

**СПЕЦИФИКА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В
ЛИОФИЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

**§ 19. Мицеллярные растворы ПАВ и прочие организованные
растворы как среды для химических реакций**

Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, микроэмульсии, везикулярные растворы фосфолипидов и других соединений, а также прочие лиофильные ультрамикрогетерогенные дисперсии находят все большее применение в биохимии и биофизике [343-348], фотохимии и фотофизике [349-353], в аналитической химии, в частности, в потенциометрическом, спектрофотометрическом и флуориметрическом анализе, в сенсорных устройствах [149,354-362], как среды для исследования фосфоресценции при комнатной температуре [363], в ВЭЖХ и в других разновидностях хроматографии [364,365] и в сопредельных областях. Общепринятое в настоящее время понятие «организованные растворы» [360,361,366] еще шире, так как наряду с системами, в которых органические молекулы (ионы) организованы в ассоциаты, напоминающие новую фазу, оно охватывает еще и супрамолекулы – молекулы-рецепторы, или полостные молекулы, способные включать в себя молекулы субстрата [361,367].

Даже занимая лишь тысячные доли общего объема раствора, лиофильные дисперсии на основе ПАВ способны коренным образом изменить характер протекания различных процессов. На схеме 6 схематически изображены частицы дисперсной фазы некоторых типичных лиофильных ультрамикрогетерогенных систем. Простейшей разновидностью последних являются мицеллы, образующиеся в водных растворах ПАВ с углеводородным радикалом, содержащим обычно не менее 7-8 атомов углерода.

Согласно общепринятой точке зрения, 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 диспергиро-

вания ($\Delta G_{\text{дисп}} < 0$) в воде.¹⁾ Среднее время пребывания молекулы (иона) ПАВ в мицелле составляет 10^{-7} - 10^{-5} с, а среднее время полного обновления мицеллы – порядка 10^{-3} с [149,368,369]. 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 золей и эмульсий. За последние десятилетия общепринятой в аналитической практике стала модификация органических реагентов коллоидными ПАВ [149,353-363].

Поэтому в мицеллярных средах многократно исследовались кислотно-основные равновесия [149,158,253,368-412], таутомерия и изомерия органических соединений [360,361,413], окислительно-восстановительные процессы [414] и комплексообразование [149,354-361,415-417]. Недавно были предложены металлобуферные растворы на основе мицеллярных систем [32,415]. Широко исследуется мицеллярный катализ [368,369,384,394,418]. В последнее время мицеллы рассматриваются также и как разновидность микрореакторов [361].

Естественно, в ходе таких исследований свойства мицелл ПАВ и родственных им объектов обычно сопоставлялись со свойствами неводных растворителей (в частности, водно-органических смесей) [343,349,364,368,375,377,378,390,393]. Исследования, проведенные в последнее время в нашей лаборатории, также выявили ряд специфических черт мицелл ПАВ как среды для протекания различных процессов.

Далее будут рассмотрены подходы к количественному описанию равновесий органических реагентов в ультрамикрогетерогенных системах средних позиций, с использованием литературных и, главным образом, собственных результатов, с целью расширения представлений о данной разновидности жидких сред.²⁾

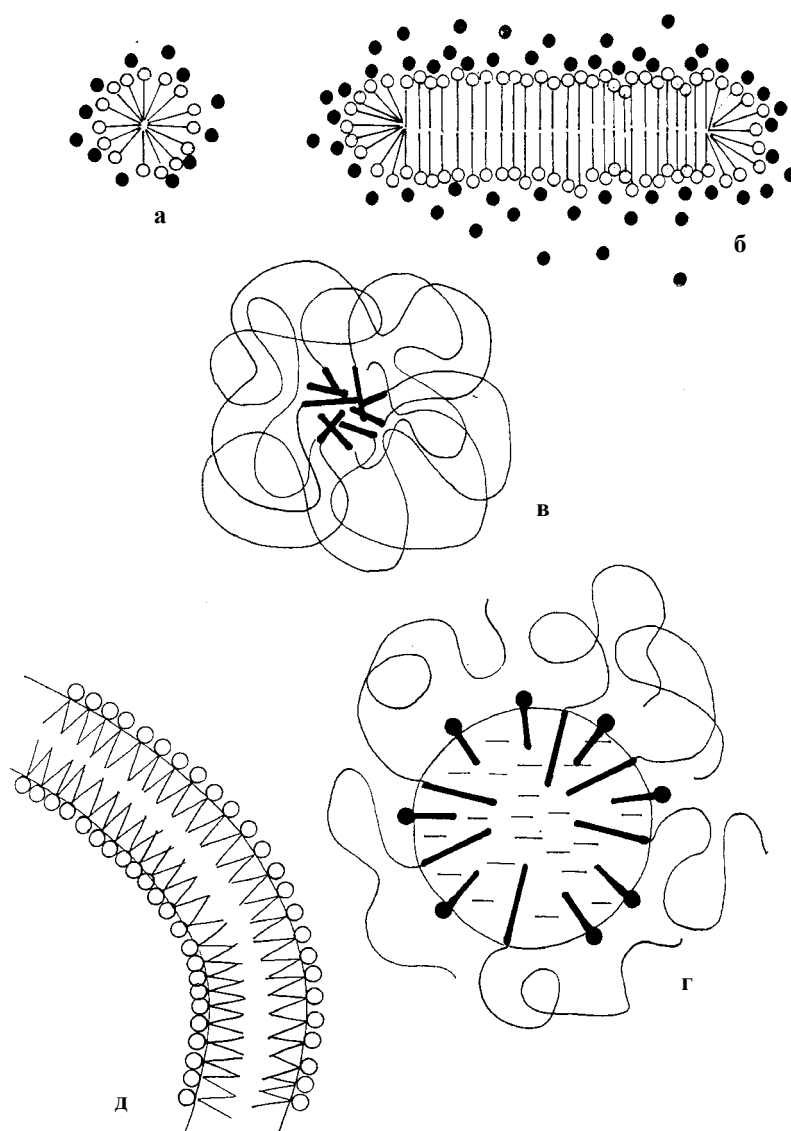


СХЕМА 6. Различные типы ультрамикроретерогенных систем (без соблюдения масштабов): **а** – сферическая мицелла ионогенного ПАВ; **б** – цилиндрическая мицелла ионогенного ПАВ; **в** – мицелла неионогенного ПАВ; **г** – капля прямой микроэмульсии на основе неионогенного ПАВ; **д** – везикула.

Методология исследования диктуется спецификой изучаемых сред. Универсальными реагентами при изучении свойств лиофильных ультрамикрорегетерогенных дисперсных систем, а также при исследовании различных поверхностей раздела фаз являются красители. Множество красителей применяются с этой целью в качестве pK_a -проб, цветных и флуоресцентных меток и сольватохромных зондов [56,145,146,343,347,349-352,364,368-387,389-393,397,401-408,412,420]. Широко практикуется измерение потенциалов клеточных мембран при помощи красителей [421]. Имеются исследования кинетики взаимодействия молекул (ионов) красителей с мицеллами [422-424]. Вместе с тем, теоретическая интерпретация этих систем пока явно недостаточна, что ограничивает возможности прогнозирования и целенаправленного воздействия на свойства органических реагентов путем создания мицеллярного микроокружения. Недостаточно развита теория действия органических реагентов, включая люминофоры, в двумерно-протяженных системах [154,187,360,361].

Среди катионных ПАВ широко применяется цетилтриметиламмоний бромид [ЦТАБ; n -C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br], сферические мицеллы которого, по данным различных авторов, имеют радиус 2.6-3.5 нм [425,426]. Сходными свойствами обладает ЦПХ (табл. 3). Среди анионных ПАВ наибольшее распространение получил n -додецилсульфат натрия (ДСН; n -C₁₂H₂₅OSO₃Na). Радиус его сферических мицелл: 1.8-2.0 нм [419]. Это анионное ПАВ широко используется, вероятно, потому, что в случае более длинноцепочечных алкилсульфатов мицеллы в водных растворах при комнатной температуре не образуются (температура Крафта превышает 298 К).

Область Штерна мицелл ионных ПАВ, в которой, как правило, локализованы индикаторные красители (схема 7), достаточно хорошо гидратирована; обычно от 50 до 80 % поверхностно-активных ионов нейтрализовано противоионами. Одна-две метиленовые группы углеводородных радикалов входят в эту область; концентрация электролита (ионных головок и противоионов) составляет несколько молей в литре. Строение и динамика мицелл рассмотрены в целом ряде работ, из которых отметим лишь некоторые [18,46,145,149,343,368,369,425-429].

В случае традиционных неионных ПАВ гидрофильная часть представляет собой полиоксиэтиленовую цепочку $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. Такая оболочка, экранирующая углеводородное «ядро» от водной фазы, может быть весьма объемистой. Размеры капель микроэмульсий и липосом фосфолипидов могут на порядок и более превышать размеры сферических мицелл ПАВ [343,344, 360,361,430,431].

§ 20. Поверхностная кислотность

Полуколичественное прогнозирование мицеллярных эффектов и поверхностной кислотности началось еще в 1934 г. с работ Г. Хартли по объяснению «белковых» и «коллоидных» ошибок индикаторов [432].

Перенесение на организованные растворы представлений, развитых для органических растворителей, связано с рядом упрощающих допущений. В настоящее время ключевыми являются концепции «псевдофазы» (что подчеркивает условность применения понятия «фаза» к мицеллам ПАВ) и «кажущейся» (apparent) константы диссоциации индикатора:

$$\text{p}K_a^t = \text{pH}_w + \lg\{[\text{HB}]_t / [\text{B}]_t\} \quad (43)$$

Индекс t (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора. Значения pH_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; «репортерные» свойства красителей, интенсивно поглощающих свет, а также способных люминесцировать, вполне реализуются при очень малых их концентрациях.

В общем случае K_a^t — это константа двухфазного кислотно-основного равновесия, в отличие от констант K_a в неводных растворителях, рассмотренных выше. Обычно в подобных исследованиях доля объема, занимаемого мицеллами, составляет не более 1%, остальная же часть приходится на воду (что касается высококонцентрированных растворов ПАВ, то они уже относят-

ся скорее к жидкокристаллическим системам, «свободной» воды в них практически нет). Концентрацию мицелл в растворе ПАВ можно оценить с помощью средних чисел агрегации, $\bar{n}$: $N_A(c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})/\bar{n}$.

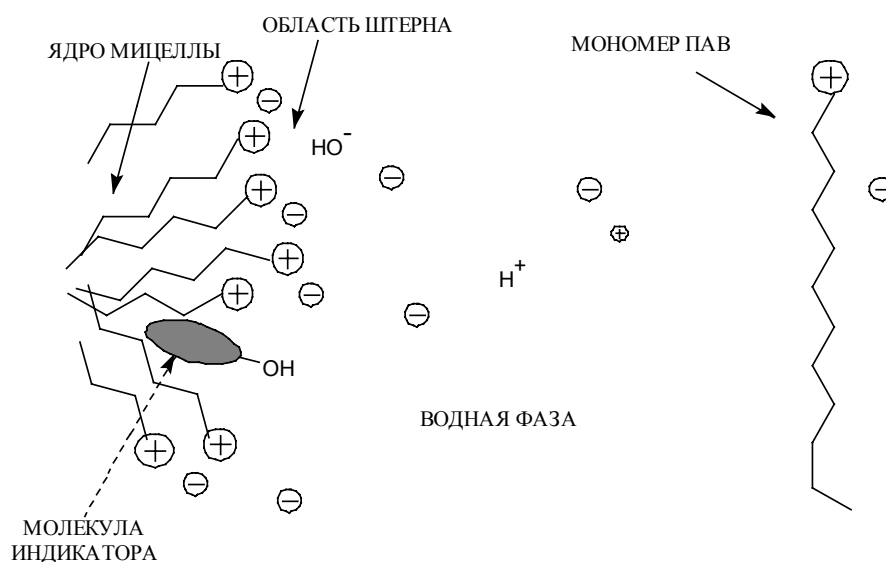


СХЕМА 7. Фрагмент мицеллы катионного ПАВ и кислотно-основный индикатор (схематическое изображение).

По существу, мы имеем дело с особым типом равновесий, характерным для организованных растворов, наделенных чертами как гомогенной, так и гетерогенной систем.

Отклонение pK_a^a от «водного» значения (pK_a^w) для данного индикатора (равно как и изменение значения pK_a^a при добавлении инертных электролитов, органических растворителей и других реагентов), наряду со спектрами поглощения и флуоресценции, а также и временами жизни возбужденного состояния красителей дает богатую информацию о свойствах псевдофазы.

Хотя количество данных о таких системах пока еще заметно меньше, чем о традиционных водно-органических смесях, оно стремительно нарастает. Так, если в 1989 году в обзоре О. Эль Сеуда было собрано немногим более 400 значений pK_a^a [395], то с тех пор только в нашей лаборатории было получено гораздо

больше значений кажущихся констант диссоциации органических реагентов — кислотно-основных и сольватохромных индикаторов различных классов.

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

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w} = \gamma_i^{-1} e^{-z_i\Psi F/RT} \quad (44)$$

Здесь f_i^m и f_i^w — концентрационные коэффициенты активности в мицеллярной и водной фазах, соответственно, γ_i — коэффициент активности переноса из воды в псевдофазу, Ψ — электрический потенциал в области локализации данной частицы, z_i — ее заряд; индексы m и w обозначают принадлежность к мицеллярной и водной фазам, соответственно. Параметр γ_i связан с адсорбционным потенциалом Штерна, Φ_i , соотношением $\gamma_i = \exp(\Phi_i/RT)$. Поскольку вопрос о стандартизации активностей в псевдофазе довольно сложен, часто в качестве a_i^m используют равновесную концентрацию $[i_m]$. Уравнение (44) может быть применено к распределению как ионов (молекул) индикаторов, так и противоионов и коионов. Например, если в качестве частицы i мы рассматриваем ион H^+ , то $\Delta G_{nep}(H^+) = -RT \ln P_{H^+} = RT \ln \gamma_{H^+} + \Psi F$, а для значения pH на поверхности мицеллы, pH_m , имеем:

$$pH_m \equiv -\lg a_{H^+}^m = pH_w + \lg \gamma_{H^+} + \Psi F/(RT \ln 10) \quad (45)$$

Отсюда видно, что вблизи поверхности мицелл катионных ПАВ значение pH_m дополнительно завышается по сравнению с pH_w («сгущение» ионов OH^-), а вблизи поверхности мицелл анионных ПАВ — наоборот, понижается («сгущение» ионов H^+). Вместе с тем, Ф. Гризер и К. Драммонд [393] в этом уравнении не учитывают слагаемое $\lg \gamma_{H^+}$, что, конечно, неверно.

Термин «поверхностная кислотность» можно понимать двояко. Во-первых, речь может идти о значениях pH_m [ур. (45)]. Во-

вторых, можно говорить о кислотно-основных свойствах реагентов, находящихся на поверхности раздела. Эти свойства характеризуются значениями констант соответствующих равновесий.

Для кажущейся константы диссоциации в условиях полного (complete) связывания обеих форм индикатора псевдофазой, K_a^{ac} , справедливо:

$$\begin{aligned} \text{p}K_a^{ac} &= \text{p}K_a^w + \lg P_{\text{HB}} - \lg P_{\text{B}} = \\ &= \text{p}K_a^w + \lg \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}}} + \lg \frac{f_{\text{B}}^m}{f_{\text{HB}}^m} - \frac{\Psi F}{2.302RT} \end{aligned} \quad (46)$$

Как указывалось выше, значения f_i^m обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения γ_i . Для реагентов, локализованных в области Штерна ионных ПАВ, допущение $f_{\text{B}}^m / f_{\text{HB}}^m = 1$ имеет дополнительное обоснование, с учетом характера солевых эффектов в концентрированных растворах электролитов [248,255,259,392].

Первые два слагаемых ур. (46) принято обозначать через $\text{p}K_a^i$. Внутренняя (intrinsic) константа K_a^i связана с константой равновесия в мицеллярной фазе, K_a^m ($K_a^m = a_{\text{H}^+}^m a_{\text{B}}^m / a_{\text{HB}}^m$), соотношением: $\text{p}K_a^i = \text{p}K_a^m - \lg \gamma_{\text{H}^+}$. При моделировании мицеллярного микроокружения органическими растворителями именно величина $\text{p}K_a^m$ должна приравняться величине $\text{p}K_a$ в неводных (водно-органических) средах. Даже в случае мицелл неионных ПАВ, где упрощенно принимают Ψ равным нулю, а $\text{p}K_a^{ac}$, следовательно, равным $\text{p}K_a^i$, для оценки $\text{p}K_a^m$ необходимо располагать «экстратермодинамическим» значением $\lg \gamma_{\text{H}^+}$. С учетом вышеуказанных допущений имеем:

$$\text{p}K_a^{ac} = \text{p}K_a^i - \frac{\Psi F}{2.302RT} \quad (47)$$

Сходные уравнения можно найти в работах, посвященных описанию диссоциации полиэлектролитов [433] и монослоев [434].

Для мицелл ПАВ наиболее обоснованно и детально эти соотношения рассмотрены в работах Г. Хартли [370], П. Макерджи [372], Н. Фунасаки [375] и П. Фромхерца [377]. Поэтому представляется справедливым называть уравнение (47) "уравнением ХМФФ" ("HMFF-equation").

Эффекты среды (изменения значений pK_a^{ac} по сравнению с pK_a^w) обозначим через ΔpK_a^{ac} : $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$. Значения ΔpK_a^{ac} по абсолютной величине могут превышать 4 единицы [253,387,395], а солевые эффекты – 2 единицы pK_a [170,269,435,436].

Для описания солевых эффектов – влияния вводимых в мицеллярные растворы электролитов на pK_a^{ac} – применимо несколько подходов, причем все они в конечном счете приводят к качественно сходным выводам (иногда, распространяя на мицеллы ПАВ биофизическую терминологию, говорят о влиянии "поддерживающих электролитов"). Прежде всего, это модель экранирования поверхностного заряда, использующая формулы для плоского [437] или, еще лучше, сферического двойного электрического слоя (ДЭС) [391,419,438]. Далее, существуют различные варианты модели псевдофазного ионного обмена (ПИО), не использующей значения электрического потенциала; солевые эффекты здесь объясняются вытеснением ионов H^+ ионами M^+ (например, Na^+) в слое Штерна мицелл анионных ПАВ и ионов OH^- ионами X^- (Cl^- , Br^- и т. п.) в слое Штерна мицелл катионных ПАВ [378,382,384,387]. Наконец, существует модель, объясняющая отличие pK_a^a от pK_a^w комплексообразованием (ассоциацией) ионов индикаторов с противоположно заряженными ионами ПАВ [385,389,398], и в этом случае солевые эффекты рассматриваются как результат разрушения этих ассоциатов под действием фоновых солей [380,385,398]. Сочетанием квазихимической модели образования мицелл с уравнением Нернста нами в работе совместно с Л. П. Логиновой и В. Н. Клещевниковой [269] было выведено следующее выражение для pK_a^{ac} индикатора в мицеллах катионного ПАВ:

$$pK_a^{ac} = B + b_i \lg [X_{i,w}^-] \quad (48)$$

Линейность зависимости (48) и аналогичного выражения для активности противоионов X^- в водной фазе была подтверждена на широком интервале концентраций хлорид- и бромид-ионов для серии сульфоталеинов при 293 К [269,439]; $0.73 \leq b \leq 0.96$, $-0.998 \leq r \leq -0.985$. В дальнейшем [435-437] нами были получены аналогичные линейные зависимости для индикаторов различных типов заряда, связанных мицеллами ДСН: $pK_a^{ac} = B - b_i \lg [M_{i,w}^+]$; для $M^+ = Na^+$ значения b варьируют от 0.73 ± 0.04 до 0.92 ± 0.07 ; $r > 0.99$. Типичная картина представлена на рисунке 15.

Согласно Р. Габорио с соавторами [386], сочетание электростатической модели и модели ПИО для мицеллярного раствора анионного ПАВ в присутствии смеси противоионов M_i^{z+} дает соотношение между значением pK_a^{ac} и равновесными концентрациями противоионов в объемной фазе:

$$pK_a^{ac} = B - \lg \sum_i S_i [M_{i,w}^{z+}]^{b_i}, \quad (49)$$

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, а параметры b_i — к степени нейтрализации ионных головок ПАВ противоионами в области Штерна. Значения B предполагаются независимыми от природы противоионов.

Как будет видно из дальнейшего, сравнение значений pK_a^{ac} различных реагентов в мицеллярных средах одного и того же ПАВ имеет смысл проводить лишь при одинаковом качественном и количественном составе объемной фазы.

В некоторых, правда, достаточно редких случаях значения pK_a^a не остаются строго постоянными при варьировании pH либо зависят от состава применяемой буферной системы, а присутствие ПАВ или компонентов микроэмульсий оказывает определенное влияние на результаты измерения pH стеклянным электродом в цепях с переносом. Однако в настоящей работе мы не рассматриваем этих проблем, носящих все же второстепенный характер.

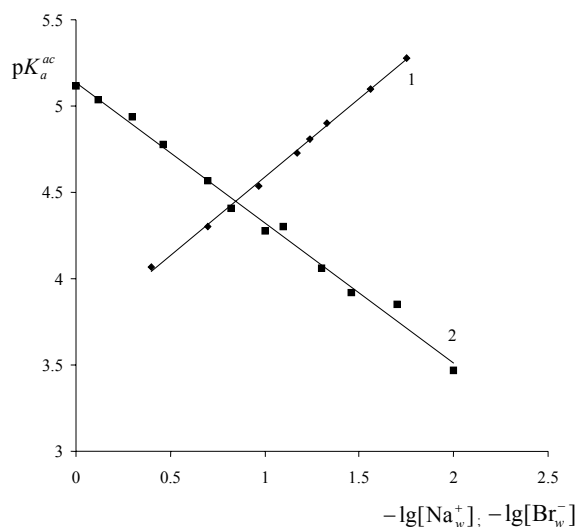


Рис.15. Зависимость pK_a^{ac} метилового желтого в мицеллах ДСН (1) и pK_a^{ac} бромкрезолового зеленого в мицеллах ЦТАБ (2) от логарифма концентрации Na_w^+ и Br_w^- , соответственно.

Указанные подходы сформировались более двадцати лет тому назад на сравнительно ограниченном круге объектов. Устоявшаяся к настоящему времени электростатическая модель [ур. (47)] в самых общих чертах себя оправдала. Однако, несмотря на это, определенно наметился широкий круг объектов и систем, никак не укладывающихся в эту теорию в ее классическом виде, когда принимается, что значение pK_a^i данного индикатора одинаково во всех мицеллярных системах, а значение электрического потенциала поверхности раздела в данной ультрамикрорегетерогенной системе, оцениваемое при помощи различных индикаторов, должно совпадать.

В ряде работ удавалось различить адсорбцию веществ на поверхности мицелл и абсорбцию внутренней их частью [424]. Некоторые авторы указывают на множественность мест локализации реагентов (например, люминофоров), связанных мицеллами или липосомами [347,440], что напоминает хорошо известное в учении об адсорбции на твердой поверхности представление о

распределении «активных центров» по значениям констант адсорбции [187]. В то же время, несмотря на ярко выраженный полиморфизм, мицеллы ПАВ безусловно ближе к жидким (жидко-кристаллическим) фазам, нежели к твердым.

Оценки микровязкости псевдофаз, основанные главным образом на основании данных о возбужденном состоянии и о характере фотохимических процессов, весьма разноречивы [349].

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 металло-комплексов) в мицеллах и в неводных растворителях (включая водно-органические смеси) [364,404,420,441]. Достаточно широкий разброс значений ϵ_m [349,368,441,442], становящийся еще более заметным в случае фосфолипидных бислоев, организованных в везикулы и биомембраны [343], 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 [364, 419, 420, 437].

Примеры спектров стандартного бетаина Райхардта в мицеллярных системах различного типа приведены на рисунке 16. Данные таблицы 9 дают представление о характере изменений параметра E_T^N в зависимости от испытываемой ультрамикрорегетерогенной системы.

Согласно Н. П. Комарю [443, с. 103], использование кислотно-основных индикаторов в растворах, особенно в буферных системах, является типичным образцом 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 ультрамикрорегетерогенных) ситуация иная. Неизбежно «возмущение» близлежащей окружающей части мицеллы индикатором, зависящее от размеров и других свойств хромофорной системы. 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.

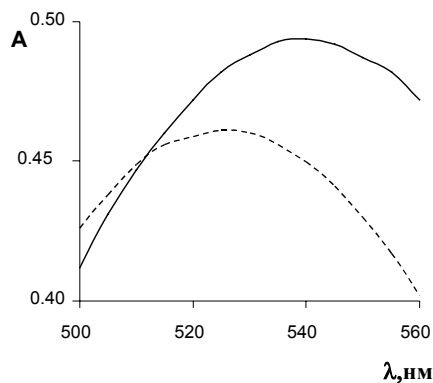


Рис. 16. Спектры поглощения цвиттерионной формы индикатора Райхардта — сольватохромного красителя 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолята в мицеллярных растворах оксиэтилированного анионного ПАВ ($C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_4)_{12}OSO_3Na$) (- - -) и неионного ПАВ Нонилфенола 12 (—); концентрации ПАВ 0.005 М, рН = 12 [419].

Т а б л и ц а 9

Значения $\lambda_{\max}$ сольватохромного индикатора 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолята в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активное вещество	C_S , М	t, °С	$\lambda_{\max}$, нм (E_T^N) ^а	
			NaCl, М	
			0.05	0.40
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	0.01	25	497 ^б (0.828)	497 (0.828)
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	0.01	50	502 ^в (0.810)	–
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇ OSO ₃ Na	0.01	50	511 (0.779)	–
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ OSO ₃ Na	0.01	50	502 ^г (0.810)	–
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na	0.01	50	510 ^д (0.783)	–
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	0.01	25	–	501 (0.814)
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	0.02	25	496 (0.832)	–
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	0.03	25	507 (0.793)	–
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na	0.01	50	505 (0.800)	–
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	0.01	25	495 (0.835)	–
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	0.01	50	495 (0.835)	–
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₃ OSO ₃ Na	0.01	25	495 (0.835)	–
Липосомы фосфолипидов ^е	0.002	25	513 (0.773)	–
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na + NP 12 (1:1)	0.02 ^ж	25	520 (0.749)	–
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₂ OSO ₃ Na	0.01	25	528 (0.724)	–
Нонилфенол 12	0.01	25	538 ^з (0.693)	–
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ [–]	0.001	25	550 (0.657)	–
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	0.01	25	540 (0.687)	543 (0.678)
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	0.01	50	542 ^и (0.681)	–
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Br	0.01	25	535 (0.702)	–
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl	0.01	25	538 (0.693)	–
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃ Cl	0.01	30	543 (0.678)	–

^а $E_T^N = [E_T(30) - 30.7] / 32.4$; $E_T(30) = 28591 / \lambda_{\max}$; ^б В соответствии с литературными данными [Zachariasse K. N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2676; Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V. 81. P. 95], в 0.1 М и 0.05 М растворах ДСН без NaCl: 497 нм и 493 нм, соответственно; ^в при $C_S = 0.10$ М, без NaCl: 504 нм [Zachariasse K. N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2676]; ^г При $C_S = 0.10$ М, без NaCl: 504 нм [Zachariasse K. N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2676]; ^д при $C_S = 0.10$ М, без NaCl: 508 нм [Zachariasse K. N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2676]; ^е фосфатидилхолин + кардиолипид (18 : 1) [Mchedlov-Petrosyan N.O., Gorbenko G.P., Vodolazkaya

N.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Functional Materials. 2000. V. 7. P. 138]; * общая концентрация ПАВ; ³ в случае Бридж 35 $\lambda_{\max} = 541$ нм, в случае C₁₂E₈ значения $\lambda_{\max}$ варьируют в интервале 540-542 нм [Zachariasse K. N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2676; Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V. 81. P. 95], для Тритона X 100: 539-546 нм, для Твина 80: 541-547 нм, в зависимости от концентрации ПАВ [Zachariasse K. N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981, V. 85. P. 2676; Koppel I.A., Koppel Yu.B. Organic Reactivity. 1989. V. 26. P. 78]; ^и при более высоких концентрациях ЦТАБ, без добавок NaCl, положение максимума практически такое же.

§ 21. Некоторые особенности реакционной способности в мицеллах ПАВ

Следует коснуться еще двух аспектов проблемы реакционной способности в мицеллярных средах. Речь идет о роли кривизны поверхности мицелл и о возможности применения теории Доннана. Например, П. Макерджи [444] и другие авторы [445] объясняют закономерности солюбилизации молекул различного строения мицеллами ПАВ, вводя в рассмотрение лапласовское давление, Δp , обусловленное кривизной поверхности мицелл:

$$\Delta p = 2\sigma \cdot r^{-1} \quad (50)$$

Здесь r – радиус сферических мицелл ПАВ в воде; для оценочных расчетов достаточно считать его равным ≈ 2 нм. А.И. Русанов [429, с.54] при рассмотрении диаграммы Крафта считает необходимым записывать правило фаз Гиббса с учетом высокого дополнительного лапласовского давления в мицеллах ПАВ. Во всех этих случаях в качестве значения межфазного натяжения используется значение $\sigma \approx 20-40$ мДж м⁻², по аналогии с границей раздела масло/вода. Разумеется, при этом получаются значения Δp порядка трех-четырех сотен атмосфер [429, с. 203; 444]. С другой стороны, если принять во внимание, что мицеллы ПАВ в воде являются лиофильными дисперсиями, то, в соответствии с критерием Ребиндера – Шукина, ур. (51), [446], граница раздела существенно «сглажена»; критическое значение σ , σ_c , соответствует энергии, соизмеримой с энергией теплового движения молекул воды:

$$r^2 \sigma_c = v k_B T \quad (51)$$

С учетом различных оценок коэффициента v значение σ_c может очень низким, порядка 10^{-5} Дж м⁻² [446], и следовательно, $\Delta p \approx 0.1$ атм. Во всяком случае, данное противоречие требует согласования. Вероятно, здесь важно всегда иметь в виду принципиальное отличие мицелл ПАВ от зародышей новой фазы, со всеми вытекающими последствиями [447]. Некоторые авторы [448] применяют выражение для сферических [ур. (50)] либо эллипсоидальных мицелл (Тритон X 100), $\Delta p = \sigma \cdot (r_1^{-1} + r_2^{-1})$, для оценки содержания воды в мицеллах, используя значение $\sigma \approx 29$ мН м⁻¹ и постулируя, что границу раздела мицелла/объемная фаза можно рассматривать как мембрану, разделяющую два водных раствора с различной концентрацией амфифильного соединения. Помимо проблемы правильного выбора значения σ , здесь возникает еще вопрос о правомерности применения принципа доннановского равновесия, использованного и в работе М. Песавенто [401]. В самом деле, весь опыт исследования мицелл ПАВ (с помощью кислотно-основных индикаторов, сольватохромных и сольватофлорных зондов, и т.п.) приводит к заключению о существенно неводном характере поверхности мицелл ионных и неионных ПАВ (схемы 6 и 7). В то же время, уравнения Доннана применимы в случае, если мембрана разделяет два раствора с одним и тем же растворителем.

Поэтому мы будем исходить главным образом из общепринятых представлений о псевдофазе и использовать электростатическую модель [ур. (44)-(47)]. Очевидно, однако, что в настоящее время не следует ожидать очень строгого выполнения простых соотношений, таких, например, как ур. (47) и (48), выведенных с применением ряда допущений. Но это обстоятельство вовсе не лишает организованные растворы, в том числе мицеллярные растворы ПАВ, их ценных свойств. Следовательно, их изучение должно быть продолжено.

В нашей лаборатории на сегодня исследовано более двадцати различных ПАВ и определено более тысячи значений pK_a^a . Главной целью было выяснение роли различных факторов, формирующих эти значения. Одним из результатов этого исследования стало выявление различных типов дифференцирующего

действия ультрамикрорегетерогенных систем, главным образом – мицеллярных растворов ПАВ.

Рассмотрим теперь особенности влияния мицелл и родственных им структур на диссоциацию индикаторов и красителей. По сравнению с влиянием органических растворителей и водно-органических смесей здесь имеются три главнейших формальных отличия: (1) эффекты среды (ΔpK_a^{ac}) не содержат величины $\lg \gamma_{H^+}$; (2) в общем случае реагенты находятся на заряженной поверхности, характеризуемой потенциалом Ψ относительно объемной (водной) фазы; (3) наряду с различной ориентацией сопряженных форм реагента в псевдофазе возможно неполное связывание тех или иных форм, как «крайний случай» избирательной сольватации. Уникальность же подобных систем еще и в том, что в поверхностной области мицелл (в частности, в области Штерна мицелл ионных ПАВ) длинные углеводородные радикалы соседствуют с высококонцентрированным водным раствором электролита.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 5

¹⁾ Здесь мы рассматриваем лишь прямые мицеллы (дисперсии ПАВ в воде).

²⁾ При изложении материала учитывалось, что недавно нами опубликована большая статья, специально посвященная ионным равновесиям в мицеллярных системах [419].