объемную) фазу, и определяются, как правило, потенциометрически, со стеклянным электродом в цепи с переносом, а отношение равновесных концентраций сопряженных форм индикатора устанавливается спектрофотометрически. При этом концентрации выбирают таким образом, чтобы на один ансамбль молекул ПАВ приходилось не более одной молекулы индикатора.

⁷ Как указывалось выше, индикаторы являются наиболее подходящим инструментом для исследования мицелл ПАВ и подобных им объектов. Поэтому дальнейшее изложение адаптировано именно к системам [мицелла ПАВ + молекула (ион) индикатора].

Численную концентрацию мицелл, ν , в растворе ПАВ можно оценить с помощью средних чисел агрегации, $\bar{n}$, и критических концентраций мицеллообразования, ККМ: $\nu = N_A (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) / \bar{n}$. Числа агрегации составляют обычно от нескольких десятков до сотен единиц. Применяемые в качестве т. н. молекулярных проб индикаторы обычно имеют коэффициенты молярного поглощения порядка $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Следовательно, их «репортерные» свойства вполне реализуются при концентрациях порядка $(1-0.1) \times 10^{-5} \text{ M}$. Интенсивно люминесцирующие красители можно применять в еще меньших концентрациях.

Но следует отметить, что наряду с индикаторами в качестве реагентов для исследования мицелл ПАВ как реакционной среды иногда применяются и более простые реагенты, например, высшие жирные кислоты [89-91].⁸

Удобство значений pK_a^a обусловлено тем, что, во-первых, параметр pH_w определить достаточно просто,⁹ а, во-вторых, априори нет уверенности в полном связывании обеих сопряженных форм индикатора, B^{z-1} и HB^z . Константы же K_a^a таковы, что на стадии их получения нет необходимости точно знать степень связывания реагентов; она может быть установлена дополнительными исследованиями. Если обе сопряженные формы совершенно не связаны псевдофазой, то значение pK_a^a будет просто совпадать со значением, найденным в той же буферной системе в отсутствие мицелл ПАВ. Последнюю величину мы обозначаем символом pK_a^{w*} ; она соответствует ионной силе буферного раствора I . Полноты связывания стремятся достичь, применяя красители, существующие в растворах в виде ионов, заряд которых противо-

⁸ Сходные исследования проведены в нашей лаборатории С. В. Ельцовым; результаты готовятся к публикации.

⁹ Присутствие ПАВ в водном растворе может вызвать при определении pH целый ряд осложнений, но последние сводятся скорее к сдвигу кислотно-основного равновесия в буферной системе; значение кажущейся константы ионизации индикатора при этом определяется достаточно надежно. Подробные данные, подтверждающие этот вывод, можно найти в *Supplementary electronic material* к недавней публикации [92].

положен заряду поверхности мицелл [93-108]. Другой, в общем случае более надежный путь – использовать красители, содержащие гидрофобные фрагменты (обычно – длинные углеводородные цепочки), обеспечивающие вхождение в псевдофазу не только в случае противоположного, но даже в случае одноименного заряда ионной части красителя и заряженной поверхности [92, 109-119].

В общем случае «инструментальная» величина pK_a^a характеризует по существу двухфазное равновесие. То же относится и к случаю полного связывания обеих сопряженных форм индикатора псевдофазой, так как значение pH относится к непрерывной водной фазе, а индикаторное отношение $\{[HB]_t/[B]_t\}$ – к мицеллярной. Значение pK_a^a в условиях полного связывания форм B^{z-1} и HB^z мы обозначаем через pK_a^{ac} ; верхний индекс «с» – от слова complete. По существу, мы имеем дело с особым типом равновесий, характерным для организованных растворов, наделенных чертами как гомогенной, так и гетерогенной систем.

Каким же должно быть влияние связывания на кислотно-основные свойства индикаторов? На заре применения ставших ныне классическими индикаторов, таких, например, как сульфифталеины, были обнаружены, наряду с «солевыми ошибками» и так называемые «белковые ошибки» ("protein errors") [120-122]. В сущности, эти «ошибки», т. е. изменение значения индикаторного отношения по сравнению с таковым в данной буферной системе в отсутствие белковых молекул, и были следствием связывания индикатора гигантской биомолекулой, представляющей собой псевдофазу.

Полуколичественное прогнозирование мицеллярных эффектов и поверхностной кислотности началось еще в 1934 г. с работ Г. Хартли по объяснению «белковых» и «коллоидных» ошибок индикаторов [123]. Сформулированные в результате «правила Хартли» [123, 124] сводятся главным образом к сильному влиянию катионных ПАВ на анионные индикаторы и анионных ПАВ – на катионные. Причем в присутствии мицелл катионных ПАВ pK_a^a снижаются по сравнению с pK_a^w , а в присутствии анионных ПАВ – повышаются.

В сущности, первая часть правил отражает факт преимущественного связывания заряженной поверхностью мицелл противоположно заряженных ионов красителей; как было сказано выше, в связи с использованием гидрофобных индикаторов теперь имеется много примеров иного рода.

Ниже мы покажем, что и вторая часть правил Хартли знает немало исключений. Но вначале рассмотрим упрощенную модель, объясняющую характер изменений pK_a^{ac} .

Рассмотрим, прежде всего, состояние кислотно-основных индикаторов в мицеллах ионных ПАВ.¹⁰ На схеме 2 изображен индикатор, локализованный в слое Штерна мицеллы катионного ПАВ, например, *N*-цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$, или цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$.

Большинство авторов полагает, что именно слой Штерна (или, точнее, область Штерна) является местом локализации ионизирующихся групп индикаторных красителей. Аналогичную схему можно изобразить и для мицеллы анионного ПАВ, например, *n*-додецилсульфата (или лаурилсульфата) натрия (ДСН), $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$.

Исходя из больцмановского распределения ионов вблизи заряженной поверхности, можно ожидать сгущения протонов вблизи отрицательно заряженной поверхности и гидроксильных ионов – вблизи положительно заряженной. Если эти изменения считать единственным механизмом влияния локального электрического заряда, то, исходя из закона действия масс, равновесие должно сдвинуться в сторону HB^{z-1} на поверхности мицелл катионных ПАВ, и в сторону HB^z – на поверхности мицелл анионных ПАВ.

Другими словами, считая, что константа кислотно-основного равновесия должна оставаться такой же, как в водном растворе, предполагаем, что изменение индикаторного отношения, фиксируемое спектро-

¹⁰ Часто употребляется термин «ионогенные ПАВ». По-видимому, ионные ПАВ, являющиеся в воде (вне мицелл, в мономерном состоянии) сильными электролитами, правильнее называть «ионофорными», в соответствии с терминологией, установившейся для электролитов обычных. Ионогенными же можно называть ПАВ, являющиеся слабыми электролитами, например, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$, и т. д.

фотометрически (и подчас отчетливо заметное визуально), компенсирует сдвиг истинного (реального) значения рН в области локализации индикатора.

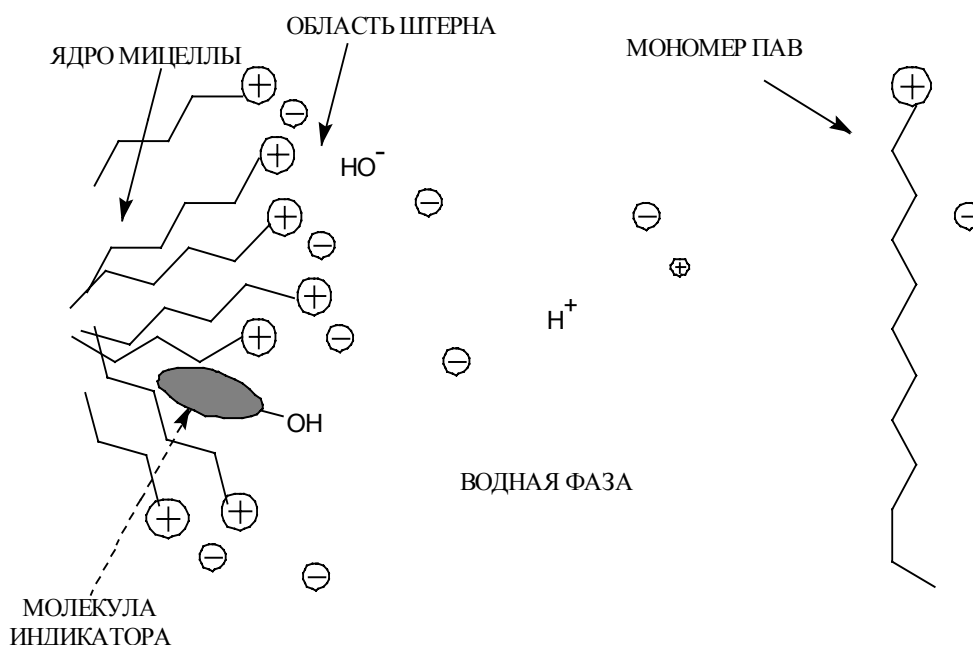


Схема 2. Фрагмент мицеллы катионного ПАВ и кислотно-основный индикатор.

Эффекты среды, т. е. значения $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$, могут в мицеллах по абсолютной величине могут превышать 4 единицы [125-129]. Эти изменения часто использовались для оценок электростатических потенциалов Ψ поверхностей мицелл (электрических потенциалов слоя Штерна), а также других границ раздела.

Введение в водную фазу электролитов приводит к экранированию поверхностного заряда и снижению $|\Psi|$, что, в свою очередь, может привести к изменению значений pK_a^{ac} до 2 единиц [105-107, 118].

Однако постепенно стало выясняться, что мицеллы и им подобные структуры оказывают на индикаторы еще какое-то дополнительное воздействие, помимо электростатического [93]. Тем более что и в мицеллах неионных ПАВ значения pK_a^{ac} многих индикаторов весьма существенно отличаются от их значений pK_a^w .

Для количественной интерпретации значений pK_a^{ac} наиболее употребительной является на сегодня так называемая электростатическая модель, развитая рядом авторов, и прежде всего Макерджи [93], Фунасаки [94, 130, 131] и Фромхерцем [109]. Эта модель, а также альтернативные подходы, будут рассмотрены ниже, после описания основных характеристик мицелл ПАВ.

Количество опубликованных значений pK_a^a непрерывно возрастает. Так, если в 1989 году в обзоре Эль Сеуда [129] было собрано чуть больше 400 значений, то на сегодня только в нашей лаборатории их определено более тысячи. Некоторые из этих результатов будут представлены ниже; мы используем следующую нумерацию констант:



Например, равновесиям ионизации катиона, нейтральной молекулы и аниона отвечают константы K_{a0} , K_{a1} и K_{a2} , соответственно, и т. д.

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, особенно потому, что многие самосогласованные модели были построены различными авторами для ограниченных классов индикаторов. Исключение составляют, пожалуй, работы Драммонда и Гризера, изучавших индикаторы различных классов [99-102, 111-114].

3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МИЦЕЛЛ. ПОЛЯРНОСТЬ ПСЕВДОФАЗЫ И ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Строение сферических мицелл («мицелл Хартли») неионного ПАВ, гидрофильной частью которого является оксиэтиленовая цепочка, и ионного ПАВ, на примере катионного, в сечении плоскостью рисунка условно изображено на схеме 3.¹¹ Радиус подобных мицелл составляет обычно от ≈ 2 до ≈ 4 нм.

¹¹ К настоящему времени в литературе накоплено огромное количество подробных данных о строении мицелл ПАВ различных типов в водных растворах; здесь мы даем лишь упрощенную схему.

Движущей силой мицеллообразования в растворах ПАВ является гидрофобное взаимодействие [130]. Как известно, мицеллы, появляющиеся в растворах ПАВ по достижении ККМ, представляют собой высокопористые, сильно гидратированные разупорядоченные кластеры, находящиеся в состоянии динамического равновесия с объемной фазой. Системы практически монодисперсны. Это образования, возникающие путем самопроизвольного диспергирования в воде. Среднее время пребывания молекулы (иона) ПАВ в мицелле составляет $10^{-7} - 10^{-5}$ с, а среднее время полного обновления мицеллы – порядка 10^{-3} с [54, 67, 131, 132]. Лиофильность мицеллярных растворов ПАВ и родственных им систем позволяет применить термодинамический подход, основанный на концепции псевдофазы. Возникают равновесия, характерные как для гомогенных, так и для гетерогенных систем. Удобство мицеллярных растворов ПАВ заключается также в их прозрачности и стабильности; это – особая разновидность жидких сред, своеобразный мост между объектами традиционной физико-химии растворов и классической коллоидной химией зелей и эмульсий.

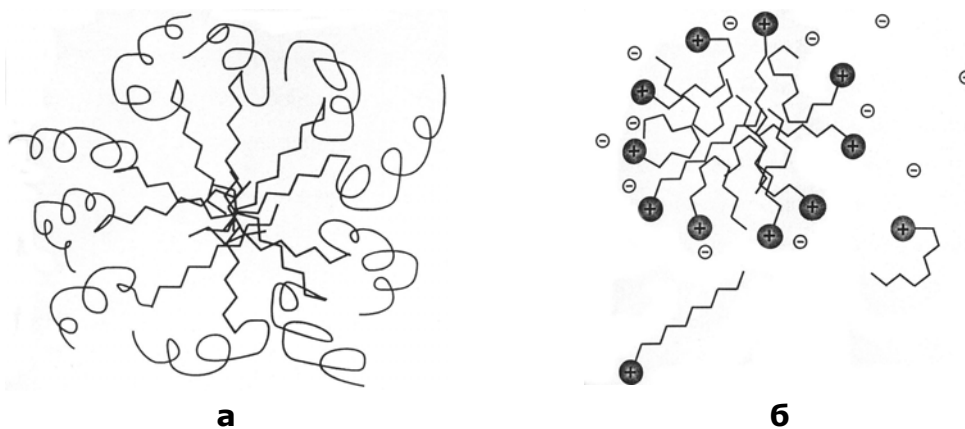


Схема 3. Сферические мицеллы:
а – неионного ПАВ; б – катионного ПАВ.

Поэтому в мицеллярных средах многократно исследовались кислотно-основные равновесия, таутомерия и изомерия органических соединений, окислительно-восстановительные процессы и комплексообразование с участием ионов металлов. Соответствующие литературные ссылки можно найти в монографии автора [54]. Там же представлены соображения о величине лапласовского давления, обусловленного вы-

сокой кривизной мицелл, а также применимости принципа доннановского равновесия.

Как уже отмечалось выше, мицеллам ПАВ свойственен полиморфизм; перестройка сферических мицелл в анизометрические происходит при увеличении концентрации ПАВ, а в случае ионных ПАВ – и при введении в раствор электролитов.

В случае мицелл ионных ПАВ в плотном поверхностном слое (слое Штерна) остается часть противоионов, остальные же распределены в прилегающей диффузной части двойного электрического слоя, образуя вместе с ко-ионами ионную атмосферу вокруг заряженной частицы. Степень диссоциации ионного ПАВ в мицелле, α , обычно составляет для разных ПАВ и по оценкам различных авторов, от 0.5 до 0.1. Иногда используют другую характеристику, степень нейтрализации ионных головок ПАВ в слое Штерна противоионами: $\beta = 1 - \alpha$.

Концентрация ПАВ в мицеллярной псевдофазе составляет несколько молей на литр. Поэтому область Штерна ионных мицелл, в которой ионные головки и противоионы соседствуют с водой и углеводородными цепочками, можно, вероятно, рассматривать как смесь воды и углеводорода, растворенную в расплавленной соли. Такая модель возникает по аналогии с концепцией Ч. Крауса, трактовавшего очень концентрированный раствор соли в органическом растворителе как раствор последнего в расплавленной соли [133]. Возможно, аналогии с ионными жидкостями [134, 135] и с исследованными Й. Покером ионными кластерами, образующимися при высоких концентрациях солей в неполярных растворителях [136] также окажутся полезными для понимания свойств поверхности мицелл ионных ПАВ как реакционной среды.

В этом разделе остановимся еще на двух проблемах, а именно, на вопросе оценки полярности и некоторых других характеристик мицеллярной псевдофазы и на возможности теоретического расчета электростатического потенциала слоя Штерна.

Оценки микровязкости псевдофаз, основанные главным образом на основании данных о возбужденном состоянии и о характере фотофизических процессов, весьма разноречивы [137].

Значения эффективной относительной диэлектрической проницаемости ϵ_m мицеллярной псевдофазы оцениваются, как правило, путем

сравнения спектров поглощения различных сольватохромных соединений (от алкилпиридиний иодида до сложных красителей и металлокомплексов) в мицеллах и в неводных растворителях (включая водно-органические смеси) [138-143]. Достаточно широкий разброс значений ϵ_m [131, 137, 136, 144], становящийся еще более заметным в случае фосфолипидных бислоев, организованных в везикулы и биомембраны [145], бесспорно отражает множественность мест возможной локализации с различной полярностью в псевдофазе, являясь яркой иллюстрацией как неоднородности последней, так и особой ее склонности к избирательной сольватации связанных реагентов. Значения ϵ_m варьируют от значений, свойственных углеводородным растворителям, до «водного» значения (ϵ_w). В случае мицелл ионных ПАВ, ввиду высокой концентрации ионов в гидрофильной части, погрешности может вносить и диэлектрическое насыщение.

Все же на основании совокупности литературных данных разумно предположить, что в области Штерна, где локализованы не слишком гидрофобные или, по крайней мере, дифильные индикаторы, значения ϵ_m для мицелл катионных ПАВ алкиламмониевого типа несколько ниже 40, а для анионных ПАВ типа сульфатов или сульфонатов – несколько выше 40. Более разносторонняя информация, выраженная в виде значений сольватохромных параметров Димрота – Райхардта [$E_T(30)$ и E_T^N] и Камле – Тафта (π^* и других) и отражающая, наряду с полярностью, также донорно-акцепторные свойства мицелл и способность их к образованию водородных связей, также указывает на некоторую «водоподобность» мицелл анионных ПАВ по сравнению с мицеллами катионных и неионных ПАВ и определенное сходство этих свойств для двух последних типов мицелл [108, 119, 139, 141-143].

Одним из наиболее чувствительных сольватохромных индикаторов вообще и для исследования мицелл ПАВ и им подобных структур в частности является 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1) фенолят, или индикатор Райхардта [1, 134, 135, 141-143, 146-148]. В таблице 1 представлены значения максимумов полос поглощения и соответствующих нормализованных параметров полярности E_T^N (для воды $E_T^N \equiv 1$, для тетраметилсилана $E_T^N \equiv 0$).

Таблица 1. Значения $\lambda_{\max}$, pK_a^{ac} и ΔpK_a^{ac} сольватохромного индикатора 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилтиридиний-1) фенолята в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и родственных системах; концентрация ПАВ: 0.01 М, $I = 0.05$ М (буфер + NaCl) и 25 °С, если не указано иначе ^а

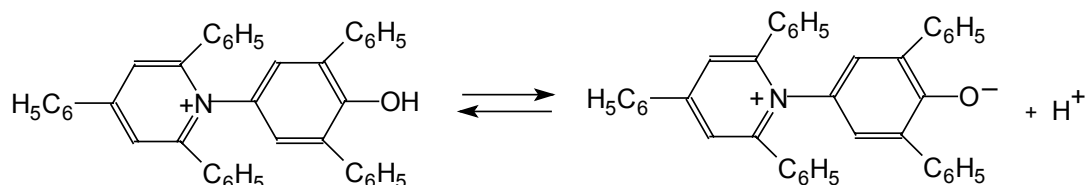
Мицеллярная система	$\lambda_{\max}$, нм (E_T^N) ^б	pK_a^{ac}	ΔpK_a^{ac}
ДСН ^в	497 (0.828)	10.70 ± 0.01	2.06
ДСН, 0.40 NaCl	497 (0.828)	10.20 ± 0.03	1.56
ДСН, 0.003 М <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ N(C ₂ H ₅) ₃ HSO ₄	503 (0.807)	—	—
ДСН, 0.01 М N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ I ^г	505 (0.800)	9.89 ± 0.14	1.25
ДСН – 1-пентанол – бензол – вода ^{д, е}	501-503 (0.810)	10.35 ± 0.11	1.71
ДСН, 50 °С	502 (0.810)	10.61 ± 0.04	1.97
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇ OSO ₃ Na, 50 °С	511 (0.779)	10.29 ± 0.03	1.65
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na, 50 °С	502 (0.810)	10.50 ± 0.01	1.86
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na, 50 °С	510 (0.783)	10.47 ± 0.07	1.83
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na, 0.40 NaCl	501 (0.814)	9.57 ± 0.03	0.93
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na (0.02 М)	496 (0.832)	9.67 ± 0.05	1.03
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na (0.03 М)	507 (0.793)	10.27 ± 0.01	1.63
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na, 50 °С	505 (0.800)	10.12 ± 0.03	1.48
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	495 (0.835)	10.34 ± 0.04	1.70
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na, 50 °С	495 (0.835)	—	—
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₃ OSO ₃ Na	495 (0.835)	10.91 ± 0.03	2.27
Липосомы фосфолипидов (0.002 М) ^ж	513 (0.773)	10.12 ± 0.09	1.48
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₂ OSO ₃ Na	528 (0.724)	10.19 ± 0.04	1.55
ДСН (0.01 М) + нонилфенол 12 (0.01 М)	520 (0.749)	10.47 ± 0.03	1.83
Неионный ПАВ нонилфенол 12	538 (0.693)	9.10 ± 0.05	0.46
Твин 80 – 1-пентанол – <i>n</i> -гексан – вода ^{д, з}	545 (0.672)	9.18 ± 0.05	0.54
Твин 80 – 1-бутанол – <i>n</i> -гексан – вода ^{д, з}	535 (0.702)	9.22 ± 0.05	0.58
Тритон Х 100 – 1- бутанол – <i>n</i> -гексан – вода ^{д, з}	543 (0.678)	8.98 ± 0.05	0.34
Бридж 35 – 1- бутанол – <i>n</i> -гексан – вода ^{д, з}	554 (0.645)	8.42 ± 0.05	–0.22

Таблица 1. Продолжение

Мицеллярная система	$\lambda_{\max}$, нм (E_T^N) ^б	pK_a^{ac}	ΔpK_a^{ac}
Твин 80 – циклогексано́л – <i>n</i> -гексан – вода ^{д, з}	544 (0.674)	9.10 ± 0.05	0.46
Твин 80 – 1-бутано́л – циклогексан – вода ^{д, з}	545 (0.672)	9.17 ± 0.05	0.53
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ [–] (0.001 М)	550 (0.657)	8.00 ± 0.08	–0.64
ЦТАБ ^и	540 (0.687)	7.42 ± 0.02	–1.22
ЦТАБ, 0.40 NaCl	543 (0.678)	8.09 ± 0.03	–0.55
ЦТАБ, 0.01 М C ₇ H ₇ SO ₃ Na ^г	540 (0.687)	8.14 ± 0.02	–0.50
ЦТАБ, 50 °С	542 (0.681)	7.22 ± 0.05	–1.42
ЦТАБ (0.003 М), 4.00 KCl	562 (0.623)	8.60 ± 0.02	–0.04
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Br	535 (0.702)	7.18 ± 0.03	–1.46
ЦПХ ^к	538 (0.693)	7.09 ± 0.01	–1.55
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Cl, 30 °С	543 (0.678)	7.30 ± 0.01	–1.34
ЦПХ – 1-пентано́л – <i>n</i> -гексан – вода ^{д, з}	533 (0.708)	7.8 ± 0.3	–0.84

^а Значение pK_a^w принято равным 8.64 [142, 143], $\lambda_{\max}$ в воде: 453 нм; ^б $E_T^N = [E_T(30) - 30.7]/32.4$; $E_T(30) = 28591/\lambda_{\max}$ (ккал/моль); ^в ДСН = *n*-C₁₂H₂₅OSO₃Na; ^г без добавок NaCl; ^д микроэмульсии с объемной долей дисперсной фазы $\phi = 1.3\%$; ^е молярное соотношение органических компонентов 1 : 7 : 4, но при варьировании соотношения (1 : 3.5 : 2; 1 : 10.5 : 4, и т. д.) изменения pK_a^{ac} остаются в пределах ± 0.1 ; ^ж смесь фосфатидилхолина и кардиолипида в молярном соотношении 18 : 1; ^з в этих микроэмульсиях на один моль ПАВ приходится от 2.5 до 6.5 молей спирта и от 0.7 до 1.4 молей углеводорода; ^и ЦТАБ = *n*-C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br; ^к ЦПХ = *n*-C₁₆H₃₃NC₅H₅Cl.

Там же представлены значения pK_a^{ac} бесцветной катионной кислоты, при депротонировании которой и образуется сольватохромный краситель Райхардта:



Данные таблицы, составленной по результатам наших исследований [108, 119, 147], дают представление о характере изменений параметра E_T^N и pK_a^{ac} в зависимости от испытываемой ультрамикрорегенной системы.

Область локализации сольватохромного индикатора оказывается наименее полярной в случае мицелл катионных и неионных ПАВ, а наиболее полярной – в случае ПАВ анионных. Следует отметить, что значения E_T^N в наименее полярных из представленных в таблице 1 систем примерно соответствуют этанолу ($E_T^N = 0.654$), значительно превосходя в этом отношении ацетонитрил, диметилсульфоксид и ацетон ($E_T^N = 0.460, 0.444$ и 0.355 , соответственно [1]). В целом это может говорить о довольно сильной гидратации поверхностных областей мицелл, что и естественно, с учетом гидрофильности этой области. Даже в некоторых концентрированных водно-солевых системах достигаются более низкие значения E_T^N . Так, в 3.2 М водном растворе бромида тетра-*n*-бутиламмония $E_T^N = 0.48$ [150].

Что касается величины pK_a^{ac} , то можно лишь констатировать, что она принимает наибольшие значения в случае анионных ПАВ, а наименьшие – в случае катионных (таблица 1). Достаточно четко проявляется экранирующее действие фоновых (или, по биофизической терминологии, поддерживающих) электролитов. В то же время, на примере анионных ПАВ очевидно, что нет отчетливой связи между параметрами равновесий сольватохромного индикатора и длиной углеводородной части ПАВ. Здесь следует сказать, что отмечавшееся в литературе сильное влияние длины углеводородной цепочки на константу ионизации индикатора Райхардта [142] вполне объясняется различием концентраций противоиона в объемной фазе при использовании катионных ПАВ с существенно различающимися значениями ККМ в безбуферной системе [54, 119]. Значение pK_a^{ac} в липосомах фосфолипидов согласуется с общим характером влияния этих дисперсных систем на индикаторные равновесия [151].

Строго говоря, индикаторы в этом случае несут информацию не о «чистой» мицелле (гомомицелле ПАВ), а о свойствах мицеллы в области локализации индикатора, что может служить дополнительной причиной противоречивости данных о свойствах мицелл, получаемых при помощи хромофорных реагентов.

Согласно Н. П. Комарю [149, стр. 103], использование кислотно-основных индикаторов в растворах, особенно в буферных, является типичным случаем применения индикаторной системы, много меньшей совмещенной системы, что позволяет снизить погрешность до минимума. Но это в полной мере относится лишь к истинным растворам, в мицеллярных же системах (как и вообще в ультрамикрогетерогенных) ситуация иная. Неизбежно возмущение близлежащей окружающей части мицеллы индикатором, зависящее от размеров и других свойств хромофорной системы. Тем более это относится к такой крупной молекуле, какой является диполь 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1) фенолята. Как показывают численные оценки, длина молекулы индикатора Райхардта составляет 1.3 нм, в то время как радиус сферической мицеллы ДСН около 2 нм [119]. Объем мицеллы ДСН всего в ≈ 30 раз больше объема молекулы этого индикатора.

В этой связи представляется важным изучить в различных лиофильных дисперсных системах не только стандартный индикатор Райхардта, а целый набор его производных и аналогов. Вполне естественно ожидать, что индикаторы сходного строения, но различной гидрофобности, будут локализованы несколько иначе. Такие исследования уже были проведены с микроэмульсиями [147]. Они показали, что области локализации даже самых липофильных индикаторов отвечает значение параметра полярности E_T^N не ниже 0.4, и наличие в микрокаплях «чистого» углеводородного ядра маловероятно.¹²

Рассмотрим теперь проблему оценки значений электрического потенциала на границе раздела наночастица/вода, Ψ . Для интерпретации

¹² Для осознанного отбора индикаторов этого ряда, дающих наиболее объективную информацию о границе раздела псевдофаза / вода, нами совместно с Ю. В. Исаенко и Н. А. Водолазкой было проведено исследование одиннадцати соединений в мицеллах и микроэмульсиях на основе анионных, неионных и катионных ПАВ. Результаты готовятся к публикации.

данных о равновесиях в мицеллярных растворах ПАВ и в других лиофильных микро- и ультрамикроретерогенных системах важно располагать по возможности точным значением Ψ . Существуют три основных способа оценки значений Ψ : электрокинетические исследования, теоретический расчет и применение рН-индикаторов.

Прямые электрохимические измерения позволяют получить лишь значение электрокинетического потенциала мицелл, ζ («дзета-потенциала»), который по абсолютной величине ниже Ψ .

Для расчета значений Ψ можно использовать приближенную формулу для поверхностной плотности заряда сферических коллоидных частиц радиуса r , полученную Х. Ошимой, Т. Хили и Л. Уайтом [152] решением нелинейного уравнения Пуассона – Больцмана:

$$\frac{\alpha}{s_i} - \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kRT}{F} \sinh(Y/2) \left(1 + \frac{2}{kr \cosh^2(Y/4)} + \frac{8 \ln[\cosh(Y/4)]}{(kr)^2 \sinh^2(Y/2)} \right)^{\frac{1}{2}} = 0, \quad (9)$$

здесь s_i – площадка, занимаемая на поверхности мицеллы одной ионной головкой ПАВ, $Y = \Psi F / RT$, F – число Фарадея, k^{-1} – дебаевская длина (приведенная толщина диффузной части двойного электрического слоя), $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, $\varepsilon = 78.5$ при $T = 298.15 \text{ К}$.

Результаты некоторых пробных расчетов [54, 119] представлены в таблице 2 (в качестве примера выбраны мицеллы ДСН).

Из этих данных видно, что неопределенность результатов, зависящих от параметров мицелл, довольно велика. Даже для таких сравнительно «хорошо определенных» коллоидных объектов, как сферические мицеллы ДСН, расчетное значение Ψ при фиксированной равновесной концентрации ионов Na^+ в объемной фазе варьирует в широких пределах. Особенно сильно влияет на результаты расчетов выбор значений α . Известно, что эти значения, найденные при помощи различных экспериментальных методов, отличаются друг от друга [113, 118, 119]. Так, для мицелл ДСН кондуктометрический метод дает значения $\alpha = 0.3\text{-}0.4$ [153], в то время как потенциометрические измерения и анализ зависимости ККМ от концентрации противоиона приводят к значениям $\alpha = 0.20\text{-}0.26$ [111]. Кроме того, некоторую неопределен-

ность вносит и выбор значения ε , которое в данных расчетах приравнено значению в чистой воде.

Таблица 2. Значения поверхностного электрического потенциала мицелл додецилсульфата натрия, Ψ , рассчитанные по формуле Ошиму-Хили-Уайта для различных значений I , r , s_i , и α (25 °C)

№	I , М	r (мицелл), нм	s_i , нм ²	α	Ψ , мВ
1	0.008	1.8	0.609	1	-193
2	0.01	1.8	0.50	1	-199
3	0.01	1.8	0.609	0.55	-148
4	0.01	1.8	0.609	0.20	-78
5	0.01	1.8	0.66	0.20	-73
6	0.01	1.8	0.66	0.25	-88
7	0.01	1.8	0.66	0.30	-100
8	0.01	2.0	0.90	0.20	-59
9	0.05	1.8	0.609	1	-147
10	0.05	1.8	0.609	0.55	-111
11	0.05	1.8	0.609	0.30	-75
12	0.05	1.8	0.384	0.55	-140
13	0.05	1.8	0.384	0.20	-78
14	0.05	2.0	0.60	0.20	-57
15	0.05	1.8	0.459	0.20	-68
16	0.05	1.8	0.506	0.20	-63
17	0.05	1.8	0.609	0.20	-54
18	0.05	1.8	0.663	0.20	-50
19	0.05	1.8	0.66	0.30	-71
20	0.05	1.8	0.66	0.35	-79

Тем более неопределенный характер будут носить подобные расчеты для многочисленных лиофильных коллоидных систем, для которых значения параметров α , s_i и r точно неизвестны. Полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита, еще больше усложняет ситуацию. Однако для ориентировочных оценок уравнение (9) во всех случаях полезно.

Высказывались мнения, что поверхность мицелл неионных ПАВ может быть заряжена по двум причинам: из-за заряда самого индикатора в его ионной форме [115] либо за счет образования макроциклического комплекса полиоксиэтиленовой цепочки с катионом металла

[154]. Представляется, однако, что не менее вероятной причиной возможного возникновения электрического потенциала на поверхности мицелл неионных ПАВ является проникновение ионов электролитов из объемной фазы в гидратированную область полиоксиэтиленовых групп. При этом за счет различной подвижности катионов и анионов поверхностный потенциал может возникать по такому же механизму, как и диффузионный и фазовый потенциалы в электрохимических цепях с переносом.

Но пока нет экспериментальных данных, которые бы определенно указывали на наличие сколько-нибудь существенного заряда поверхности мицелл неионных ПАВ с оксиэтиленовыми группами.

Далее рассмотрим количественное описание протолитических равновесий в мицеллярных растворах.

4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ: ОСНОВНЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Наиболее распространенной является модель, основанная на учете электростатического потенциала поверхности раздела фаз и сольватационных эффектов [92-94, 96-119, 147, 151, 157-163]. Помимо оригинальных работ, имеется ряд обзоров [64, 164-167].¹³

Рассмотрим распределение i -й частицы между водой и мицеллярной псевдофазой. В общем случае частица несет заряд z_i , являясь ионом, а поверхность мицелл заряжена. В этом случае условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов иона i в обеих фазах. В таком случае константа распределения между фазами, P_i , равна:

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = P_i^0 \exp(-z_i \Psi F / RT) = ({}^w \gamma_i^m)^{-1} \exp(-z_i \Psi F / RT). \quad (10)$$

Величина $-RT \ln P_i^0$ является так называемым адсорбционным потенциалом Штерна, характеризующим способность иона связываться по-

¹³ В этих многочисленных работах применялись несколько различающиеся обозначения одних и тех же параметров. Мы стремились использовать наиболее распространенные обозначения.

верхностью независимо от знака и величины заряда последней. Для энергии Гиббса переноса i -й частицы справедливо:

$$\Delta G_i^{tr}(w \rightarrow m) = -RT \ln P_i = RT \ln {}^w\gamma_i^m + z_i \Psi F. \quad (11)$$

В частности, применяя эти соотношения к протону, получаем выражение для значения pH_m :

$$pH_m \equiv -\log a_{H^+}^m = pH_w + \lg {}^w\gamma_{H^+}^m + \Psi F / RT \ln 10. \quad (12)$$

Таким образом, в рамках данной модели разность pH_m и pH_w определяется не только зарядом поверхности, но и ее сольватационными свойствами. Величину pH_m можно назвать характеристикой поверхностной кислотности, хотя в это понятие может вкладываться и второй смысл, если говорят о поверхностной кислотности как кислотных свойствах веществ, связанных поверхностью. В этом втором случае подразумевается величина pK_a^m . Рассмотрим теперь разности $(pK_a^m - pK_a^w)$ и $(pK_a^{ac} - pK_a^w)$ для индикатора, связанного поверхностью мицеллы:

$$\Delta pK_a^m = pK_a^m - pK_a^w = \lg P_{HB} - \lg P_B - \lg P_{H^+}, \quad (13)$$

$$\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w = \lg P_{HB} - \lg P_B = \lg \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2.302RT}. \quad (14)$$

Поскольку по указанным выше причинам экспериментально определяется величина pK_a^{ac} , то последнее уравнение имеет большее практическое значение. Первые два слагаемых в выражении для величины pK_a^{ac} принято обозначать величиной pK_a^i , причем константа K_a^i называется «внутренней» (intrinsic):

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2.302RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2.302RT}. \quad (15)$$

Нетрудно показать, что $pK_a^i = pK_a^m - \lg {}^w\gamma_{H^+}^m$. Далее, следует заметить, что спектрофотометрический метод исследования позволяет оценить отношение равновесных концентраций форм HB и B, а не их

активностей. Поэтому, строго говоря, для величины pK_a^{ac} следует записать выражение с учетом концентрационных коэффициентов активности f_i^m в мицеллярной фазе:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} + \lg \frac{f_B^m}{f_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2.302RT}. \quad (16)$$

Существует, однако, мнение, согласно которому в области Штерна, вследствие высокой концентрации электролита (ионные головки + противоионы), отношение f_B^m / f_{HB}^m близко к единице [142], поскольку при столь высоких ионных силах показатели смешанных констант ионизации индикаторов и других кислот в водных растворах начинают вновь повышаться, приближаясь к своим термодинамическим значениям [122, 155, 156]. Более того, поскольку мицеллярная псевдофаза, а точнее, область Штерна мицелл ионных ПАВ, напоминает ионную жидкость или раствор воды и углеводорода в расплаве соли, имеет смысл считать, что взаимодействия красителя с ионами в таком окружении учитываются величинами ${}^w\gamma_i^m$.

Уравнение (15) является ключевым для описания показателей кажущихся констант ионизации. Первыми предложили подобный подход Г. Хартли и Дж. Ро еще в 1940 году [168]. Правда, вместо Ψ они использовали электрокинетический потенциал. Далее основной вклад в развитие электростатической модели был сделан П. Макерджи и К. Банерджи [93], Н. Фунасаки [94, 157], а также М. Фернандес и П. Фромхерцем [109]. Поэтому данное уравнение будет справедливым называть уравнением Хартли – Макерджи – Фунасаки – Фромхерца (ХМФФ).

Сходные уравнения можно найти в работах, посвященных описанию диссоциации полиэлектролитов [169–173] и монослоев [174–178].

Из уравнения (15) следует, в частности, возможность оценки значения Ψ из данных о pK_a^{ac} индикаторов. Например, при 25 °C:

$$\Psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^{ac}), \text{ мВ}. \quad (17)$$

Таким образом, для подобных оценок необходимо располагать еще значением pK_a^i . В классической редакции электростатическая модель предполагает, что значение pK_a^i одного и того же индикатора в разных коллоидных системах одинаково, а значение Ψ данной границы раздела мицелла/вода, найденное при помощи различных индикаторов, должно быть одним и тем же. Отсюда следует, что при переходе от мицелл катионных ПАВ к мицеллам анионных ПАВ значения pK_a^{ac} должны изменяться одинаково для всех индикаторов. В перечисленных работах исследовалось поведение индикаторных красителей самого разнообразного строения. Изучались сульфоталеины, фенолы, азокрасители, кумарины, гидроксиксантены, антрахиноны, имидазолы, азины, триарилкарбинолы и многие другие красители.

Три главные особенности необходимо иметь в виду при интерпретации мицеллярных эффектов и при сравнении с эффектами неводных растворителей:

1) константа K_a^{ac} является константой двухфазного равновесия, и величина ΔpK_a^{ac} не содержит слагаемого $\lg^w \gamma_{H^+}^m$;

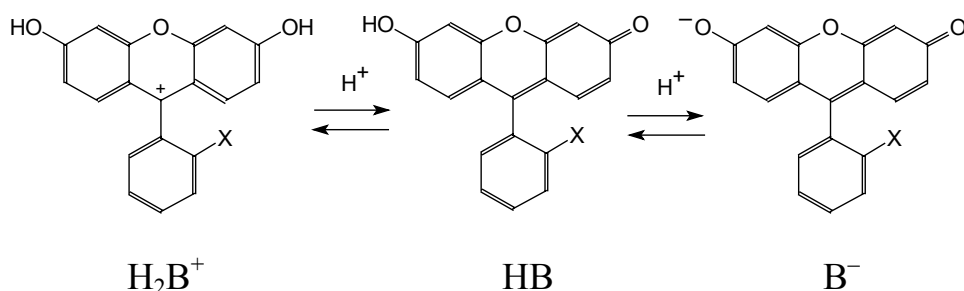
2) зато, в отличие от ΔpK_a^s , величина ΔpK_a^{ac} в ионных мицеллах содержит дополнительный электростатический вклад $\Psi F / RT \ln 10$;

3) в каждом случае необходимо контролировать неполноту связывания форм HV^z и V^{z-1} псевдофазой, используя, например, спектры поглощения; если связывание неполное, то для оценки значения pK_a^{ac} необходимо, помимо значения pK_a^a , располагать еще и значениями констант связывания (см. ниже).

Электростатическая модель в общих чертах отражает мицеллярные эффекты. Однако чем больше разнообразных индикаторов использовалось в подобных исследованиях, тем больше накапливалось противоречий. В частности, значения Ψ для одних и тех же мицелл Ψ , найденные при помощи разных индикаторов, различаются иногда на ≈ 200 мВ. Разумеется, причиной может быть различный характер локализации индикаторов, поскольку последние представляют собой достаточно сложные молекулы (ионы). Можно считать, что эти различия

формально учитываются значениями $^w\gamma_i^m$. Но некоторые данные говорят о том, что этим своеобразие изменений коэффициентов активности переноса из воды в псевдофазу, а, следовательно, и изменений pK_a^i не ограничивается.

Особенно отчетливо это проявляется при рассмотрении детально изученного нами «бифункционального» индикатора н-децилфлуоресцеина, ионизирующегося в две ступени ($X = \text{COO}-n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$):



Нейтральная молекула HB участвует в обоих равновесиях, а сходство строения катиона H_2B^+ и аниона B^- , в частности, наличие длинной полиметиленовой цепочки, ориентированной, очевидно, в сторону центра мицеллы, позволяет ожидать, что локализация обоих этих ионов в псевдофазе также носит сходный характер. Поэтому допускаем, что значениям pK_{a0}^{ac} и pK_{a1}^{ac} соответствует одно и то же значение локального электростатического потенциала. Возможное отклонение последнего от значения Ψ нивелируется, когда речь идет о разности pK_{a1}^{ac} и pK_{a0}^{ac} :

$$pK_{a1}^{\text{ac}} - pK_{a0}^{\text{ac}} = pK_{a1}^i - pK_{a0}^i. \quad (18)$$

В таблице 3 представлены значения перечисленных параметров равновесий децилфлуоресцеина в разнообразных мицеллярных системах, полученные в нашей лаборатории [54, 119, 147].

Как видно, разность $(pK_{a1}^i - pK_{a0}^i)$ существенно непостоянна: разброс составляет почти две единицы, от 3.49 до 5.37. Остается предположить, что одно из значений pK_a^i , а, скорее всего – оба непостоянны. Таким образом, не имея возможности оценить постоянство значения pK_a^i для одноступенчатой ионизации выбранного индикатора, мы мо-

жем сделать это с использованием двух таких значений для ступенчатой ионизации одного и того же индикатора.

Таблица 3. Значения pK_a^{ac} децилфлуоресцеина в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и родственных системах; концентрация ПАВ: 0.01 М, $I = 0.05$ М (буфер + NaCl) и 25 °С, если не указано иначе ^а

Мицеллярная система ^б	pK_{a0}^{ac}	pK_{a1}^{ac}	$pK_{a1}^{\text{ac}} - pK_{a0}^{\text{ac}}$	$\Delta pK_{a1}^{\text{ac}} + \Delta pK_{a0}^{\text{ac}}$
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na (50 °С)	5.16 ± 0.02	8.66 ± 0.04	3.50	4.57
ДСН ^в	5.17 ± 0.01	8.96 ± 0.04	3.79	4.88
ДСН, 0.40 М NaCl	4.55 ± 0.03	8.18 ± 0.04	3.63	3.48
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇ OSO ₃ Na (50 °С)	4.92 ± 0.05	8.68 ± 0.03	3.76	4.35
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na (50 °С)	4.87 ± 0.03	8.64 ± 0.09	3.77	4.26
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na (50 °С)	5.03 ± 0.05	8.78 ± 0.08	3.75	4.56
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na (0.03 М)	4.47 ± 0.02	8.77 ± 0.05	4.30	3.99
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na (0.01 М), 0.4 М NaCl	4.05 ± 0.08	7.89 ± 0.05	3.84	2.69
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	5.19 ± 0.04	8.78 ± 0.04	3.59	4.79
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na (50 °С)	5.10 ± 0.04	8.64 ± 0.03	3.54	4.49
ДСН, 0.01 М N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ I ^г	4.25 ± 0.03	8.38 ± 0.01	4.13	3.38
ДСН, 0.003 М <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ N(C ₂ H ₅) ₃ HSO ₄	4.89 ± 0.06	8.38 ± 0.02	3.49	4.02
ДСН – 1-пентанол – бензол – вода ^д	4.69 ± 0.11	8.52 ± 0.04	3.83	3.96
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₃ OSO ₃ Na	4.77 ± 0.03	8.58 ± 0.06	3.81	4.10
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₂ OSO ₃ Na	3.62 ± 0.02	7.72 ± 0.04	4.10	2.09
ДСН (0.01 М) + Твин 80 (0.01 М)	3.83 ± 0.04	8.49 ± 0.02	4.66	3.07
Твин 80	2.12 ± 0.05	7.20 ± 0.04	5.08	0.07
C ₁₆ E ₁₆ (0.005 М) ^е	1.92 ± 0.01	7.14 ± 0.02	5.22	–0.19
C ₁₆ E ₈ (0.005 М)	2.30 ± 0.05	6.90 ± 0.01	4.60	–0.05
C ₁₁ E ₁₀ (0.005 М)	2.22 ± 0.01	6.88 ± 0.01	4.66	–0.15
C ₁₂ E ₁₂ (0.005 М)	2.13 ± 0.02	6.91 ± 0.01	4.78	–0.21
C ₁₂ E ₁₅ (0.005 М)	2.17 ± 0.02	6.96 ± 0.04	4.79	–0.12

Таблица 3. Продолжение.

Мицеллярная система ^б	pK_{a0}^{ac}	pK_{a1}^{ac}	$pK_{a1}^{ac} - pK_{a0}^{ac}$	$\Delta pK_{a1}^{ac} + \Delta pK_{a0}^{ac}$
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	1.63 ± 0.05	6.07 ± 0.02	4.44	-1.55
Липосомы фосфолипидов (0.002 М)	—	8.42 ± 0.05	—	—
ЦТАБ ^ж	0.82 ± 0.02	4.94 ± 0.02	4.12	-3.49
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, 0.4 М NaCl	1.62 ± 0.08	5.43 ± 0.01	3.81	-2.20
ЦТАБ (0.003 М), 4 М KCl	2.13 ± 0.01	6.61 ± 0.07	4.48	-0.51
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Br}$	—	4.91 ± 0.02	—	—
ЦПХ ^з	0.79 ± 0.10	4.92 ± 0.07	4.13	-3.54
ЦПХ, 0.40 М NaCl	1.32 ± 0.01	5.52 ± 0.02	4.20	-2.41
ЦПХ + Твин 80 (1:4)	1.50 ± 0.05	6.87 ± 0.04	5.37	-0.88
ЦТАБ, 0.01 М $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$ ^г	1.43 ± 0.04	5.67 ± 0.01	4.24	-2.15
ЦПХ – 1-пентанол – бензол – вода ^д	1.13 ± 0.18	5.28 ± 0.20	4.02	-2.97

^а $pK_{a0}^w = 2.94$; $pK_{a1}^w = 6.31$; ^б см. также таблицу 1; ^в ДСН = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$;

^г без добавок NaCl; ^д микроэмульсии с объемной долей дисперсной фазы $\varphi = 1.3\%$;

^е $\text{C}_{16}\text{E}_{16} = n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$, и т.п.; ^ж ЦТАБ = $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$;

^з ЦПХ = $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$.

Кроме того, наличие бифункционального гидрофобного (липофильного) индикатора позволяет получить соотношение между поверхностным электростатическим потенциалом и показателями кажущихся констант ступенчатой ионизации, в котором значения $^w\gamma_{\text{HB}}^m$ сократились:

$$0.8686 \Psi F/RT = \lg ^w\gamma_{\text{B}^-}^m - \lg ^w\gamma_{\text{H}_2\text{B}^+}^m - (\Delta pK_{a1}^{ac} + \Delta pK_{a0}^{ac}). \quad (19)$$

Ввиду крайне низкой растворимости децилфлуоресцеина в воде в качестве pK_{a1}^w и pK_{a0}^w можно использовать соответствующие значения этилфлуоресцеина ($\text{X} = \text{COOC}_2\text{H}_5$; таблица 3). Разумеется, если можно допустить, по аналогии с тетрафенилборатной гипотезой [38, 39], что

${}^w\gamma_{B^-}^m = {}^w\gamma_{H_2B^+}^m$, то можно оценить значения Ψ . Так, для мицелл ДСН и ЦТАБ при концентрации фонового электролита 0.05 М и температуре 25 °С (таблица 3) $\Psi = -144$ мВ и $+103$ мВ, соответственно. По существу, такой подход и был реализован в известной работе Фернандес и Фромхерца [109], причем эти авторы использовали значения констант ионизации двух разных липофильных кумаринов, хотя и близких по своему строению, но имеющих углеводородные «хвосты» различной длины.

На рисунке 1 представлены значения разностей ($\Delta pK_{a1}^s - \Delta pK_{a0}^s$) и ($\lg {}^w\gamma_{B^-}^s - \lg {}^w\gamma_{H_2B^+}^s$) другого аналога децилфлуоресцеина, а именно, 6-гидрокси-9-фенилфлуорона ($X = H$), в системе вода – этанол [119], причем для расчета разности ($\lg {}^w\gamma_{B^-}^s - \lg {}^w\gamma_{H_2B^+}^s$) использованы значения $\lg {}^w\gamma_{H^+}^s$, найденные при помощи тетрафенилборатной гипотезы [38, 39].

Если такие данные верно отражают общую тенденцию, характерную для перехода от воды к неводной среде, то можно предположить, что оценки Ψ , сделанные при помощи уравнения (19), должны стать менее отрицательными для анионных мицелл и более положительными – для мицелл катионных. Так, если условно положить ($\lg {}^w\gamma_{B^-}^s - \lg {}^w\gamma_{H_2B^+}^s$) = 1.0, то для мицелл ДСН и ЦТАБ при концентрации фонового электролита 0.05 М и температуре 25 °С $\Psi = -114$ мВ и $+133$ мВ, соответственно.

Вообще, различные подходы к оценке значений Ψ будут рассмотрены нами далее. Здесь же ограничимся констатацией того факта, что влияние различных мицеллярных сред не только на значения pK_a^{ac} (что может быть объяснено различием значений Ψ), но и на значения pK_a^i одного и того же индикатора весьма разнообразно.

Имеется серия работ, посвященных поведению кислотно-основных цветных и люминесцентных индикаторов в рН-сенсорных устройствах; сошлемся здесь лишь на некоторые из них [179–181].

Уравнения, предлагаемые в этих работах, в целом напоминают приведенные выше; в некоторых случаях делается попытка учета изменения активности воды как фактора, влияющего на значения pK_a^{14} , но при этом в уравнениях, аналогичных уравнению (12), не учитывается слабое, $\lg {}^w\gamma_{H^+}^m$. Последнее относится и к некоторым другим работам [109, 166, 183].

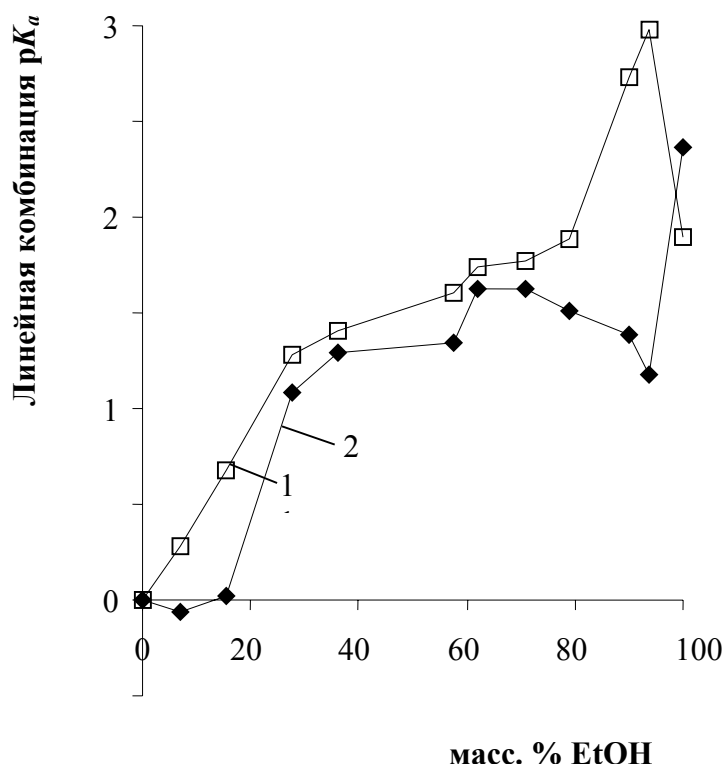


Рисунок 1. Линейные комбинации эффектов среды 6-гидрокси-9-фенилфлуорона в системе вода – этанол:

1 – $(\Delta pK_{a1} - \Delta pK_{a0}) = \lg({}^w\gamma_{R^-}^s \cdot {}^w\gamma_{H_2R^+}^s / ({}^w\gamma_{HR}^s))$;

2 – $(\Delta pK_{a0} + \Delta pK_{a1}) - 2 \lg {}^w\gamma_{H^+}^s = \lg {}^w\gamma_{R^-}^s - \lg {}^w\gamma_{H_2R^+}^s$.

¹⁴ В работе М. Песавенто [182] вводятся числа гидратации мономера катионного ПАВ, находящегося в мицеллах (составляющие, по литературным данным, от 5 до 12), для описания протонирования анионных индикаторов в присутствии мицелл с использованием модели Гиббса – Доннана.

Сходные уравнения применяются и при оценке локальных электростатических потенциалов при помощи красителя флуоресцеина, привитого к молекуле олигонуклеотида [184], однако при этом все значение ΔpK_a^a относят за счет слагаемого, содержащего величину Ψ . Такое приравнивание pK_a^{ac} величине pK_a^w заведомо неточно.

Рассмотрим теперь другие модели, применяемые для описания мицеллярных эффектов.

5. ДРУГИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Имеется целый ряд работ, в которых сдвиг положения кислотно-основных равновесий в мицеллярных средах интерпретируется без привлечения величины Ψ [95, 125, 185-193].

Многие авторы использовали представления о константах распределения или константах связывания реагентов псевдофазой, либо о константах ассоциации с ПАВ [194-198]. Опубликовано множество работ, посвященных оценке констант связывания форм B^{z-1} и HB^z реагентов мицеллами ПАВ или каплями микроэмульсий, исходя из зависимости значений pK_a^a от концентрации ПАВ или объемной доли дисперсной фазы микроэмульсий [197-213]. Полученные таким образом константы связывания или ассоциации соответствуют с точностью до постоянного множителя константам P_i и содержат, следовательно, значения Ψ в неявном виде.

Подобный подход находит, в частности, применение и при описании данных по мицеллярной жидкостной хроматографии [73, 214].

Другая модель, названная моделью псевдофазного ионного обмена, или ПИО (pseudophase ion exchange, PIE), также не использующая в явном виде электростатические потенциалы, была разработана главным образом И. В. Березиным, К. Бантоном и Л. Ромстедом [63, 126-128, 131, 153, 215], а также некоторыми другими авторами.

Здесь основная идея сводится к тому, что в мицеллах ионных ПАВ повышение значения pH_w приводит вследствие ионного обмена к понижению концентраций ионов H^+ и повышению концентраций ионов

ОН⁻ в области Штерна, а понижение значения рН_в – к противоположным эффектам. Этот подход основан также на некоторых дополнительных допущениях, изложенных в соответствующих статьях [63, 126–128, 131, 153, 215]. Переходя к используемой нами шкале молярных концентраций, можно записать выражения, дающие связь значений pK_a^{ac} и pK_a^m в мицеллах катионных и анионных ПАВ, соответственно:

$$pK_a^{ac} = pK_a^m + \lg \frac{K_{OH^-}^{X^-} K_W^m}{\beta s K_W^w} + \lg[X_w^-], \quad (20)$$

$$pK_a^{ac} = pK_a^m + \lg \frac{\beta s}{K_{H^+}^{M^+}} - \lg[M_w^+]. \quad (21)$$

Здесь $K_{OH^-}^{X^-}$ – константа обмена ионов ОН⁻ на ионы X⁻ (X⁻ = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, и т. п.) в области Штерна мицелл катионного ПАВ, $K_{H^+}^{M^+}$ – константа обмена ионов H⁺ на ионы M⁺ (M⁺ = Li⁺, Na⁺, N(CH₃)₄⁺, и т. д.) в области Штерна мицелл анионного ПАВ, $[X_w^-]$ и $[M_w^+]$ – равновесные концентрации соответствующих ионов в водной фазе, K_W^w и K_W^m – ионные произведения воды в водной фазе и в области Штерна, соответственно, β – уже упоминавшийся выше параметр ионных мицелл ($\beta = 1 - \alpha$), s – концентрация ПАВ в псевдофазе (в некоторых работах под псевдофазой понимают не мицеллярную фазу в целом, а только область Штерна).

В большой серии работа К. Бантона, Л. Ромстеда и соавторов используется почти исключительно модель ПИО. Тем бóльший интерес представляют работы, в которых эта модель сопоставляется с электростатической [64, 94, 164, 167].

При совместном рассмотрении двух способов описания кислотно-основных равновесий можно, в частности, показать, что для коэффициентов активности переноса протона из воды в мицеллярную псевдофазу катионных и анионных ПАВ, соответственно, справедливы следующие выражения:

$${}^w\gamma_{H^+}^m = \frac{\beta s K_W^w}{K_{OH^-}^{X^-} [X_w^-] K_W^m} \exp\left(-\frac{\Psi F}{RT}\right), \quad (22)$$

$${}^w\gamma_{H^+}^m = \frac{K_{H^+}^{M^+} [M_w^+]}{\beta s} \exp\left(-\frac{\Psi F}{RT}\right). \quad (23)$$

В частности, используя данные работ [113] и [127], мы получили оценку $\lg {}^w\gamma_{H^+}^m = -0.2 \pm 0.1$ для мицелл ДСН [119]. Кроме того, имеется значение $\lg {}^w\gamma_{OH^-}^m = 0.76$ в мицеллах ЦТАБ [94]. Что касается значений $\lg {}^w\gamma_{H^+}^m$ в мицеллах катионных ПАВ, то их расчет осложняется неопределенностью значения K_W^m . Так, для мицеллярных растворов ЦТАБ Н. Фунасаки [94], оценку 15.65, приводящую к значению $\lg {}^w\gamma_{H^+}^m = 1.0 \pm 0.1$, в то время как Л. Ромстед [126] полагает, что $K_W^m \approx K_W^w$, что приводит соответственно к значению $\lg {}^w\gamma_{H^+}^m \approx -0.6$.

Перейдем теперь к рассмотрению особенностей влияния мицелл различных типов и родственных им структур на константы ионизации индикаторов и красителей различных классов.

6. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ МИЦЕЛЛ ПАВ РАЗНЫХ ТИПОВ И КАПЕЛЬ МИКРОЭМУЛЬСИЙ НА ИОНИЗАЦИЮ ИНДИКАТОРОВ

6. 1. Дифференцирующее действие лиофильных наноразмерных дисперсий

Анализ больших массивов данных о кажущихся константах ионизации в мицеллярных средах сразу же указывает на сильное дифференцирующее действие последних. Самым очевидным признаком является существенное различие ΔpK_a^{ac} разных индикаторов в одних и тех же мицеллах. Некоторые из полученных нами данных [54, 92, 103-108, 118, 119, 147, 151, 211, 212, 216, 217], представленные в таблице 4, убедительно иллюстрируют указанное свойство мицелл, капель микроэмульсий и везикул фосфолипидов, явно носящее универсальный характер.

Таблица 4. Эффекты среды индикаторов, $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$, в различных ультрамикроретерогенных системах; 20–25 °C; ионная сила объемной фазы 0.05 М, если специально не указано

Индикатор	ЦДАПС ^а	ЦПХ	ДСН	Неион- ные ПАВ	Микро- эмульсии на основе неион- ных ПАВ	Ли- по- со- мы	ЦТАБ, 4 М KCl
Бромфеноло- вый синий	–0.40	–2.16	–	0.61	1.23		–0.34
Бромкрезоло- вый зеленый	–0.04	–1.68	–	1.03	1.72		0.23
Бромкрезоло- вый пурпу- ровый	(0.22)	–1.32	–	0.91	1.28		0.62
Бромтимоло- вый синий	0.90	–0.94	3.11	1.64	1.95	1.7	0.96
Феноловый красный	0.54	–0.92	–	–	(0.8)		0.71
<i>орто</i> - Крезоловый красный	–	–0.94	–				1.00
<i>мета</i> - Крезоловый пурпуровый	–	–0.70	–				1.02
Тимоловый синий	1.28	–0.37	–	1.07	1.8		1.27
Децилэозин	–0.62	≈ –1.9	2.63	0.71			–0.72
Децилфлуорес- цеин pK_{a1}^a	–0.24	–1.39	2.65	0.89		2.11	0.30
Децилфлуорес- цеин pK_{a0}^a	–1.31	–2.15	2.23	–0.82			–0.97
Индикатор Райхардта	–0.63	≈ –1.6	2.04	0.48	0.83	1.49	0.0
Родамин Б	0.36	–	2.10	1.0	–	–	–
<i>N,N'</i> -Диокта- децилродамин	0.36	–0.76	1.97	0.99		–	
Метилловый желтый	–1.45	–	1.56	–2.13	(–2.6)	–2.0	–
Нейтральный красный	–0.68	–	≈ 2.3	≈ –0.8	(–1.1)	0.65	–
Гексаметокси красный	–0.5	–	2.14	–0.9	–1.0	–1.0	–

Таблица 4. Продолжение.

Индикатор	ЦДАПС ^а	ЦПХ	ДСН	Неион- ные ПАВ	Микро- эмульсии на основе неион- ных ПАВ	Ли- по- со- мы	ЦТАБ, 4 М КСІ
Хинальдино- вый красный	0.62	–	0.56	–	–0.57	– 0.06	–
Пинацианол	–	–	–1.60	–	–	–	–
Псевдоизоциа- нин	–	–	–1.20	–	–	–	–

^а цетилдиметиламмонийпропансульфонат (ЦДАПС),

$H-C_{16}H_{33}N(CH_3)_2^+-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$.

В случае неионных ПАВ речь идет о нескольких различных веществах, но, как будет показано ниже, это имеет второстепенное значение. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что речь идет о константах ионизации в условиях полного связывания, K_a^{ac} , и различие в эффектах среды не может быть объяснено неполным связыванием индикаторных красителей псевдофазой. В отдельных случаях, например, для бромтимолового синего в мицеллах ДСН, использованы значения, полученные экстраполяцией к полному связыванию при помощи констант связывания, найденных в специальных опытах [211].

Другой признак дифференцирующего действия заключается том, что разности значений pK_a^{ac} , а, следовательно, и значений ΔpK_a^{ac} , в двух различных лиофильных дисперсиях существенно неодинаковы для разных индикаторов. Например, при переходе от мицелл ЦПХ к мицеллам ДСН при одинаковой ионной силе водной фазы (0.05 М) значение pK_{a2}^{ac} бромтимолового синего¹⁵ увеличивается на 4.04 единицы, значение pK_{a1}^{ac} *n*-децилэозина – на 4.53 единицы, а значения pK_{a0}^{ac} метилового желтого, индикатора Райхардта, гексаметокси красного и *N,N'*-диоктадецилпроламида при переходе от НПАВ к ДСН – на 3.69, 3.64, 3.0 и 2.73, соответственно. При переходе от мицелл цетилдиметиламмонийпропансульфоната к мицеллам неионных оксиэтилирован-

¹⁵ Относительно нумерации констант см. уравнение (8).

ных ПАВ значение pK_{a2}^{ac} бромкрезолового зеленого увеличивается на 1.07, а значение pK_{a0}^{ac} децилфлуоресцеина – всего на 0.49 единиц. Значение pK_{a1}^{ac} последнего индикатора при переходе от мицелл ДСН к липосомам фосфолипидов снижается на 0.54, а значение pK_{a0}^{ac} гексаметокси красного – на 3.14 единицы.

Такие сопоставления легко могут быть продолжены. В сущности, для большинства индикаторов как значение ΔpK_a^{ac} в каждой из лиофильных дисперсий, так и изменение pK_a^{ac} при переходе от одной системы к другой носит индивидуальный характер.

Можно преобразовать уравнение (14), используя для значений ${}^w\gamma_i^m$ тот же подход, который применяется в случае неводных растворителей для значений ${}^w\gamma_i^s$. Тогда нетрудно получить уравнение (24), напоминающее уравнение (2):

$$\Delta pK_a^{ac} = \frac{e^2 N_A}{4.605RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \left[\frac{z_B^2}{r_B} - \frac{z_{HB}^2}{r_{HB}} \right] \times \left[\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_B^{non-el} - \Delta G_{HB}^{non-el}}{2.302RT} - \frac{\Psi F}{2.302RT}, \quad (24)$$

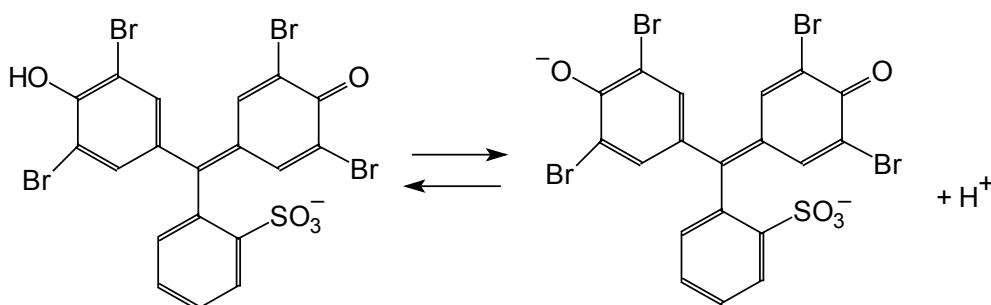
Сильное дифференцирующее действие псевдофазы объясняется, скорее всего, высокой неоднородностью поверхностной области мицелл (в частности, области Штерна мицелл ионных ПАВ): длинные углеводородные цепи соседствуют с высококонцентрированным водным раствором электролита. Такое сочетание, недостижимое в истинных растворах, порождает своеобразие мицелл как реакционной среды. Кроме того, нельзя полностью исключить, что особенности локализации ионизирующей группы и воздействие ее на микроокружение может приводить к варьированию значения локального электростатического потенциала. В случае традиционных неионных ПАВ свой вклад может вносить различная глубина погружения индикаторов в толстую гидрофильную оболочку, образованную оксиэтиленовыми цепочками [157, 216, 218].

Рассмотрим теперь особенности мицелл основных разновидностей ПАВ.

6. 2. Мицеллы катионных ПАВ

Несмотря на имеющийся в литературе обширный материал о значениях pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионных ПАВ, до недавнего времени отсутствовала единая точка зрения относительно влияния на эти значения длины углеводородного радикала ПАВ, природы катионной группы, противоиона и ко-иона, а также ионной силы объемной фазы. Данные разных авторов трудно сравнивать, так как они зачастую относятся к растворам катионных ПАВ различного строения, при различной ионной силе, или при одинаковой ионной силе, но при различном составе солевого фона.

Нами были определены в идентичных условиях значения pK_{a2}^{ac} бромфенолового синего



и серии других сульфифталеинов [54, 219]. Выявленные закономерности перечислены ниже.

1) Значения pK_{a2}^{ac} практически не зависят от длины углеводородной цепи ПАВ (C_{11} - C_{18}).

2) Значения pK_{a2}^{ac} практически не зависят от концентрации ПАВ при условии $c_{ПАВ} > ККМ$ и при поддержании $[X_w^-] = \text{const}$; последнее обстоятельство иногда упускают из виду, и изменения, наблюдающиеся при варьировании концентрации ПАВ, сравнивают без учета роста ионной силы, происходящего за счет появления дополнительных противоионов при диссоциации катионного ПАВ в мицеллах.

3) Значения pK_{a2}^{ac} существенно зависят от природы катионной группы, увеличиваясь примерно на единицу в ряду:



Этот эффект, согласующийся также с данными для 4-гептадецил-7-гидроксикумарина [116], допускает двоякую интерпретацию: укрупнение гидрофильной потенциалопределяющей катионной группы может приводить как к снижению Ψ , так и к росту pK_a^i ввиду гидрофобизации гидрофильной части мицелл.

4) Особенно существенным фактором, воздействующим на значения pK_{a2}^{ac} , является природа противоиона X^- .

5) Определенное, хотя и не очень значительное влияние оказывает и природа ко-иона. Так, замена иона Na^+ в фоновом электролите (0.1-0.5 М) на ионы $N(C_2H_5)_4^+$ заметно (на 0.3-0.2 единицы) снижает значения pK_{a2}^{ac} индикатора, что связано, вероятно, с изменением характера гидратации мицеллярной поверхности.

Для других индикаторов эти закономерности в общих чертах также соблюдаются.

Распространенное представление о нейтрализации сульфонатных группировок в результате ассоциации с четвертичными аммониевыми группами [100], как было показано нами ранее, не всегда оправдывается [106].

Хотя в области Штерна, насыщенной водой, устойчивость ионных пар, вероятно, невелика, возможно все же различие в устойчивости ионных ассоциатов анионов с четвертичными и первичными аммониевыми ионами. Вероятно, в области Штерна могут возникать не столько контактные (тесные), сколько гидратно-разделенные (рыхлые) ионные ассоциаты. С другой стороны, если принять упоминавшуюся в разделе 3 модель ионной жидкости или раствора воды и углеводорода в расплаве соли, когда каждый ион окружен соответствующей атмосферой, то само понятие ионных ассоциатов начинает терять смысл.

Интересно, что дифференцирующее действие мицеллярных растворов катионных ПАВ по своему характеру напоминает действие смесей воды с диполярными апротонными (полярными, не являющимися

донорами водородной связи) растворителями [54, 103-106, 108, 119, 217, 219, 220]. В частности, по значениям ΔpK_{a2}^{ac} сульфоталеины располагаются в растворах ЦПХ в такой же ряд (таблица 4), как по значениям ΔpK_{a2}^s в ацетонитриле и в смесях воды с ацетоном и диметилсульфоксидом [54]. Наши данные для сульфоталеинов согласуются с результатами М. Полити и Я. Фендлера [221], С. Н. Штыкова [66, 144] и С. А. Куличенко с сотрудниками [222].

Сходство поверхности мицелл катионных ПАВ и смесей воды с диполярными апротонными растворителями вытекает также и из анализа значений π^* и других параметров Камле – Тафта [223].

Дифференцирующее действие практически не зависит от ионной силы водной фазы (от 0.005 до 4.00 М), не изменяется при замене Cl^- на Br^- или NO_3^- и при переходе от алкилпиридиниевых ПАВ к алкилтриметиламмониевым. Микроэмульсии на основе катионных ПАВ оказывают аналогичное влияние [54].

Все описанные эффекты проявляются на фоне общего снижения значений pK_a^{ac} , обусловленных положительным зарядом поверхности, но дифференцирующее действие в первом приближении не изменяется и с ростом ионной силы раствора (до 4 М) [106]. Зависимость значений pK_a^{ac} серии сульфоталеинов, гидроксиксантенов и некоторых других индикаторов в мицеллярном растворе ЦТАБ при концентрации KCl 4.00 М¹⁶ от значений pK_a^w описывается уравнением (25):

$$pK_a^{ac} (\text{ЦТАБ}, 4.00 \text{ М } Cl^-) = -1.36 + 1.26 pK_a^w, \quad (25)$$

$$n = 17, r = 0.993;$$

(все значения соответствуют ионизации только гидроксильных групп).

Как показывает рисунок 2, дифференцирующее действие мицелл катионного ПАВ в этих условиях соответствует влиянию 52%-ного водного ацетона [54, 119].

¹⁶ Фактически в этих условиях нужно говорить уже о мицеллах цетилтриметиламмоний хлорида [107].

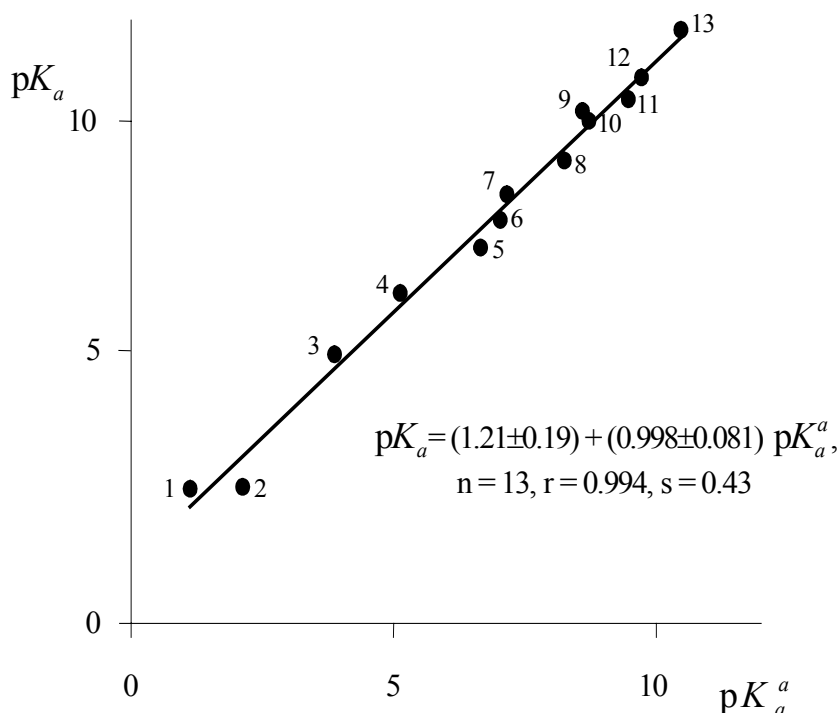


Рисунок 2. Зависимость значений pK_a^s в 52%-ном по массе водном ацетоне от pK_a^{ac} в мицеллах цетилтриметиламмоний хлорида, 4.0 М Cl^- . 1 – pK_{a1} этилэозина, 2 – pK_{a0} 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, 3,4 – pK_{a2} бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого, 5 – pK_{a1} 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, 6-8 – pK_{a2} бромкрезолового пурпурового, флуоресцеина и бромтимолового синего, 9 – pK_{a0} индикатора Райхардта, 10-13 – pK_{a2} фенолового красного, о-крезолового красного, м-крезолового пурпурового и тимолового синего.

Дифференцирующее действие поверхности мицелл катионных ПАВ проявляется также и в заметно различающихся эффектах среды для индикаторных кислот различного типа заряда и природы функциональной группы. Более того, при существенном повышении концентрации фонового электролита в непрерывной фазе наблюдаются и некоторые специфические эффекты, вызванные, очевидно, перестройкой сферических мицелл в анизометрические и связанным с этим эффектом «осушения» области Штерна [106]. Последнее обстоятельство должно

еще больше приближать мицеллярные эффекты к влиянию органических растворителей.

Интересно, что в некоторых случаях в мицеллярных растворах катионных ПАВ значения ΔpK_a^{ac} положительны даже при низких концентрациях фонового электролита в объемной фазе. Хотя классические правила Хартли [123, 124] предполагают снижение значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионных ПАВ, однако для многих сложных реагентов, таких, как бромпирогаллоловый красный, хромазурол, эриохром черный, галлеин и другие триоксифлуороны [224–227], эта закономерность выполняется лишь для первых значений pK_a^{ac} (pK_{a1}^{ac} , pK_{a2}^{ac}). В то же время значения pK_a^{ac} , отвечающие последним стадиям ионизации, приводящим к образованию многозарядных анионов, даже повышаются по сравнению со значениями pK_a^w .

Подобный парадокс может быть объяснен с учетом уравнения (24). В самом деле, для многозарядных анионов ($z = -2$ или $z = -3$) можно ожидать более заметного возрастания первого слагаемого при переходе от воды к псевдофазе. Именно этот рост перекрывает универсальный эффект снижения pK_a^{ac} за счет слагаемого, содержащего Ψ .

Далее, дополнительный вклад в результирующее значение ΔpK_a^{ac} может вносить сдвиг положения таутомерных равновесий. Это имеет место для гидроксиксантенов [103, 104, 104, 107, 228], совершенно аналогично тому, как это наблюдалось для них при переходе от воды к водно-органическим смесям и безводным растворителям [54, 82, 229, 230].

6. 3. Мицеллы анионных ПАВ

Имеется целый ряд указаний на существенное различие в поведении органических реагентов в мицеллах катионных и анионных ПАВ (помимо тех, что обусловлены различным знаком величины Ψ). Так, предполагается различная ориентация в этих мицеллах дипольной молекулы сольватохромного красителя 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолята [231], что может быть вызвано различием знаков заряда

поверхностей. С другой стороны, значения параметра E_T^N (таблица 1) можно трактовать как свидетельство бóльшей гидратированности поверхности мицелл анионных ПАВ.

Ряд эффектов подтверждает определенную «водоподобность» мицелл ДСН. Сдвиг таутомерного равновесия нейтральной формы гидрофобизированного флуоресцеина в сторону бесцветного лактона, наблюдающийся в органических средах и мицеллах катионных и неионных ПАВ, оказался выраженным не столь сильно в мицеллах ДСН [114]. То же самое относится к таутомерному превращению дианиона 4,5-дибром-2,7-динитрофлуоресцеина в мицеллах ПАВ трех разных типов [54]. В то время как сродство поверхности мицелл катионных ПАВ по отношению к иону OH^- на полпорядка ниже, чем к иону Cl^- [94, 105, 126, 167], константа обмена ионов Na^+ на ионы H^+ на поверхности мицелл ДСН составляет, по данным различных авторов, около единицы [96–98, 118, 127].

Однако, несмотря на сильную гидратированность поверхности, мицеллы ДСН проявляют мощное дифференцирующее действие: различия в ΔpK_a^{ac} для различных реагентов при невысокой ионной силе водной фазы составляют до 4.7 единиц (таблица 4). При этом на фоне наблюдающегося в большинстве случаев роста значений pK_a^{ac} (по причине отрицательного заряда поверхности) отчетливо проявляется влияние типа заряда кислотно-основной пары – для катионных кислот ΔpK_a^{ac} в целом ниже, чем для нейтральных, и так далее, в полном соответствии с обычным влиянием органических растворителей.

В мицеллах ДСН вновь наблюдается парадоксальное противоречие правилам Хартли: значения pK_a^{ac} для дикатионных кислот в большинстве случаев не только не повышаются по сравнению со значениями pK_a^{w} , но понижаются настолько, что можно с уверенностью говорить об эффекте депротонирования дикатионов:



Сдвиг равновесия (26) вправо в присутствии как добавок органически растворителей, так и мицелл ДСН подтвердился для серии катионных красителей (родамины Б, 6Ж, 19 и 110, пиронин Б, метиленовый синий, феносафранин, нейтральный красный, акридиновый оранжевый, псевдоизоцианин, пинацианол, астрафлорсин, индотрикарбоцианин) при концентрациях HCl от 0.1 до 1.0 М [54]. Мицеллы ДСН (в кислой среде превращающиеся в мицеллы додецилсульфата водорода) смещают равновесие вправо настолько значительно, что надежно оценить значение pK_a^{ac} как правило не удастся. При этом красители, судя по спектрам, не вытесняются в воду и остаются в псевдофазе.

Этот эффект вряд ли может быть объяснен в терминах образования ионных ассоциатов (катионный краситель + *n*-додецилсульфат): в этом случае форма HV^{2+} должна, наоборот, стабилизироваться в мицеллах рассматриваемого типа. Гораздо вероятнее, что для данного типа заряда кислотно-основной пары ($z = +2$) первое слагаемое правой части уравнения (24) должно обусловить значительное снижение pK_a^{ac} , перекрывающее рост за счет второго слагаемого, отражающего отрицательный заряд поверхности.

Обнаруженный эффект может найти применение в случаях, когда нужно защитить катионный краситель (например, родаминовый флуорофор) от протонирования в кислой среде.

Как показывают наши исследования [54, 119], эффекты среды, зарегистрированные в растворах ДСН, в общих чертах могут быть распространены на анионные ПАВ вообще (см. также таблицы 1, 3). Впрочем, указания на монотонное влияние длины углеводородного радикала алкилсульфатов на значения pK_a^{ac} индикаторов [96–98, 110], не подтверждаются на исследованных нами индикаторах [54, 119], включая и триарилкарбинолы, исследованные Р. Габорио с сотрудниками.

Мицеллы оксиэтилированных анионных ПАВ по своему влиянию на диссоциацию связанных ими индикаторов занимают промежуточное положение между мицеллами ДСН и неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью, о чем говорят данные для индикатора Райхардта (таблица 1), децилфлуоресцеина (таблица 3) и красителя бенгальского розового Б [220].

6. 4. Мицеллы неионных ПАВ с полиоксиэтиленовой цепью

Эффекты мицелл неионных ПАВ в условиях полного связывания в целом напоминают влияние водно-органических смесей: происходит снижение значений pK_a^{ac} катионных кислот и повышение pK_a^{ac} нейтральных и тем более – анионных кислот, причем более значительное в случае карбоксильных ионизирующихся функциональных групп, чем в случае гидроксильных [99-102, 108, 109, 112, 115, 119, 129, 140, 142, 157, 160, 163, 194-196, 199, 210, 232, 233]. Эффекты «неводного окружения» выражены сильнее для катионных кислот, чем для кислот нейтральных и анионных.

В мицеллах неионных ПАВ, а также в микроэмульсиях на их основе наблюдается симбатность эффектов среды (ΔpK_{a1}^{ac} и ΔpK_{a2}^{ac}) и общей гидрофобности реагентов, выражаемой числом и размерами заместителей либо значениями констант экстракции ионных ассоциатов анионов с катионом $As(C_6H_5)_4^+$ из воды в хлороформную фазу [54]. Это вполне уместно связать с различной глубиной погружения реагентов в область оксиэтиленовых цепочек мицеллы неионных ПАВ [157]. Этот эффект играет существенную роль наряду с типом заряда и природой функциональной группы.

Интересно, что значения pK_a^{ac} серии биологически активных диариламинов в мицеллярных растворах неионных ПАВ, $n\text{-}C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$, коррелируют со значениями pK_a в водном этаноле лишь при одновременном учете стерического фактора заместителей [195, 196]. Более объемистые заместители обеспечивают более «неводные» значения pK_a^{ac} , а последние, в свою очередь, коррелируют с константами распределения реагентов между водной фазой и митохондриями, что существенно для понимания механизма действия реагентов в биомембранах.

Влияние добавок индифферентных солей, таких, например, как NaCl, в случае мицелл неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью выражено достаточно слабо. Что же касается влияния природы неионного ПАВ, в частности, длины оксиэтиленовой цепочки и разме-

ров гидрофобной углеводородной части молекулы, то оно носит не вполне отчетливый характер.¹⁷

Анализ многочисленных литературных и собственных данных позволяет нам сделать следующий вывод: значения pK_a^{ac} одного и того же индикатора, найденные в растворах различных неионных ПАВ, хотя и сравнительно близки, но могут различаться значимо [54, 119].

В этом отношении типичны данные, полученные нами совместно с М. И. Рубцовым и Л. Л. Лукацкой для сульфоталеинового индикатора бромтимолового синего [54, 216, 217]. В мицеллярных растворах десяти неионных ПАВ различного строения при ионной силе объемной фазы 0.05 М и температуре 25 °С значение pK_{a2}^{ac} колеблется в пределах от 8.94 до 9.43, хотя погрешность определения составляет в среднем ± 0.03 единицы pK_a . Значение в водном растворе при той же ионной силе, но в отсутствие ПАВ, составляет 7.21; это значение, в отличие от термодинамического (pK_{a2}^w), мы обозначаем как pK_{a2}^{w*} . Далее, в растворах шести различных ПАВ, молекулы которых между углеводородными радикалами и оксиэтиленовыми цепочками содержат еще и ряд оксипропиленовых групп, значения pK_{a2}^{ac} варьируют от 9.00 до 9.24 [54].

Нужно также учитывать, что варьирование концентрации ПАВ в области выше ККМ может приводить к дальнейшим изменениям значений pK_a^{ac} индикаторов, что, по всей видимости, отражает известный факт перестройки структуры мицелл.

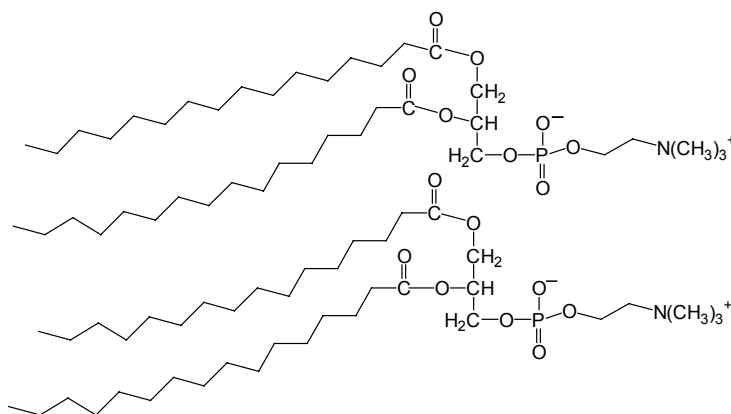
6.5. Мицеллы цвиттерионного ПАВ и липосомы фосфолипидов

Сведения о значениях pK_a^a и pK_a^{ac} в мицеллах цвиттерионных ПАВ, имеющиеся в известной нам литературе, крайне отрывочны. Проведенное нами совместно с Н. А. Водолазкой [54, 119] систематическое исследование равновесий пятнадцати индикаторов в мицелляр-

¹⁷ Следует иметь в виду, что большинство поступающих в продажу неионных ПАВ представляют собой смеси продуктов оксиэтилирования и не являются индивидуальными соединениями в строгом смысле слова.

ных растворах ЦДАПС (таблица 4), позволило выявить сильное дифференцирующее действие этой среды, причем существенно иное, нежели влияние неионных ПАВ с полиоксиэтиленовыми цепочками. В то же время, во многих случаях дифференцирующее действие мицелл ЦДАПС напоминает таковое в случае мицелл катионных ПАВ.¹⁸

Цвиттерионными ПАВ являются также и многие фосфолипиды, в частности, дистеарилфосфатидилхолин. Нами совместно с Г. П. Горбенко и Т. А. Черной исследованы ионные равновесия индикаторов в липосомах, образованных смесью фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерина в молярном соотношении 18 : 1 [151]. Создается впечатление, что в кислой области pH_w индикаторы ведут себя в липосомах скорее как в мицеллах неионных ПАВ, а поведение индикаторов с более высокими значениями pK_a^{ac} носит промежуточный характер между поведением в мицеллах ДСН и в мицеллах неионных ПАВ [151]. Вообще, в липосомах фосфолипидов наблюдается особая чувствительность к локальным электрическим потенциалам [142], и проблема уточнения характера локализации индикатора приобретает здесь еще большее значение, чем в мицеллах ПАВ. Важной особенностью липосом является сложное изменение профиля электрического потенциала вдоль фосфолипидного бислоя, ввиду цвиттерионного характера фосфатидилхолиновой части и высокого дипольного момента карбонильной группы [145, 235-245]:



¹⁸ Недавно было обнаружено, что использование мицелл ЦДАПС позволяет осуществить холинэстеразный гидролиз гидрофобных флуорогенных субстратов; возможно, в этом случае можно говорить о мицеллярно-ферментативном катализе [234].

Трансмембранный электрический потенциал обусловлен различием концентраций анионов и катионов в двух оразных водных фазах (схема 6, д); поверхностный потенциал возникает из-за наличия заряженных групп на границе раздела мембрана–вода; дипольный потенциал обусловлен наличием диполярных группировок фосфолипидов и молекул воды внутри мембраны. В итоге имеет место немонотонное изменение Ψ [241, 243, 244]. Анионы связываются такими бислоями лучше, чем катионы – для ионов тетрафенилбората и тетрафениларсония эта разница составляет 19 кДж моль^{-1} [237]. Этот вывод подтверждается и нашими данными о связывании анионных и катионных красителей, несмотря на то, что примесь дифосфатидилглицерина создает дополнительный отрицательный заряд на поверхности липосом [151]. Между тем, липосомы фосфолипидов при всей своей сложности являются лишь усеченными моделями реальных биомембран.

7. СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ МИЦЕЛЛ ПРИ ПОМОЩИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

На сегодня известен целый ряд способов оценки значений Ψ ионных мицелл с помощью кислотно-основных индикаторов, исходя главным образом из уравнения (17) [54, 119]. Рассмотрим их последовательно.

1. Оценка pK_a^i путем экранирования поверхностного заряда высокой концентрацией фонового электролита [106, 119, 142, 217]. Это не всегда возможно, так как необходимые достаточно высокие концентрации фонового электролита могут вызывать осаждение ПАВ (например, в случае ДСН или ЦПХ), в случае же мицелл ЦТАБ даже при $[\text{Br}_w^-]$ около 4 М вопрос о полноте экранирования поверхностного заряда остается дискуссионным, а более высокие концентрации солей делают растворы чрезмерно вязкими [142].

2. Приравнивание значения pK_a^i значению pK_a^w при использовании как одного [157], так и двух индикаторов (например, кумаринов с типами зарядов HB^+/B и HB/B^-) [109, 110], основано на пренебрежении

слагаемым, содержащим комбинацию значений ${}^w\gamma_i^m$ в уравнении (14), что в общем случае неверно [54, 119].

3. Оценка pK_a^i с помощью моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями [94, 99-102, 109, 142, 157, 162] имеет два главных недостатка. Во-первых, выбор органического растворителя на основании сходства поведения сольватохромного индикатора с таковым в мицеллах неоднозначен, поскольку, вероятно, ни один растворитель не имитирует в полной мере всю специфику границы раздела мицелла/вода. Во-вторых, выбрав соответствующий водно-органический растворитель (например, смеси воды с 1,4-диоксаном с ϵ от 30 до 34 [109, 142])¹⁹ и приравняв значение pK_a^m индикатора в мицеллах значению pK_a^s того же индикатора в этой смеси, необходимо для расчета значения $pK_a^i = pK_a^s - \lg {}^w\gamma_{H^+}^s$ располагать еще и значением экстратермодинамической величины $\lg {}^w\gamma_{H^+}^s$. Как было показано нами [54, 119], переход от достаточно архаичных оценок $\lg {}^w\gamma_{H^+}^s$ [109, 142, 99-102] к значениям, полученным при помощи общепринятой гипотезы [39], приводит к резкой переоценке модели [99-102, 112, 142, 166], казавшейся ранее вполне благополучной и самосогласованной. В самом деле, если в упомянутых работах используют значения $\lg {}^w\gamma_{H^+}^s$ от 0.4 до 0.8, то в рамках тетрафенилборатной гипотезы для смесей воды с 1,4-диоксаном, имеющих ϵ от 30 до 40, $\lg {}^w\gamma_{H^+}^s = -0.7$. Таким образом, значения pK_a^i становятся на 1.1-1.5 единиц выше, что соответствует сдвигу вычисляемого по уравнению (17) значения Ψ на 65-90 мВ. Есть и другие недостатки подобного моделирования pK_a^i в случае гидрофобизированных индикаторов [54].

4. Приравнивание значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ оксиэтилирован-

¹⁹ Нужно также учитывать, что в изодиэлектрических водно-органических смесях значения pK_a одних и тех же реагентов могут сильно различаться.

ной гидрофильной частью является наиболее распространенным приемом. Следует заметить, что в различных неионных системах значения pK_a^{ac} могут заметно различаться (см. раздел 6.4), и необходимо иметь объективные основания для выбора какого-то определенного неионного ПАВ. Но это является не самым большим недостатком обсуждаемого подхода.

На первых порах больших проблем не возникало ввиду использования лишь одного или нескольких однотипных индикаторов. Но по мере накопления данных, полученных с десятками разнообразных индикаторов, стала вырисовываться весьма противоречивая картина.

Согласно литературным и нашим данным [54, 119], использование индикаторов различного строения ведет для мицелл ДСН в присутствии 0.05 М NaCl к разному в значениях Ψ в пределах ≈ 180 мВ (от -53 до -237 мВ). Для мицелл ЦТАБ (при ионной силе 0.01 М) разброс составляет более чем 190 мВ (от 21 до 213 мВ) [54, 119]. Этот вывод подтверждается, в частности, и данными о значениях ΔpK_a^{ac} различных индикаторов в мицеллах ионных и неионных ПАВ (таблица 4).

На сегодня имеются две основные гипотезы, объясняющие огромный разброс оцениваемых таким путем значений Ψ . Согласно одной из них [99-102, 112, 113, 166], образование ионных ассоциатов катионов (анионов) индикаторов с анионами (катионами) ПАВ может вносить дополнительный вклад в значение pK_a^{ac} в мицеллах, по принципу сдвига равновесия. Хотя, как было показано нами [54, 119], в некоторых случаях эти предположения вряд ли справедливы, использование индикатора с типом заряда HB/V^- позволяет получить правдоподобные значения Ψ для мицелл ДСН [113], в то время как использование индикаторов с типом заряда HB^+/V приводит к чрезмерно отрицательным значениям Ψ .

Другое объяснение основано на очевидном соображении о том, что сам характер влияния мицелл ионных и неионных (оксиэтилированных) ПАВ на значения pK_a^i индикаторов сильно различается, так как поверхности мицелл этих двух типов весьма несхожи между собой (схема 3). Особенно сильны, по всей видимости, различия в случае не-

ионных и анионных ПАВ, судя по значениям E_T^N (таблица 1). Для типа заряда кислотно-основной пары HB^+/B характерна U-образная зависимость $\text{p}K_a^S$ от доли органического соразтворителя в водно-органической смеси, в то время как для пары HB/B^- характерно монотонное возрастание $\text{p}K_a^S$; в этом отношении данные, представленные рисунке 3, достаточно типичны.

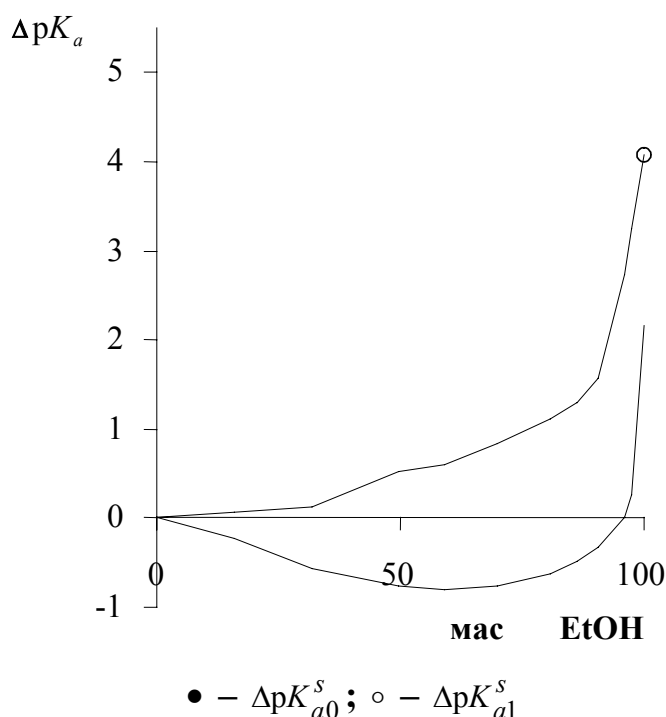


Рисунок 3. Зависимости $\Delta \text{p}K_{a0}^S$ и $\Delta \text{p}K_{a1}^S$ 6-гидрокси-9-фенилфлуорона от состава водно-этанольной смеси [119].

Если принять, что приравнивание значение $\text{p}K_a^i$ в мицеллах ДСН значению $\text{p}K_a^{\text{ac}}$ в мицеллах неионного ПАВ приводит заниженному значению $\text{p}K_a^i$ в случае пары HB^+/B и к завышенному — в случае HB/B^- , то аналогичные «искажения» будет претерпевать вычисленное значение $\Psi = 59.16 (\text{p}K_a^i - \text{p}K_a^{\text{ac}})$. Но поскольку снижение $\text{p}K_a^S$ катионных кислот (например, катиона метилового желтого) при переходе от воды к водно-органической смеси часто бывает более выраженным, чем уве-

личение pK_a^s нейтральных и анионных кислот (децилэозина, бромфенолового синего), то и систематические погрешности в первом случае значительно больше, чем во втором.

5. Приравнивание значения pK_a^i миристиновой кислоты в ионных мицеллах ее значению pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ с алкилглюкозидной гидрофильной частью [90]. Здесь систематические ошибки может вносить специфическое взаимодействие группы COO^- с OH -группой ПАВ [111].

6. Нами было предложено приравнять значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ, например, цетилдиметиламмоний пропансульфоната [54, 119] (схема 4).

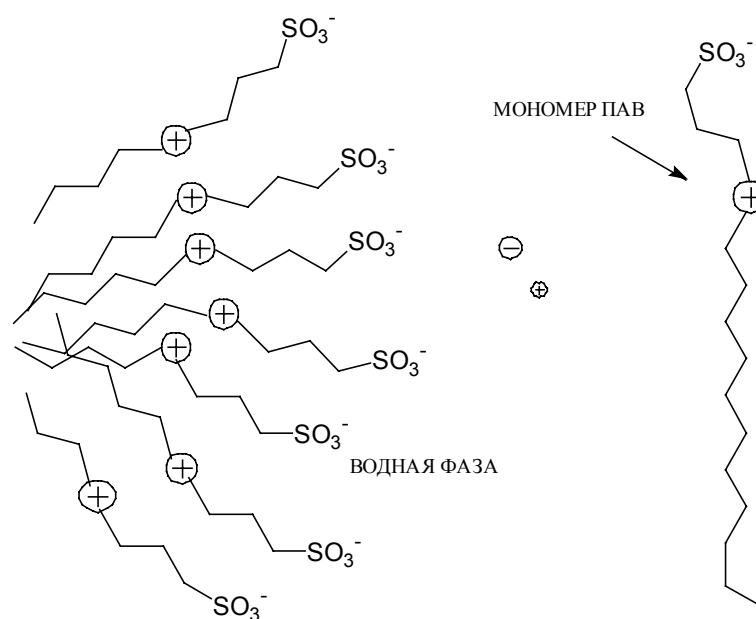


Схема 4. Фрагмент мицеллы цетилдиметиламинопропансульфоната.

Для серии сульфоталеинов и некоторых других индикаторов расчет по уравнению (17) приводит к примерно одинаковым значениям Ψ мицелл ЦПХ в присутствии 0.05 М КСl (99 ± 7 мВ) [54]. Однако оказалось, что в случае достаточно гидрофобных индикаторов, напри-

мер, децилфлуоресцеина и бетаина Райхардта, результаты существенно различаются. По-видимому, в этом случае решающую роль играет характер локализации индикаторов в мицеллярной псевдофазе.

7. Одновременное использование двух значений pK_a^{ac} бифункционального индикатора *n*-децилфлуоресцеина ($H_2R^+ \rightleftharpoons HR \rightleftharpoons R^-$) в каждой из мицеллярных систем позволяет получить разнообразную информацию [54, 119]. Однако резко выраженная индивидуальность влияния мицелл различных ПАВ на протолитическое поведение данного соединения также пока не позволяет получить достаточно надежных оценок Ψ . Поведение этого индикатора детально рассмотрено в специальной работе [119] и в разделе 4 настоящей статьи.

8. В последнее время для оценок Ψ нами предложен новый индикатор *N,N'*-бис-диоктадецилпродамин (схема 5), длинные *n*-октадецильные радикалы которого способствуют локализации ионизирующейся группы $COOH$ в области границы раздела мицелла/вода, а тип зарядов сопряженной кислотно-основной пары (катион/цвиттерион) способствует сближению значений pK_a^i в различных мицеллярных системах и микроэмульсиях [92].

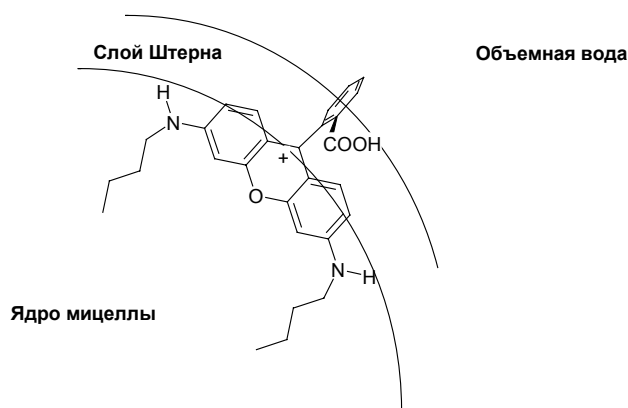


Схема 5. Предположительная ориентация катиона *N,N'*-диоктадецилпродамина в области Штерна мицеллы ионного ПАВ.

Благодаря особенностям своего строения этот гидрофобный краситель фиксируется примерно одинаковым образом в мицеллах как ионных, так и неионных ПАВ. Значения pK_a^{ac} этого индикатора представлены в таблице 5; все эти значения найдены в работе, выполненной

совместно с Н. А. Водолазкой и А. Г. Якубовской, а значение в пленках Лэнгмюра – Блоджетт определено О. Н. Безкровной. В той же таблице приведены значения Ψ , найденные при помощи этого индикатора.

Поскольку речь идет о превращении катиона HB^+ в цвиттерион $\text{B}^\pm$, то, по аналогии с водорастворимыми родаминами, есть основания считать изменения значений pK_a в водно-органической среде по сравнению со значениями pK_a^w меньшими, чем для многих других индикаторов [92]. Отсюда следует, что моделирование значений pK_a^i в ионных мицеллах значением pK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ может вносить меньшую погрешность, чем это обычно имеет место в подобных случаях. Впрочем, хотя полученные таким образом значения Ψ (таблица 5) и не находятся в противоречии с результатами расчетов по уравнению (9) [92], все же необходима более широкая и всесторонняя проверка предложенного индикатора.

В целом можно утверждать, что главным фактором, затрудняющим оценки Ψ индикаторным методом, является мощное дифференцирующее действие мицеллярных псевдофаз по отношению к силе индикаторных кислот. Причиной является исключительная неоднородность мицелл ПАВ; именно эта их черта и является главным отличием от истинных жидких фаз в строгом понимании этого слова [54, 119].

Таблица 5. Значения pK_a^a катиона HR^+ N,N' -диоктадецилродамина в различных мицеллярных системах; концентрация ПАВ 0.01 М, температура 25 °С, если не указано иначе ^а

ПАВ	Солевой фон, М ^б	pK_a^a	ΔpK_a^a	59.16 (4.23 – pK_a^a), мВ
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$, 50 °С	0.05	5.48 ± 0.06	2.24	–
ДСН, ^в 0.05 М	0.005 ^г	5.52 ± 0.07	2.28	–76
ДСН	0.05	5.21 ± 0.09	1.97	–58
ДСН, 0.10 М	0.05 ^д	5.06 ± 0.06	1.82	–49
ДСН	0.20	4.68 ± 0.01	1.44	–27
ДСН	0.30	4.46 ± 0.06	1.22	–14
ДСН	0.40	4.41 ± 0.05	1.17	–11
ДСН – 1-пентанол – бензол – вода ^{е, ж}	0.05	5.00 ± 0.02	1.76	–46

Таблица 5.Продолжение.

ПАВ	Солевой фон, М ^б	pK_a^a	ΔpK_a^a	59.16 (4.23 – pK_a^a), мВ
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.05	5.22 ± 0.03	1.98	–58
ДСН (0.01 М) + Твин 80, 0.01 М	0.05	5.35 ± 0.02	2.11	–66
Твин 80	0.05	4.32 ± 0.02	1.08	–
Тритон X 100	0.05	4.25 ± 0.02	1.01	–
Бридж 35	0.05	4.12 ± 0.02	0.88	–
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OH}$	0.05	4.15 ± 0.02	0.91	–
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$, 0.001 М	0.05	3.60 ± 0.09	0.36	37
ЦТАБ, ³ 0.05 М	0.005 ^и	2.24 ± 0.02	–1.00	118
ЦТАБ	0.05	2.50 ± 0.08	–0.74	102
ЦТАБ	0.05 ^и	2.53 ± 0.04	–0.71	100
ЦТАБ	0.40 ^и	3.32 ± 0.01	0.08	54
ЦТАБ	4.00 ^к	3.94 ± 0.09	0.70	17
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$, 30 °С	0.05	2.14 ± 0.07	–1.1	–
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$, 0.003 М, 30 °С	0.05	2.40 ± 0.02	–0.84	–
ЦПХ ^л	0.05	2.48 ± 0.14	–0.76	104
ЦПХ	0.40	3.06 ± 0.02	–0.18	69
ЦПХ – 1-пентанол – бензол – вода ^{д, м}	0.05	2.53 ± 0.07	–0.71	100
ПЛБ на основе $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Br}^-$ ^н	0.003-0.03 ^о	2.4 ± 0.2	–0.8	108

^а $pK_a^w = 3.24$, среднее из значений 3.22 и 3.26 для родамина Б и родамина 19, соответственно; ^б солевой фон создан добавками NaCl к ацетатным буферным растворам и разбавленным растворам HCl (при помощи которых обеспечивались нужные значения pH), если специально не указано; ^в ДСН = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$; ^г ацетатные буферные растворы без добавок NaCl; ^д с учетом степени диссоциации ДСН в мицеллах, $[\text{Na}_w^+] = 0.077$ М; ^е микроэмульсии с объемной долей дисперсной фазы $\varphi = 1.0\%$; ^ж мольное отношение компонентов: 1 : 7 : 4; ^з ЦТАБ = $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$; ^и HBr + KBr; ^к KCl; ^л ЦПХ = $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$; ^м мольное отношение компонентов 1 : 4 : 1; ^н пленка Ленгмюра–Блоджетт, 80 монослоев, мольная доля красителя: 5.6%, 20 °С; ^о растворы HCl.

Недавно был предложен подход к интерпретации значений pK_a^a в мицеллярных растворах ПАВ различных типов, основанный на рассмотрении раствора, содержащего мицеллы, противоионы и добавленную соль, как диэлектрического континуума. Результаты потенциометрического титрования лауриновой кислоты в растворах ПАВ сопоставлены с результатами расчета методом Монте-Карло, а также при помощи уравнения Пуассона-Больцмана [89]. С учетом рассмотренного выше сильного дифференцирующего действия мицелл представляется, однако, очевидным, что разности значений pK_a^{ac} в мицеллах анионного, катионного и неионного ПАВ для других кислот, например, для фенолов, окажутся иными, нежели для лауриновой кислоты.

8. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ. МОДИФИКАЦИЯ МИЦЕЛЛ ПАВ

Хорошо известно, что введение электролитов в раствор катионных ПАВ приводит к повышению значений pK_a^{ac} индикаторов и других кислот, а в случае анионных ПАВ эффекты противоположные. Достаточно часто эти эффекты одинаково успешно объясняются как экранированием поверхностного заряда и снижением $|\Psi|$ [см. уравнение (15)], так и ионным обменом [см. уравнения (20) и (21)]. Однако в ряде случаев, особенно при введении в систему органических противоионов, ситуация усложняется.

Вообще, варьирование природы противоиона может сильно отразиться на значениях pK_a^{ac} . Приведем здесь лишь два примера.

Метиловый желтый в 0.02 М растворах ДСН. В разбавленных ацетатных буферных растворах с добавкой NaCl, при концентрации Na^+ 0.05 М, $pK_a^{ac} = 4.81$. В то же время, в присутствии 0.05 М $N(n-C_4H_9)_4^+$, в разбавленных растворах HCl найдено: $pK_a^{ac} = 1.61$.

Бромфеноловый синий в мицеллярных растворах ЦТАБ. При $[Cl_w^-] = 0.1 \text{ M}$ $pK_a^{ac} = 2.68$, а при такой же концентрации тозилата, $C_7H_7SO_3^-$, $pK_a^{ac} = 4.33$.²⁰

В рамках модели ПИО такие большие различия формально учитываются высокими значениями $K_{H^+}^{M^+}$ и $K_{OH^-}^{X^-}$ для соответствующих органических противоионов. Синтез электростатической модели и модели ПИО был предложен в работах Р. Габорио с сотрудниками [96–98]. Основываясь на зависимости логарифма ККМ от концентрации и природы противоиона, эти авторы получили следующее выражение для значений pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах анионных ПАВ, в присутствии смеси противоионов $M_{i,w}^{z+}$:

$$pK_a^{ac} = \text{const} - \lg \sum_i S_i [M_{i,w}^{z+}]^{b_i}, \quad (27)$$

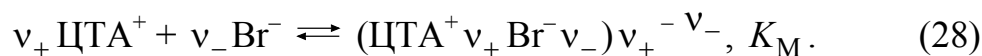
где S_i – параметры селективности, причем для стандартного иона S_i принимается равным единице, например, $S_{Na^+} \equiv 1$. Значения S_i по своему смыслу близки к константам ионного обмена [105], а параметры b_i – к степени нейтрализации ионных головок ПАВ противоионами в области Штерна (β).

Наконец, в рамках модели, объясняющей отличие pK_a^{ac} от pK_a^w комплексообразованием (ассоциацией) ионов индикаторов с противоположно заряженными ионами ПАВ, солевые эффекты рассматриваются как результат разрушения этих ассоциатов под действием фоновых солей [187, 197, 198].

Сочетанием квазихимической модели образования мицелл с уравнением Нернста нами в работе совместно с Л. П. Логиновой и В. Н. Клещевниковой было выведено выражение для pK_a^{ac} индикатора в мицеллах катионного ПАВ [105]. Образование мицелл ПАВ, напри-

²⁰ Поэтому очевидно, что сравнение значений pK_a^{ac} различных реагентов в мицеллярных средах одного и того же ПАВ имеет смысл проводить лишь при одинаковом количественном и качественном составе объемной фазы.

мер, ЦТАБ, можно представить как обратимую химическую реакцию агрегации поверхностно-активных ионов и противоионов:



Тогда, применяя закон действия масс, используя уравнение Нернста (с учетом того, что в роли потенциалопределяющих ионов выступают ионы ЦТА^+) и уравнение (15), имеем:

$$pK_a^{\text{ac}} = pK_a^i - \frac{\Psi_0 F}{2.302 RT} - \frac{1}{v_+} \lg \frac{a_M}{K_M} + \frac{v_-}{v_+} \lg a_{\text{Br}_w^-}, \quad (29)$$

где $a_{\text{Br}_w^-}$ – активность бромид-ионов в объемной фазе, Ψ_0 – значение Ψ при $a_{\text{Br}_w^-} = 1$, a_M – активность мицелл; $v_-/v_+ = \beta$ (см. раздел 5).

Для смеси противоионов возможно также использование уравнений, аналогичных уравнению Габорио (27):

$$pK_a^{\text{ac}} = B + \lg \sum_i S_i [X_{i,w}^{z-}]^{b_i} = B' + \lg \sum_i S_i (a_{i,w}^{z-})^{b_i'}. \quad (30)$$

Применение более строгого выражения, содержащего активности, $a_{i,w}^{z-}$, ограничено отсутствием данных о концентрационных коэффициентах активности ряда ионов в широком диапазоне ионных сил. При наличии в системе лишь одного сорта противоионов во многих случаях, как показывают наши и литературные данные, солевые эффекты удовлетворительно описываются уравнениями (31) и (32) [54]:

$$pK_a^{\text{ac}} = B + b \lg [X_w^-] = B' + b' \lg a_{X_w^-}, \quad (31)$$

$$pK_a^{\text{ac}} = B - b \lg [M_w^+] = B' - b' \lg a_{M_w^+}. \quad (32)$$

Зависимости такого типа обычно линейны ($r \approx 0.99$). Типичная картина представлена на рисунке 4.

Следует, однако, заметить, что угловые коэффициенты зависимостей, полученные в одних и тех же коллоидных системах с разными индикаторами, заметно различаются. Так, в системах на основе катионного ПАВ на широком интервале концентраций хлорид- и бромид-

ионов для серии сульфоталеинов при 20 °С были получены значения $0.73 \leq b \leq 0.96$ [105]. В дальнейшем нами были получены аналогичные линейные зависимости для индикаторов различных типов заряда (родаминов, метилового желтого, гексаметокси красного, децилэозина), связанных мицеллами ДСН ($M^+ = Na^+$): b от 0.73 ± 0.04 до 0.92 ± 0.07 [92, 107, 108, 118, 246].

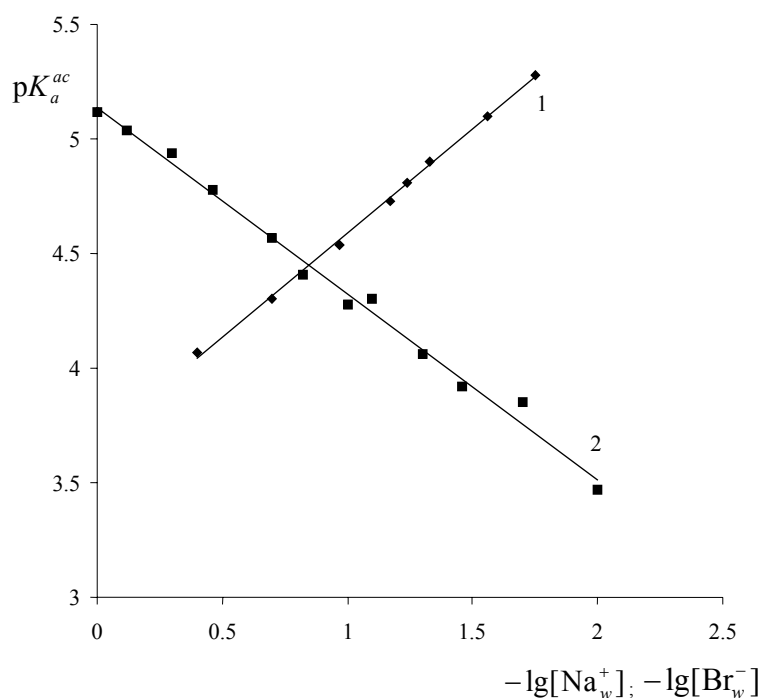


Рисунок. 4. Зависимость pK_a^{ac} метилового желтого в мицеллах ДСН (1) и pK_a^{ac} бромкрезолового зеленого в мицеллах ЦТАБ (2) от логарифма концентрации Na_w^+ и Br_w^- , соответственно [54].

Значения параметров S_i могут быть определены, в частности, путем сопоставления зависимостей (31), (32), полученных с одним и тем же индикатором и различными противоионами [105]. В таблице 6 представлены значения S_i , найденные главным образом с индикатором бромфеноловым синим.

Использование приведенных выше уравнений в различных вариантах позволило описать солевые эффекты в условиях смешанных фо-

новых электролитов. Так, уравнение (33) для бромфенолового синего в мицеллах цетилтриметиламмония [54]

$$pK_a^{ac} = 3.95 + \lg \{0.32 [Cl_w^-]^{0.73} + [Br_w^-]^{0.83} + 1.45 [NO_3^-]^{0.78} + 23 [C_7H_7SO_3^-] \}, \quad (33)$$

и уравнение (34) для метилового желтого в мицеллах *n*-додецилсульфата [247]

$$pK_a^{ac} = 3.68 - \lg \{ [Na^+]^{0.91} + 0.9 [Cu_w^{2+}]^{0.32} \}, \quad (34)$$

удовлетворительно согласуются с экспериментом на широком интервале ионных концентраций. Отклонения рассчитанных значений pK_a^{ac} от экспериментально найденных не превышают 0.2 единицы.

Таблица 6. Параметры уравнения (31) для мицеллярных систем, исследованных при помощи индикатора бромфенолового синего,

25 °C [54]

ПАВ	Анион	<i>B</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>S_i</i>
ЦТАБ	NO ₃ ⁻	4.12 ± 0.02	0.78 ± 0.05	0.996	1.45 ± 0.04
ЦТАБ	Br ^{-a}	3.95 ± 0.03	0.83 ± 0.03	0.996	1.00
ЦТАБ	Cl ⁻	3.45 ± 0.08	0.73 ± 0.08	0.995	0.32 ± 0.02 ^б
ЦПБ	NO ₃ ⁻	3.61 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.994	1.6 ± 0.2
ЦПБ	Br ⁻	3.51 ± 0.02	0.71 ± 0.02	0.969	1.00
ЦПХ	Cl ⁻	2.96 ± 0.05	0.54 ± 0.09	0.997	0.28 ± 0.03
ЦПХ	SO ₄ ²⁻	2.73 ± 0.02	0.26 ± 0.07	0.997	0.17 ± 0.01
ЦТАБ	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ SO ₃ ⁻	4.80 ± 0.07	0.92 ± 0.08	0.999	5.5 ± 0.8
ЦТАБ	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ SO ₃ ⁻	5.16 ± 0.07	0.89 ± 0.08	0.998	14 ± 2
ЦТАБ	H ₇ C ₇ SO ₃ ⁻	5.33 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.992	23 ± 5

^a Расчеты по литературным данным [93], при концентрациях KBr от 0.0077 до 1.05 М дают: *B* = 3.91, *b* = 0.85, *r* = 0.9998. ^б В шкале активностей: *b'* = 0.29 ± 0.02.

Характер зависимости pK_a^{ac} (а, следовательно, и спектры поглощения) индикатора, связанного мицеллами ПАВ, от $\lg[X_w^-]$ и $\lg[M_w^+]$ позволяет проводить мониторинг ионной силы (при известном качественном ионном составе водного раствора); при этом конструкция «ми-

целла + индикатор» функционирует как своеобразный микроэлектрод [248].

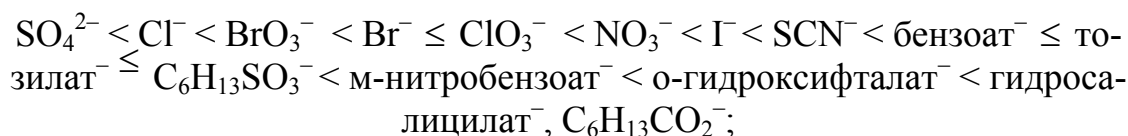
* * *

В основе всех подходов, рассмотренных выше, лежит представление о том, что значения b , b' , S_i , pK_a^i и pK_a^m при варьировании ионной силы остаются неизменными (pK_a^i входит в параметр B). В случае смесей противоионов значение β в общем случае может не быть постоянным [164, 167]. Кроме того, рост ионной силы и особенно введение органических противоионов бесспорно приводит во многих случаях к перестройкам мицелл [94, 132, 249-254], причем при высоких концентрациях противоиона, как и при высоких концентрациях ПАВ, значения α ($= 1 - \beta$) уменьшаются вследствие перестройки мицелл и «обезвоживания» их поверхности [132, 255, 256]. Последнее явление подтверждается, например, снижением параметра E_T^N при добавлении 4.0 М хлорида или бромиды к мицеллярным растворам катионных ПАВ (таблица 1). В этих условиях можно ожидать и изменений pK_a^i [106].

Удовлетворительное выполнение зависимостей (31) для $X^- = Cl^-$ или Br^- и (32) для $M^+ = Na^+$ связано, возможно, с незначительностью изменений значений pK_a^i и α . Анализ экспериментальных данных в терминах теории ПИО также позволяет сделать вывод о том, что варьирование концентраций ионов Cl^- и Br^- в растворах катионных ПАВ и иона Na^+ — в растворах ДСН мало влияет на «внутреннюю кислотность» [63, 94, 126-128, 132]. В отдельных случаях (диссоциация карбоксильных групп) в растворах катионных ПАВ значение b оказывалось выше единицы [103, 104], что может быть следствием специфических взаимодействий группы COO^- с катионом ПАВ при малых $[X_w^-]$ [257].

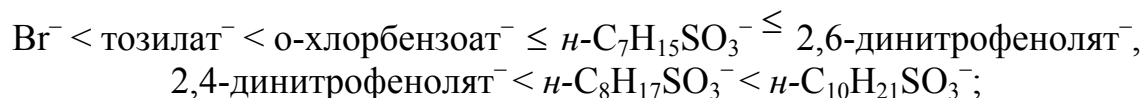
В литературе накоплен определенный материал о значениях $K_{Br^-}^{X^-}$ и S_i для нескольких неорганических анионов в мицеллярных растворах катионных ПАВ, главным образом на основе цетилпиридия и цетилтриметиламмония. Однако до недавнего времени практиче-

ски отсутствовали соответствующие данные для органических анионов. Совместно с Н. А. Водолазкой и А. В. Тимий мы провели систематическое исследование для 8 неорганических и 19 органических анионов в мицеллярных растворах катионных ПАВ алкиламмониевого и *N*-алкилпиридиниевого рядов [54, 219, 258]. При аналитических концентрациях X^- 0.1 М и 0.01 М анионы по их влиянию на значения pK_a^{ac} индикаторов могут быть расположены в следующий лиотропный ряд:



(в таблице 6 представлены результаты, полученные с использованием широких концентрационных интервалов, но в некоторых случаях рабочие диапазоны концентраций противоионов ограничены осаждением солей ЦТА⁺ X⁻ и ЦП⁺ X⁻).

Подобные ряды получены и для аналитических концентраций X^- 0.001 М, например:



(даже при столь малых концентрациях противоионов различия в значениях pK_a^{ac} вполне значимы).

Значения S_i , представленные в таблице 6, были сопоставлены с различными параметрами анионов: с энергиями Гиббса гидратации либо переноса из воды в неводные растворители [1, 38, 39, 259], с параметрами гидратации В. С. Шмидта ΔG_h^* [260], с константами ионного обмена на границе раздела вода/воздух [261-264] и на анионообменных смолах [265-269].

Наиболее удачной оказалась последняя корреляция (но только при этом в случае ионитов константы для ароматических анионов не столь велики), а также корреляция с рефракциями, $\mathfrak{R}$ (см³), ионов Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, бензоата, гидросалицилата и тозилата [54]:

$$\lg S_i = -0.82 + 0.072 \mathfrak{R}; n = 7, r = 0.963. \quad (35)$$

Связь констант ионного обмена с поляризуемостью ионов вообще характерна для ионообменных процессов [269]. Для неорганических ионов указанные лиотропные ряды в целом неплохо согласуются с влиянием анионов на значения ККМ катионных ПАВ [270-272].

Иначе обстоит дело с ароматическими противоионами. Хотя уравнения (27), (29)-(32) и выводятся из зависимости ККМ от концентрации противоионов, но значения S_i , найденные при помощи этих уравнений, оказываются гораздо выше, чем найденные из ККМ. И действительно, значения S_i для ионов n -H₁₃C₆SO₃⁻, H₇C₇SO₃⁻ и гидросалицилата в мицеллах на основе ЦТА⁺ равны 14 ± 2 , 23 ± 5 и ≈ 60 , соответственно [219, 258], в то время как значения ККМ ряда замещенных бензоатов цетилтриметиламмония всего лишь в пять раз ниже, чем ККМ ЦТАБ. Так, для бензоата цетилтриметиламмония ККМ = 6.2×10^{-4} М, а для гидросалицилата – 2×10^{-4} М [258].

Та же тенденция наблюдается в случае анионных ПАВ, в частности, ДСН. Приведенные ниже данные получены путем применения уравнения Габорио к значениям pK_a^{ac} главным образом индикаторов метилового желтого и гексаметокси красного [107]:

Катион	N(CH ₃) ₄ ⁺	N(C ₂ H ₅) ₃ H ⁺	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ ⁺
S_i	5 ± 1	15 ± 2	22 ± 3	125 ± 5

Между тем, оценки констант обмена ионов натрия на соответствующие органические катионы, могущие быть полученными из данных о ККМ [273-276], намного, иногда более чем на порядок ниже. Правда, значение $S = 110$ для тетраэтиламмония, полученное Р. Габорио с сотрудниками [96-98], гораздо выше нашего значения и значения константы ионного обмена 6-6.5, полученного при помощи флуоресцентной техники [277]. В свою очередь, в последней работе для катиона триэтиламмония было найдено огромное значение константы ионного обмена (180) [277], что в 12 раз выше нашего значения S для этого иона.

Нами в работе совместно с Н. А. Водолазкой было проведено дополнительное исследование влияния четырнадцати органических катионов, главным образом – тетраалкиламмониевых. Главным итогом

можно считать вывод о том, что первые добавки органических катионов оказывают очень сильное воздействие на значения pK_a^{ac} гексаметокси красного. Например, уже при введении 0.003 М органического катиона M^+ в 0.01 М раствор ДСН при $[Na_w^+] = 0.016$ М (ацетатные буферные растворы, 25 °С) значение pK_a^{ac} снижается резко, в то время как добавление такого же количества ионов натрия изменяет значение pK_a^{ac} менее чем на 0.1 единицы:

M^+ (0.003 М)	$pK_a^{ac} [\pm (0.01-0.03)]$
—	5.93
$C_6H_5-CH_2-N(C_2H_5)_3^+$	5.24
$n-C_4H_9-NC_5H_5^+$	5.38
$n-C_5H_{11}-N(C_2H_5)_3^+$	5.21
$n-C_6H_{13}-N(C_2H_5)_3^+$	5.02
$n-C_9H_{19}-N(C_2H_5)_3^+$	5.05
$n-C_{10}H_{21}-N(C_2H_5)_3^+$	5.08
$n-C_{11}H_{23}-N(C_2H_5)_3^+$	5.09

Хорошо известно, что при внедрении тетраалкиламмониевых катионов в мицеллы *n*-додецилсульфата происходит сильное изменение структуры области Штерна [278]. Здесь же отметим, что и включение ароматических анионов в мицеллы катионных ПАВ приводит к существенным изменениям границы раздела вода-мицелла [279, 280].

Подобные изменения могут иметь следствием снижение поверхностной плотности заряда, что автоматически снижает значение $|\Psi|$. Кроме того, подобное «перерождение» области Штерна должно в общем случае отразиться и на значениях pK_a^i .

Интересно, что для отдельных индикаторных красителей изменения pK_a^{ac} в мицеллах анионных ПАВ менее чувствительны к замене ионов Na^+ на тетраалкиламмониевые ионы. Это имеет место, в частности, для *N,N'*-диоктадецилпродамина. Кроме того, эффект депротонирования дикатионов [уравнение (26)] в мицеллах ДСН, описанный в раз-

деле 6.3, выражен слабее в системах, содержащих катионы тетраэтиламмония [54].

Сами по себе высокие значения S_i для органических катионов не удивительны, если учесть соответствующие данные, полученные с другим видом ионообменников, а именно, с ионообменными смолами [22, 266-269, 281-284].

Но в случае мицелл ПАВ наблюдается еще один эффект, свойственный ионитам. Так, обработка наших данных показывает, что в ряде случаев значения S_i существенно зависят от того, в каком диапазоне концентраций противоионов они вычисляются. Например, значение S_{M^+} иона тетра-*n*-пропиламмония, найденное при помощи индикатора гексаметоксикрасного в растворах ДСН при $c_{\text{ПАВ}} = 0.001 \text{ M}$, $[\text{Na}_w^+] = 0.031 \text{ M}$ и $[\text{M}_w^+] = 0.019 \text{ M}$, составило 66, а при $[\text{Na}_w^+] = 0.031 \text{ M}$ и $[\text{M}_w^+] = 0.199 \text{ M}$ $S_{M^+} = 36$, и т.д. Это оказалось общей тенденцией: с возрастанием аналитической концентрации органического противоиона наблюдается снижение соответствующего значения S_i .

Непостоянство концентрационных «констант» обмена катионов на ионообменных смолах и стеклах давно известно; согласно Н. А. Измайлову [22, 282-284], причиной является значительное изменение коэффициентов активности в фазе ионита. Но нужно учесть, что константы обмена ионов натрия на тетраалкиламмониевые и прочие органические ионы на катионитах существенно ниже, чем вышеприведенные значения, полученные на мицеллах ДСН.

Отметим еще, что имеется обширная литература по взаимодействию поверхностно-активных анионов с органическими катионами [285-288].

Более того, в отличие от твердых ионообменников с жесткой матрицей (сшитых полиэлектролитов), мицеллы ПАВ являются динамическими образованиями, и постепенное насыщение области Штерна органическими противоионами способно вызвать более глубокие структурные изменения, особенно если учесть склонность мицелл к полиморфизму. С другой стороны, имеются указания на то, что при малых концентрациях такие гидрофильные ионы, как OH^- и F^- , удерживаются

мицеллами катионного ПАВ сильнее, чем этого можно было бы ожидать, исходя из констант ионного обмена, найденных при более высоких концентрациях [289].

* * *

Таким образом, при введении в мицеллярные растворы ионных ПАВ достаточно гидрофобных противоионов изменения значений pK_a^{ac} кислотно-основных индикаторов позволяют сделать следующие выводы:

- значения параметров селективности S_i , найденные на основании солевых эффектов, гораздо выше, чем это можно было бы предположить исходя из влияния тех же противоионов на ККМ данного ПАВ (ЦТАБ, ДСН, и т.п.);
- значения S_i снижаются с ростом общей концентрации гидрофобного противоиона в системе;
- в случае катионных ПАВ значения b для ароматических ионов приближаются к единице.

Можно выдвинуть три основные причины такого поведения, не учитываемые простой моделью ионного обмена [уравнения (20), (21), (27), (29)-(32)]:

- 1) непостоянство значений pK_a^i индикаторов вследствие перестройки мицелл;
- 2) уменьшение абсолютной величины поверхностной плотности заряда вследствие укрупнения противоионов и особенностей их расположения в области Штерна;
- 3) адсорбция противоионов, вплоть до нейтрализации поверхностного заряда.

Нарастая с повышением концентрации органического противоиона, эффект изменения pK_a^i дополнительно снижает pK_a^{ac} индикаторов с типом заряда HV^+/V в мицеллах анионного ПАВ и повышает – в случае нейтральных или анионных индикаторов в мицеллах катионного ПАВ [54]. Это может сказаться на значениях S_i , вычисляемых по стандартной методике, а также привести к тому, что в некоторых случаях,

например, в системе ЦТАБ – тозилат – бромфеноловый синий [290], $b \rightarrow 1$. Формально из этого следует, что $\alpha \rightarrow 0$, но в этом случае нужно признать поверхность мицелл практически незаряженной, что противоречит хотя бы результатам электрофоретических измерений.

Замена одного противоиона на другой в принципе может изменить заряд мицеллярной поверхности в связи с различием значений b . В случае повышенного сродства противоионов к мицеллам того или иного ПАВ возможна, вообще говоря, даже перезарядка поверхности. Не вполне согласуются друг с другом данные о возможной избыточной адсорбции противоионов в системе *n*-тетрадецилтриметиламмоний бромид – гидросалицилат, полученные из электрофоретических измерений ζ -потенциала [291] и с помощью значений pK_a^{ac} гидрофобизированного кумарина [292]. В последнем случае выводы о перезарядке поверхности делаются в предположении, что значение pK_a^i в мицеллах катионного ПАВ равно значению pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ [292]; погрешности такого допущения, естественно, особенно сильно влияют на вывод о знаке заряда поверхности при малых значениях Ψ .

Тот факт, что в мицеллярных растворах цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС) лишь гидрофобные анионы (но не катионы) оказывают существенное влияние на pK_a^{ac} [119], указывает на их адсорбцию в области четвертичного аммониевого азота. Это косвенно подтверждает вероятность подобных же специфических солевых эффектов в случае мицелл катионных ПАВ.

В целом можно утверждать, что хотя сочетание модели ПИО и электростатического подхода позволяет в первом приближении удовлетворительно описать солевые эффекты в системах ПАВ + органический противоион, но существенное варьирование природы противоиона вызывает значительную реорганизацию мицелл, что ведет к ограниченности ионообменной модели. Это также подтверждается вискозиметрическими и электрофоретическими измерениями и опытами с сольватохромными индикаторами. Таким образом, измерения с кислотно-основными индикаторами отражают изменения электрических потенциалов поверхностей и ионной силы объемной фазы, но перестройка мицелл ионных ПАВ, становящаяся явной в случае гидрофоб-

ных противоионов, ограничивает применимость концепции ионного обмена.

В итоге, в мицеллярных растворах ионных ПАВ можно различить два вида солевых эффектов: нормальный (общий) и специальный (специфический). Первый сводится только к экранированию поверхностного заряда мицелл и учитывается как электростатической моделью, так и (в неявном виде) моделью ПИО, а второй – главным образом к перестройке мицелл.

Такие перестройки (изменение структуры области Штерна, изменение формы мицелл) имеют место, в большей или меньшей мере, при введении любых электролитов, даже т. н. индифферентных, например, NaCl. Но особенно выражены такие превращения в случае органических противоионов [253, 254, 278-280, 290-295]. Сферические либо эллипсоидные мицеллы ПАВ превращаются в вытянутые [веретенообразные, цилиндрические, ленточные, нитеобразные, «червеобразные» ("worm-like")]. Так, мицеллы ДСН в присутствии NaCl могут удлиняться до 70 нм, а мицеллы ЦТАБ в присутствии NaBr – примерно до 50 нм [254]; усматривается даже аналогия между такими системами и растворами полиэлектролитов [254]. 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 [254, 279, 280, 296]; по некоторым данным, мицеллы ЦТАБ при этом удлиняются в среднем до 137 нм [254]. Принципиальные изменения в строении и сольватационных свойствах мицелл отражаются в этом случае и на скоростях протекания некоторых реакций [296]. Наши опыты также подтвердили повышение вязкости и в случае добавок тозилата к растворам катионных ПАВ [290]: при концентрациях ЦТАБ и тозилата лития соответственно 0.044 М и 0.05 М раствор практически не выливается при переворачивании. Эта и подобные ей системы на

основе катионных ПАВ были исследованы нами методами ротационной вискозиметрии и электронной микроскопии [297, 298].

В случае сольватохромных индикаторов Райхардта структурные изменения существенно отражаются на значениях pK_a^{ac} [258].

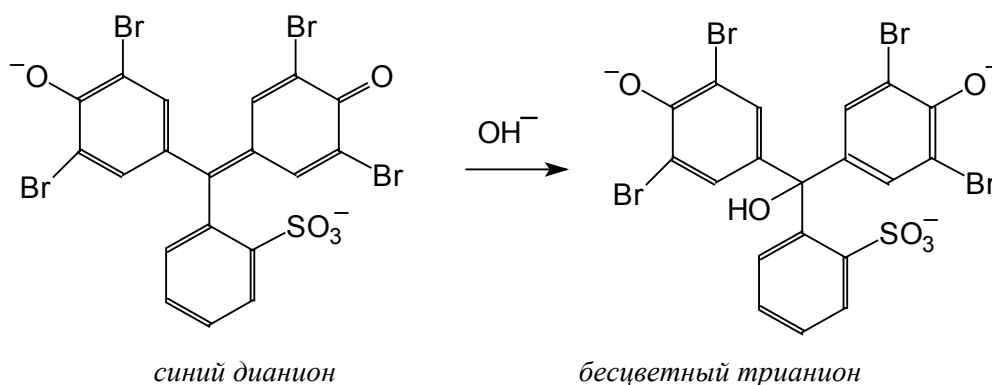
Но с этими сольватохромными индикаторами удалось наблюдать еще и особое явление – вытеснение данных исключительно крупных по размеру дипольных молекул на периферию мицелл катионных ПАВ, «вытягивающихся» под действием добавок тозилата, гидросалицилата, бензоата и многих других органических ионов [258, 290, 299]. 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 действительно, 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.

Другой тип модификации мицелл наблюдается для катионных ПАВ при добавлении анионов с длинной алифатической цепью ($n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3^-$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-$) 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). Симметричные («псевдосферические») противоионы, располагаясь на мицеллярной поверхности, ослабляя ее гидратацию, а, значит, и агрегативную устойчивость коллоидной системы в целом. В частности, тетрафенилборат используется как осадитель катионных ПАВ [300]. В случае ДСН аналогичное воздействие оказывает, например, ион $\text{N}(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_4^+$, а также ЦП⁺ и ЦТА⁺; смеси катионных ПАВ с анионными в большинстве случаев также ведут себя как лиофобные дисперсии [54].

В случае противоионов, которые сами являются поверхностно-активными ионами с особенно длинным углеводородным хвостом, уг-

леводородные цепочки противоположно заряженных поверхностно-активных ионов образуют компактное гидрофобное ядро коллоидной частицы. Поверхность же последней, вследствие чередования нейтрализующих друг друга противоположно заряженных ионных головок, фактически покрыта гидрофобной солью. В этом случае, как и в предыдущем, поверхность гидратирована слабо, и системы обычно нестабильны как при низких, так и при высоких температурах.

Имеется еще одна реакция, достаточно чувствительная к мицеллярным перестройкам. Речь идет о нуклеофильном присоединении гидроксильного иона к карбониевому центру дианиона бромфенолового синего:



В свое время Э. Дайнсти и Э. Грюнвальдом [301] было обнаружено, что синий дианион R^{2-} надежно защищен от обесцвечивания в 0.01 М растворе ЦТАБ при $pH_w = 13.0$, в то время как в воде эта реакция протекает очень быстро. Этот эффект, по-видимому, еще до конца не объяснен. С одной стороны, в указанных условиях в слое Штерна достигается более высокая концентрация ионов OH^- по сравнению с водными растворами без ПАВ, на что указывает и резкое ускорение реакции обесцвечивания («моляризации») кристаллического фиолетового в мицеллярном растворе ЦТАБ при $pH_w = 12.0$. С другой стороны, данное явление можно трактовать и в терминах правила Олсона–Симонсона [11], предсказывающего ускорение реакции между двумя одноименно заряженными частицами (здесь: R^{2-} и OH^-) под действием противоположно заряженного иона (в данном случае ионы Na^+ в слое

Штерна практически не представлены, а ансамбли крупных ионов ЦТА⁺ могут оказывать экранирующее действие).

Так или иначе, но не только в мицеллярных растворах цвиттер-ионного ЦДАПС (схема 4), но и в мицеллах ЦТАБ с добавкой органических противоионов типа алкилсульфонатов полного торможения рассматриваемой реакции уже не происходит.²¹ Сходные эффекты удалось зарегистрировать и в растворах ЦТАБ при концентрации бромида калия 1.0 М в объемной фазе.²² Таким образом, эта реакция может рассматриваться как чувствительная к анизометричности мицелл катионного ПАВ.

9. ИЗМЕНЕНИЕ РЕЖИМА МИЦЕЛЛ ИОННЫХ ПАВ

Как было показано выше, добавки гидрофобных противоионов существенно изменяют структуру мицелл ионных ПАВ. В дополнение к упомянутым работам можно сослаться и на недавнее исследование мицелл додецилсульфата тетраалкиламмония [302]. Но имеется и другой путь модификации структуры мицелл: неионные добавки к мицеллам ионных ПАВ, ведущие к образованию смешанных мицелл.

Иногда различают два вида неионных добавок: добавки, сами по себе не образующие в водных растворах мицеллы, и мицеллообразующие добавки, т. е. неионные ПАВ.

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 [249, 303-311]. Однако нужно иметь в виду, что создание значительных концентраций неограниченно смешивающихся с водой растворителей, таких, как ацетон, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, метанол и этанол, может приводить, в конечном счете, к распаду мицелл ПАВ ввиду повышения растворимости мономеров ПАВ [249, 306, 307].

²¹ Эти опыты проведены Н. А. Водозазкой.

²² Эти опыты проведены Е. Ю. Брылевой.

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 [113, 307, 312-314], увеличивая значения α ; об этом говорят, в частности, кондуктометрические данные [303, 304]. Распределение ограниченно растворимого в воде спирта между псевдофазой смешанных мицелл (ПАВ + спирт) может быть предметом количественных исследований [303, 304, 313-317], и состав смешанных мицелл для некоторых систем достаточно надежно известен [113, 312, 315, 316]. Имеются также сведения о составе и о числах агрегации смешанных мицелл ПАВ + спирт [113, 303, 304, 312, 316-318], а также о строении смешанных поверхностных слоев на границе раздела вода/воздух [307]. Адсорбция алифатических спиртов на мицеллах ДСН может быть исследована флуоресцентными методами [113, 319]. Введение в системы ПАВ + спирт еще и углеводов, таких, например, как бензол или гексан, приводит при определенном соотношении компонентов к термодинамически устойчивым микроэмульсиям.

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 [118, 246, 320-322]. Эффект сводится к укрупнению противоионов, а также к их гидрофобизации, так как указанные молекулы-рецепторы, в противоположность циклодекстринам, гидрофильны внутри и гидрофобны снаружи.

Модификация мицелл ионных ПАВ молекулами спиртов оказывает также существенное влияние на скорость различных реакций и вообще на характер протекания ряда химических и фотофизических процессов [54].

Значения pK_a^{ac} в ионных мицеллах отчетливо реагируют на изменения Ψ , обусловленные варьированием концентрации противоиона в объемной фазе и введением неионных добавок – как мицеллообразующих (неионные ПАВ), так и способных выступать лишь в роли ко-ПАВ

(бутанол-1, пентанол-1 и т.п.). Неионные добавки повышают значения pK_a^{ac} органических реагентов в случае мицелл катионных и снижают – в случае мицелл анионных ПАВ [54, 108, 118, 228]. Появление нейтральных молекул в области Штерна приводит к снижению поверхностной плотности заряда, и, следовательно, снижает значение $|\Psi|$ [уравнение (15)]. Правда, с другой стороны, как будет показано ниже, эффект «разбавления» поверхностного заряда может отчасти компенсироваться увеличением значения α .

Для нас здесь представляет особый интерес влияние добавок органических растворителей на значения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллами [108, 113, 118, 211, 246]. Однако при этом влияние органических растворителей (0.1-0.3 М ацетона, пентанола-1) оказалось гораздо заметнее в случае анионных ПАВ [54, 108]. 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 [108].

Как известно, 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 [307]. О сильных изменениях сольватационных свойств мицелл ДСН при введении молекул спирта говорит и сдвиг положения таутомерного равновесия катиона метилового желтого в сторону бесцветной азо-формы [54, 108]. Аналогичные эффекты имеют место при включении протонированной формы азо-красителей, в частности, метилоранжа, в гидрофобные полости циклодекстринов [323, 324].

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 [54, 108], но и для 4-гептадецил-7-гидроксикумарина [113], *n*-децилэозина [118] и родамина

Б [246]. Вряд ли можно особенно сильное снижение pK_a^{ac} для катионных красителей объяснить диссоциацией ионных пар, существование которых предполагается рядом авторов [99-102, 112, 113, 142, 161, 162, 166] (см. раздел 7), – 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 растворе ДСН без добавок пентанола-1 [уравнение (36)] и в присутствии 0.2 М пентанола-1 [уравнение (37)]:

$$pK_a^{ac} = (4.40 \pm 0.02) - (0.84 \pm 0.02) \lg[Na_w^+], \quad (36)$$

$$pK_a^{ac} = (3.82 \pm 0.04) - (0.43 \pm 0.08) \lg[Na_w^+] \quad (37)$$

подтверждают факт роста степени диссоциации ДСН в мицеллах [54, 108].

Изменение структуры мицелл ДСН под действием пентанола-1 и других спиртов особенно сильно проявляется в «рассолах», то есть в присутствии высоких концентраций NaCl [325, 326]. Возможно, эти изменения вносят свой вклад в солевые эффекты (изменения значений pK_a^{ac}) в присутствии пентанола-1.

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 (схема 6).

Общепринята точка зрения, согласно которой, за исключением систем с перфторированными ПАВ, образуются мицеллы только одного состава (с учетом, конечно, некоторого узкого распределения по размерам, свойственного даже мицеллам ДСН) [54].

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 [327], основанная на теории регулярных растворов:

$$y^2 \ln \frac{\text{ККМ}^* x}{\text{ККМ}_{\text{ионн}} y} = (1-y)^2 \ln \frac{\text{ККМ}^* (1-x)}{\text{ККМ}_{\text{неионн}} (1-y)} \quad (38)$$

Здесь ККМ^* – 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.

В смесях ионных и неионных ПАВ становится возможным плавное регулирование различных свойств, например, поверхностной плотности заряда, а, следовательно, и значений Ψ [54].

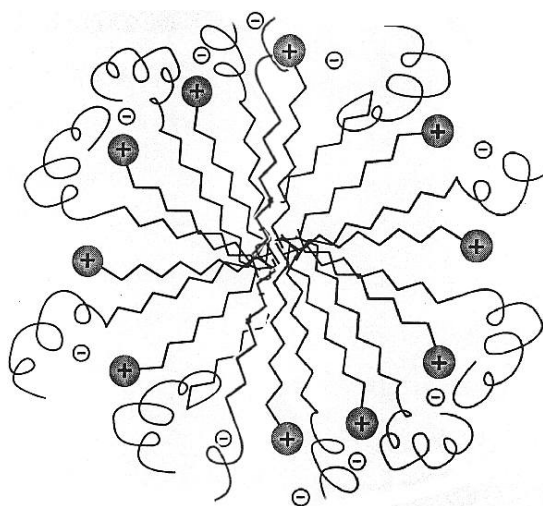


Схема 6. Сферическая катион-неионная мицелла.

Нами был выполнен ряд работ по исследованию влияния смешанных ион-неионных мицелл на кислотно-основные равновесия индикаторов [108, 118, 119, 220, 228, 248]. Как правило, значения pK_a^{ac} определяли в изомолярных смесях ПАВ, при переменном значении x ($1 \geq x \geq 0$) и постоянной суммарной концентрации компонентов. При изучении катион-неионных смесей испытано пять катионных и шесть неионных ПАВ, при различных суммарных концентрациях (0.0004–0.03 М) и ионных силах от 0.01 до 0.6 М, всего сорок две системы. Исследовано также тринадцать систем типа (ДСН + неионное ПАВ). В

этих случаях суммарная концентрация ПАВ находилась в пределах от 0.005 М до 0.10 М, а значения $[\text{Na}_w^+]$ – от 0.01 М до 0.4 М. При $x = 0$ в некоторых случаях проводилась экстраполяция pK_a^a на полное связывание ($pK_a^a \rightarrow pK_a^{ac}$). Некоторые опыты проведены также в растворах оксиэтилированных анионных ПАВ [119, 220]. Типичные зависимости представлены на рисунке 5.

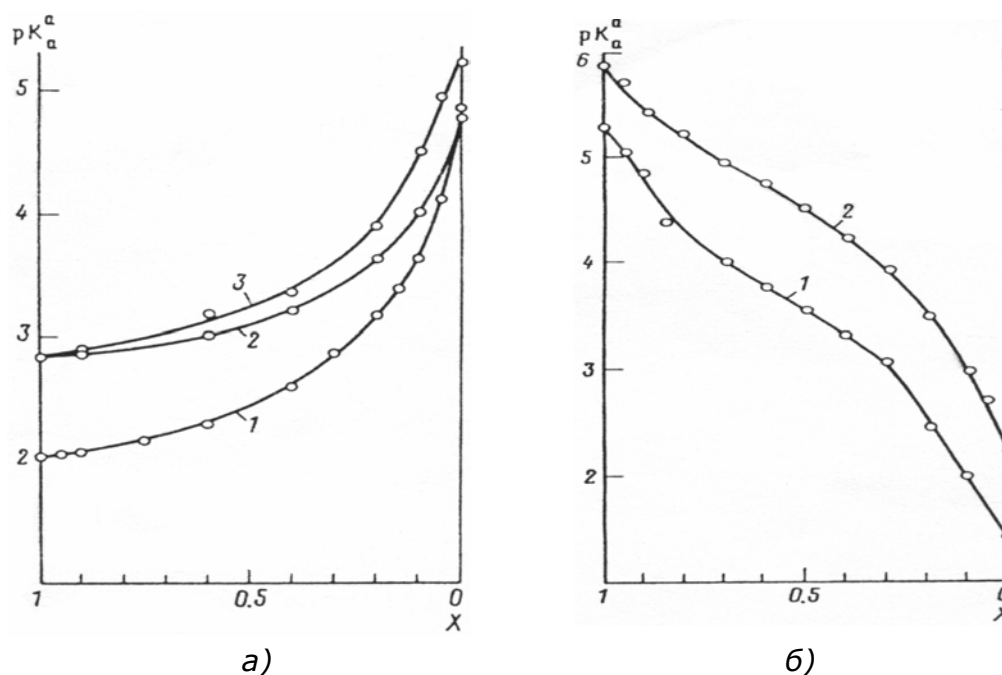


Рисунок. 5. а) Зависимость значений pK_a^a бромфенолового синего от молярной доли ЦТАБ в его смесях с Нонилфенолом 12 (1,2) и твином 60 (3) при суммарной концентрации ПАВ 0.003 М и ионной силе 0.01 М (NaCl + буфер) (1) и 0.05 М (NaBr + буфер) (2,3); б) зависимость значений pK_a^a метилового желтого (1) 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 [108].

Анализ зависимостей pK_a^{ac} от x , а, следовательно, от состава смешанных мицелл, представляет особый интерес. Сильное и при этом весьма различное дифференцирующее действие мицелл ионных и неионных ПАВ, рассмотренное выше, уже изначально определяет неодинаковость разностей pK_a^{ac} в ионных и неионных мицеллах для различ-

ных индикаторов (таблица 4), а, следовательно, и особенностей хода обсуждаемых зависимостей. Так, например, разность 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. Более детальное рассмотрение зависимостей можно найти в монографии [54].

Значительный рост ионной силы объемной фазы сближает значения pK_a^{ac} в ионных и неионных мицеллах, поэтому зависимости, аналогичные представленным на рисунке 5, становятся более пологими.

Обычно зависимости для катион-неионных смесей начинают резко возрастать лишь после $x \approx 0.5$, в то время как заметное убывание зависимостей для анион-неионных смесей начинается уже с первых добавок неионных ПАВ (рисунок 5). Причем такое поведение в смешанных мицеллах на основе анионного ПАВ особенно характерно для индикаторов с типом заряда HB^+/B^0 [108, 118], в то время как для децилэозина [118] и 1-гексадецил-5-гидроксихинолина [328] первые порции неионного ПАВ влияют на значения pK_a^{ac} не столь сильно. Наконец, как показали исследования, проведенные совместно с А. Г. Якубовской и Н. А. Водолазкой, в случае родамина 19 и N,N' -диоктадецилродамина, индикаторов с типом заряда $HB^+/B^\pm$, значения pK_a^{ac} совсем нечувствительны к первым добавкам неионных ПАВ (рисунок 6).

Небольшое повышение значений pK_a^{ac} при средних значениях x вызвано, вероятно, усилением диссоциации ДСН в смешанных мицеллах по сравнению с мицеллами ДСН.

Если значение pK_a^i того или иного рассматриваемого нами индикатора остается неизменным в ходе варьирования состава смешанных мицелл, и значения pK_a^{ac} изменяются лишь по причине изменения доли ионного ПАВ, то расчеты по формулам, связывающим значение Ψ со

значением $y = x$, с использованием уравнения (9), показывают, что главная часть изменений pK_a^{ac} должна приходиться на участок $y < 0.5$ [54]. Если же значение pK_a^i изменяется, то это может вносить дополнительный вклад в наблюдаемые эффекты. В частности, для систем (ДСН + неионное ПАВ) можно ожидать, что со снижением значений y будет происходить увеличение и понижение значений pK_a^i для индикаторных кислот типа HB/V^- и HB^+/V^0 , соответственно. Очевидно, этим в значительной мере объясняется резко выраженный убывающий характер зависимостей, представленных на рисунке 5б.

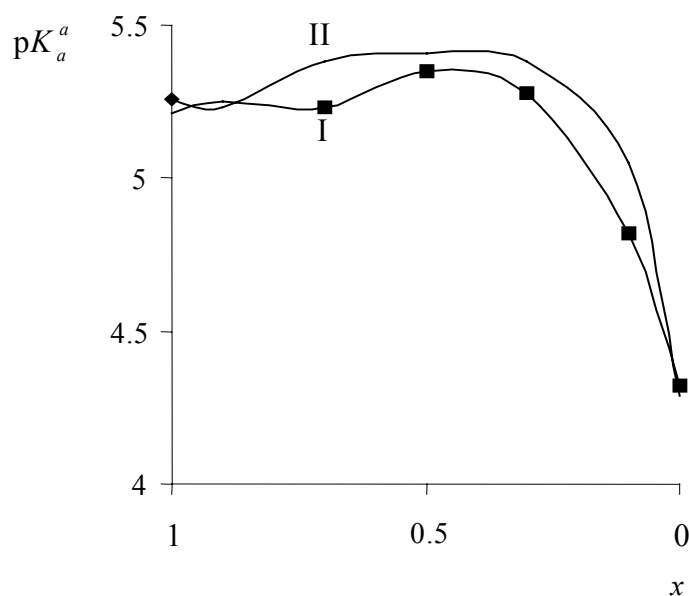


Рис. 6. Зависимость значений pK_a^a родаминов от состава смеси ДСН – Твин 80 при $\sum c_{ПАВ} = 0.02$ М, $I = 0.05$ М (NaCl), 25 °С: I – N,N'-диооктадецилродамин, II – родамин 19.

Напротив, для кислотно-основной пары с типом заряда $HB^+/V^\pm$ можно ожидать малых изменений pK_a^i , отсюда и совершенно иной характер зависимостей (рисунок 6). Справедливости ради следует заметить, что в последнем случае концентрация ионов натрия в экспериментах была несколько выше, чем в опытах с метиловым желтым и

гексаметокси красным (рисунок 5б), что ведет к снижению значений pK_a^{ac} в мицеллах ДСН примерно на 0.4 единицы.

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 $x = 1$) [108], хотя при таких значениях x (в данном случае совпадающих с y) строение смешанных мицелл в целом уже значительно ближе к строению мицелл неионного ПАВ.

Важную информацию о свойствах смешанных мицелл дают солевые эффекты – изменения значений pK_a^{ac} индикаторов под действием добавок электролитов. Оказалось, 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 [54]. Это проливает свет на причины аномальных эффектов противоионов в чистых мицеллах ионных ПАВ. В то же время значения константы обмена гидрофильных ионов (например, Cl^- и Br^-) в катион-неионных мицеллах мало отличаются от значений в мицеллах катионных ПАВ.

До сих пор рост значений α ионных ПАВ в мицеллах, происходящий при добавлении неионного ПАВ, был доказан при помощи потенциометрического (с ионоселективными электродами), кондуктометрического и других методов [249, 329–337]. Нами этот же эффект был подтвержден при помощи значений pK_a^{ac} индикаторов.

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 бромфенолового синего в системе ЦТАБ – Бридж 35 при различных значениях $x \rightarrow y$, мы в работе совместно с А. В. Тимий впервые оценили значения α для смешанных ион-неионных мицелл еще и таким способом [54]. И действительно, оказалось, что в этих смесях α плавно

возрастают, как и в смешанных мицеллах ионный ПАВ – пентанол-1, описанных выше [см. уравнения (36) и (37)]:

$x \rightarrow y$	1.00	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05
α	0.16	0.26	0.30	0.34	0.38	0.51	0.64

Как показали наши опыты, проведенные с А. С. Шумахер, в системе ДСН – Бридж 35 при $x = y = 0.1$ значение α 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), 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 [331, 337] полагают, что характер изменений α при малых y согласуется с теорией Мэннинга, развитой для полиэлектролитов. В соответствии с этой теорией [338], конденсация противоионов на многозарядном ионе полиэлектролита начинается лишь с определенной «критической» поверхностной плотности заряда. Для смешанных мицелл вводится даже понятие «критического состава», при котором конденсации противоионов уже не происходит [337]. Следует, однако, иметь в виду, что есть существенное различие между строением мицелл ПАВ (в том числе и смешанных мицелл) и молекулой полиэлектролита. В последнем случае при некотором критическом (пороговом) значении поверхностной плотности заряда электростатическое отталкивание, вызывающее разворачивание статистического клубка, преодолевается гидратацией заряженных участков. В случае же мицелл ПАВ, легко изменяющих свою форму и размеры, можно скорее предположить постепенное и непрерывное снижение количества противоионов, связанных в гидрофильной части.

Усиление диссоциации катионного ПАВ со снижением y приводит к дополнительному снижению pK_a^{ac} , а в системах (ДСН + неионное

ПАВ) эффект противоположный. Кроме того, при низких значениях ионной силы нужно учитывать, что вследствие диссоциации ионного ПАВ происходит рост концентрации противоионов в объемной фазе, что ведет к экранированию поверхностного заряда.

Специальное исследование на примере системы бромфеноловый синий – ЦТАБ – Бридж 35, проведенное совместно с А. В. Тимий, показало непостоянство значения pK_a^i при плавном изменении состава смешанных мицелл [54]. При этом использовалось уравнение (9) и учитывалась зависимость значений α от y .

10. НЕПОЛНОЕ И ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ РЕАГЕНТОВ ПСЕВДОФАЗОЙ

До сих пор мы рассматривали в основном случаи полного связывания реагентов (кисотно-основных индикаторов) псевдофазой, главным образом – мицеллами ПАВ. Помимо этого, нужно учитывать и возможность неполного связывания, в частности, различной степени связывания сопряженных форм HB^z и B^{z-1} .

Для оценки степени связывания различных молекул и ионов мицеллами ПАВ, каплями микроэмульсий, липосомами фосфолипидов и т.п. разработано множество методов: спектральных, хроматографических, диффузионных и т.п. Для кислотно-основных индикаторов эффективным методом является исследование зависимости pK_a^a от концентрации ПАВ в области выше ККМ [54, 197-200, 202, 203, 205-213].

На практике чаще определяют не константы распределения i -й молекулы или иона между водой и псевдофазой, P_i [см. уравнение (10)], а «константы связывания», $K_{b,i}$, которые действительно являются в первом приближении постоянными при условии $[i_m]_t \ll (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})$:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t} \times \frac{1}{c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}}. \quad (39)$$

Такая константа фактически является константой квазихимической реакции: субстрат + мономер ПАВ, находящийся в мицелле $\rightleftharpoons$ связанный субстрат. Удобство использования именно такого рода кон-

стант заключается в том, что для их вычислений нет необходимости в знании объема мицелл. Если же эта характеристика известна (например, для хорошо определенных коллоидных систем, таких, как мицеллярные растворы ДСН и ЦТАБ), то значения $K_{b,i}$ можно пересчитать в значения P_i по формуле:

$$P_i = K_{b,i} (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}) \frac{V_w}{V_m f_i^w}, \quad (40)$$

в которой V_w и V_m – объемы водной и мицеллярной фаз, соответственно, f_i^w – концентрационный коэффициент активности в водной фазе [54]. Сводки значений $K_{b,i}$ и P_i имеются в литературе для самых различных веществ – от благородных газов до красителей и металлокомплексов [190-192, 199, 215, 303, 304, 315, 339-354].

Известны корреляции между константами связывания органических соединений мицеллами ПАВ и константами распределения в системе вода/октанол-1 [355]. Вообще, константы $K_{b,i}$ являются весьма удачными параметрами для оценки гидрофобности различных молекул.

Значение pK_a^a кислоты HB^z связано с константами связывания сопряженных форм и значением pK_a^{w*} известным соотношением:

$$pK_a^a = pK_a^{w*} + \lg \frac{1 + K_{b,\text{HB}} (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})}{1 + K_{b,\text{B}} (c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})}. \quad (41)$$

Очевидно, что если константы связывания очень велики, то значение pK_a^a полностью совпадает со значением pK_a^{ac} . Напротив, если связывание неполное, то уравнение (41) может быть использовано для расчета значений $K_{b,i}$ [54, 197-200, 202, 203, 205-213]. В частности, уравнение может быть линеаризовано относительно искомых констант, однако расчет может быть проведен и в нелинейном варианте [151].

Например, из зависимостей pK_a^a от концентрации неионного ПАВ Бридж 35 нами были найдены следующие значения констант связывания (таблица 7):

Следует отметить, что при таком методе расчетов относительные погрешности определения значений $K_{b,i}$ довольно велики: от 5 до 30%. При этом нужно учитывать, что во многих случаях полученные значения $K_{b,i}$ заметно зависят от выбранного рабочего диапазона концентраций ПАВ. Это неудивительно, поскольку даже значения pK_a^{ac} заведомо полностью связанных мицеллами реагентов несколько изменяются при варьировании концентраций ПАВ, очевидно, вследствие мицеллярных перестроек [119]. Однако ультрамикрорегетерогенный характер рассматриваемых дисперсных систем сулит и определенные выгоды: создается возможность оценки констант связывания, а следовательно, и констант распределения не только элеткронейтральных молекул, но и отдельных ионов. Эти величины, как и родственные им коэффициенты активности переноса отдельных ионов, по своей природе являются экстра термодинамическими (см. раздел 1), и не могут быть найдены без внутермодинамических допущений. Приходится считать, что таким допущением является в данном случае рассмотрение совокупности диспергированных в виде мицелл (микрокапель, липосом, и т.п.) органических веществ как отдельной фазы (псевдофазы).

Таблица 7. Значения констант связывания сопряженных форм индикаторов мицеллами Бридж 35 [54]

Соединение	I, M	$K_{b,HB}, M^{-1}$	$K_{b,B}, M^{-1}$
Метиловый желтый, $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$	0.05	65	5.8×10^3
Родамин Б, $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$	0.05	4.0×10^3	5.9×10^2
Феноловый красный, $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$	0.01	285	32
Бромфеноловый синий, $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$	0.01	1.2×10^4	1.3×10^3

В свою очередь, в рамках принятой модели можно оценить значение pK_a^a в условиях полного связывания, pK_a^{ac} , располагая значениями $K_{b,i}$:

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \lg \frac{K_{b,B}^{-1} + c_{ПАВ} - KKM}{K_{b,HB}^{-1} + c_{ПАВ} - KKM}. \quad (42)$$

Некоторые типичные примеры подобных расчетов рассмотрены в монографии [54]. Неодинаковое связывание различных соединений или разных форм одного и того же соединения, а тем более избирательное связывание порождает особый вид дифференцирующего действия псевдофазы по отношению к кислотнo-основным свойствам индикаторов и других соединений, растворенных в организованных растворах. Это отчетливо проявляется, в частности, на примере флуоресцеина и серии его галогенопроизводных в мицеллах неионных ПАВ [218].

Более того, избирательное связывание псевдофазой может рассматриваться в качестве модели избирательной сольватации в смешанных растворителях.

Остановимся еще на особенностях ионных ПАВ. Хотя в ряде работ константы связывания (ассоциации) ионов красителей с противоположно заряженными коллоидными ассоциатами и были найдены из зависимостей типа уравнения (41) [197, 198, 203, 206, 207], все же здесь следует считаться с возможностью образования нестабильных растворов в области концентрации ПАВ до ККМ гомомицелл. В частности, возможно образование осадков в виде солей (краситель + ПАВ), а также смешанных мицелл [54].

Представляется полезным предложить следующую трактовку обсуждаемых систем. Рассмотрим ион красителя как крупный гидрофобный противоион. Пусть, например, речь идет о катионном ПАВ. Тогда можно записать выражение (43), подобное тому, которое использовано при выводе уравнений (27), (30) [54]:

$$\lg KKM = \text{const} - \lg \{ [Br_w^-]^{b_{Br^-}} + S_{R^-} [R_w^-]^{b_{R^-}} \}. \quad (43)$$

Здесь ион Br^- вносится в систему вместе с поверхностно-активным катионом (например, в виде ЦТАБ), а R^- – крупный органический гидрофобный противоион (анионный краситель). Имеется ряд сравнительных оценок свободной энергии гидратации ионов Br^- , Cl^- , NO_3^- с одной стороны, и анионов красителей – с другой, а также констант ионного

обмена этих ионов на ионы красителей [260, 356–360]; последние параметры близки к параметрам S_i . С другой стороны, имеются корреляции между свободной энергией гидратации противоиона и значением $\lg$ ККМ [361].

Таким образом, образование смешанных мицелл ПАВ – краситель при $c_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$ гомомицелл ПАВ можно рассматривать как мицеллообразование катионного ПАВ с гидрофобным противоионом с исключительно высоким значением S_i . При нарастающей концентрации ПАВ и постоянной концентрации красителя доля последнего в конечном счете настолько снижается, что образуются гомомицеллы ПАВ, лишь немногие из которых содержат ион R^- .

Интересно, что в то время как анионы индикатора бромтимолового синего, наиболее гидрофобного среди традиционно используемых сульфоталеинов, в присутствии 0.2 М NaCl заметно связываются даже мицеллами ДСН [$K_{b,HR^-} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, $K_{b,R^{2-}} = 16 \pm 4 \text{ M}^{-1}$] [211], феноловый красный, самый гидрофильный из сульфоталеиновых индикаторов, неполностью связывается даже мицеллами катионных ПАВ в присутствии высоких концентраций бромидов и особенно нитратов, хотя в случае хлоридов (даже до 4 М) подобный эффект не наблюдается [54].

11. РАВНОВЕСИЯ В ДРУГИХ САМОАССОЦИИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Наряду с мицеллярными растворами ПАВ, существует целый ряд лиофильных наноразмерных дисперсий, представляющих интерес с точки зрения протекания в них кислотно-основных реакций.

Капли микроэмульсий можно рассматривать как модифицированные («разбухшие») мицеллы ПАВ. Как правило, они примерно на порядок крупнее мицелл ПАВ. В таблицах 1, 3–5 уже были представлены данные, характеризующие ионизацию индикаторов в микроэмульсиях на основе различных ПАВ. На рисунке 7 представлена зависимость значений pK_a^{ac} в микроэмульсиях от значений pK_a^{ac} тех же индикаторов в соответствующих мицеллах ПАВ.

Очевидно, что в первом приближении воздействие на положение равновесий, оказываемое этими двумя коллоидными системами, очень близкое. Имеются сводки значений pK_a^a в микроэмульсиях [147, 202, 212, 362–364], а также данные о распределении красителей между водной фазой и микрокаплями [209, 212, 362, 365].

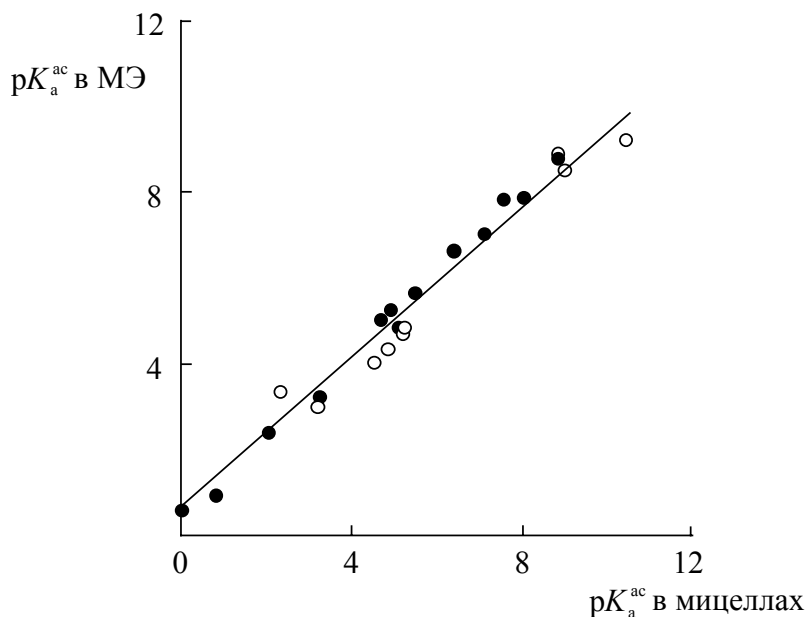


Рисунок 7. Зависимость значений pK_a^{ac} индикаторов различного строения в микроэмульсиях ($\varphi = 1.3\%$, ПАВ + бензол + пентанол-1) от значений pK_a^{ac} в мицеллах соответствующего ПАВ; $I = 0.05$ М; 298 К; • – катионное ПАВ, ◦ – анионное ПАВ [362].

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 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» [366]) микрокапель.

Выше было рассмотрено влияние природы неионного ПАВ на примере ионизации бромтимолового синего (см. подраздел 6.4). В случае тринадцати микроэмульсий на основе одного и того же неионного ПАВ Твин 80, содержащих различные углеводороды и спирты, значе-

ние pK_{a2}^{ac} бромтимолового синего, определенное с погрешностью в среднем ± 0.02 варьирует в пределах от 9.28 до 9.61 (ионная сила 0.05 М, объемная доля органической фазы 1.3 %, температура 25 °С) [212, 363].

Как и капли микроэмульсий, моноламеллярные липосомы по размеру существенно превышают мицеллы ПАВ. Об особенностях протолитических равновесий в липосомах уже было сказано в разделе 6.5; следует заметить, что в мультиламеллярных липосомах возможна еще более сложная картина.

В качестве достаточно яркого примера управления свойствами растворенных веществ при помощи наноразмерных частиц псевдофазы можно привести влияние суспензии липосом фосфолипидов на ионизацию двухосновного индикатора тимолфталейна ($H_2B \rightleftharpoons HB^- \rightleftharpoons B^{2-}$) [54]. На рисунке 8 представлена зависимость поглощения света тимолфталейном при 595 нм от рН в водном растворе, как в отсутствие, так и в присутствии липосом фосфолипидов. Данные диализа показывают, что форма R^{2-} и, вероятно, HB^- , практически не связаны псевдофазой.

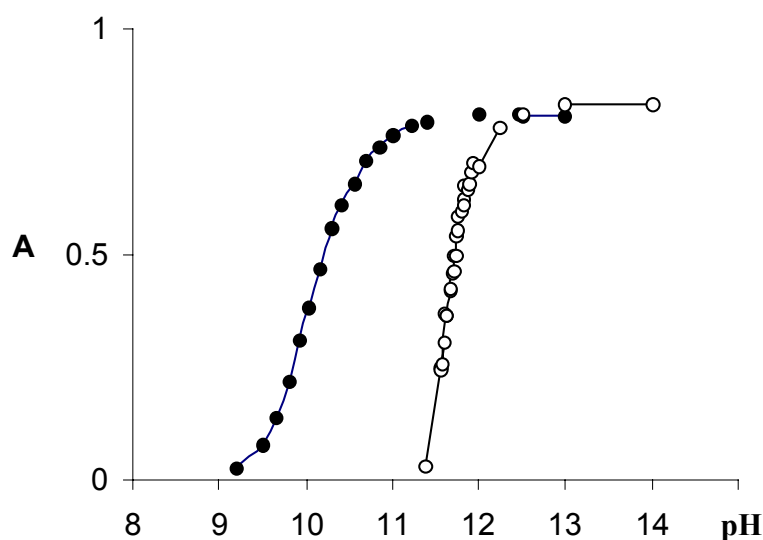


Рис. 8. Зависимость поглощения растворов тимолфталейна от рН: • – в водном растворе ($I = 0.2$ М, 8% C_2H_5OH); ◦ – в суспензии фосфолипидов (9×10^{-4} М, $I = 0.05$ М) [54].

Вследствие избирательного связывания нейтральной формы индикатора, H_2B ($K_{b,H_2B} \approx 8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$), происходит очень сильная инверсия констант ступенчатой ионизации (по различным оценкам, $pK_{a1}^a \approx 13$, в то время как значение pK_{a2}^a остается примерно таким же, как в воде, т. е. около 10) [54]. Моноанионная форма, HB^- , в этих условиях практически полностью отсутствует. В результате интервал рН перехода окраски индикатора в присутствии липосом становится рекордно узким: 0.5 единицы.

Отклик кислотно-основных индикаторов в пленках Ленгмюра–Блоджетт на основе полиамидокислоты [367] и в желатиновых пленках [368] на варьирование величины pH_w позволяет делать выводы о протолитических процессах, происходящих в полимерной матрице при ее контакте с водными буферными растворами.

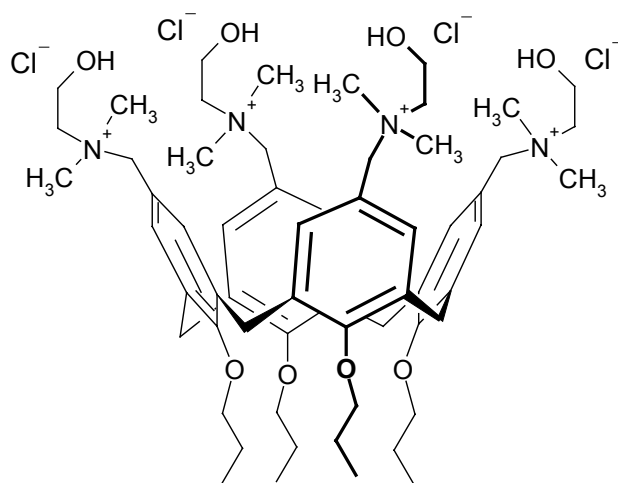
В последнее время в нашей лаборатории были исследованы три разновидности систем, в той или иной степени напоминающие мицеллы катионных ПАВ.²³

Прежде всего, это суспензии наночастиц кремнезема, модифицированных катионными ПАВ в водной среде. Наночастицы SiO_2 , синтезированные методом Штобера, были предоставлены нам Н. А. Матвеевской (НТК «Институт Монокристаллов»); использовались два типа частиц, диаметром ≈ 40 и ≈ 85 нм в твердом состоянии. Совместно с Е. Ю. Брылевой и Н. А. Водолазкой было исследовано поведение серии сульфоталеиновых, ксантеновых и других индикаторов в растворах, содержащих частицы кремнезема, покрытые слоями (главным образом, бислоями) ЦТАБ, а в отдельных случаях и ЦПХ. В водной среде и особенно в присутствии ПАВ размеры частиц несколько увеличиваются, а значения электрокинетического потенциала вследствие модификации поверхности SiO_2 при помощи ЦТАБ увели-

²³ Все эти результаты представлены в книге тезисов конференции *Modern Physical Chemistry for Advanced Materials* (Харьков, 2007), посвященной 100-летию со дня рождения Н. А. Измайлова.

чиваются с $\zeta = -34$ мВ до $+(37-54)$ мВ.²⁴ В общих чертах характер равновесий индикаторов при $I = 0.03$ М напоминает таковой в мицеллях ЦТАБ и ЦПХ. Но имеется ряд особенностей; например, уже не происходит торможения реакции обесцвечивания дианиона бромфенолового синего, характерного для сферических мицелл ЦТАБ (см. раздел 8).

Выше уже говорилось о том, что водорастворимые каликсарены могут образовывать в водном растворе коллоидные агрегаты. Это относится и к тетрапропоксикаликс[4]арену, структурная формула которого приведена ниже [54, 83].



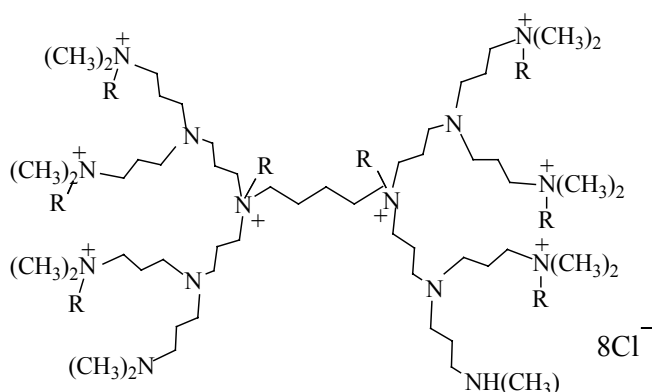
Исследование, проведенное совместно с Л. Н. Вилковой, Н. А. Володазкой, а также В. И. Кальченко и его сотрудниками (ИОХ НАН Украины), показало, что агрегаты данного каликсарена (главным образом при концентрации 2.5×10^{-3} М и ионной силе 0.05 М) изменяют значения констант ионизации шестнадцати кислотно-основных индикаторов самого разнообразного строения примерно так же, как и мицеллы ЦТАБ или ЦПХ при соответствующей ионной силе. Эти системы, равно как и системы ($\text{SiO}_2 + \text{ЦТАБ}$), должны быть исследованы более детально. Однако уже теперь становится ясным, что универсальная трактовка взаимодействия красителей с каликсаренами в терминах «гость +

²⁴ Измерения при помощи динамического рассеяния света проведены Л. В. Самохиной.

хозяин», используемая рядом авторов [369-371], требует пересмотра.^{25,26}

Много ценных сведений о реакциях каликсаренов, а также о разнообразных процессах, протекающих в организованных растворах, содержится в монографии Р. Р. Амирова [374].

Наконец, совместно с Е. Ю. Брылевой и Н. А. Водолазкой нами исследовано поведение серии индикаторов в растворах катионных водорастворимых дендримеров второго поколения на основе поли(пропиленимина), синтезированных В. Т. Фордом (Оклахомский университет, США). Строение одного из этих соединений передает следующая формула ($R = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$):



Некоторые дендримеры высоких поколений, в том числе и катионные, могут вести себя в водных растворах как мономолекулярные мицеллы [86]. Но исследованные нами соединения, по данным Форда с сотрудниками [375], ведут себя скорее как мицеллообразующие ПАВ. Так, для приведенного выше соединения была определена критическая концентрация агрегации в воде, равная 9.0×10^{-5} М [375]. Эти супрамолекулярные системы оказывают воздействие на положение протолитических равновесий индикаторов, в общих чертах аналогичное влиянию мицеллярных растворов катионных ПАВ. В меньшей мере сохраняется эта аналогия в случае таутомерных перегруппировок, а также в отно-

²⁵ Аналогичные выводы позволяют сделать и некоторые наши результаты, полученные с анионными каликсаренами [54].

²⁶ С другой стороны, сдвиг положения индикаторных равновесий в водных растворах под действием циклодекстринов обусловлен главным образом эффектом полости молекулы-рецептора [372, 373].

шении кинетики некоторых реакций, в частности, уже упоминавшейся реакции нуклеофильной атаки иона OH^- на узловой атом углерода.

Таким образом, прослеживается определенная тенденция: таутомерия и скорости протекания реакций в большей мере определяются коллективными свойствами сферических мицелл ПАВ, чем реакции ионизации, на которые влияют главным образом локальные электростатические потенциалы и природа микроокружения. Но для более определенных и тем более окончательных выводов накоплено еще недостаточно экспериментальных данных.

12. ВЫВОДЫ

Рассмотренные данные позволяют сделать некоторые обобщения и выводы. В результате проведенного исследования можно выделить следующие основные типы дифференцирующего действия в ультрамикрогетерогенных системах по отношению к кислотно-основным свойствам реагентов.

1. Дифференцирование кислотной силы реагентов, полностью связанных псевдофазой, обусловленное в первую очередь типом заряда сопряженной кислотно-основной индикаторной пары и природой ионизирующейся группы. Этот тип дифференцирующего действия свойственен всем типам лиофильных ультрамикрогетерогенных систем и отражает сходство соответствующих псевдофаз и органических растворителей (водно-органических смесей). Сходство с влиянием органических растворителей проявляется и в сдвиге положения таутомерных равновесий, что также может вносить вклад в формирование значений ΔpK_a^{ac} .

2. Дифференцирующее действие мицеллярных растворов катионных ПАВ, напоминающее таковое в смесях воды с диполярными апротонными растворителями, проявляется на фоне общего снижения значений pK_a^{ac} , обусловленного положительным зарядом поверхности. При этом дифференцирующее действие практически не зависит от длины углеводородного радикала ПАВ, строения катионной функциональной группы и от концентрации ПАВ.

3. Рост ионной силы раствора (повышение концентрации фонового индифферентного электролита) лишь в отдельных случаях сказывается на характере дифференцирующего действия мицелл катионных ПАВ.

4. В некоторых случаях (равновесия с участием многозарядных анионов, системы с подвижным таутомерным равновесием) может наблюдаться даже рост pK_a^{ac} по сравнению с pK_a^w , несмотря на положительный заряд мицеллярной поверхности. Это противоречие правилу Хартли объясняется в терминах типа заряда кислотно-основной пары.

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

6. В мицеллярных растворах анионных ПАВ на фоне общего роста значений pK_a^{ac} отчетливо проявляется дифференцирующее действие, отражающее влияние типа заряда. Этим, в частности, объясняется эффект депротонирования дикатионов — парадоксальное противоречие правилу Хартли.

7. Добавление к мицеллам ДСН уже первых порций неионных ПАВ резко снижает значения pK_a^{ac} катионных кислот, связанных мицеллами, что в значительной мере связано с изменением характера гидратации области Штерна (эффект «осушения»). Слабее выражены эти эффекты в случае нейтральных кислот и индикаторов с типом заряда $HB^+/B^\pm$.

8. В мицеллярных растворах неионных ПАВ, наряду с влиянием типа заряда и природы функциональной группы, возрастает роль общей гидрофобности связанных реагентов, вероятно, ввиду различной глубины погружения их в оксиэтиленовую область.

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

10. Универсальной причиной дифференцирующего действия организованных растворов может являться неодинаковое (неполное, избы-

рательное) связывание различных ионов и молекул – участников протолитических равновесий – мицеллами ПАВ, каплями микроэмульсий, липосомами фосфолипидов либо молекулами-рецепторами. Избирательное связывание псевдофазой (как и различная глубина погружения субстрата в мицеллу ПАВ, микрокаплю либо фосфолипидный бислой) является своеобразной моделью избирательной сольватации в истинных растворах (водно-органических смесях).

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

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

13. Можно считать установленным, что наряду с нормальным (общим) солевым эффектом, сводящимся к экранированию поверхностного заряда мицелл и учитываемого общеизвестными уравнениями, следует различать еще и специальный (специфический) солевой эффект, обусловленный в значительной мере перестройкой мицелл под действием гидрофобного органического противоиона.

14. Перестройка мицелл ионных ПАВ при сильном варьировании химической природы противоионов, подтверждаемая вискозиметрически, а также с использованием сольватохромного индикатора, обуславливает ограничения ионообменной модели для гидрофобных противоионов.

15. Предварительные данные, полученные для различных менее изученных лиофильных либо лиофилизированных наноразмерных дисперсий, указывают как на сходство, так и на особенности их влияния и влияния мицелл ПАВ на положение протолитических равновесий растворенных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Reichardt. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2003. 629 p.
2. Н. А. Измайлов. Журн. физич. химии. 1950. Т. 24. №3. С. 321-336.
3. I. M. Kolthoff. Anal. Chem. 1974. V. 46. No. 13. P. 1992-2003.
4. M. M. Davis. Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents. NBS Monograph No. 105, Washington, 1968. 151 p.
5. В. И. Дулова, Н. В. Личкова, И. П. Ивлева. Успехи химии. 1968. Т. 37. № 10. С. 1893-1919.
6. Л. Н. Быкова, С. И. Петров. Успехи химии. 1970. Т. 39. № 9. С. 1631-1660.
7. P. Walden. Elektrochemie Nichtwässriger Lösungen. Leipzig: Verlag von J. A. Barth, 1924. 515 S.
8. A. Hantchsch. Z. Elektrochem. 1923. Bd. 29. S. 234; Z. anorg. allg. Chem. 1932. Bd. 205. S. 163-179.
9. А. Дж. Паркер. Успехи химии. 1963. Т. 32. № 10. С. 1270-1295.
10. Б. Чубар. Успехи химии. 1965. Т. 34. № 7. 1227-1248.
11. Л. Гаммет. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
12. F. H. Verhoek. J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. No. 12. P. 2577-2584.
13. A. G. Ogston, J. F. Brown. Trans. Faraday Soc. 1935. V. 31. P. 574-585.
14. J. N. Brönsted. Chem. Ber. 1938. Bd. 61. S. 2048. цит. по [3].
15. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова. Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. № 5. С. 453-459.
16. Н. А. Измайлов, М. Б. Шустова, Н. Водорез. Ж. общ. хим. 1939. Т. 9. № 7. С. 598-606.
17. Н. А. Измайлов. Бюлл. ВХО им. Менделеева. 1939. № 9. С. 2-6.
18. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова. Сб. работ по физич. химии. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947. С. 301-309.

19. Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара. Сб. работ по физич. химии. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947. С. 310-328.
20. Н. А. Измайлов. Влияние растворителей на силу кислот. Докт. дисс. 1948. Т. 1, 2. 557 с.
21. Н. А. Измайлов. Зав. лаб. 1960. Т. 26. № 1. С. 29-41.
22. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд. ХГУ: Харьков, 1959. 958 с.
23. А. И. Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М.: Изд. АН СССР, 1960. 395 с.
24. Н. А. Измайлов. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд. ХГУ: Харьков, 1960. С. 77-94.
25. E. Grunwald, E. Price J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. No. 21. P. 4517-4525.
26. C. French, I. Roe. Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 314-323.
27. H. Van Looy, L. P. Hammett. J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. No. 15. P. 3872-3876.
28. В. С. Шмидт, Э. А. Межов. Успехи химии. 1965. Т. 34. № 8. С. 1388-2194.
29. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, M. K. Chantooni. J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. No. 19. P. 3927-3935.
30. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni. J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. No. 20. P. 315-320.
31. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni. J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. No. 1. P. 25-31.
32. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni. J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. No. 1. P. 124-129.
33. Б. А. Королев, Е. И. Кашковская. Журн. общей химии. 1979. Т. 49. № 4. С. 909-917.
34. Л. А. Бахолдина, К. И. Евстратова. Журн. общей химии. 1984. Т. 54. № 10. С. 2170-2176.
35. M. C. Haulalt-Pirson, M. De Pauw. J. Phys. Chem. 1980. V. 84. No. 11. P. 1381-1386.
36. E. Kaczmarczyk, D. Augustin-Nowacka, M. Makowski, A. Kozak, L. Chmurzyński. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 1844-1849.

37. K. Izutsu. Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. IUPAC. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1990. 166 p.
38. O. Popovych. In: Treatise on Anal. Chem. Theory and Practice, 1978. Pt. I. V. 1. Ch. 12. p. 711-771; Y. Marcus. Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. No. 6. P. 977-1021; 1986. V. 58. No. 12. P. 1721-1736; 1990. V. 62. No. 5. P. 900-939.
39. C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus. Chem. Rev. 2000. V. 100. No. 3. P. 819-852.
40. L. E. I. Hummelstedt, D. N. Hume. J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. No. 4. P. 1564-1569.
41. J. Steigman, P. M. Lorenz. J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. No. 10. P. 2083-2092.
42. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак. Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 4. С. 757-764; № 6. С. 1158-1163.
43. Э. С. Петров, М. И Терехова, А. И. Шатенштейн. Журн. общей химии. 1974. Т. 44. № 5. С. 1118-1124.
44. S. Gronert, A. Streitwieser J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. No. 22. P. 7016-7022; 1988. V. 110. No. 9. P. 2836-2842.
45. И. С. Антипин, А. Н. Ведерников, А. И. Коновалов. Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. № 6. С. 1355-1356; 1986. Т. 22. № 6. С. 446-447; 1989. Т. 25. № 1. С. 3-12.
46. И. С. Антипин, А. Н. Ведерников, Б. Н. Соломонов, А. И. Коновалов. Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. № 3. С. 664-665.
47. А. И. Коновалов, И. С. Антипин. Металлоорг. химия. 1989. Т. 2. № 1. С. 177-183.
48. I. S. Antipin, R. F. Gareyev, A. N. Vedernikov, A. I. Konovalov. J. Phys. Org. Chem. 1994. V. 7. No. 4. P. 181-191.
49. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
50. К. М. Дюмаев, Б. А. Королев. Успехи химии. 1980. Т. 49. № 11. С. 2065-2085.
51. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова. Журн. общей химии. 1985. Т. 55. № 4. С. 713-720.
52. Ю. Я. Фиалков. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.

53. В. А. Савёлова, Т. Н. Соломойченко, Т. В. Ведь, Ю. С. Садовский, Ю. С. Симаненко. Журн. орган. химии. 1993. Т. 29. № 4. С. 666-677.
54. Н. О. Мchedлов-Петросян. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд. Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, 2004. 326 с.
55. R. P. Bell, A. T. Kuhn. Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 1789-1793.
56. P. Salomaa, L. L. Schaleger, F. A. J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. No. 1. P. 1-7.
57. Р. Бейтс. Определение рН. Л.: Химия, 1972. 400 с.
58. Р. Белл. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 384 с.
59. A. Krezel, W. Bal. J. Inorg. Biochem. 2004. V. 98. No. 1. P. 161-166.
60. Н. П. Дзюба. Вестник ХГУ. 1979. № 192. Вопросы физической химии. С. 56-60; 1993. № 378. Химический анализ и экология. С. 89-92.
61. Organized solutions surfactants in science and technology, ed. by S.E. Friberg, B. Lindman. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1992. 410 p.
62. П. М. Зоркий, И. Е. Лубнина. Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 5. С. 300-307.
63. C. A. Bunton, G. Savelli. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies In: Adv. in Phys. Org. Chem. 1986. V. 22. P. 213-309.
64. D. G. Hall. J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 16. P. 4287-4297.
65. E. Pelizzetti, E. Pramauro. Anal. Chim. Acta. 1985. V. 169. P. 1-29.
66. С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
67. С. Н. Штыков. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 679-686.
68. С. Н. Штыков. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018-1028.
69. P. Pallavicini, Y. A. Diaz-Fernandez, F. Foti, C. Mangano, S. Patroni. Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 178-187.

70. S. N. Shtykov, E. G. Sumina, E. V. Smushkina, N. V. Tyurina. *J. Planar. Chromatogr.* 1999. V. 12. P. 129-134.
71. A. Berthod, C. Garcia-Alvarez-Coque. *Micellar Liquid Chromatography*. N. Y. – Basel: Marcel Dekker, Inc., 2000.
72. А. Ю. Куликов, Л. П. Логинова, Л. В. Самохина. Мицеллярная хроматография в фармацевтическом анализе и других областях анализа. *Фармаком.* 2004. Вып. 1. С. 22-52.
73. A. P. Boichenko, A. L. Iwashchenko, L. P. Loginova, A. U. Kulikov. *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 576. P. 229-238.
74. P. B. Myrdal, S. H. Yalkowsky. Solubilization of Drugs in Aqueous Media. In: *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*. Marcel Dekker, 2002. P. 2458-2480.
75. O. I. Corrigan, A. M. Healy. Surfactants in Pharmaceutical Products and Systems. In: *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*. Marcel Dekker, 2002. P. 2639-2653.
76. E. Blatt. *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. No. 5. P. 874-877.
77. D. Grand. *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. No. 19. P. 7585-7588.
78. I. Goryacheva, S. Shtykov, G. Melnikov, E. Fedorenko. *Environ. Chem. Lett.* 2003. No.1. P.82-85.
79. А. В. Логинов, В. В. Горбунова, Т. Б. Бойцова. *Журн. общ. химии.* 1997. Т. 67. № 2. С. 189-201.
80. I. Lisiecki, F. Billoudet, M. P. Pileni. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. No. 10. P. 4160-4166.
81. W. Tan, S. Santra, P. Zhang, R. Tapes, J. Dobson. U.S. Patent 6, 548, 264. April 15, 2003.
82. N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. V. Salamanova, N. A. Vodolazkaya, Yu. A. Gurina, V. I. Borodenko. *J. Phys. Org. Chem.* 2006. V. 19. No. 6. P. 365-375.
83. N. O. Mchedlov-Petrosyan, L. N. Vilkova, N. A. Vodolazkaya, A. G. Yakubovskaya, R. V. Rodik, V. I. Boyko, V. I. Kalchenko. *SENSORS.* 2006. V. 6. Issue 8. P. 962–977.
84. Y. Zhang, W. Cao. *New J. Chem.* 2001. V. 25. P. 483-486.
85. M. W. P. L. Baars. *Dendritic Macromolecules: Host-Guest Chemistry and Self-Assembly by Design*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2000.

86. Y. Pan, W. T. Ford. *Macromol.* 2000. V. 33. P. 3731-3738.
87. C. N. Moorefield, G. R. Newkome. *C. R. Chimie.* 2003. V. 6. P. 715-724.
88. T. Ushiyama, K. Ishii, T. Nonomura, N. Kobayashi, S. Isoba. *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. P. 5757-5761.
89. F. L. B. da Silva, D. Bogren, O. Söderman, T. Åkesson, B. Jönsson. *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. No. 13. P. 3515-3522.
90. C. R. Whiddon, C. A. Bunton, O. Söderman. *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. No. 4. P. 1001-1005.
91. O. Söderman, B. Jönsson, G. Olofsson. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. No. 7. P. 3288-3293.
92. N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. G. Yakubovskaya, A. V. Grigorovich, V. I. Alekseeva, L. P. Savvina. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. V. 20. P. 332-344.
93. P. Mukerjee, K. Banerjee. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. No. 12. P. 567-574.
94. N. Funasaki. *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. No. 15. P. 1998-2003.
95. J. Rozendorfova, L. Cermakova. *Talanta.* 1980. V. 27. P. 705-708.
96. F. Dorion, R. Gaboriaud. *J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol.* 1981. V. 78. No. 6. P. 555-561.
97. R. Gaboriaud, G. Charbit, F. Dorion. In: *Surfactants in solution*, ed. K.L. Mittal. 1984. Plenum Press. V. 2. No 4. 1191-1206.
98. G. Charbit, F. Dorion, R. Gaboriaud. *J. Chim. Phys.* 1984. V. 81. P. 87-196.
99. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1989. V. 85. No. 3. P. 521-536.
100. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1989. V. 85. No. 3. P. 537-550.
101. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1989. V. 85. No. 3. P. 551-560.
102. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1989. V. 85. No. 3. P. 561-578.
103. Н. О. Мchedlov-Петросян, В. Н. Клещевникова. *Доклады АН СССР.* 1990. Т. 312. № 2. С. 397-402.

104. Н. О. Мchedlov-Петросян, В. Н. Клещевникова. Журн. общей химии. 1990. Т. 60. № 4. С. 900-911.
105. Н. О. Мchedlov-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова. Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1649-1653.
106. N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. N. Kleshchevnikova. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. No. 4. P. 629-640.
107. N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. S. Pulyaeva. Functional Materials. 1995. V. 2. No. 4. P. 530-531.
108. Н.О. Мchedlov-Петросян, А.В. Пличко, А.С. Шумахер. Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 105-120.
109. M. S. Fernandes, P. Fromherz. J. Phys. Chem. 1977. V. 81. No. 18. P. 1755-1761.
110. J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. Bd. 84. S. 566-571.
111. C. J. Drummond, G. G. Warr, F. Grieser, B. W. Ninham, D. F. Evans. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 10. P. 2103-2109.
112. C. J. Drummond, F. Grieser. J. Photochem. Photobiol. 1987. V. 45. No. 1. P. 19-34.
113. G. V. Hartland, F. Grieser, L. R. White. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. No. 3. P. 521-578.
114. J. Kibblewhite, C. J. Drummond, F. Grieser, P. J. Thistlethwaite. J. Phys. Chem. 1989. V. 93. No. 21. P. 7464-7473.
115. Е. В. Хаула, Н. К. Зайцев, А. Е. Галашин, М. Г. Гольдфельд, М. В. Алфимов. Журн. физич. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2485-2492.
116. S. A. Buckingham, C. J. Garvey, G. G. Warr. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 39. P. 10236-10244.
117. M. A. Cassidy, G. Warr. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 8. P. 3237-3240.
118. L. P. Loginova, L. V. Samokhina, N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. I. Alekseeva, L. P. Savvina. Colloids Surfaces. A. 2001. V. 193. No. 1-3. P. 207-219.
119. N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. V. Timiy, E. M. Gluzman, V. I. Alekseeva, L. P. Savvina. Вестник Харьковского национального ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9 (32). С. 171-208. <http://preprint.chemweb.com/physchem/0307002>.

120. W. M. Clark, H. A. Lubs. J. Bacteriol. 1917. V. 2. No. 1. 1-34.
121. Ю. В. Карякин Кислотно-основные индикаторы. М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1951. 197 с.
122. Индикаторы. Т.1. Э. Бишоп (ред.) М.: Мир, 1976. 496 с.
123. G. S. Hartley. Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 444-450.
124. E. J. Fendler, J. H. Fendler. In: Adv. Phys. Org. Chem. 1970. V. 8. P. 271-397.
125. M. J. Minch, M. Giaccio, R. Wolff. J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. No. 13. P. 3766-3772.
126. L. S. Romsted J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 23. P. 5107-5113; 5113-5118.
127. L. S. Romsted, D. Zanette. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 16. P. 4690-4698.
128. Z.-M. He, P. J. O'Connor, L. S. Romsted, D. Zanette. J. Phys. Chem. 1989. V. 93. No. 10. P. 4219-4226.
129. O. A. El Seoud. Adv. in Colloid a. Interface Sci. 1989. V. 30. P. 1-30.
130. Ю. М. Кесслер, А. Л. Зайцев. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
131. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский. Усп. химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729-1756.
132. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии. Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 598 с.
133. L. E. Strong, C. A. Kraus. J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. No. 1. P. 166-171.
134. C. Reichardt. Green Chem. 2005. V. 7. P. 339-351.
135. C. Reichardt. Organic Progress Research & Development. 2007. V. 11. No. 1. P. 105-113.
136. Y. Pocker, R. F. Buchholz. J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. No. 7. P. 2075-2084; Y. Pocker, J. C. Ciula. J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. No. 9. P. 2904-2909; 1989. V. 111. No. 13. P. 4728-4735.
137. М. Г. Кузьмин, Н. К. Зайцев. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Электрохимия. 1988. Т. 28. С. 248-304.

138. P. Mukerjee, A. Ray. J. Phys. Chem. 1966. V. 70. No. 7. P. 2144-2149.
139. M. F. Vitha, P. W. Carr. J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. No. 11. P. 1888-1895.
140. R. S. Sarpal, M. Belletete, G. Durocher. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 19. P. 5007-5013.
141. K. Zachariasse, N. Van Phuc, B. Kozankiewicz. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 18. P. 2676-2683.
142. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V. 81. P. 95-106.
143. M. A. Kessler, O. S. Wolfbeis. Chem. Phys. Lipids. 1989. V. 50. P. 51-56.
144. С. Н. Штыков. Дисс. докт. хим. наук. Саратов, 1990. 431 с.
145. М. Накагаки. Физическая химия мембран. Пер. С японск. М.: Мир, 1991. 255 с.
146. C. Reichardt. Chem. Rev. 1994. V. 94. No. 8. P. 2319-2358.
147. Н.О. Мchedlov-Петросян, Ю.В. Исаенко, С.Т. Гога. Журн. общей химии. 2004. Т. 74. № 11. С. 1871-1877.
148. M. O. Iwunze. Physics and Chemistry of Liquids. 2005. V. 43. No. 2. P. 195-203.
149. Н. П. Комарь Химическая метрология. Т. 1. Гомогенные ионные равновесия. Харьков: Изд. При ХГУ, издат. Объед. «Вища школа», 1983. 208 с.
150. K. Herodes, I. Leito, J. Koppel, C. Reichardt, I. A. Koppel. J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. P. 1013-1017.
151. G. P. Gorbenko, N. O. Mchedlov-Petrossyan, T. A. Chernaya. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. No. 15. P. 2117-2125.
152. H. Oshima, T. W. Healy, L. R. White. J. Coll. Interface Sci. 1982. V. 90. No. 1. P. 17-26.
153. C. A. Bunton, K. Ohmenzetter, L. Sepulveda. J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2000-2004.
154. А. Ю. Назаренко, М. М. Тананайко, Г. А. Тодрадзе. Доклады АН УССР. 1983. № 11. С. 48-50.
155. Н. П. Комарь. Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 3. С. 421-442.

156. M. Meloun, S. Kotrly. Coll. Czech. Chem. Commun. 1977. V. 42. P. 2115-2125.
157. N. Funasaki. Nippon Kagaku Kaishi. 1976. V. 5. No. 5. P. 722-726.
158. N. Funasaki. J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 60. No. 1. P. 54-59.
159. С. Б. Федоров, Ильина О. М., Л. А. Кудрявцева, В. Е. Бельский, Б. Е. Иванов. Колл. журн. 1981. Т. 43. № 6. С. 1184-1186.
160. B. Lovelock, F. Grieser, T. W. Healy. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 3. P. 501-507.
161. C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 9. P. 2604-2613.
162. S. K. Saha, P. K. Tiwari, S. K. Dogra. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 23. P. 5953-5955.
163. T. Pal, N. R. Jana. Langmuir. 1996. V. 12. No. 13. P. 3114-3121.
164. H. Chaimovich, R. M. V. Aleixo, I. M. Cuccovia, D. Zanette, F. Quina. In: Solution Behaviour of Surfactants. N.Y.: Plenum Press, 1982. P. 949-973.
165. T. W. Healy, B. Lovelock, F. Grieser In: Solid / Liquid Dispersions. London: Academic Press. 1987. No. 12. P. 276-282.
166. F. Grieser, C. J. Drummond. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 20. P. 5580-5593.
167. C. Minero, E. Pelizzetti. Adv. in Colloid a. Interface Sci. 1992. V. 37. P. 319-334.
168. G. S. Hartley, J. W. Roe. Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 101-109.
169. C. Tanford. J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 788-793.
170. F. Tokiwa, K. Ohki. J. Phys. Chem. 1966. V. 70. No. 11. P. 3437-3441.
171. J. V. Moller, U. Kragh-Hansen. Biochemistry. 1975. V. 14. No. 11. P. 2317-2322.
172. M. Mille, G. Vanderkooi. J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 61. No. 3. P. 455-474.
173. В. С. Пшежецкий, А. В. Удадьцов. Высокомол. соедин. 1988. Т. 30 (А). № 7. С. 1470-1475.

174. P. Fromherz. *Biochem. Biophys. Acta*. 1973. V. 323. P. 326-334.
175. P. Fromherz, B. Masters. *Biochem. Biophys. Acta*. 1974. V. 356. P. 270-275.
176. J. Caspers, E. Goormaghtigh, J. Ferreira, R. Brasseur, M. Vandenbranden, J.-M. Ruyschaert. *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 91. No. 2. P. 546-551.
177. J. S. Non, J. A. Schwarz. *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V. 139. No. 1. P. 139-148.
178. J. G. Petrov, D. Möbius. *Langmuir*. 1990. V. 6. No. 4. P. 746-751.
179. J. Janata. *Anal. Chem.* 1987. V. 59. No. 9. P. 1351-1356; 1992. V. 64. No. 19. P. 921A-927A.
180. A. Lobnik, I. Oehme, I. Murkovic, O. Wolfbeis. *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 367. P. 159-165.
181. B. M. Weidgans, C. Krause, I. Klimant, O. S. Wolfbeis. *Analyst*. 2004. V. 129. P. 645-650.
182. M. Pesavento. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992. V. 88. No. 14. P. 2035-2040.
183. K. Kubica, M. Langner, J. Gabrielska. *Cellular & Molec. Biol. Lett.* 2003. V. 8. P. 943-954.
184. R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista. *Biopolymers*. 1998. V. 46. P. 445-453.
185. A. D. James, B. H. Robinson, N. C. White. *J. Colloid Interface Sci.* 1977. V. 59. No. 2. P. 328-336.
186. Y. Yano, S. Kawada, W. Tagaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981. V. 54. No. 2. P. 493-495.
187. M. Diaz Garcia, A. Sanz-Medel. *Talanta*. 1986. V. 33. No. 3. P. 255-264.
188. J. S. Esteve Romero, G. Ramis Ramos, M. C. Garcia Alvarez-Coque. *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 141. No. 1. P. 44-49.
189. J. S. Esteve Romero, M. C. Garcia Alvarez-Coque, G. Ramis Ramos. *Talanta*. 1991. V. 38. No. 11. P. 1285-1289.
190. R. S. Sarpal, S. K. Dogra. *Indian J. Chem.* 1993. V. 32 A. P. 754-761.
191. R. S. Sarpal, S. K. Dogra. *J. Photochem. Photobiol.* 1993. V. 69. P. 329-335;

192. S. N. Nigam, R. S. Sarpal, S. K. Dogra. *J. Colloid a. Interface Sci.* 1994. V. 163. P. 152-157.
193. С. Н. Штыков, В. Г. Амелин, Н. Н. Сорокин, Р. К. Чернова. *Журн. физич. химии.* 1986. Т. 60. № 2. С. 345-349.
194. K. Seguchi. *Yukugaku.* 1979. V. 28. No. 1. P. 20-25.
195. Z.-j. Guo, H. Miyoshi, T. Komoyoji, T. Haga, T. Fujita. *Biochim. Biophys. Acta.* 1991. V. 1059. P. 91-98.
196. Z. Guo, H. Miyoshi, T. Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994. V. 67. No. 3. P. 800-806.
197. J. Havel, I. Buresova-Jancarova, V. Kuban. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1983. V. 48. P. 1290-1304.
198. V. Kuban, J. Hedbavny, I. Jancarova, M. Vrchlabsky. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1989. V. 54. P. 622-632.
199. L. K. J. Tong, M. C. Glesmann. *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 4305-4310.
200. D. G. Herries, W. Bishop, F. M. Richards. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. No. 7. P. 1842-1852.
201. E. Pramauro, E. Pelizzetti. *Analyt. Chim. Acta.* 1981. V. 126. P. 253-257.
202. A. Berthod, J. Georges, M. Breant. *Anal. Chem.* 1981. V. 53. No. 11. P. 1579-1582.
203. A. Berthod, J. Georges. *Nouv. J. Chimie.* 1985. V. 9. No. 2. P. 101-108.
204. А. Т. Пилипенко, Л. И. Савранский, С. А. Куличенко. *Журн. аналит. химии.* 1987. Т. 42. № 8. С. 1493-1501.
205. Л. Я. Захарова, С. Б. Федоров, Л. А. Кудрявцева, В. Е. Бельский, Б. Е. Иванов. *Известия АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 5. С. 991-994.
206. R. K. Dutta, S. N. Bhat. *Canad. J. Chem.* 1993. V. 71. P. 1785-1791.
207. R. K. Dutta, R. Chowdhury, S. N. Bhat. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995. V. 91. No. 4. P. 681-686.
208. B. Gohain, P. M. Saikia, S. Sarma, S. N. Bhat, R. K. Dutta. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 2617-2620.

209. S. Sarma, N. Bora, R. K. Dutta. Colloids Surfaces. A. 2005. V. 256. P. 105-110.
210. P. M. Saikia, N. Bora, R. K. Dutta. Colloids Surfaces. A. 2005. V. 285. P. 382-387.
211. N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya. J. Mol. Liquids. 2000. V. 87. No. 1. P. 75-84.
212. Н. О. Мchedlov-Петросян, Ю. В. Исаенко, О. Н. Тычина. Журн. общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 1963-1971.
213. С. А. Куличенко, С. А. Фесенко. Укр. хим. журнал. 2002. Т. 68. № 10. С. 100-104.
214. A. H. Rodgers, M. Q. Khaledi. Anal. Chem. 1994. V. 66. No. 3. P. 327-334.
215. C. A. Bunton, L. S. Romsted, L. Sepulveda. J. Phys. Chem. 1980. V. 84. No. 20. P. 2611-2618.
216. Н. О. Мchedlov-Петросян, М. И. Рубцов, Л. Л. Лукацкая, Т. А. Черная, А. Ю. Переверзев. Доклады АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 921-925.
217. Н. О. Мchedlov-Петросян, В. Н. Клещевникова, М. И. Рубцов, Л. Л. Лукацкая, Р. Салинас Майорга, В. И. Кухтик. Доклады АН СССР. 1989. Т. 308. №1. С. 122-126
218. Н. О. Мchedlov-Петросян, М. И. Рубцов, Л. Л. Лукацкая. Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 1. С. 69-75.
219. N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya, N. A. Pinchukova. Вестник Харьковского университета. 1999. № 454. Химия. Вып. 4 (27). С. 203-205.
220. Н. О. Мchedlov-Петросян, М. И. Рубцов, Л. Л. Лукацкая. Журн. общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 1255-1262. Chem. Abstr. 2001 : 135 : 312418.
221. M. J. Politi, J. H. Fendler. J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. No. 2. P. 265-273.
222. С. А. Куличенко, С. А. Фесенко, Н. И. Фесенко. Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1144- 1148.
223. M. F. Vitha, P. W. Carr. J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. No. 11. P. 1888-1895.

224. В. Е. Evtimova. Compt. rend. de l'Acad. Bulg. Des Sci. 1978. t. 31. No. 5. P. 552-562.
225. В. А. Назаренко, М. М. Новоселова, В. П. Антонович. Доклады АН УССР. 1980. Сер. Б. Вып. 6. С. 53-56.
226. J. Kobylecka. Chem. Analit. 1986. V. 31. No. 5-6. P. 833-842.
227. M. Jarosh. Analyst. 1987. V. 112. P. 1279-1284.
228. N. О. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya. Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 144-157; <http://preprint.chemweb.com/physchem/0203011>.
229. N.O. Mchedlov-Petrosyan, V.I. Kukhtik, V.D. Bezugliy. J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. No. 7. P. 380-397.
230. Н. О. Мчедлов-Петросян. Вестник Харьковского национального университета. 2004. № 626. Химия. Вып. 11 (34). С. 221-312.
231. P. Plieninger, H. Baumgärtel. Liebigs Ann. Chem. 1983. P. 860-875.
232. M. Gutman, D. Huppert, E. Pines, E. Nachliel. Biochim. Biophys. Acta. 1981. V. 642. P. 15-26.
233. M. Gutman, E. Nachliel, E. Gershon, R. Giniger. Eur. J. Biochem. 1983. V. 134. P. 63-69.
234. С. В. Малеваный, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян, В. Д. Орлов. Вестник Харьковского национального университета. 2000. № 495. Химия. Вып. 6 (29). С. 34-39; Фарм. журн. 2002. Т. 33. № 1. С. 44-46; Доповіді НАН України. 2003. №1. С. 145-148.
235. Ю. А. Владимиров, Г. Е. Добрецов. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М.: Наука, 1980. 320 с.
236. Г. Е. Добрецов. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука, 1989. 277 с.
237. R. F. Flewelling, W. L. Hubbell. Biophys. J. 1986. V. 49. P. 531-540.
238. Л. Б. Марголис, Л. Д. Бергельсон. Липосомы и их взаимодействие с клетками. М.: Наука, 1986. 240 с.
239. С. Ф. Тимашев. Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 876-902.
240. А. В. Кравцов, И. Р. Алексеенко. ПАВ как инструменты исследования биомембран. Киев, 1993. 261 с.

241. E. Gross, R. S. Bedlack, L. M. Loew. *Biophys. J.* 1994. V. 67. P. 208-216.
242. M. R. Moncelli, R. Herrero, L. Becucci, R. Guidelli. *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. No. 24. P. 9940-9951.
243. J. Kleinschmidt, D. Marsch. *Biophys. J.* 1997. V. 73. P. 2546-2555.
244. R. J. Clarke. *Biochim. Biophys. Acta.* 1997. V. 1327. P. 269-278.
245. H. Nagase, H. Ueda, M. Nakagaki. *Biochim. Biophys. Acta.* 1998. V. 1371. P. 223-231.
246. N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, A. O. Doroshenko. *J. Fluorescence.* 2003. V. 13. No. 3. P. 235-248.
247. Л. П. Логинова, О. Г. Маслий, Е. А. Решетняк, Л. В. Евсюкова, И. Н. Коцюр, Т. А. Дементьева, А. С. Шумахер, Н. О. Мchedlov-Петросян. *Вестн. ХГУ.* 1998. № 420. Химия. Вып. 2. С. 223-229; *Chem. Abstr.* 2000 : 132 : 55942.
248. А. В. Пличко, Н. О. Мchedlov-Петросян, Т. А. Черная, С. А. Шаповалов. *Вестник ХГУ. Химические науки.* 1997. № 1. С. 164-173.
249. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. *Коллоидные поверхностно-активные вещества.* М.: Мир. 1966. 320 с.
250. F. Quirion, L. Magid. *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. No. 21. P. 5435-5441.
251. J. N. Ness, D. K. Moth. *J. Colloid a. Interface Sci.* 1988. V. 123. No. 2. P. 546.
252. А. И. Русанов. *Мицеллообразование в растворах ПАВ.* СПб.: Химия, 1992. 279 с.
253. F. Kern, P. Lemarechal, S. J. Candau, M. E. Cates. *Langmuir.* 1992. V.8. No. 2. P. 437-440.
254. L. Magid. *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. No. 21. P. 4064-4074.
255. А. И. Сердюк, Р. В. Кучер. *Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ.* Киев: Наукова думка, 1987. 204 с.
256. E. Rodenas, S. Vera. *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. No. 3. P. 513-516.
257. Н. О. Мchedlov-Петросян. *Дисс. ... докт. хим. наук.* Харьков, 1992. 619 с.

258. N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, C. Reichardt. *Colloids Surfaces A: Physicochem. a. Eng. Aspect.* 2002. V. 205. P. 215-229.
259. Y. Marcus. *Chem. Soc. Rev.* 1993. P. 409-416.
260. В. С. Шмидт, Г. А. Реймаров, Э. А. Межов, Н. Л. Ханашвили, В. Н. Рубисов. *Радиохимия.* 1988. Т. 30. № 4. С. 463-475.
261. M. Plaisance, L. Ter-Minassian-Sheraga. *J. Colloid Interface Sci.* 1976. V. 56. No. 1. P. 33-41.
262. J. D. Morgan, D. H. Napper, G. G. Warr, S. K. Nicol. *Langmuir.* 1994. V. 10. No. 3. P. 797-801.
263. B. Thalody, G. G. Warr. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 188. P. 305-312.
264. L. J. Magid, Z. Han, G. G. Warr, M. A. Cassidy, P. D. Butler, W.A. Hamilton. *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. No. 40. P. 7919-7927.
265. S. Peterson. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1953. V. 57. P. 144-158.
266. Р. Гриссбах. *Теория и практика ионного обмена.* М.: Изд. иностр. лит., 1963. 499 с.
267. О. Самуэльсон. *Ионнообменные разделения в аналитической химии.* М.-Л.: Химия, 1966. 416 с.
268. Б. Трემийон. *Разделение на ионообменных смолах.* М.: Мир, 1967. 431 с.
269. М. Мархолл. *Ионообменники в аналитической химии.* М.: Мир, 1985. Ч. 1,2.
270. *Поверхностно-активные вещества. Справочник.* Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
271. Т. Д. Балакина. *Коллоидн. журн.* 1985. Т. 67. № 2. С. 388-391.
272. Т. М. Федчук, Ф. М. Тулюпа. *Коллоидн. журн.* 1988. Т. 50. № 5. С. 942-947.
273. E. D. Goddard, O. Harva, T. G. Jones. *Trans. Faraday Soc.* 1953. V. 49. P. 980-984.
274. M. J. Schick. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. No. 12. P. 3585-3592.
275. P. Mukerjee, K. J. Mysels, P. Kapauan. *J. Phys. Chem.* 1967. V. 71. No. 13. P. 4166-4175.
276. S. Saito, T. Taniguchi, K. Kitamura. *J. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 37. No. 1. P. 154-164.

277. J. B. S. Bonilha, R. M. Zumstein Georgetto, E. Abuin, E. Lissi, F. Quina. J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 135. No. 1. P. 238-245.
278. E. Szajdzinska-Pietek, J. L. Gebicki. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 36. P. 13500-13504.
279. S.J. Bachofer, R. M. Turbitt. J. Colloid a. Interface Sci. 1990. V. 135. No. 2. P. 325-334.
280. S. J. Bachofer, U. Simonis, T. A. Nowicki. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 1. P. 480-488.
281. К. П. Петрищев, А. Т. Давыдов. Вестник ХГУ. 1970. № 46. Сер. хим. Вып. 1. С. 43-46; 47-50.
282. Н. А. Измайлов, С. Х. Мушинская. Доклады АН СССР. 1955. Т. 100. № 1. С. 101-104.
283. Н. А. Измайлов. В кн. Исследования в области ионообменной хроматографии. М.: Изд. АН СССР, 1957. С. 55-66.
284. Н. А. Измайлов, С. Х. Мушинская. Журн. физич. химии. 1962. Т. 36. № 6. С. 1210-1218.
285. G. I. Mukhayer, S. S. Davis. J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 59. No. 2. P. 350-359.
286. Е. Е. Заев, Н. К. Зайцев, М. Г. Кузьмин. Хим. физика. 1988. Т. 7. № 8. С. 1147-1151.
287. Ю. А. Миргород, Н. В. Ярош. Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. №5-6. С. 394-398.
288. S. Kumar, S. L. David, V. K. Aswal, P. S. Goyal, Kabir-ud-Din. Langmuir. 1997. V. 13. No. 24. P. 6461-6464.
289. A. Blasko, C. A. Bunton, G. Cerichelli, D. C. McKenzie. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 43. P. 11324-11331.
290. А. В. Тимий, Н. О. Мchedlov-Петросян, Е. Н. Глазкова, Н. А. Пинчукова, О. Е. Животченко. Вестник ХГУ. 1998. 420. Химия. № 2. С. 235-243; Chem. Abstr. 2000 : 132 : 98516.
291. T. Imae, T. Kohsaka. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 24. P. 10030-10035.
292. M. A. Cassidy, G. Warr. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 8. P. 3237-3240.
293. H. A. Barnes, A. R. Eastwood, B. Yates. Reol. Acta. 1975. V. 14. P. 53-56.

294. T. Wolff, C. S. Emming, G. Von Bunau, K. Zierold. Colloid Polymer Sci. 1992. V. 270. No. 8. P. 822-824.
295. V. Hartmann, R. Cressely. Colloids a. Surfaces. A. 1997. V. 121. No. 2-3. P. 151-162.
296. Д. Б. Кудрявцев, Л. Я. Захарова. Межвузовский тематический сборник научных трудов "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение". г. Тверь: Тверской государственный университет. 2001. С. 43-48.
297. С. Т. Гога, Е. Н. Глазкова, Н. О. Мchedlov-Петросян, О. Г. Жихор. Межвузовский тематический сборник научных трудов "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение". г. Тверь: Тверской государственный университет. 2001. С. 73-78.
298. С. Т. Гога, Н. О. Мchedlov-Петросян, Е. Н. Глазкова. Вестн. Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 158-163.
299. N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, A. A. Kornienko, E. L. Karyakina, C. Reichardt. Langmuir. 2005. V. 21. No. 16. P. 7090-7096.
300. J. T. Cross. Analyst. 1965. V. 90. No. 1071. P. 315-324.
301. E. F. J. Duynstee, E. Grunwald. J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 4540-4542.
302. D. Mitra, I. Chakraborty, S. C. Bhattacharya, S. P. Moulik. Langmuir. 2007. V. 23. No. 6. P. 3049-3061.
303. M. Abu-Hamdiyyah, C. M. El-Danab. J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 26. P. 5443-5448.
304. M. Abu-Hamdiyyah. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 7. P. 1345-1349.
305. S. Sakhawat Shah, Ejza-ur-Rehman. Interactions of Water. Ionic a. Nonionic Hydrates. Proc. Symp. Marburg. 1987. P. 251-255; РЖХим. 1989. 6Б2923.
306. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян. Арм. журн.: химия и хим-технол. 1987. № 4. С. 189-198; РЖХим 1988. 17 Б 2860.
307. М. Ю. Плетнев. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.

308. P. Bury, C. Treiner, J. Chevalet, A. Makayssi. *Analyt. Chim. Acta*. 1991. No. 251. P. 69-77.
309. R. Bury, E. Souhalia, C. Treiner. *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. No. 9. P. 3824-3829.
310. S. Milioto, R. Cristantino, R. de Lissi. *J. Colloid a. Interface Sci.* 1994. V. 166. P. 5443.
311. R. E. Verrall, D. J. Jobe, E. Aicart. *J. Mol. Liquids*. 1995. V. 65/66. P. 195-204.
312. J. Kibblewhite, C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy. *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. No. 18. P. 4658-4660.
313. A. Chaudhury, J. A. Loughlin, L. S. Romsted, J. Yao. *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. No. 18. P. 8351-8361.
314. A. Chaudhuri, L. S. Romsted, J. Yao. *J. Amer. Soc.* 1993. V. 115. No. 18. P. 8362-8367.
315. K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux. *Separation Sci. Technol.* 1990. V. 25. No. 4. P. 369-395.
316. V. Perez-Villar, V. Mosquera, M. Garcia, C. Rey, D. Attwood. *Coll. Polymer Sci.* 1990. V. 268. P. 965-967.
317. E. Perez-Benito, E. Rodenas. *Anales de Quimica*. 1990. V. 86. No. 2. P. 126-131.
318. A. Ben-Shaul, D. H. Rorman, G. V. Hartland, W. M. Gelbart. *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. No. 21. P. 5277-5286.
319. Е. Е. Заев, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова. *Журн. физич. химии*. 2002. Т. 76. № 5. С. 903-905.
320. D. D. Miller, D. F. Evans, G. G. Warr, J. R. Bellare, B. W. Ninham. *J. Colloid Interface Sci.* 1987. V. 116. P. 598-601.
321. T. Myassoedova, D. Grand, S. Hauteclouque. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 1992. V. 64. P. 159-169.
322. P. Baglioni, A. Bencini, J. Teixeira, L. Kevan. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1994. V 6. P. 369-373.
323. W. Broser. *Z. Naturforschg.* 1953. Bd. 8b. H. 12. S. 722-729.
324. A. Ueno, T. Kuwabara, A. Nakamura, F. Toda. *Nature*. 1992. V. 356. No. 6365. P. 136-137.
325. P. M. Lindemuth, G. L. Bertrand. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. No. 29. P. 7769.

326. K. L. Timmons, L. C. Brazdil, D. Harrison, M. R. Frish. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. No. 51. P. 11087-11091.
327. D. N. Rubingh. In: Solution Chemistry of Surfactants. Ed. K. L. Mittal. N.Y., L.: Plenum Press. 1979. V. 1. P. 337-354.
328. R. A. Hobson, F. Grieser, T. W. Healy. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 274-278.
329. K. Kuriyama, H. Inoue, T. Nakagawa. Kolloid-Zeitschr. u. Z. f. Polym. 1962. Bd. 183. H. 1. S. 68-71.
330. J. F. Rathman, J. F. Scamehorn. Langmuir. 1987. V. 3. No. 3. P. 372-377.
331. E. B. Abuin, E. A. Lissi, R. Nuner, A. Olea. Langmuir. 1989. V. 5. No. 3. P. 753-757.
332. P. L. Dubin, S. S. The, D. W. McQuigg, C. H. Chew, L. M. Gan. Langmuir. 1989. V. 5. No. 1. P. 89.
333. D. W. McQuigg, J. I. Kaplan, P. L. Dubin. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 4. P. 1973-1978.
334. D. G. Hall, T. J. Price. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 1193-1199.
335. M. Meyer, L. Sepulveda. J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 99. No. 2. P. 536-542.
336. M. Olteanu. Rev. Roum. de Chim. 1987. V. 32. No. 7. P. 647-652.
337. C. Treiner, M. H. Mannebach. Colloid Polymer Sci. 1990. V. 268. No. 1. P. 88-95.
338. G. S. Manning. Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 443-449.
339. E. Azaz, M. Donbrow. J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 57. No. 1. P. 11-19.
340. P. Mukerjee, J.-S. Ko. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 14. P. 6090-6094.
341. T. Saitoh, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. No. 3. P. 479-486.
342. D. W. Ownby, W. Prapaitrakul, A. D. King, Jr. J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 125. No. 2. P. 526-533.
343. A. D. King, Jr. In: Solubilization in Surfactant Aggregates. Ed. S.D. Christian and J.F. Scamehorn. Surfactant Science Series. N.Y.: Dekker, 1995. V. 55. P. 35-58.

344. S. Milioto, R. Crisantino, R. De Lisi. *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 166. P. 356-362.
345. M. Niyaz Khan. *J. Phys. Org. Chem.* 1996. V. 9. No. 5. P. 295-300.
346. W. Biederman, A. Datyner. *J. Colloid Interface Sci.* 1981. V. 82. No. 2. P. 276-285.
347. E. Pramauro, C. Minero, G. Saini, R. Graglia, E. Pelizzetti. *Analyt. Chem. Acta.* 1988. V. 212. No. 1-2. P. 171-180.
348. Д. А. Суслов, Б. Н. Соломонов. *Журн. физич. химии.* 1993. Т. 67. № 4. С. 757-760.
349. Д. А. Суслов, Б. Н. Соломонов. *Журн. физич. химии.* 1993. Т. 67. № 8. С. 1611-1614.
350. A. Hussam, S. C. Basu, M. Nixon, Z. Olumee. *Anal. Chem.* 1995. V. 67. No. 8. P. 1459-1464.
351. F. H. Quina, E. O. Alonso, J. P. S. Farah. *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. No. 30. P. 11708-11714.
352. M. F. Vitha, A. J. Dallas, P. W. Carr. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. No. 12. P. 5050-5062.
353. М. Д. Рухадзе, М. В. Себискверадзе, В. М. Окуджава, С. К. Цагарели. *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 6. С. 595-598.
354. В. С. Бельский. *Известия АН. Сер. хим. наук.* 1999. № 5. С. 873-878.
355. M. N. Abraham, H. S. Chadha, J. P. Dixon, C. Rafols, C. Treiner. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1997. P. 19-24.
356. Н. О. Мчедлов-Петросян, С. И. Егорова, Э. Ариас Кордова. *Доклады АН СССР.* 1992. Т. 323. № 4. С. 696-701.
357. Н. О. Мчедлов-Петросян, С. И. Егорова, Э. Ариас Кордова. *Журн. аналит. химии.* 1994. Т. 49. № 11. С. 1177-1183.
358. В. В. Егоров, Л. В. Колешко, Н. В. Астахова, Г. Л. Старобинец. *Весті АН БССР. Сер. хім.* 1987. № 2. С. 9-12.
359. Е. М. Рахманько, Г. Л. Старобинец, Н. М. Снигирева, А. Л. Гулевич, Ж. С. Прилуцкая. *Журн. физич. химии.* 1987. Т. 61. № 4. С. 932-936.
360. А. Р. Цыганов. *Известия вузов СССР. Химия и химтехнология.* 1988. Т. 31. № 11. С. 128-129.

361. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Н. Л. Хананашвили. Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 6. С. 1202-1203.
362. Н. О. Мchedlov-Петросян, Ю. В. Исаенко, Н. В. Саламанова, В. И. Алексеева, Л. П. Саввина. Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1140-1154.
363. Н. О. Мchedlov-Петросян, Ю. В. Исаенко. Вестн. Харьковского национального ун-та. 2001. № 532. Химия. Вып. 7 (30). С. 130-134.
364. Н. В. Саламанова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян. Вестник Харьковского национального университета. 2003. № 596. Химия. Вып. 10 (33). С. 137-141.
365. S. Sarma, B. Gohain, R. K. Dutta. J. Chem. Res. (S). 2003. No. 7. P. 408-409.
366. Микроэмульсии. Структура и динамика. Под ред. С. Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 320 с.
367. Е. С. Бакай, Н. А. Водолазкая, О. Н. Безкровная, Н. О. Мchedlov-Петросян. Вестник Харьковского национального университета. 2005. № 669. Химия. Вып. 13 (36). С. 184-187.
368. Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина, Л. П. Логинова, Н. О. Мchedlov-Петросян, Н. В. Светлова. Вестник Харьковского национального университета. 2005. № 669. Химия. Вып. 13 (36). С. 67-82.
369. Y. Liu, B.-H. Han, Y.-T. Chen. J. Org. Chem. 2000. V. 65. P. 6227-6230.
370. Y. Liu, B.-H. Han, Y.-T. Chen. J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4678-4687.
371. S. Kunsági-Máte, K. Szabo, B. Lemli, I. Bitter, G. Nagy, L. Kollár. Thermochim. Acta. 2005. V. 425. P. 121-126.
372. Л. Н. Вилкова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян. Вестник Харьковского национального университета. 2005. № 669. Химия. Вып. 13 (36). С. 169-174.
373. J. Mohanty, A. C. Bhasikuttan, W. M. Nau, H. Pal. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 10. P. 5132-5138.
374. Р. Р. Амиров. Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Казань: ЗАО «Новое знание», 2005. 316 с.
375. E. Murugan, R. L. Sherman, H. O. Spivey, W. T. Ford. Langmuir. 2004. V. 20. No. 19. P. 8307-8312.

Наукове видання

НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ Н. А. ИЗМАЙЛОВА
И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Російською мовою

Технічний редактор: С. В. Єльцов
Коректори: В. І. Бороденко, К. Ю. Брильова

Підп. до друку 04.06.07. Формат 60х84 1/16. Папір офсетний.

Друк ризографічний. Ум. друк. арк. 42,5.

Зам. № 103. Наклад 300 прим. Ціна договірна.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61077, Харків, пл. Свободи, 4

Надруковано в типографії
ПП Михайлов
м. Харків, пров. Шосткінський, 4.
Свідоцтво про державну реєстрацію ХК № 81 від 24.03.2003.