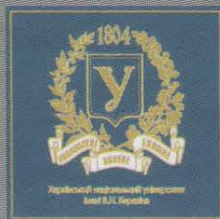


Харьковский национальный
университет имени В. Н. Каразина



Н. А. Водолазкая
Н. О. Мchedlov-Петросян

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ИНДИКАТОРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Монография

УДК 544+544.77

ББК 24.5+24.6

В 62

Рецензенты:

В. И. Кальченко – директор Института органической химии НАНУ, доктор химических наук, член-корреспондент НАНУ;

В. И. Рыбаченко – заведующий отделом спектроскопических исследований Института физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко НАНУ, доктор химических наук, профессор;

Ю. В. Холин – заведующий кафедрой химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, доктор химических наук, профессор.

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 11 от 25 ноября 2013 года)*

Водолазкая Н. А.

В 62 Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.

ISBN 978-966-285-037-6

В монографии рассмотрено целенаправленное изменение параметров ионных равновесий и спектральных характеристик органических кислот с использованием различного рода лиофильных наноразмерных дисперсий. Выявлены, охарактеризованы и интерпретированы особенности влияния различных наноразмерных систем на химическое равновесие реагентов. Обнаружено сильное дифференцирующее действие наночастиц в лиофильных дисперсиях по отношению к кислотной силе индикаторных красителей разных классов. Рассмотрены прикладные аспекты исследования – использование мицеллярных растворов различных ПАВ для осуществления мицеллярно-ферментативного гидролиза и получение стабильных ультратонких полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт с индикаторными красителями для их применения в качестве pH-сенсоров.

Книга предназначена для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области физической химии растворов, коллоидной и аналитической химии.

УДК 544+544.77

ББК 24.5+24.6

ISBN 978-966-285-037-6

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2014

© Водолазкая Н. А., Мчедлов-Петросян Н. О., 2014

© Будник О. В., макет обложки, 2014

Предисловие

В теорию и практику современной физической химии в качестве средств управления химическим процессом прочно вошли организованные растворы, в заметной степени вытеснив традиционные водно-органические и неводные среды. В настоящее время к организованным системам относят не только мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, микроэмульсии, суспензии липосом фосфолипидов, которые представляют собой лиофильные наноразмерные дисперсии, но также и растворы циклодекстринов, дендримеров, каликсаренов и т. п. Последние являются полостными молекулами, которые выступают в роле рецепторов для субстратов. Водорастворимые дендримеры и каликсарены также могут образовывать в растворах коллоидные агрегаты, подобные мицеллам ПАВ.

Таким образом, в целом *организованные среды* – это прозрачные, оптически изотропные растворы, в которых в объемной фазе растворителя присутствуют наноразмерные частицы, которые образуют собственную псевдофазу. Принципиальное отличие организованных сред от истинных растворов заключается в существовании локального эффекта, обусловленного взаимодействием молекул-субстратов с наноагрегатами. В этом случае изменение свойств связанных реагентов определяется только влиянием микроокружения, а не всего растворителя. Псевдофаза может занимать меньше одного процента от общего объема раствора, но при этом сильно изменять характер протекания различных процессов, подобно неводным растворителям или водно-органическим смесям с большим содержанием органического компонента.

Кроме того, существует ряд нанообъектов, в некоторой степени подобных вышеупомянутым организованным агрегатам. Это водорастворимые полиэлектролиты, слои ПАВ на диспергированных в воде наночастицах кремнезема, пленки Ленгмюра-Блоджетт и т. д. Особый вид лиофильных наночастиц – обращенные мицеллы и микроэмульсии, в которых дисперсионной средой является органический растворитель. Они отличаются по сольватационным свойствам от своих аналогов, в которых непрерывной является водная фаза.

Ныне, в эру нанотехнологий, жидкие организованные среды и упорядоченные материалы – это наиболее востребованные и широко используемые системы. Они влияют на скорость и равновесие различных реакций, применяются в потенциометрическом, спектрофотометрическом и флуориметрическом анализе, в хроматографии, для растворения лекарственных форм и их транспорта в организме, для синтеза наночастиц и т. д.

Протолитические превращения имеют место в большинстве из перечисленных процессов, к тому же много явлений в химии растворов в значительной степени *связаны с кислотно-основными взаимодействиями*. Поэтому как с практической, так и с теоретической точек зрения необходимо классифицировать ультрамикрогетерогенные среды, исходя из характера их влияния на положение кислотно-основных равновесий.

В настоящее время весьма актуально расширение представлений о кислотно-основных и таутомерных превращениях в разного рода лиофильных наноразмерных дисперсиях, а также подробный анализ данных и их теоретическая интерпретация. Универсальными реагентами для проведения подобного рода исследований являются *кислотно-основные индикаторы*. Эти соединения являются спектральными зондами и рН-пробами, чувствительными к состоянию локального окружения. Поэтому информация о влиянии наноагрегатов на химическое равновесие этих реагентов даст возможность *целенаправленно изменять параметры ионных равновесий и прогнозировать влияние на свойства индикаторных красителей путем создания соответствующего микроокружения*. Кроме того, это позволит выявить подобие и различие в сольватационных свойствах таких организованных систем, а также определить их воздействие на состояние электролитов, в частности, органических индикаторных кислот.

Выполнению экспериментальных исследований способствовали все соавторы наших публикаций и отдельные лица, которым авторы выражают искреннюю благодарность.

В монографии изложены результаты экспериментальных исследований, проведенных дипломниками, а также аспирантами

кафедры физической химии, которые защитили кандидатские диссертации, к.х.н. Ю. В. Исаенко, к.х.н. Н. В. Саламановой, к.х.н. О. Н. Безкровной, к.х.н. Е. Ю. Брылёвой, к.х.н. А. Г. Якубовской, к.х.н. Ю. А. Клещевниковой (Гуриной) и к.х.н. Л. Н. Богдановой, а также одним из авторов лично (Н. В.).

Авторы выражают благодарность С. В. Малёваному (Харьковский военный университет) и д.х.н., проф. В. Д. Орлову (Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина) за совместное исследование холинэстеразного гидролиза; д.х.н., проф. А. О. Дорошенко за определение времен жизни флуоресценции, а также к.х.н. А. Д. Рошалю и к.х.н. А. В. Григоровичу (НИИ химии при Харьковском национальном университете имени В. Н. Каразина) за измерение спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции и плодотворное обсуждение результатов; к.х.н. Л. В. Кутузовой (Университет г. Байройта, Германия) за проведение эксперимента по измерению размеров частиц организованных растворов и электрокинетических потенциалов, а также обсуждение полученных результатов; проф. Хр. Райхардту (Университет г. Марбурга, Германия) за предоставление препаратов сольватохромных бетаиновых красителей и совместную работу над статьями; к.х.н. Д. В. Самойлову (Санкт-Петербургский Технологический Университет) за предоставление препаратов ряда гидроксиксантеновых красителей и их аналогов; к.х.н. В. И. Алексеевой (Институт органических полупродуктов и красителей, г. Москва, Россия) за предоставление красителя N,N' -диоктадецилпроамина, родаминлактамов, эфиров флуоресцеина и эозина; Э. Л. Карякиной (НИИ Огнеупоров, г. Харьков) за проведение эксперимента с использованием электронной микроскопии; чл.-кор. НАНУ, проф. В. И. Кальченко и к.х.н. Р. В. Родику (Институт органической химии НАНУ, г. Киев) за предоставление образцов каликсаренов, проведение некоторых экспериментов и за обсуждение полученных результатов; д.х.н., проф. В. И. Рыбаченко и к.х.н. А. Н. Редько (Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ им. Л. М. Литвиненко, г. Донецк) за исследование структур родаминлактамов методом ^{13}C ЯМР; к.т.н. Н. А. Матвеевской (НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков) за предоставление суспензии наночастиц кремнезема; докт. К. Ги (Invitrogen Life Technologies, США)

за предоставление образцов фторпроизводных флуоресцеина; проф. У. Т. Форду (Университет штата Оклахома, США) за предоставление образцов дендримеров; проф. М. Баллауффу (Университет г. Байройта, Германия) за предоставление образцов полиэлектролитных «щеток»; к.х.н. А. В. Лебедю (Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина) за проведенные теоретические расчеты; к.х.н. Л. Д. Паценкеру и Е. Н. Обуховой (НТК «Институт монокристаллов», г. Харьков) за предоставление ряда аминоксантеновых красителей, проведение некоторых экспериментов и за обсуждение полученных результатов; д.х.н., проф. А. А. Ищенко (Институт органической химии НАНУ, г. Киев), д.х.н., чл.-кор. НАНУ, проф. С. Я. Кучмию (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАНУ, г. Киев) и д.х.н., проф. Ю. А. Тарасенко (Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко, г. Киев) за плодотворное обсуждение некоторых частей монографии.

В настоящей монографии изложены результаты исследований протолитических равновесий индикаторных красителей в организованных растворах различных видов за последние восемь лет, начиная с 2005 года. Предыдущие данные, полученные в нашей лаборатории, собраны и детально описаны в монографии одного из авторов (Н. М.-П.) «Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах».

Книга состоит из пяти глав, каждая из которых начинается с краткого обзора литературы, не претендующего на полный охват имеющихся к настоящему времени публикаций. Некоторые публикации в данном направлении, появившиеся после 2011 года и показавшиеся нам интересными, мы упомянули в виде сносок; при этом соответствующие комментарии и литературные ссылки даны в примечаниях в конце каждой главы. После обзора литературы в главах приводятся данные, полученные в нашей исследовательской группе.

Наталья Водолазкая, Николай Мchedлов-Петросян
Харьков, ноябрь 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений и сокращений.....	11
Список сокращенных названий ПАВ.....	14
Глава 1. Влияние мицелл ПАВ разных типов и капель прямых микроэмульсий на равновесия индикаторов.....	15
1.1. Мицеллы ПАВ и микроэмульсии как среды для протекания протолитических реакций	15
1.1.1. Строение и свойства мицелл ПАВ и микроэмульсий типа «масло в воде».....	15
1.1.2. Особенности влияния лиофильных дисперсий на положение кислотно-основных равновесий.....	30
1.2. Влияние мицелл ПАВ разных типов на протолитические равновесия.....	41
1.2.1. Кислотная диссоциация сольватохромных бетаиновых индикаторов в мицеллярных средах.....	41
1.2.2. Специфические солевые эффекты в мицеллярных растворах катионных ПАВ, модифицированных гидрофобными анионами: исследования с помощью сольватохромных бетаиновых индикаторов.....	57
1.2.3. Влияние органических противоионов на диссоциацию кислотно-основных и сольватохромных индикаторов в мицеллярных растворах анионных ПАВ.....	69
1.2.4. Кислотно-основные и сольватохромные индикаторы в мицеллярных растворах ПАВ различных типов: проверка выполнения основных положений электростатической модели.....	79
1.2.5. Исследования протолитических равновесий флуоресцеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного и цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ, а также в смешанных катион-неионных и катион-цвиттерионных мицеллярных системах.....	102
1.2.5.1. Влияние мицелл цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ, модифицированных различными анионами, на кислотно-основные равновесия индикаторов.....	130
1.2.6. Ионные равновесия люминофоров в организованных растворах: влияние мицеллярного микроокружения на протолитические и фотофизические свойства родаминовых красителей.....	134
1.2.6.1. Протолитические и фотофизические свойства родамина Б.	134
1.2.6.2. Кислотно-основные равновесия различных родаминовых красителей в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ.....	144
1.2.6.3. Оценка электростатического потенциала поверхности мицелл с помощью гидрофобных родаминовых красителей.....	170
1.2.6.4. Спектральные характеристики и протолитические равновесия родаминлактамов в мицеллярных растворах анионного и неионного ПАВ.....	178

1.2.7. Инверсия констант ступенчатой диссоциации тимолфталейна как результат избирательного связывания нейтральной формы индикатора мицеллами.....	182
1.2.8. Ионные равновесия α -, β - и γ -динитрофенолов в мицеллярных растворах различных ПАВ: расчет констант связывания индикаторов псевдофазой и оценка электростатического потенциала заряженных поверхностей с помощью небольших по размеру молекулярных зондов.....	185
1.2.9. Растворы мицелл ПАВ как среды для осуществления холинэстеразного гидролиза с использованием флуорогенных субстратов.....	194
1.3. Диссоциация индикаторов в каплях прямых микроэмульсий.....	198
1.3.1. Кисотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых индикаторов в прямой микроэмульсии на основе катионного, анионного и неионного ПАВ.....	198
1.3.2. Прямая микроэмульсия на основе катионного ПАВ при высокой ионной силе объемной фазы как особая разновидность лиофильной дисперсной системы для проведения протолитических реакций: равновесия флуоресцеиновых индикаторов различного строения и гидрофобности.....	215
Итоги главы 1.....	235
Примечания к главе 1.....	242
Глава 2. Протолитические равновесия в водных растворах циклодекстринов.....	247
2.1. Селективное связывание реагентов макроциклическими молекулами в водных растворах	247
2.1.1. Взаимодействия «гость-хозяин» в водных растворах циклодекстринов.....	247
2.2. Влияние циклогептаамилозы (β -циклодекстрина) на кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых красителей в водных растворах.....	253
2.3. Протолитические равновесия тимолфталейна и фенолфталейна в растворах β -циклодекстрина.....	262
Итоги главы 2.....	265
Примечание к главе 2.....	266
Глава 3. Природа водных растворов каликсаренов и дендримеров: сравнение взаимодействий краситель–каликсарен (дендример) и краситель–мицелла ПАВ.....	267
3.1. Протекание протолитических реакций в водных растворах каликсаренов и дендримеров	267

3.1.1. Структура и свойства молекул каликсаренов и дендримеров.....	267
3.1.2. Системы: краситель + каликсарен (или дендример).....	275
3.2. Кисотно-основные равновесия индикаторов в водных растворах каликсаренов.....	280
3.2.1. Влияние катионных, анионных и неионных каликсаренов на протолитические равновесия индикаторов в водных растворах.....	280
3.2.2. Агрегация катионных четырех- и шестичленных каликсаренов в водном растворе и влияние агрегатов на кислотно-основное равновесие индикаторов.....	289
3.3. Изучение поведения катионных поли(пропиленимин)овых дендримеров в водном растворе с помощью кислотно-основных индикаторов.....	293
3.3.1. Протолитические равновесия индикаторов в растворах дендримеров различной гидрофобности.....	299
3.3.2. Сравнение кинетики обесцвечивания бромфенолового синего в растворе дендримера и в мицеллах катионного ПАВ.....	301
Итоги главы 3.....	303
Примечания к главе 3.....	305
Глава 4. Полиэлектrolитные щетки, пленки Ленгмюра-Блоджетт, наночастицы кремнезема, модифицированные катионным ПАВ, в водных растворах: связывание реагентов поверхностью и особенности влияния на кислотно-основные равновесия.....	306
4.1. Разновидности организованных систем: полиэлектролитные щетки, пленки Ленгмюра-Блоджетт, наночастицы кремнезема, модифицированные катионным ПАВ.....	306
4.1.1. Полиэлектролитные щетки: строение, свойства, поведение в растворах, способность к связыванию различных молекул и ионов.....	306
4.1.2. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт для изучения протолитических реакций.....	314
4.1.3. Свойства поверхности наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ.....	318
4.2. Влияние сферических полиэлектролитных щеток на протолитические равновесия в водных растворах.....	323
4.3. Пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие кислотно-основные и люминесцентные индикаторы.....	330
4.4. Поведение кислотно-основных индикаторов в водной суспензии наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ.....	349
Итоги главы 4.....	360
Примечание к главе 4.....	363

Глава 5. Взаимодействие реагентов с микроэмульсиями типа «вода в масле»: специфика протекания протолитических реакций в обращенных микрокаплях на основе Аэрозоля ОТ.....	364
5.1. Особенности обращенных микроэмульсий и взаимодействие реагентов с микрокаплями	364
5.1.1. Структура и свойства обращенных микроэмульсий.....	364
5.1.2. Состояние диспергированной воды, стабилизированной анионным ПАВ, в неполярном растворителе.....	369
5.1.3. О кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий.....	373
5.1.4. Кислотная диссоциация в микроэмульсиях «вода в масле»...	375
5.2. Протолитические равновесия ступенчато диссоциирующих флуоресцеиновых индикаторов в обращенной микроэмульсии на основе анионного ПАВ–Аэрозоля ОТ.....	379
5.3. Изучение состояния наноскопической воды в обращенной микроэмульсии. Проблема кислотности при определении параметров протолитических равновесий реагентов.....	392
Итоги главы 5.....	397
Примечание к главе 5.....	400
Заключение.....	401
Авторские публикации.....	407
Список литературы.....	411

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

R	– универсальная газовая постоянная
F	– число Фарадея
N_A	– число Авогадро
k_B	– постоянная Больцмана
σ	– поверхностное натяжение, Дж/м ²
T	– абсолютная температура, К
t	– температура, °С
z_i	– заряд иона
e	– элементарный заряд
ε_r	– относительная диэлектрическая проницаемость растворителя
ε_w	– относительная диэлектрическая проницаемость воды
ε_{eff}	– эффективная относительная диэлектрическая проницаемость
ε_m	– эффективная относительная диэлектрическая проницаемость мицеллярной псевдофазы
V_m, V_w, V_t	– объемы мицеллярной и водной фаз, а также общий объем системы соответственно
A	– светопоглощение
I	– интенсивность флуоресценции
T	– пропускание, %
λ	– длина волны электромагнитных колебаний, нм
λ_{max}	– значение длины волны максимума в спектре, нм
E	– коэффициент молярного поглощения, М ⁻¹ ·см ⁻¹
E_{max}	– коэффициент молярного поглощения для λ_{max} , М ⁻¹ ·см ⁻¹
l	– длина поглощающего слоя, см
$A_{R^{2-}}, A_{HR^-}$	– светопоглощение в условиях полного превращения красителя в соответствующую форму
$A_{H_2R}, A_{H_3R^+}$	
N_{agr}	– число агрегации
$T_{кр}$	– температура Крафта, К
$T_{помутн}$	– температура помутнения, К
α	– степень диссоциации ионного ПАВ в мицелле
β	– степень нейтрализации ионных головных групп ПАВ в слое Штерна протвоионами
S	– общая дисперсия корреляции
r	– коэффициент корреляции линейной зависимости
n	– количество точек, использованных в корреляции
Ψ	– электростатический потенциал слоя Штерна ионных мицелл и капель микроэмульсий, мВ

S_i	– площадка, занимаемая на поверхности мицеллы одной ионной головной группой ПАВ
k^{-1}	– дебаевская длина (приведенная толщина диффузной части ДЭС)
ζ	– электрокинетический потенциал, мВ
E_T	– параметр полярности Димрота-Райхардта, ккал/моль
E_T^N	– нормализованный параметр полярности Димрота-Райхардта
S_m	– площадь, приходящаяся на одно полимерное звено в монослое, \AA^2
A	– площадь, приходящаяся на молекулу красителя в монослое, \AA^2
π	– поверхностное давление, мН/м
n	– число монослоев, содержащих краситель, в пленке Ленгмюра-Блоджетт
ν	– частота колебания в инфракрасном спектре, см^{-1}
τ	– время жизни флуоресценции
r_i	– радиусы соответствующих частиц (ионов, мицелл и т. д.)
$\Delta G_{\text{переноса}}(i)$	– энергия Гиббса переноса i -ой частицы из водной фазы в псевдофазу
K_a	– термодинамическая константа кислотной диссоциации в растворе
$\text{p}K_a \equiv -\lg K_a$	– показатель константы кислотной диссоциации в растворе
K_a^w	– термодинамическая константа кислотной диссоциации в воде
$\Delta \text{p}K_a$	– эффект среды, $\Delta \text{p}K_a = \text{p}K_a$ (в данном растворителе) – $\text{p}K_a^w$
K_a^m	– константа кислотной диссоциации в псевдофазе
K_a^a	– «кажущаяся» («apparent») константа диссоциации
K_a^{ac}	– значение K_a^a в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой
K_a^i	– «внутренняя» («intrinsic») константа диссоциации
K_W^w, K_W^m	– ионные произведения воды в водной фазе и в области Штерна соответственно
$K_{\text{OH}^-}^{\text{X}^-}$	– константа обмена ионов OH^- на ионы X^-
$K_{\text{H}^+}^{\text{M}^+}$	– константа обмена ионов H^+ на ионы M^+
$K_T, K_T^I, K_T^{II}, K_{T_X}$	– константы таутомерных равновесий
k	– микроконстанта диссоциации

$pH \equiv -\lg a_{H^+}$	– показатель активности иона водорода
$pH_{инстр}$	– инструментальное значение pH
pH_m	– значение pH на поверхности мицеллы
H_0	– функция кислотности Гаммета
h	– (10^{-pH})
K_M	– константа Михаэлиса
c	– аналитическая общая концентрация, М (моль/л)
a_i	– активность i -ой частицы в шкале моль/л
I	– ионная сила, М
f_i	– концентрационный коэффициент активности
γ_i	– коэффициент активности переноса i -ой частицы из водной фазы в неводный растворитель или в псевдофазу
φ	– объемная доля органической фазы в микроэмульсии, %
W	– $W = C_{H_2O} / C_{ПАВ}$, соотношение гидратации (число гидратации) для обращенных микроэмульсий
$[i]$	– равновесная концентрация i -ой частицы, М
$[i_w]$	– равновесная концентрация i -ой частицы в водной фазе, М
$[i_m]$	– равновесная концентрация i -ой частицы в мицеллярной псевдофазе, М
$[i_m]_t$	– равновесная концентрация i -ой частицы в мицеллярной псевдофазе, отнесенная к общему объему раствора
$H_i R^z$	– ионные и молекулярные формы реагентов (обозначаемые также как HA , A^-)
α_i, α_j	– доли таутомеров в равновесной таутомерной смеси
мэ	– микроэмульсия
ЭДС	– электродвижущая сила
ДЭС	– двойной электрический слой
модель ПИО	– модель псевдофазного ионного обмена («pseudophase ion exchange», PIE)
K_{KM}	– критическая концентрация мицеллообразования
$K_{КА}$	– критическая концентрация агрегации
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
КПАВ	– катионное поверхностно-активное вещество
АПАВ	– анионное поверхностно-активное вещество
НПАВ	– неионное поверхностно-активное вещество
ЦТА ⁺	– катион цетилтриметиламмония
ДМСО	– диметилсульфоксид
EtOH (C ₂ H ₅ OH)	– этиловый спирт
MeOH (CH ₃ OH)	– метиловый спирт
каликс[4]арен	– тетрахлорид 5,11,17,23-тетракис(<i>N,N</i> -диметил- <i>N</i> -гидроксиэтиламмоний)-метилден-25,26,27,28-тетрапропокси-каликс[4]арена

каликс[6]арен	– гексахлорид 5,11,17,23,29,35-гексакис(<i>N,N</i> -диметил- <i>N</i> -гидроксиэтиламмоний)-метилен-37,38,39,40,41,42-гексаметокси-каликс[6]арена
α -, β -, γ -ЦД	– α -, β -, γ -циклодекстрины
ПЩ	– полиэлектролитные щетки («brushes»)
СПЩ	– сферические полиэлектролитные щетки
ХЭ	– бутирилхолинэстераза (здесь: КФ 3.1.1.8)
ПЛБ	– пленка Ленгмюра-Блоджетт
ПАК	– полиамидокислота: (4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамид
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3^-$	– <i>n</i> -пентилсульфонат-ион
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-$	– <i>n</i> -гексилсульфонат-ион
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$	– <i>n</i> -октилсульфонат-ион
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^-$	– <i>n</i> -децилсульфонат-ион
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2^-$	– <i>n</i> -гептаноат-ион
$2\text{-SO}_3\text{Benz}^{2-}$	– 2-сульфобензоат-ион
$4\text{-NO}_2\text{-Benz}^-$	– 4-нитробензоат-ион
$\text{Tos}^-, \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$	– тозилат-ион
HSal^-	– салицилат-ион
$\text{Benz}^-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	– бензоат-ион
$\text{NBu}_4^+ (\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4)^+$	– тетрабутиламмоний-ион
HVer	– диэтилбарбитуровая кислота, веронал
HAc	– уксусная кислота
ИК	– инфракрасная спектроскопия
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
ТЭМ	– трансмиссионная электронная микроскопия

СПИСОК СОКРАЩЕННЫХ НАЗВАНИЙ ПАВ

ЦТАБ (ЦТАХ)	– бромид (хлорид) цетилтриметиламмония
ЦПБ (ЦПХ)	– бромид (хлорид) <i>N</i> -цетилпиридиния
ОДПБ	– бромид <i>n</i> -октадецилпиридиния
ОТАХ	– хлорид <i>n</i> -октадецилтриметиламмония
ДСН	– <i>n</i> -додецилсульфат натрия
ОДС	– <i>n</i> -октадециловый спирт
ОЭДСН	– оксиэтилированный <i>n</i> -додецилсульфат натрия
ДБСН	– <i>n</i> -додецилбензолсульфонат натрия
АОТ	– Аэрозоль ОТ
ТХ-100	– Тритон Х-100
ТХ-305	– Тритон Х-305
НФ-12	– Нонилфенол-12
ЦДАПС	– <i>N</i> -цетил- <i>N,N</i> -диметил-3-аммоний-1-пропансульфонат

ГЛАВА 1

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛ ПАВ РАЗНЫХ ТИПОВ И КАПЕЛЬ ПРЯМЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ НА РАВНОВЕСИЯ ИНДИКАТОРОВ*

1.1. Мицеллы ПАВ и микроэмульсии как среды для протекания протолитических реакций

1.1.1. Строение и свойства мицелл ПАВ и микроэмульсий типа «масло в воде». Принято считать, что лишь мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и являющиеся их разновидностью микроэмульсии, а также молекулярные растворы высокомолекулярных соединений в «хороших» растворителях являются термодинамически устойчивыми коллоидно-дисперсными системами [1–16]. Их диспергирование в жидкой среде – процесс самопроизвольный, энергетически выгодный ($\Delta G_{\text{диспергирования}} < 0$), и такие дисперсные системы находятся в состоянии термодинамического равновесия и являются термодинамически устойчивыми.

Леофильные дисперсии коллоидных ПАВ образуют в растворах агрегаты, называемые также *ансамблями*, *ассоциатами*, а чаще всего *мицеллами*, которые состоят из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов). Эти мицеллы и образуют дисперсную фазу (микрофазу, псевдофазу) коллоидной системы (рис. 1.1) [1–16]. Поэтому ПАВ, которые способны сами по себе образовывать коллоидные растворы, называются *коллоидными ПАВ*.¹⁾

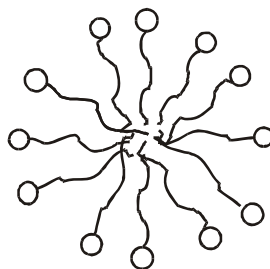


Рис. 1.1. Схематическое изображение мицеллы коллоидного ПАВ в воде (в разрезе)

Вследствие способности образовывать ассоциаты такие вещества называются *«самоассоциирующимися»*

* Большая часть результатов данной главы опубликована в наших работах [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A40]. См. список авторских публикаций.

¹⁾ См. примечания в конце главы 1.

ПАВ». Благодаря своим сильно выраженным моющим свойствам эти ПАВ называются также «*детергентами*». Они сильно адсорбируются на разных поверхностях, снижая значение поверхностного натяжения, σ (поэтому их еще называют *тензидами*). Так σ для воды снижается с 70 до 30–40 мДж/м². Эти ПАВ также самопроизвольно образуют в воде *мицеллярные растворы* [1–16]. Причем происходит это только при некоторой пороговой концентрации, называемой *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)* [1–16]. Обычно значения *ККМ* довольно низкие, и уже при концентрациях 0.01–0.001 М в водных растворах могут возникать агрегаты.

Как было сказано выше, общепринятым критерием лиофильности коллоидных систем является самопроизвольность диспергирования в данной жидкой среде. Наряду с этим П. А. Ребиндер и Е. Д. Щукин предложили несколько иной критерий лиофильности, исходя из того, что самопроизвольное отщепление от макрофазы частиц с линейным размером d оказывается возможным, если работа, затрачиваемая на образование новой поверхности раздела фаз, компенсируется выигрышем энергии за счет участия образующихся частиц в тепловом движении [4–9]:

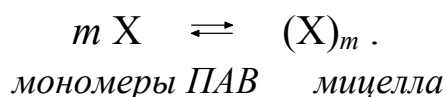
$$d^2\sigma \leq \beta k_B T, \quad (1.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; β – численный коэффициент, учитывающий форму частиц.

Самопроизвольное диспергирование становится возможным при снижении удельной свободной поверхностной энергии ниже некоторого критического значения $\sigma \leq \sigma_{\text{крит}}$. Применение критерия Ребиндера-Щукина для частиц в лиофильных дисперсиях приводит к значениям σ до 0.01–0.001 мДж/м². Такой незначительной избыточной поверхностной энергией и объясняется высокая стабильность систем.²⁾

Несмотря на огромное разнообразие коллоидных ПАВ, все они *дифильны*, то есть имеют явным образом выраженную гидрофильную и гидрофобную части; в качестве последней обычно выступает углеводородный радикал. При этом мицеллообразование может наблюдаться в водных растворах дифильных соединений при длине их углеводородной цепочки от 7–8 атомов углерода и больше [2–16].

Существует два подхода к описанию процесса мицеллообразования [3, 17–19]. Первый рассматривает образование мицелл с точки зрения обратимого динамического равновесия, подчиняющегося закону действия масс (квазихимическая модель):



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

Время образования и распада мицеллы – порядка 10^{-3} с, а время обмена ионами между мицеллой и водной фазой составляет от 10^{-5} до 10^{-7} с [2, 3].

Молекулярная растворимость ионных ПАВ невелика и приблизительно равна ККМ, но благодаря образованию агрегатов, в которых гидрофобная углеводородная часть в значительной мере «скрыта» от воды гидрофильными головными группами, возникает возможность практически неограниченного растворения ПАВ в форме мицелл. Эти структуры находятся в состоянии постоянного обмена с мономерными ПАВ, присутствующими в растворе. Поэтому диспергирование до отдельных молекул (ионов) энергетически невыгодно и было бы ограничено малой растворимостью, что и имеет место для ПАВ с короткими углеводородными радикалами, которые неспособны образовывать агрегаты [2, 19]. Мицеллярный же раствор коллоидных ПАВ можно получить очень концентрированным.

Мицеллы, самопроизвольно образуемые такими ПАВ в растворах средних концентраций, обычно имеют размеры порядка нескольких нанометров [2–16]. Такие системы относятся к *ультрамикрогетерогенным дисперсиям* (для которых значение дисперсности порядка 10^7 – 10^9 м⁻¹).

Доказательством образования мицелл ПАВ является изгиб зависимостей «свойство–концентрация ПАВ» [2–16]. В качестве таких свойств раствора могут быть использованы удельная и молярная

электрические проводимости, поверхностное натяжение, мутность, показатель преломления и другие свойства (рис. 1.2). Наличие изгиба объясняется следующим образом. По достижении *ККМ* введение новых порций ПАВ лишь увеличивает количество мицелл, концентрация же мономеров остается прежней. Поэтому вклад новых порций ионогенного ПАВ, например, в электрическую проводимость, становится иным, нежели до *ККМ*; поверхностное натяжение не изменяется (монослой на границе раздела «вода–воздух» уже заполнен); мутность же, незначительная до достижения *ККМ*, начинает резко возрастать.³⁾

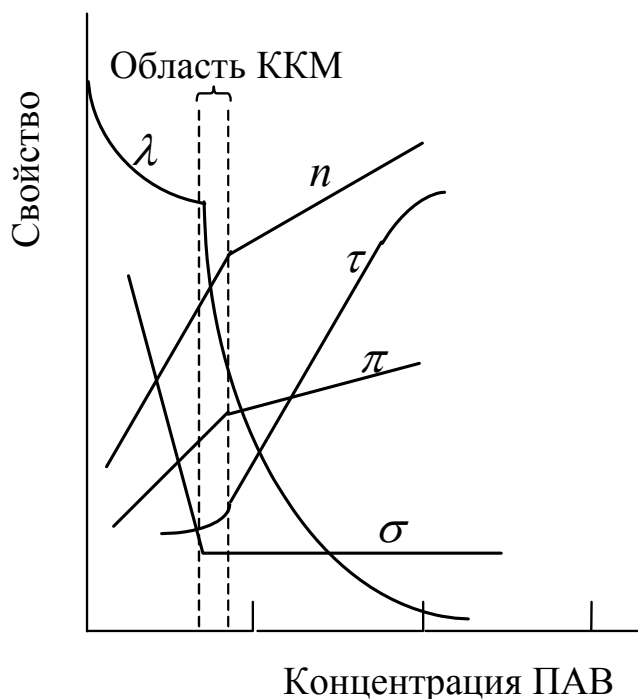


Рис. 1.2. Зависимость свойств растворов ПАВ от их концентрации. Здесь λ – молярная электрическая проводимость; n – показатель преломления света; τ – мутность; π – осмотическое давление; σ – поверхностное натяжение

Значение *ККМ* – это минимальная концентрация растворенного ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно–дисперсную фазу. *ККМ* для ионных ПАВ прежде всего зависит от типа противоиона и от ионной силы раствора (рост концентрации противоионов снижает *ККМ*). Например, для цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) [20]:

$$\lg KKM = -4.84 - 0.60 \cdot \lg(KKM + [Br_w^-]); \quad (1.2)$$

для анионного ПАВ *n*-додецилсульфата натрия (ДСН) [21]:

$$\lg KKM = -3.50 - 0.67 \cdot \lg(KKM + [\text{Na}_w^+]). \quad (1.3)$$

На начальной стадии мицеллообразования (при концентрациях вблизи *KKM*) мицеллы обычно имеют *сферическую форму* (рис. 1.1), и коллоидная система практически монодисперсна [2–16]. В мицеллах ионных ПАВ заряженные гидрофильные головные группы образуют вокруг углеводородной части так называемый *слой Штерна* [2, 3, 22, 23]. Часть ионных головок (от 60 до 90 %) в слое Штерна экранирована находящимися там противоионами; остальные противоионы расположены в диффузном слое Гуи-Чепмена. Толщина плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) составляет доли нанометров, диффузная часть ДЭС может простирается вглубь непрерывной водной фазы на десятки нанометров. Введение в раствор электролитов (например, NaCl) приводит, в соответствии с теорией Гуи, к сжатию диффузной части. Если добавляемый в систему электролит содержит противоионы другого типа (например, в случае мицелл *n*-додецилсульфата натрия, *n*-C₁₂H₂₅OSO₃Na, ионы H⁺, Li⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, N(CH₃)₄⁺ и другие), то наряду со сжатием диффузной области ДЭС устанавливается ионообменное равновесие в адсорбционном слое, причем доля того или иного противоиона от общего количества плотно связанных ионов определяется его местом в лиотропном ряду.

Классическая модель Хартли трактует мицеллу коллоидного ПАВ как «сферическую каплю масла» в гидрофильной оболочке [2, 3, 22]. Однако это справедливо лишь в первом приближении. Хотя жидким углеводородам вообще свойственна некоторая упорядоченность, жидкое состояние углеводородных радикалов в мицелле отличается от состояния объемной жидкой фазы, характерного, например, для капли эмульсии. Благодаря ориентации полярных групп углеводородные части ПАВ частично фиксированы, и вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобно жидким пленкам.

Для мицелл цетилтриметиламмоний бромида расчет в предположении сферичности мицеллы (с радиусом 2.56 нм) показывает, что толщина слоя Штерна (включая α-метиленовую группу) составляет 0.4–0.5 нм, а объем – примерно половину общего объема мицеллы. По

различным оценкам концентрация электролита в слое Штерна составляет от 3 до 6 М [2, 3, 22, 23]. Наибольшее распространение среди анионных ПАВ получил *n*-додецилсульфат натрия, сферические мицеллы которого имеют радиус 1.8–2.0 нм [2, 3, 22, 23].

Строение сферической мицеллы неионного ПАВ представлено на рис. 1.3. Углеводородные радикалы расположены радиально, а гидрофильная часть представляет собой «мантию» из сильно скрученных оксиэтиленовых цепочек $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ [3, 22, 24, 25]. Переплетение и закручивание оксиэтиленовых цепочек наиболее выгодно для взаимодействия с водой, прежде всего – за счет водородных связей, образованных атомами водорода воды с атомами кислорода оксиэтиленовой цепочки. Радиус сферической мицеллы неионного ПАВ Тритона X-100 равен 5 нм; мицелла неионного ПАВ Бридж-35 имеет цилиндрическую форму с радиусом 2 нм и длиной 18 нм [25].

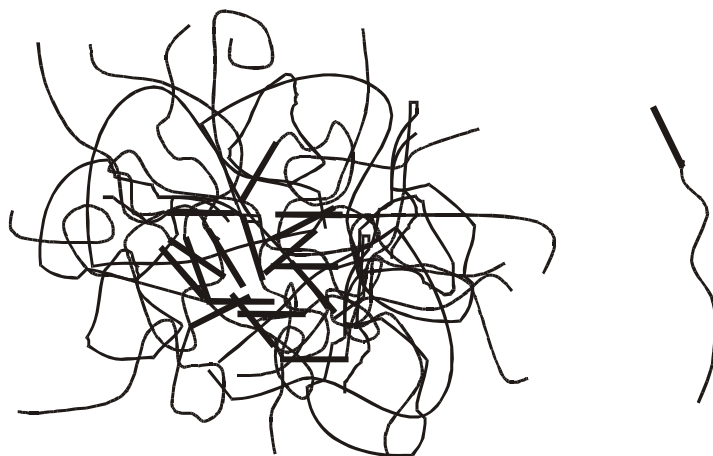


Рис. 1.3. Структура мицеллы неионогенного ПАВ

Мицеллы цвиттерионных ПАВ представляют собой электрически нейтральные агрегаты, состоящие из гидрофобного ядра и гидратированной диполярной области (рис. 1.4) [22, 26–31]. Таким образом, по свойствам мицеллы таких ПАВ во многом должны быть близки к агрегатам обычных неионных ПАВ, но они все же занимают промежуточное положение между ними и мицеллами ионных ПАВ. Многочисленные исследования, проведенные различными методами, показали, что в большинстве случаев мицеллы цвиттерионных ПАВ ведут себя подобно мицеллам катионных ПАВ [1, 22, 26–32], т. е. предпочтительно связывают анионы, так как в диполярной гидрофильной области цвиттерионных мицелл плотность заряда

катионного аммониевого центра выше, чем плотность заряда на анионном центре (сульфонатном или карбоксилатном) [1, 22, 26–32]. Добавление некоторых электролитов к мицеллам цвиттерионных сульфобетаиновых ПАВ сильно сказывается на свойствах мицеллярных растворов. Особенно сильным сродством к мицеллам данного типа обладают иодид- и перхлорат-ионы [26–31].

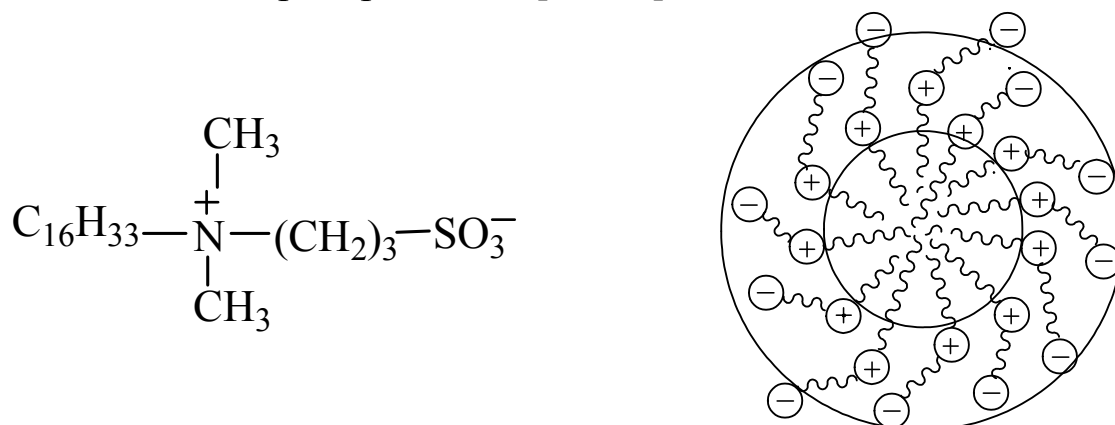


Рис. 1.4. Структурная формула цетилдиметиламмонийпропансульфоната (ЦДАПС) и схематическое изображение мицеллы этого ПАВ

Современные представления о строении мицелл описываются блочной моделью Фромгерца, в соответствии с которой сферическая форма мицеллы ПАВ является результатом усреднения движений составляющих ее частей [33]. В каждый же достаточно короткий промежуток времени мицелла имеет плотноупакованную кубоидную структуру, собранную из блоков [3]. Полагают [23, 34], что вода проникает в мицеллу на одну-две метиленовые группы, то есть практически находится в слое Штерна. Таким образом, мицеллы ПАВ представляют собой пористые кластеры («дезорганизованные ансамбли молекул ПАВ») с гидратированной поверхностью.

При более высоких концентрациях ПАВ возможен рост мицелл и изменение их формы [1–16]. Различают три основных типа мицелл: сферические мицеллы («*мицеллы Хартли*»); пластинчатые и дискообразные мицеллы («*мицеллы МакБена*»); палочкообразные или стержнеобразные, или цилиндрические мицеллы («*мицеллы Дебая*»).

Разные типы мицелл представлены на рис. 1.5. Помимо трех основных типов, существует и ряд промежуточных. Все эти типы мицелл являются разновидностями надмолекулярных структур, которые образуются в результате гидрофобного взаимодействия [2–16, 25].

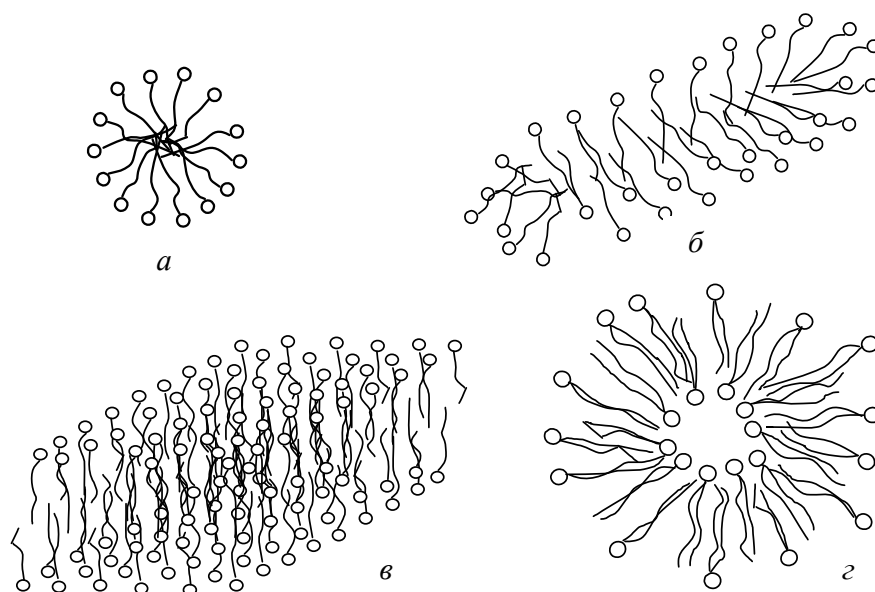


Рис. 1.5. Разные типы мицелл (а – сферическая мицелла; б – цилиндрическая мицелла; в – пластинчатая мицелла; г – везикула)

Пластинчатая мицелла представляет собой двойной слой (бислой) молекул или ионов ПАВ, ориентированных гидрофильными частями в водную фазу. Бислой может сворачиваться, превращаясь в так называемую «везикулу», структуру, внутри которой сохраняется вода (рис. 1.5) [25].

Одной из причин перехода сферических мицелл в эллипсоидальные, стержнеобразные, червеобразные, пластинчатые, ленточные и другие структуры с явно выраженной асимметрией является взаимодействие (отталкивание) диффузных частей ДЭС: при дальнейшем сохранении сферической формы мицелл их ДЭС перекрывались бы слишком сильно [2–16, 25]. Кроме того, благодаря когезионным взаимодействиям в одномерно- и двумернопротяженных структурах углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу, то есть более упорядоченно, чем в сферических мицеллах. Такая компактность создает возможность для растворения новых порций ПАВ.

Термодинамическая устойчивость и обратимость в таких системах сохраняется, и можно считать, что каждой концентрации коллоидных ПАВ соответствует определенное состояние сложного равновесия, например:



После стадии превращения сферических мицелл в цилиндрические и пластинчатые рост концентрации коллоидных ПАВ в воде приводит к образованию сплошных гелеобразных систем: РАСТВОР МОНОМЕРОВ ПАВ \rightleftharpoons МИЦЕЛЛЯРНЫЙ РАСТВОР \rightleftharpoons ГЕЛЬ. Помимо концентрации ПАВ, на эти переходы влияют температура, добавки электролитов и неэлектролитов, а иногда и pH [2–16, 25].

Область концентраций, в которой происходит превращение сферических мицелл в анизометрические, часто называют «второй критической концентрацией мицеллообразования» и обозначают как KKM_2 , подразумевая, что «обычная» KKM есть KKM_1 [2–16, 25]. На зависимости ряда свойств растворов ПАВ (например, удельной электрической проводимости, κ) от $C_{\text{ПАВ}}$ имеется второй изгиб (рис. 1.6).⁴⁾

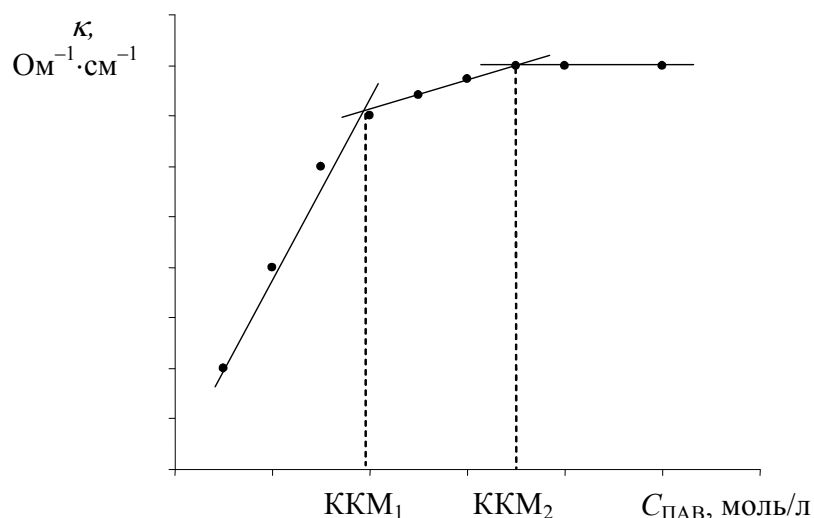


Рис. 1.6. Зависимость удельной электрической проводимости растворов ионогенного ПАВ от концентрации ПАВ

Количество мономеров ПАВ, образующих агрегат, называется *числом агрегации*, $N_{\text{агр}}$. Для мицелл, образующихся вблизи KKM , значение $N_{\text{агр}}$ обычно составляет от 20–30 до 100–200, но иногда достигает нескольких тысяч [2–16, 25].

Мицеллообразование становится возможным лишь выше некоторой критической (пороговой) температуры. Эта температура называется *точкой Крафта* ($T_{\text{кр}}$), но фактически это узкая область температур [2–16, 25]. Это означает, что при температурах, превышающих $T_{\text{кр}}$ даже на несколько градусов, почти любое количество ионного ПАВ переходит в раствор. Резкое повышение растворимости при $T > T_{\text{кр}}$ связано с тем, что в этих условиях уже начинается мицеллообразование.

При температуре ниже $T_{кр}$ в водном растворе нет предпосылок для образования мицелл (энтропийная составляющая еще не обеспечивает достаточного вклада в энергию Гиббса мицеллообразования).

Для неионных ПАВ существование температуры Крафта не характерно. Большинство этих веществ при комнатной температуре являются жидкостями и неограниченно смешиваются с водой. Значения же KKM для них обычно малы $\leq 10^{-4}$ М. Повышение температуры ослабляет гидратацию оксиэтиленовых групп, что способствует укрупнению мицелл, и при некоторой температуре наступает помутнение, а затем и разделение фаз. Эта температура называется *точкой помутнения* ($T_{помутн}$) [2–16, 22, 24, 25].

Растворы ПАВ способны растворять (солюбилизировать) малорастворимые в воде неполярные вещества с образованием термодинамически устойчивых изотропных растворов [2–16, 22, 24, 25].

Учитывая особенности строения мицелл, полагают, что такие неполярные соединения локализуются в области углеводородного ядра. На процесс солюбилизации, как на специфическое свойство мицелл, влияют многочисленные факторы: температура, присутствие посторонних неэлектролитов и электролитов. Солюбилизированное вещество, в свою очередь, также может влиять на свойства мицелл [2–16, 22, 24, 25]. Кроме того, мицеллы обладают способностью связывать растворимые в воде вещества, которые обычно локализуются в гидрофильной части мицелл [2–16, 22, 24, 25]. В данной работе термины «связывание мицеллами» и «солюбилизация» принимаются равноценными.

Имея информацию об особенностях влияния мицеллярного окружения на поведение солюбилизированных соединений, можно целенаправленно воздействовать на процессы в системах, представляющих практический интерес.

Оценки микровязкости псевдофаз, основанные, главным образом, на данных о возбужденном состоянии и о характере фотофизических процессов, весьма разрозненные [35].

Значения эффективной относительной диэлектрической проницаемости мицеллярной псевдофазы, ε_m , оцениваются чаще всего 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) [36–38]. Достаточно большой разброс значений ϵ_m [35] отражает множественность мест возможной локализации проб с различной полярностью в псевдофазе, показывая ее неоднородность и склонность к избирательной сольватации связанных реагентов. Значения ϵ_m варьируют от значений, свойственных углеводородным растворителям, до «водного» значения (ϵ_w). Так, в области слоя Штерна, где локализованы дифильные индикаторы, для мицелл катионных ПАВ алкиламмониевого типа значения ϵ_m несколько ниже 40, а для анионных ПАВ типа сульфатов или сульфонатов – несколько выше 40.

Одним из наиболее чувствительных сольватохромных индикаторов вообще и, в частности, для исследования мицелл ПАВ и подобных структур является стандартный сольватохромный индикатор Райхардта [1, 39–42]. Значения сольватохромных параметров Димрота-Райхардта $E_T(30)$ и E_T^N отражают, наряду с полярностью, также донорно-акцепторные свойства мицелл и способность их к образованию водородных связей. В работах [39, 40, 43–45] имеются большие сводки данных величин $E_T(30)$ и E_T^N для различных ультрамикрорегетерогенных систем.

Следует заметить, что при изучении свойств мицелл посредством индикаторных зондов можно получить 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.

Прикладное использование ПАВ охватывает большинство современных физико-химических и некоторых физических методов анализа (фотометрия, атомная абсорбция, полярография, потенциометрия) [25], а также методы разделения и концентрирования (экстракция, хроматография, флотация) неорганических и органических веществ, тесно смыкаясь с технологическими процессами обогащения руд [3].

Мицеллы в неводной среде используются в моторном топливе для солубилизации продуктов, вызывающих коррозионное окисление; в результате не происходит взаимодействие этих окислителей с деталями

механизмов. Мицеллярные растворы пестицидов применяются в сельском хозяйстве. Весьма важны моющие свойства мицеллярных систем, используемые для удаления как неприятных пищевых запахов, так и загрязнений с различных поверхностей. Солюбилизация мицеллами может быть использована в фотографических процессах и в красильном деле, для отбеливания бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности. Мицеллярная среда обеспечивает возможность технологического органического электросинтеза [25].

Многочисленные работы, посвященные исследованию сольватационных свойств мицелл, кислотности мицеллярных поверхностей (аналогично кислотности неводных растворов) и особенностей проведения на них ионного обмена, дают основания утверждать, что данный тип организованных сред представляет собой разновидность нанореакторов [1, 46, 47]. Так, в качестве модификаторов свойств солюбилизированных веществ мицеллярные растворы используют для аналитических целей (например, повышение устойчивости хелатных комплексов [47], расширение интервала pH комплексообразования и др. [3]). Кроме того, широко исследуется влияние ультрамикрорегетерогенных сред на кинетику различных химических реакций – мицеллярный катализ [23, 48, 49]. Установлено, что в присутствии ПАВ может происходить заметное ускорение или замедление реакции [25, 50]. Это свойство нашло применение в органической химии и химической технологии [3, 23, 25, 50]. Несмотря на то, что свойства мицелл ПАВ и родственных им объектов обычно сопоставлялись со свойствами неводных растворителей (в частности, водно-органических смесей) [37, 50–53], исследования, проведенные в последнее время на нашей кафедре, выявили также ряд специфических черт мицелл ПАВ как среды для протекания различных процессов.

Прямые микроэмульсии. Микроэмульсии (мэ) являются более сложной разновидностью мицеллярных систем – прозрачные или слабо опалесцирующие многокомпонентные жидкие коллоидные системы, характеризующиеся термодинамической устойчивостью. Радиус частиц такой дисперсной псевдофазы составляет обычно 10–100 нм [11, 25, 54, 55].

Микроэмульсии образуются в смесях двух нерастворимых друг в друге жидкостей при добавлении в эту смесь ПАВ [56, 57].

В настоящее время общепринята следующая физическая картина образования микроэмульсий. Молекулы ПАВ локализуются в основном на границе раздела жидкостей: «масла» и воды. Понятие «масло» относится к неполярным веществам. При определенной критической концентрации ПАВ вместо плоской границы раздела становится более выгодным образование границы с некоторой кривизной. В результате образуются мицеллы-капельки одной жидкости в другой, границы которых насыщены молекулами ПАВ [58, 59]. Такая система является мутной и неустойчивой, что со временем приводит к коалесценции. Добавление спирта со средней длиной углеводородной цепи ($C_nH_{2n+1}OH$, где $n = 4 - 6$) приводит к дальнейшему снижению межфазного натяжения между водой и маслом, отрицательная свободная энергия способствует разбиению капелек эмульсии на более мелкие. На основании имеющихся данных для четырехкомпонентных систем можно считать, что роль спирта сводится к формированию смешанной границы раздела микроэмульсий и заключается в разупорядочении межфазной прослойки и обеспечении ее жидкотекучести [60, 61]. При определенном количестве спирта диаметр капель настолько мал, что система становится оптически изотропной.

Благодаря малым размерам капель микроэмульсии прозрачны, но в них наблюдается эффект Тиндэла для видимого света. Так же, как и для мицелл, для капель микроэмульсий характерным свойством является способность к солюбилизации. Отличие состоит лишь в том, что микроэмульсии могут вбирать в себя больше молекул растворенного вещества по сравнению с мицеллами, так как объем дисперсной фазы в микроэмульсии больше объема сферических мицелл [2, 25].

Термодинамические параметры, такие как температура, давление, объемная доля дисперсной фазы, а также химическая природа компонентов на границе раздела фаз определяют микроскопическую структуру микроэмульсий. В зависимости от концентрации входящих компонентов могут наблюдаться различные микроструктуры [62]: при низком содержании воды микроэмульсия представляет собой мелкие водяные капли, диспергированные в масле; при значительном содержании воды, наоборот, сферические масляные капли диспергированы в водной среде.

сравнению с аналогичными системами в отсутствие электролита. Наблюдаемое при этом синергетическое действие спирта и электролита проявляется в снижении содержания спирта в микроэмульсии вследствие вызываемого электролитом перераспределения ко-ПАВ между водной и органической фазами.

Изменение природы вводимых солей приводит к уменьшению области существования микроэмульсии независимо от соотношения фаз в системе. С одной стороны, небольшая добавка электролита, уменьшая критическую концентрацию мицеллообразования в системах, которые содержат смешанные мицеллы ПАВ – спирт в воде или углеводороде, способствует максимальной сольubilизации углеводорода или воды в такой сложной сопряженной системе; структурирует ее и тем самым способствует образованию микроэмульсий при сниженных концентрациях ПАВ по сравнению с аналогичными системами без электролита. С другой стороны, электролит при определенной концентрации вызывает высаливание органических ПАВ, приводя к разделению коллоидной системы на две или три фазы. Проявление того или иного эффекта зависит от природы и значения концентрации электролита [65].

Ранее [1] нами были исследованы сольватационные свойства мицеллярных растворов катионных ПАВ с помощью индикаторных красителей при предельно высокой ионной силе водной фазы (4 М), создаваемой хлоридом калия. Однако микроэмульсии при ионных силах, равных 2–4 М (KCl), нестабильны. Максимальное значение ионной силы, при которой наблюдается стабильность микроэмульсий, равна 1 М (KCl) [66]. При таком высоком значении ионной силы система обладает рядом ценных свойств, а именно:

1. Значение электростатического потенциала поверхности капель становится чрезвычайно низким [1, 66]: при высоких концентрациях соли в объемной фазе происходит экранирование поверхностного заряда, которое приводит к существенному уменьшению электростатического потенциала.

2. Многочисленные данные [1, 66] показывают, что при таких условиях значения «кажущейся» константы диссоциации индикаторов уменьшаются приблизительно на два порядка по сравнению с аналогичными системами с низкой ионной силой объемной фазы.

Поэтому эти системы удобно использовать для исследования веществ, имеющих достаточно высокие значения констант диссоциации в мицеллярных системах катионных ПАВ.

3. Происходит выравнивание концентраций ионов Cl^- в объемной фазе и в области Штерна.

4. Ионообменные процессы с участием буферных растворов становятся несущественными.

5. Дифференцирующее действие катионных ПАВ на кислотно-основные свойства реагентов, локализованных в области Штерна, сохраняется при увеличении концентрации противоионов в объемной фазе.

6. Создается возможность работы с достаточно концентрированными растворами HCl при постоянной ионной силе объемной фазы ($\text{HCl} + \text{KCl}$).

Микроэмульсии находят широкое применение благодаря своей уникальной способности объединять в одной фазе низкой вязкости до 45 % воды и 45 % масла при 10 % ПАВ [67–69]. Использование микроэмульсий имеет важное экономическое значение при третичной рекуперации нефти. Использование микроэмульсий в этом процессе позволяет извлечь нефть, заключенную в пористой породе [67, 70]. Микроэмульсии также используют в качестве среды для протекания химических реакций. В последнее время организованные растворы на основе ПАВ, в частности, микроэмульсии широко используются в эмиссионной фотометрии и в атомно-эмиссионной спектроскопии, флуориметрии, фосфориметрии и хемилюминесценции [71–73]. Помимо этого микроэмульсии применяют в нанотехнологиях для получения наночастиц различных материалов (металлов, их оксидов, частиц полимеров и др.) с узким распределением по размерам [74].

1.1.2. Особенности влияния лиофильных дисперсий на положение кислотно-основных равновесий.

Мицеллярные растворы ПАВ являются ценными средами для проведения различных химических реакций и физико-химических процессов [1, 10, 75–77]. Даже занимая не более одного процента от общего объема раствора, лиофильные дисперсии на основе ПАВ способны коренным образом менять характер протекания различных процессов [1]. Благодаря своим уникальным физико-химическим

свойствам они находят широкое применение как среды для потенциометрического, спектрофотометрического, флуориметрического и хроматографического анализа, а также в сенсорных устройствах [1]. К тому же организованные среды на основе ПАВ являются удобной и экологически безопасной альтернативой токсичным органическим растворителям, в частности, при титриметрическом определении гидрофобных протолитов. Кроме того, существует целый ряд систем, в некоторых отношениях сходных с мицеллами ПАВ. Это водорастворимые полимеры, в том числе полиэлектролиты, монослой ПАВ на границе раздела «вода / воздух», слои ПАВ на диспергированных в воде частицах твердой фазы и пленки Ленгмюра-Блоджетт. К настоящему времени известно [1], что многие растворимые в воде супрамолекулы (циклодекстрины, каликсарены) образуют коллоидные дисперсии. Некоторые каликсарены [78] и особенно дендримеры [79] сами по себе могут рассматриваться как мономолекулярные мицеллы.

В данной главе рассматриваются, прежде всего, системы, в которых непрерывной фазой (дисперсионной средой) является вода. И во всех этих системах исключительно важную роль играют кислотно-основные взаимодействия.

Перенесение на организованные растворы представлений, развитых для органических растворителей, связано с рядом упрощающих допущений. Общепринятая в настоящее время концепция «псевдофазы» [1, 80] подчеркивает условность применения понятия «фаза» к мицеллам ПАВ. Для константы кислотной диссоциации ($\text{HR} \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$, K_a^m) в псевдофазе справедливо выражение:

$$\text{p}K_a^m \equiv -\lg K_a^m = -\lg(a_{\text{H}^+}^m a_{\text{R}}^m / a_{\text{HR}}^m) \quad (1.4)$$

(заряды частиц HR и R опущены).

Отличие этой величины от величины показателя в водной фазе, выраженной через активности ($\text{p}K_a^w = -\lg(a_{\text{H}^+}^w a_{\text{R}}^w / a_{\text{HR}}^w)$), сводится к комбинации коэффициентов активности переноса из воды в псевдофазу, ${}^w\gamma_i^m$:

$$\Delta \text{p}K_a^m = \text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w = \lg {}^w\gamma_{\text{H}^+}^m + \lg {}^w\gamma_{\text{R}}^m - \lg {}^w\gamma_{\text{HR}}^m. \quad (1.5)$$

Экспериментальное определение значений $\text{p}K_a^m$ затруднительно, поэтому наряду с понятием о псевдофазе важной также является

концепция «кажущейся» («apparent») константы диссоциации индикатора, K_a^a , которая определяется по стандартной спектрофотометрической методике с потенциометрическим контролем pH_w водной фазы в электрохимической цепи с переносом, содержащей стеклянный электрод:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH}_w + \lg \{ [\text{HR}]_t^m / [\text{R}]_t^m \}. \quad (1.6)$$

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

Отношения концентраций равновесных форм индикатора, связанных наноагрегатами, находят из электронных спектров поглощения, и тогда уравнение (1.6) приобретает следующий вид:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH}_w + \lg \{ (A_R - A) / (A - A_{\text{HR}}) \}, \quad (1.7)$$

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

Индекс t (total) в ур. (1.6) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора. Концентрация красителя, как правило, такая, что на один наноагрегат приходится не более одного иона или молекулы красителя. Следует отметить, что кроме индикаторов для исследования мицелл ПАВ как реакционной среды иногда применяются и более простые реагенты, например, высшие жирные кислоты [81–84]. В этом случае значения $\text{p}K_a^a$ определяются потенциометрически.

Удобство значений $\text{p}K_a^a$ обусловлено тем, что величину pH_w определить достаточно просто. Хотя присутствие ПАВ в водном растворе при определении pH может приводить к сдвигу кислотно-основного равновесия в буферной системе, значение кажущейся константы диссоциации индикатора при этом определяется достаточно надежно [85]. Во-вторых, константы K_a^a таковы, что при их определении нет необходимости точно знать степень связывания реагентов псевдофазой; она может быть установлена дополнительными

исследованиями. Применяя красители, существующие в растворах в виде ионов, заряд которых противоположен заряду поверхности мицелл, можно достичь полноты связывания [80]. Другой путь – использовать индикаторы, содержащие гидрофобные фрагменты (например, длинные углеводородные цепочки), обеспечивающие связывание псевдофазой не только в случае противоположных, но также и в случае одноименных зарядов ионной части красителя и заряженной поверхности [80, 86].

Таким образом, «инструментальная» величина pK_a^a характеризует по существу двухфазное равновесие, в отличие от pK_a в органических растворителях. Это же относится и к случаю полного связывания обеих сопряженных форм индикатора псевдофазой: значение pH относится к водной фазе, а индикаторное отношение $[HR]_t^m/[R]_t^m$ – к мицеллярной. Значение pK_a^a в условиях полного связывания ⁵⁾ обеих форм индикатора обозначается через pK_a^{ac} , где верхний индекс «с» – от слова «complete». В данном случае имеют дело с особым типом равновесий, характерных для многочисленных организованных растворов, которым присущи черты как гомогенных, так и гетерогенных систем.

Для выяснения роли различных факторов, формирующих значения pK_a^a , а также для выявления особенностей мицелл как реакционной среды необходим анализ всех результатов с единых позиций, так как многие самосогласованные модели построены различными авторами для ограниченных классов индикаторов. В работах Драммонда и Гризера [87–92], а также Фунасаки [93] можно найти результаты исследования индикаторов различных классов.

Распределение любых ионов и молекул между объемной (водной) фазой и псевдофазой (микрофазой, мицеллярной фазой) в рамках электростатической модели описывается константой P_i [1, 44, 80]:

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \frac{[i_m]f_i^m}{[i_w]f_i^w} = P_i^0 \exp\left(-\frac{z_i\psi F}{RT}\right) = \gamma_i^{-1} \exp\left(-\frac{z_i\psi F}{RT}\right), \quad (1.8)$$

где f_i^m и f_i^w – концентрационные коэффициенты активности в мицеллярной и водной фазах соответственно; в качестве a_i^m используют равновесную концентрацию $[i_m]$, так как нет однозначного мнения о

стандартизации активностей в псевдофазе; γ_i – коэффициент активности переноса i -ой частицы из воды в псевдофазу; ψ – электростатический потенциал мицеллы в области локализации данной частицы; z_i – заряд частицы; индексы m и w обозначают принадлежность к мицеллярной и водной фазам соответственно.

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

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

$$\Delta G_i^{tr}(w \rightarrow m) = -RT \ln P_i = RT \ln \gamma_i + z_i \psi F. \quad (1.9)$$

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

$$\text{pH}_m \equiv -\lg a_{\text{H}^+}^m = \text{pH}_w + \lg \gamma_{\text{H}^+} + \psi F / (RT \ln 10). \quad (1.10)$$

Отсюда следует, что поверхностная кислотность определяется как характером сольватации протона, так и зарядом поверхности. Из формулы (1.10) видно, что вблизи поверхности мицелл катионных ПАВ значение pH_m повышается по сравнению с pH_w («сгущение» ионов OH^-), а вблизи поверхности мицелл анионных ПАВ – наоборот, понижается («сгущение» ионов H^+). В своих работах Гризер и Драмонд [51], а также Кесслер и Вольфбайс [38] в этом уравнении не учитывают слагаемое $\lg \gamma_{\text{H}^+}$, что является некорректным.

Термин «поверхностная кислотность» лишен однозначности. С одной стороны, речь может идти о значениях pH_m (ур. 1.10). С другой стороны, можно говорить о кислотно-основных свойствах реагентов, которые находятся на поверхности раздела. В этом случае подразумевается величина $\text{p}K_a^m$. Следует рассмотреть разности $(\text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w)$ и $(\text{p}K_a^{ac} - \text{p}K_a^w)$ для индикатора, связанного поверхностью мицеллы:

$$\Delta \text{p}K_a^m = \text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w = \lg P_{\text{HR}} - \lg P_{\text{R}} - \lg P_{\text{H}^+}, \quad (1.11)$$

$$\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w = \lg P_{HR} - \lg P_R = \lg \frac{\gamma_R^m}{\gamma_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT} \quad (1.12)$$

Поскольку экспериментально определяется не величина pK_a^w , а pK_a^{ac} , то последнее уравнение имеет большее практическое значение. Таким образом, в основе общепризнанной электростатической модели для индикаторов, полностью связанных псевдофазой, лежит уравнение [1, 80, 93–96]:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\Psi F}{2.303RT}, \quad (1.13)$$

где pK_a^{ac} – значение pK_a^a в условиях полного («complete») связывания сопряженных форм псевдофазой; pK_a^w – показатель термодинамической константы диссоциации в водном растворе; γ_i – коэффициент активности переноса i -ой частицы из водной фазы в псевдофазу, который отражает характер её сольватации; f_i^m – концентрационный коэффициент активности i -ой частицы; значения f_i^m обычно принимают равными единице. Фактически это может означать, что эффекты, отражающие изменения ионного состава области Штерна, включаются в значения γ_i [1, 80]; Ψ – электростатический потенциал относится к области локализации связанных ионов или молекул.

Первые три слагаемых правой части уравнения (1.13) обозначают через pK_a^i (K_a^i – «внутренняя» («intrinsic») константа диссоциации). Нетрудно показать, что $pK_a^i = pK_a^m - \lg \gamma_{H^+}$.

Уравнение (1.13) является основным для описания показателей кажущихся констант диссоциации в организованных растворах. Первыми подобный подход предложили Г. Хартли и Дж. Ро в 1940 году [97]. Однако они вместо Ψ использовали в уравнении величину электрокинетического потенциала. Далее вклад в развитие электростатической модели был сделан Макерджи и Банерджи [94], Фунасаки [93, 95], а также Фернандес и Фромгерцем [96]. Данное

уравнение называется уравнением Хартли-Макерджи-Фунасаки-Фромгерца (ХМФФ).

Для расчетов значений Ψ уравнение (1.13) приобретает следующий вид при 25°C:

$$\Psi = 59.16 (\text{p}K_a^i - \text{p}K_a^a). \quad (1.14)$$

Это выражение позволяет осуществлять мониторинг поверхностного потенциала, основываясь на разных методах оценки значения $\text{p}K_a^i$ для выбранного индикатора в той же ультрамикрогетерогенной лиофильной системе [1, 80].

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

$$\frac{\alpha}{s_i} - \frac{2\varepsilon_m\varepsilon_0kRT}{F} \sinh(Y/2) \left(1 + \frac{2}{kr \cosh^2(Y/4)} + \frac{8 \ln[\cosh(Y/4)]}{(kr)^2 \sinh^2(Y/2)} \right)^{1/2} = 0, \quad (1.15)$$

здесь α – степень диссоциации ионного ПАВ в мицелле; s_i – площадка, занимаемая на поверхности мицеллы одной ионной головной группой ПАВ; $Y = \Psi F / RT$; F – число Фарадея; k^{-1} – дебаевская длина (приведенная толщина диффузной части ДЭС); $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\varepsilon_m = 78.5$ при 298.15 К. Однако при этом неопределенность результатов, зависящих от параметров мицелл и выбора значения ε_m , довольно велика [1, 98]. Тем более неопределенный характер будут носить подобные расчеты для многочисленных лиофильных коллоидных систем, для которых параметры α , s_i и r точно неизвестны; полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита [1, 19, 25], еще больше усложняет ситуацию: мицеллы становятся несферическими. Имеются работы, в которых рассматриваются различные вклады, формирующие результирующее значение Ψ в некоторых сложных лиофильных дисперсиях [99].

Отличие значений $\text{p}K_a^{ac}$ от $\text{p}K_a^w$ в воде (т. н. эффекты среды, $\Delta \text{p}K_a^{ac}$) для индикаторов наряду со спектрами поглощения и флуоресценции позволяют делать выводы относительно сольватационных свойств микроокружения.

При невысокой ионной силе объемной фазы в мицеллах анионных ПАВ в большинстве случаев $\Delta pK_a^{ac} > 0$, а в мицеллах катионных ПАВ обычно $\Delta pK_a^{ac} < 0$. Значение pK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ (когда $\psi \rightarrow 0$), как правило, заметно отличается от pK_a^w [1]. Свойства мицелл цвиттерионных ПАВ, как было сказано выше, во многом подобны свойствам мицелл неионных ПАВ, но в некоторых случаях напоминают мицеллы катионных ПАВ, в частности предпочтительнее связывают анионы [22]. Значения ΔpK_a^{ac} по абсолютной величине могут достигать 4 ед. [100–102], а солевые эффекты (изменения pK_a^{ac} под влиянием индифферентных электролитов) – 2 ед. pK_a [98, 103, 104]. Эффект неводного микроокружения мицеллярной псевдофазы может быть частично смоделирован эффектами среды в водно-органических смесях. Согласно полуэмпирической концепции типов зарядов [105, 106], знак эффекта среды при добавках органического растворителя определяется типом заряда индикатора. В частности, можно ожидать, что значения pK_a катионных кислот (тип заряда: $+/0$) при переходе от воды к органическому растворителю будут уменьшаться, а нейтральных кислот (тип заряда: $0/-$) – увеличиваться.

Достоверную информацию о свойствах мицеллярных поверхностей можно получить лишь при условии полного связывания пробы. Модель распределения веществ между водной и органической фазами применялась к различным объектам, в том числе и к красителям [107, 108]. Для экспериментального определения степени связывания вместо P_i удобнее использовать так называемые константы связывания веществ мицеллами, $K_{b,i}$.

Рассмотрим квазихимическую реакцию связывания i -ой частицы, находящейся в воде, мицеллой ПАВ:



тогда константу связывания, $K_{b,i}$, можно выразить следующим образом:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t \cdot [ПАВ_m]_t} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t \cdot (c_{ПАВ} - KKM)}, \quad (1.17)$$

где $[i_m]_t$ и $[i_w]_t$ – равновесные концентрации молекулы (иона) в мицеллярной и водной фазе соответственно, отнесенные к объему всего раствора. При этом предполагается, что $[i_m]_t \ll (c_{\text{ПАВ}} - KKM)$.

Удобство применения этих величин заключается в том, что для вычислений не нужно располагать значениями параметров мицелл. Равновесная концентрация мицеллизованного ПАВ приравнивается общей его концентрации за вычетом KKM ; данная модель обычно с большим или меньшим успехом оправдывается при малых концентрациях индикаторных красителей (порядка $1 \cdot 10^{-5}$ М) и на два или более порядка больших значениях $(c_{\text{ПАВ}} - KKM)$.

Среди методов определения $K_{b,i}$ наиболее распространен спектрофотометрический [1], который основан на изменении электронных спектров поглощения субстратов при переходе из воды в солюбилизированное состояние, сводящемся обычно к сдвигу полосы поглощения. $K_{b,i}$ и P_i (в шкале М) связаны соотношением:

$$P_i = \frac{K_{b,i} \cdot (c_{\text{ПАВ}} - KKM) \cdot v_w}{v_m \cdot f_i^w} = \frac{K_{b,i} \cdot [\text{ПАВ}_m] \cdot v_w}{v_t \cdot f_i^w}, \quad (1.18)$$

где $[\text{ПАВ}_m]$ – равновесная концентрация ПАВ в мицеллярной фазе (порядка нескольких молей на литр); v_m , v_w и v_t – объемы мицеллярной и водной фаз, а также общий объем системы соответственно.

Поскольку в наших опытах даже в самых концентрированных растворах ПАВ объем мицеллярной фазы составляет не более 1–2 % общего объема системы, то можно считать, что $v_w \approx v_t$, и $P_i \approx \frac{K_{b,i} \cdot [\text{ПАВ}_m]}{f_i^w}$.

Нетрудно показать, что константы K_a^a и $K_{b,i}$ связаны между собой соотношением:

$$\text{p}K_a^a = \text{p}K_a^{w*} + \lg \frac{1 + K_{b,\text{HR}} \cdot (c_{\text{ПАВ}} - KKM)}{1 + K_{b,\text{R}} \cdot (c_{\text{ПАВ}} - KKM)}, \quad (1.19)$$

где значение pK_a^{w*} – показатель «смешанной» константы диссоциации в воде при данной ионной силе объемной (водной) фазы, то есть константы, выраженной через активность иона водорода и концентрации равновесных форм HR и R.

Линеаризация этого уравнения приводит к соотношению, которое можно использовать для оценки значений $K_{b,i}$:

$$(1 - \theta)(c_{ПАВ} - KKM)^{-1} = -K_{b,R} + \theta \cdot K_{b,HR}, \quad (1.20)$$

где $\theta = K_a^a / K_a^{w*}$.

Значение pK_a^a индикатора в условиях полного связывания обеих его форм определяется по уравнению:

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \lg \frac{(K_{b,R})^{-1} + (c_{ПАВ} - KKM)}{(K_{b,HR})^{-1} + (c_{ПАВ} - KKM)}. \quad (1.21)$$

В целом такая модель применялась разными авторами [1, 109–111], однако на численные значения $K_{b,i}$ заметным образом влияет рабочий диапазон концентраций ПАВ, при варьировании которого могут происходить мицеллярные перестройки [1, 109], а также образование структур, несколько отличающихся от обычных мицелл (в области малых концентраций ПАВ) [1].

Другие модели для описания протолитических равновесий в мицеллярных растворах. В ряде работ [112–115] сдвиг положения кислотно-основных равновесий в мицеллярных средах интерпретируется без привлечения величины электростатического потенциала.

Многие авторы использовали представления о константах распределения или константах связывания реагентов псевдофазой, либо о константах ассоциации с ПАВ [116–120]. Подобный подход находит применение и при описании данных по мицеллярной жидкостной хроматографии [121, 122].

Другая модель, также не использующая в явном виде электростатические потенциалы, носит название модели *псевдофазного ионного обмена*, ПИО («pseudophase ion exchange», PIE). Ее авторами являются И. В. Березин, К. Бантон и Л. Ромстед [23, 50, 101, 102, 123–125], а также некоторые другие исследователи. Идея данной модели

заключается в следующем: в мицеллах ионных ПАВ повышение значения pH_w приводит вследствие ионного обмена к понижению концентраций ионов H^+ и повышению концентраций ионов OH^- в области Штерна, а понижение pH_w – к противоположным эффектам. Этот подход основан также на некоторых дополнительных допущениях, изложенных в соответствующих статьях [23, 50, 101, 102, 123–125].

В большой серии работ К. Бантона, Л. Ромстеда и соавторов используется в основном модель ПИО. Тем больший интерес представляют работы, в которых эта модель сопоставляется с электростатической [48, 95, 126, 127].

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 [80]:

$$\gamma_{H^+} = \frac{\beta[ПАВ_m]K_w^w}{K_{OH^-}^{X^-}[X_w^-]K_w^m} \exp\left(-\frac{\psi F}{RT}\right), \quad (1.22)$$

$$\gamma_{H^+} = \frac{K_{H^+}^{M^+}[M_w^+]}{\beta[ПАВ_m]} \exp\left(-\frac{\psi F}{RT}\right). \quad (1.23)$$

Здесь β – степень нейтрализации ионных головных групп ПАВ в слое Штерна протвоионами; $[ПАВ_m]$ – концентрация ПАВ в псевдофазе; K_w^w и K_w^m – ионные произведения воды в водной фазе и в области Штерна соответственно; $K_{OH^-}^{X^-}$ – константа обмена ионов OH^- на ионы X^- (Cl^- , Br^- , NO_3^- и т. п.); $K_{H^+}^{M^+}$ – константа обмена ионов H^+ на ионы M^+ (Li^+ , Na^+ , $N(CH_3)_4^+$ и т. п.); $[X_w^-]$ и $[M_w^+]$ – равновесные концентрации соответствующих ионов в водной фазе.

Одна из главных особенностей влияния мицелл различных типов и родственных им структур на константы диссоциации индикаторных красителей различных классов заключается в сильном дифференцирующем действии псевдофазы на кислотную силу реагентов. Очевидным признаком этого эффекта является существенное различие ΔpK_a^{ac} разных индикаторов в одних и тех же мицеллах или микроэмульсиях [1, 43–45, 80, 85, 98, 103, 104, 109, 128]. Другой

признак дифференцирующего действия псевдофазы заключается в том, что разности значений pK_a^{ac} , а, следовательно, и значений ΔpK_a^{ac} в двух различных лиофильных дисперсиях существенно неодинаковы для разных индикаторов [1, 80].

Сильное дифференцирующее действие псевдофазы объясняется, возможно, 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 своеобразную реакционную среду. Кроме того, особенности локализации диссоциирующей группы и воздействие ее на микроокружение может приводить к варьированию значения локального электростатического потенциала. В случае неионных ПАВ свой вклад может вносить различная глубина погружения индикаторов в гидрофильную «мантию», образованную оксиэтиленовыми цепочками [1, 80, 93].

Далее излагаются наши результаты по изучению влияния мицелл ПАВ разных типов и капель прямых микроэмульсий на химическое равновесие индикаторов.

1.2. Влияние мицелл ПАВ разных типов на протолитические равновесия

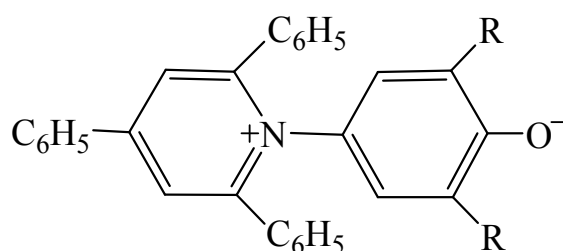
1.2.1. Кислотная диссоциация сольватохромных бетаиновых индикаторов в мицеллярных средах.*

Важным инструментом исследований свойств мицелл является применение сольватохромных проб [1, 39, 40]. Однако при этом следует учитывать, что подобные реагенты дают информацию, прежде всего, о своем ближайшем окружении (микроокружении). Локализация же зондов различного строения в мицеллах может существенно различаться. Этим может объясняться известный разноречивостью в «эффективных» значениях диэлектрической проницаемости, найденных при помощи различных сольватохромных проб [1].

Бетаины Райхардта обладают наиболее мощной сольватохромией из известных на сегодня красителей [1, 39, 40]. Вместе с тем, большая часть данных о сольватохромии бетаинов в мицеллах относится к

* Исследование проведено совместно с к.х.н. Ю. В. Исаенко.

стандартному красителю 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-феноксиду (соединение **I**, схема 1.1) [52, 129–132]. Поэтому нами исследованы мицеллы анионного (*n*-додецилсульфат натрия), катионного (цетилпиридиний хлорид, ЦПХ) и неионного (нонилфенол-12, НФ-12) ПАВ с помощью двух других индикаторов того же ряда (соединения **II** и **III**, схема 1.1). Полученные при 25°C данные представлены в табл. 1.1. Анализ спектров поглощения при различных концентрациях ПАВ подтвердил полноту связывания сольватохромных проб при 0.01 М.



I: $R = C_6H_5$ ($E_T(30)$); **II:** $R = C(CH_3)_3$; **III:** $R = Cl$ ($E_T(33)$).

Схема 1.1. Структурные формулы бетаиновых красителей различной гидрофобности

Значения максимумов полос поглощения (λ_{max} , нм) рассчитывались из спектров по методике, рекомендованной в литературе [22]; значения параметра полярности Димрота-Райхардта (в ккал/моль) рассчитывались по формуле $E_T = 28591/\lambda_{max}$ [39, 40].

Уже давно известно [40, 44, 52, 129], что значение λ_{max} соединения **I** в мицеллах неионного и катионного ПАВ близки, и существенно (примерно на 40 нм и более) превышают значение λ_{max} в мицеллах анионных ПАВ. Это соответствует разности значений E_T от 4.2 до 4.4 ккал/моль. Измерения, проведенные с соединением **II**, подтверждают такую закономерность, причем значения λ_{max} в мицеллах НФ-12 и ЦПХ в среднем на 54 нм выше, чем в мицеллах ДСН (табл. 1.1), что соответствует разности значений E_T 4.5–4.6 ккал/моль. Для соединения **III** наблюдается та же тенденция, но различия значений как λ_{max} , так и E_T существенно меньше (14–21 нм и 2–3 ккал/моль соответственно).

Таблица 1.1

Значения λ_{\max} бетаиновых красителей в мицеллярных растворах ПАВ (0.01 М) при pH 10–12, а также в некоторых растворителях ¹

	I	II	III
R	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	Cl
Объем R (нм ³) ^{2,3}	0.125	0.113	0.024
$\Delta \lg P$ ⁴	3.20	3.36	1.13
λ_{\max} (± 2), нм			
В воде	453 ⁵	– ⁶	409 ⁷
В мицеллах ДСН	497	555 ⁸	437
В мицеллах НФ-12	538	610	451
В мицеллах ЦПХ	536 ⁹	608	458 ¹⁰
В CF ₃ CH ₂ ОН	479	505	–
В CH ₃ ОН	516	564	442
В CH ₃ CN	628	704	516
В (CH ₃) ₂ NCOH	662	736	536
В (CH ₃) ₂ CO	687	762	551

¹ В органических растворителях по литературным данным [40, 38, 133]; ² по литературным данным [135]; ³ объем атома водорода: 0.0072 нм³; ⁴ инкремент заместителя R, по данным о распределении в системе вода/*n*-октанол [135]; ⁵ $E_{\max} = 3128 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$ в присутствии 0.8 % этанола; ⁶ соединение **II** в воде нерастворимо; ⁷ $E_{\max} = 2060 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$ [38]; ⁸ в восьми растворах NaOH с увеличением pH от 12.65 до 13.23 значение λ_{\max} плавно возрастает от 560 до 571 нм; ⁹ $E_{\max} = 4896 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$ в присутствии 0.8 % этанола; ¹⁰ $\lambda_{\max} = 462 \text{ нм}$ в растворах ЦТАБ [38].

В целом можно констатировать, что для соединений **I**, **II** значения λ_{\max} в мицеллярных растворах ПАВ на 200–300 нм ниже, чем в сухих или влажных углеводородах [43]. В то же время, судя по значениям λ_{\max} , характер локализации цвиттерионных структур различных соединений в одних и тех же мицеллах неодинаков.

Естественно, причины этого различия нужно искать в строении красителей. При этом сравнивать нужно в общем случае не сами экспериментально найденные значения λ_{\max} (i), а разности экспериментальных и рассчитанных значений: $\Delta \lambda_{\max} (i) = \lambda_{\max} (i, \text{эксперим.}) - \lambda_{\max} (i, \text{рассчит.})$. Значения $\lambda_{\max} (i, \text{рассчит.})$ находят как $28591/E_T(i)$, причем $E_T(i)$ рассчитывают из значений $E_T(\text{I})$,

определенных для данного вида мицелл, при помощи корреляционных уравнений, построенных по данным для различных растворителей:

$$E_T(\text{II}) = 4.940 + 0.781 E_T(\text{I}), n = 47, r = 0.943 \quad [133] \quad (1.24)$$

$$E_T(\text{III}) = 10.11 + 0.97 E_T(\text{I}), n = 11, r = 0.991 \quad (1.25)$$

Параметры уравнения (1.25) рассчитаны нами по литературным данным [38], причем в расчетах использованы значения $E_T(\text{I})$, определенные в этой работе при 22°C и несколько отличающиеся от результатов группы Хр. Райхардта [133], представленных в табл. 1.1; имеются указания на нелинейность зависимости $E_T(\text{III})$ от $E_T(\text{I})$ в некоторых водно-органических смесях [134]. Принимая, таким образом, за начало отсчета значения λ_{\max} соединения **I**, можно увидеть, что для соединения **II** значения $\Delta\lambda_{\max}$ в мицеллах ДСН, ЦПХ и НФ-12 составляют: –18, –8 и –6 нм соответственно.

Можно сделать вывод о том, что микроокружение во всех случаях более полярное (более гидратированное), чем можно было ожидать исходя из спектров соединений **I** и **II** в различных индивидуальных растворителях. На этом основании можно было бы даже предположить, что диполь **II** меньше погружен в мицеллярную псевдофазу, чем стандартный диполь **I**. Однако ниже будет показано, что это, вероятно, не так.

Для соединения **III** в том же ряду (ДСН → ЦПХ → НФ-12) значения $\Delta\lambda_{\max}$ убывают: $\Delta\lambda_{\max}(\text{III}) = 3, -5$ и -9 нм соответственно, то есть в мицеллах ДСН микроокружение у индикатора **III** менее полярное, а в мицеллах катионного и особенно неионного ПАВ – более полярное, чем у стандартного индикатора **I**. Если при этом учесть, что в воде $\Delta\lambda_{\max}(\text{III}) = 8$ нм, то следует признать, что 2,6-дихлорпроизводное (**III**) находится в более гидрофильной области, чем стандартный бетаин **I**. Особенно велико различие в значениях $\lambda_{\max}(\text{III}, \text{рассчит.})$ и $\lambda_{\max}(\text{III}, \text{эксперим.})$ в мицеллах неионного ПАВ, поскольку в объемистой оксиэтиленовой мантии таких мицелл глубина погружения реагентов различной гидрофобности может существенно различаться. О большей гидрофильности соединения **III** по сравнению с соединением **I** говорят как значения объемов заместителей (хлор и фенил соответственно), так и значения $\Delta\lg P$ (табл. 1.1). В водно-органических смесях [134]

окружение 2,6-дихлорпроизводного (III) также более «водное», чем у стандартного индикатора Райхардта I.

Формально гидрофобность индикаторов I и II близка (табл. 1.1). Но кроме того, как известно [133], две трет-бутильные группы в *орто*-положениях создают максимальные пространственные препятствия взаимодействию фенолятных ионов с молекулами растворителей (например, с донорами водородной связи). В результате значения λ_{\max} соединения II в углеводородах примерно такие же, как соединения I, а в полярных растворителях – гораздо выше (табл. 1.1). Это и обуславливает значения параметров ур. (1.24), а отсюда – и «ожидаемые» высокие значения λ_{\max} (II) в мицеллах. В то же время, как уже было сказано, окружение у 2,6-дитрет-бутильного производного (II) в мицеллах гораздо более гидратированное, чем у стандартного бетаина I. Вероятно, причина заключается в следующем. Диполи красителя II за счет гидрофобного взаимодействия связаны мицеллами ПАВ, но последние все же достаточно сильно гидратированы. В результате возникает такой значительный контакт фенолятного фрагмента с донорами водородных связей, который не наблюдается в других жидких средах. В самом деле, соединение II нерастворимо не только в воде, но и в глицерине [133]. Наиболее низкое значение λ_{\max} (II) зарегистрировано в 2,2,2-трифторэтаноле: 505 нм (табл. 1.1).

В мицеллах катионного и неионного ПАВ значения λ_{\max} соединений I и II различаются на 72 нм, примерно так же, как в диполярных апротонных растворителях. В хорошо гидратированных мицеллах ДСН различие несколько меньше (58 нм), в спиртах – еще меньше (табл. 1.1).

В целом можно утверждать, что микроокружение сольватохромных индикаторов I и II примерно одинаково, а индикатора III – более полярно, что может быть обусловлено его большей экспонированностью в область водной фазы и согласуется с его наименьшей гидрофильностью в ряду исследованных бетаинов.

Для исследования мицеллярных сред нами был также использован новый сольватохромный и кислотно-основный индикатор, водорастворимый тетра-(3-пиридил)-замещенный сольватохромный бетаиновый краситель $E_T(13)$ (рис. 1.8). В качестве сред для исследования кислотно-основных и спектральных характеристик были

выбраны вода, 50 %-ный (по массе) водный этанол, а также мицеллярный раствор ДСН.

Полученные результаты сравнивались с таковыми для стандартного, менее гидрофильного, бетаинового красителя $E_T(30)$ (схема 1.1) в тех же средах.

Четыре периферийных атома азота красителя $E_T(13)$ образуют межмолекулярные водородные связи с окружающими молекулами воды, что и обуславливает большую растворимость последнего в водных растворах по сравнению с красителем $E_T(30)$.

Бетаиновый краситель $E_T(13)$ проявляет почти такую же сильную отрицательную сольватохромную, как и стандартный индикатор $E_T(30)$: изменение растворителя от неполярного бензола $\{\lambda_{\max} = 795 \text{ нм}; E_T(13) = 36.0 \text{ ккал/моль}\}$ до полярной воды $\{\lambda_{\max} = 460 \text{ нм}; E_T(13) = 62.2 \text{ ккал/моль}\}$ приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения ($\Delta\lambda = 335 \text{ нм}$), который соответствует увеличению электронной энергии переноса $\Delta E_T(13) = 26.2 \text{ ккал/моль}$ с увеличением полярности растворителя [136].

Протонирование красителя $E_T(13)$ может приводить к обесцвечиванию раствора с образованием соответствующей *N*-(4-гидроксифенил)-пиридиниевой соли, которая поглощает при $\lambda_{\max} = 309 \text{ нм}$ в ацетонитриле [136]. Исчезновение длинноволновой сольватохромной полосы поглощения при протонировании и неизменяющийся УФ спектр красителя $E_T(13)$ доказывают протонирование фенолятного атома кислорода. Однако нельзя исключать одновременного протонирования 3-пиридинильных атомов азота (или одного из них) в области рН, используемой для определения значений pK_a^a данного красителя, так как значение pK_a^w катиона пиридиния составляет 5.23 [137].

На основании высоких значений дипольных моментов рассматриваемых цвиттерионных красителей (например, $\mu = 14.7 \text{ Д}$ (в

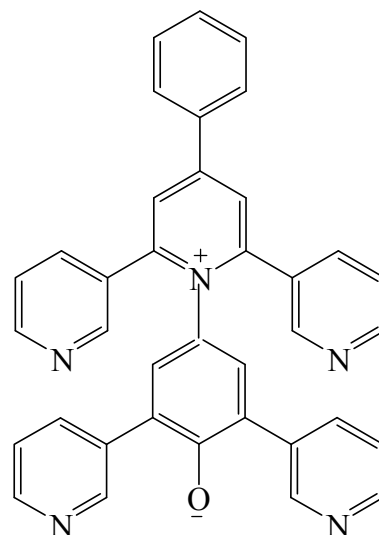


Рис. 1.8. Структурная формула сольватохромного индикатора $E_T(13)$

основном состоянии) для 2,6-ди-трет-бутил-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний) феноксида в 1,4-диоксане [138]) целесообразно допустить, что «тип заряда» кислотно-основной пары носит промежуточный характер, т. е. соответствует $+(\pm \leftrightarrow 0)$, а не $+/0$. Это предположение согласуется с экспериментальными данными для красителя $E_T(30)$ [139, 140].

На рис. 1.9 приведены спектры поглощения окрашенной цвиттерионной формы индикатора $E_T(13)$ в изученных средах. В табл. 1.2 приведены результаты исследований для индикатора $E_T(13)$ в воде и в мицеллярных растворах ДСН. Увеличение значений pK_a^a красителя в анионных мицеллах по сравнению с величиной в водном растворе ($\Delta pK_a^a > 0$) объясняется как влиянием электростатической составляющей ($\psi < 0$, ур. (1.13)), так и неводным микроокружением зонда ($\gamma_R / \gamma_{HR} > 1$). Так как водно-органические среды используются для моделирования мицеллярного микроокружения, спектральные и кислотно-основные свойства индикатора $E_T(13)$ были также исследованы в 50 %-ном (по массе) водном этаноле (табл. 1.3).

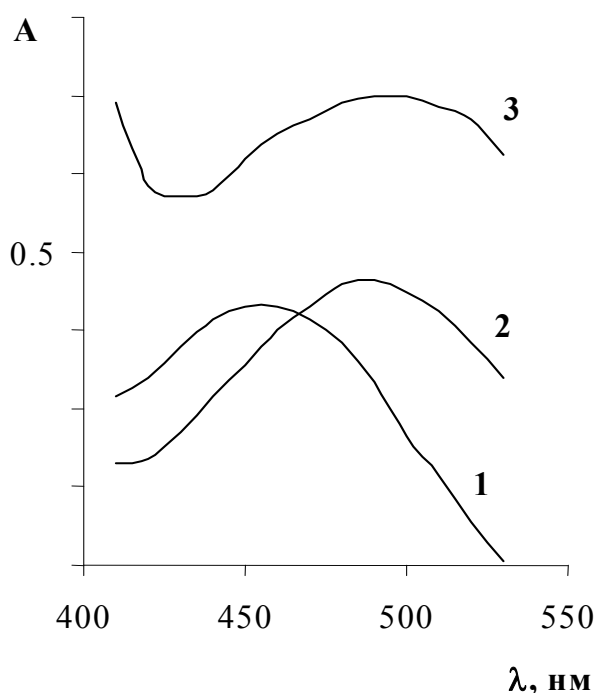


Рис. 1.9. Спектры поглощения сольватохромного индикатора $E_T(13)$ в воде (1), в 0.01 М растворе ДСН (2), в 50 % (по массе) водном этаноле (3); $pH = 12$ (NaOH), концентрация красителя $1 \cdot 10^{-5}$ М, длина поглощающего слоя 5 см

Таблица 1.2

Значения λ_{\max} и pK_a^a бетаинового красителя $E_T(13)$ в воде и в мицеллярных растворах ДСН, 25°C

Среда	I, M	λ_{\max} , нм	pK_a^a
Вода	$\rightarrow 0$	459	6.66 ± 0.11
	0.05 M		6.74
0.01 M ДСН	0.053 M	490 ± 1	8.05 ± 0.05
0.05 M ДСН	0.061 M	490 ± 1	7.99 ± 0.05

Характер многократно воспроизведенных зависимостей A от pH показывает существование второй ступени протонирования в кислой области, которая характеризуется константой K_a' . При этом первая ступень протонирования, характеризующаяся значением K_a , не приводит к полному обесцвечиванию красителя $E_T(13)$ в отличие от стандартного бетаина $E_T(30)$. Полученные зависимости поглощения от кислотности представлены на рис. 1.10.

Таблица 1.3

Значения λ_{\max} и pK_a бетаиновых красителей Райхардта в 50 % (по массе) водном этаноле, 25°C

Краситель	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda_{\max} =$ $\lambda_{\max}(\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O}) -$ $\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}), \text{нм}$	pK_a (pK_1)	ΔpK_a (ΔpK_1) = $pK_a(\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O}) -$ pK_a^w
$E_T(30)$	517	64	9.12	0.48
$E_T(13)$	496	37	7.24 (7.18)	0.58 (0.61)

Так как для стандартного бетаина $E_T(30)$ такой «добавочной» ступени протонирования в кислой области в различных средах никогда не наблюдалось, предполагается, что эта особенность для индикатора $E_T(13)$ объясняется существованием некоторых форм с протонированными атомами азота 3-пиридила в исследуемой области pH. В первом приближении было сделано два допущения: 1) протонируется только один атом азота; и 2) протон локализуется в области пиридильного кольца фенолятной части бетаинового красителя. Если признать такую, может быть, несколько упрощенную картину, то тогда можно считать верной схему 1.2.

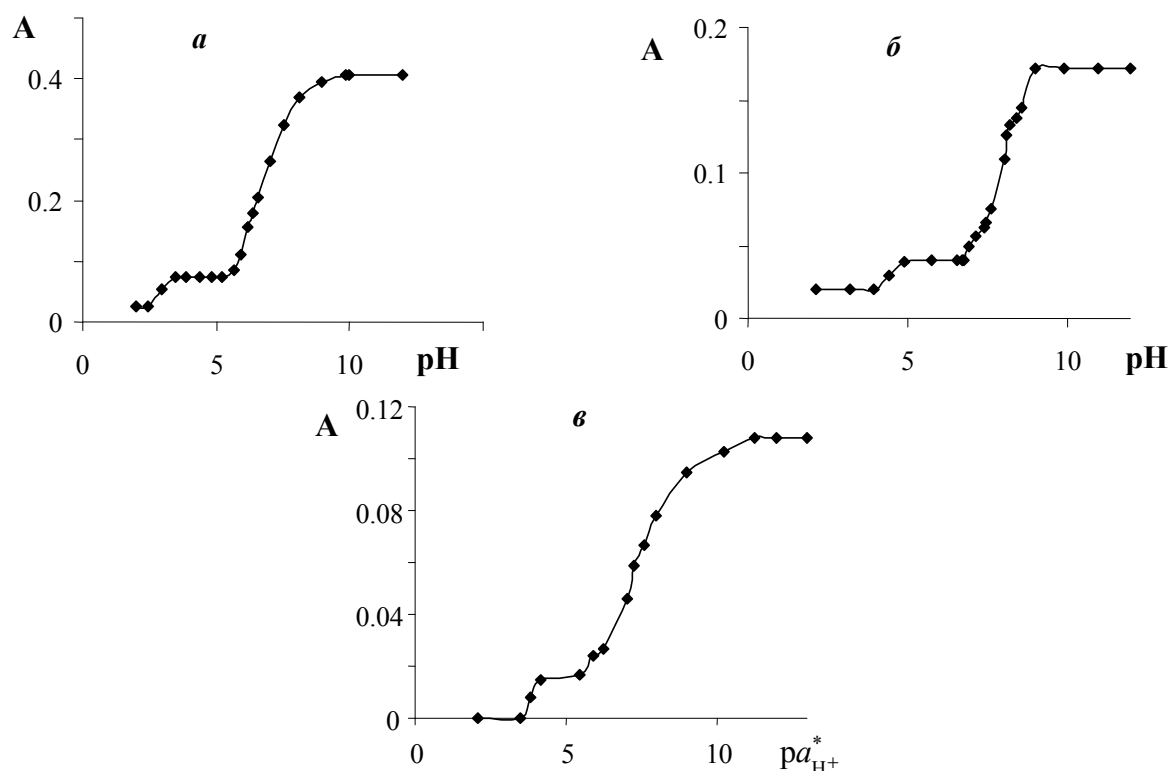


Рис. 1.10. Зависимости поглощения бетаинового красителя $E_T(13)$ от pH в воде при $\lambda = 459$ нм (***a***), в 0.01 М растворе ДСН при $\lambda = 490$ нм (***б***), в 50 % (по массе) водном этаноле при $\lambda = 496$ нм (***в***); $I = 0.05$ М

Благодаря положительному заряду на центральном пиридииниевом кольце пиридилные кольца, связанные с ним, должны быть несколько менее основными, чем пиридилные кольца в фенолятной части бетаинового красителя. Таким образом, целесообразно отнести структуру **III** к окрашенному таутомеру. В растворах при $pH < 2$ наблюдается обесцвечивание двукратно протонированной формы **IV**. Формы **II** и **IV** должны быть бесцветными, только у формы **III** должен фиксироваться сильный сольватохромный сдвиг полосы поглощения. Значения pK_a и pK_a' , которые относятся к равновесиям ($HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$) и ($H_2R^{2+} \rightleftharpoons HR^+ + H^+$) соответственно, являются в действительности сложными константами. Связь макроскопических констант K_a с микроскопическими значениями k можно представить следующим образом (схема 1.2):

$$K_a^{-1} = k_1^{-1} + k_2^{-1} \quad (1.26)$$

$$K_a' = k_3 + k_4. \quad (1.27)$$

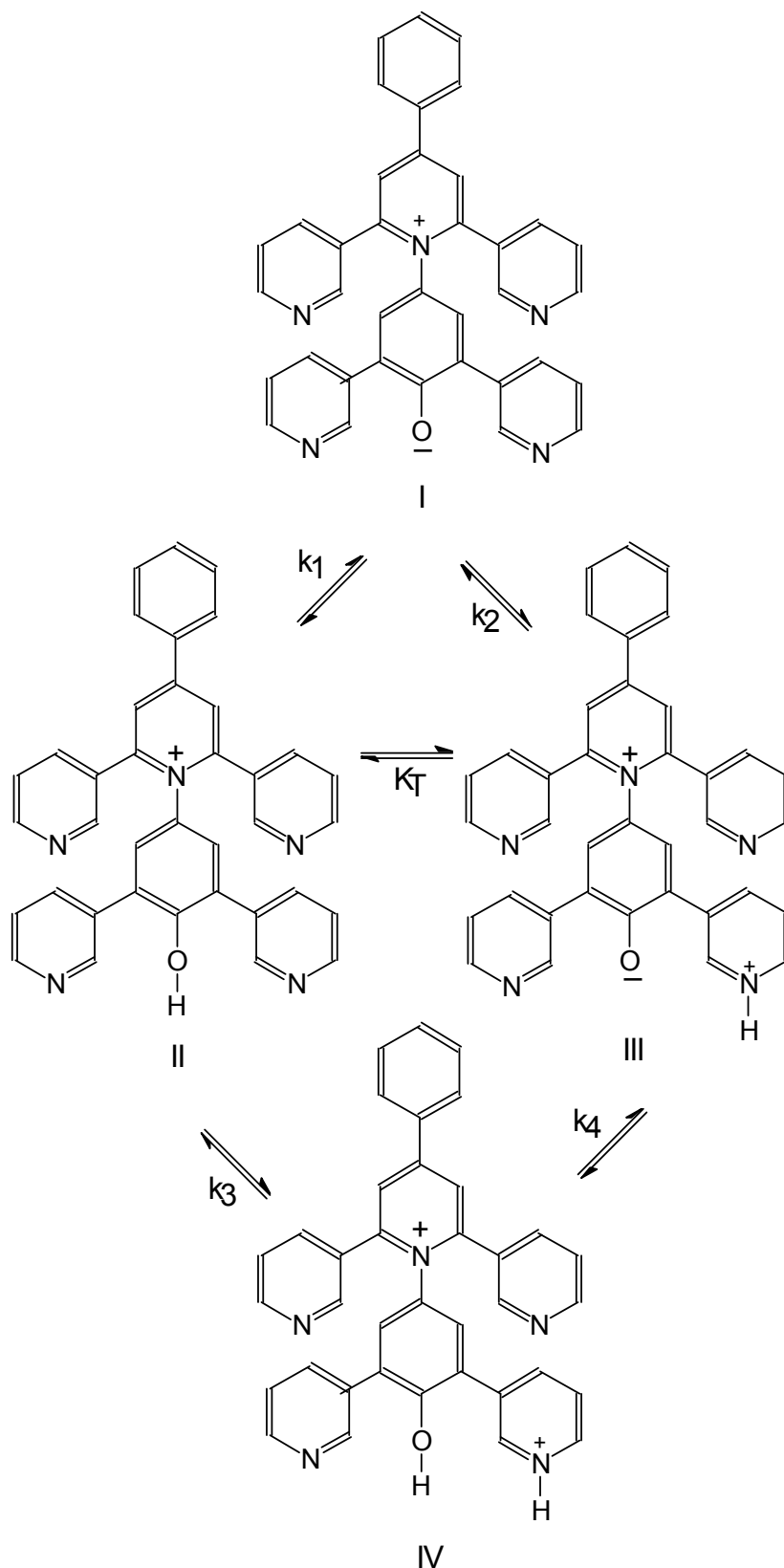


Схема 1.2. Протолитические равновесия бетаинового красителя $E_T(13)$: $K_T = (III)/(II)$; $k_1 = a_{H^+}(I)/(II)$; $k_2 = a_{H^+}(I)/(III)$; $k_3 = a_{H^+}(II)/(IV)$; $k_4 = a_{H^+}(III)/(IV)$

Зная константу таутомерного равновесия ($\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$), K_T , можно оценить значения pK , используя следующие уравнения (1.28 и 1.29), которые легко получить из детальной схемы 1.2 протолитических равновесий для красителя $E_T(13)$:

$$pK_a = pK_1 + \lg(1 + K_T) = pK_2 + \lg(1 + K_T^{-1}) \quad (1.28)$$

$$pK'_a = pK_3 - \lg(1 + K_T) = pK_4 - \lg(1 + K_T^{-1}). \quad (1.29)$$

Однако такие константы, как K_T , являются экстратермодинамическими величинами. Для ориентировочной оценки значения K_T следует предположить, что коэффициент молярного поглощения таутомера **III** равен таковому для цвиттерионной формы **I**. Это позволяет рассчитать значения pK , представленные в табл. 1.4. Точность значений pK_2 в воде, водном этаноле и в растворах ДСН ниже, чем точность значений pK_1 , как и для значений pK'_a , и, следовательно, значений pK_3 и pK_4 . Здесь представлены только ориентировочные оценки этих значений, однако можно утверждать, что полученные величины в целом правдоподобны, учитывая вышеупомянутую основность гетероатома азота.

Таблица 1.4

Значения pK_a и pK'_a бетаинового красителя $E_T(13)$
в различных средах, 25°C

Константа	Вода		50 % (по массе) водный этанол		0.01 М раствор ДСН
	0.05 М NaCl	$I \rightarrow 0$	0.05 М NaCl	$I \rightarrow 0$	0.05 М NaCl
pK_a	6.74 ± 0.04	6.66	7.40 ± 0.13	7.24	8.05 ± 0.05
pK'_a	≈ 3.0	—	≈ 3.7	—	≈ 4.5
K_T	0.23	0.23	0.16	0.16	0.36
pK_1	6.65	6.57	7.34	7.18	7.92
pK_2	6.01	5.93	6.54	6.38	7.47
pK_3	≈ 3.1	—	≈ 3.8	—	≈ 4.6
pK_4	≈ 3.7	—	≈ 4.6	—	≈ 5.1

Влияние структуры бетаинового красителя на константы диссоциации. Значение pK_1^w для протонированного бетаинового красителя $E_T(13)$ составляет 6.57, что на 2.1 логарифмических единицы ниже соответствующего значения pK_a^w для катиона красителя $E_T(30)$ в воде [38, 52]. Замещение четырех фенильных групп 3-пиридилными кольцами (константа Гаммета (σ_a) для 3-пиридила равна +0.72 [141]) понижает основность фенолятной части красителя $E_T(13)$, так как пиридиный и фенолятная часть этих бетаиновых красителей сильно повернуты относительно связи N–C. Так, для бромпроизводного красителя $E_T(30)$ межплоскостной угол составляет 65° [142] согласно рентгеноструктурному анализу, что находится в соответствии с рассчитанным значением 68° для основного электронного состояния стандартного бетаина $E_T(30)$ в газовой фазе [143]. ⁶⁾ Сопряженное взаимодействие между этими двумя частями сильно снижается, и электронное влияние двух 3-пиридилных колец, находящихся в пиридиновой части красителя, должно быть незначительным. Это объяснение согласуется с более низкой основностью хлорзамещенного бетаинового красителя $E_T(33)$, вызванной сильным электроноакцепторным влиянием заместителей хлора в орто-положениях (схема 1.1) [38].

Значение pK_a^w сопряженного катиона HR^+ красителя $E_T(33)$ с двумя атомами хлора в орто-положениях на 3.86 ед. ниже, чем у стандартного бетаина $E_T(30)$. Следует отметить, что значение pK_a^w 2,6-дихлорфенола составляет 6.80 [144], т. е. на 3.2 ед. ниже, чем для фенола. По сравнению с фенолом у красителя $E_T(13)$ имеются две пиридилные группы в орто-положениях. Несмотря на это, такие сопоставления возможны из-за небольшого электронного влияния арильных и алкильных групп в качестве заместителей. К тому же две *о,о'*-фенильных группы не находятся в одной плоскости с фенолятной частью, которая понижает мезомерное влияние этих арильных групп. Действительно, значение pK_a^w сопряженного катиона бетаинового красителя $E_T(1)$ без двух фенилов в орто-положениях оксигруппы составляет 8.43 (при ионной силе 0.05 $pK_a^w = 8.51$ [145]), следовательно, совпадает с таковым для

стандартного красителя $E_T(30)$. Таким образом, такие объемистые *орто*-заместители не изменяют значение pK_a^w .

Кстати, рассматривая группу 2,4,6-трифенил-1-пиридиния в качестве заместителя в положении 4 фенола, можно констатировать, что значение pK_a^w катиона красителя $E_T(30)$ также существенно ниже, чем у незамещенного фенола (9.98). Это показывает, что электронное влияние положительно заряженного пиридиниевого заместителя хотя и меньше, однако все же подобно влиянию нитро-группы. Включая в рассмотрение 4-нитрофенол [144], получаем следующий ряд уменьшающихся значений pK_a^w : 8.64 (катион $E_T(30)$) > 7.15 (4-нитрофенол) > 6.57 (катион $E_T(13)$) > 4.78 (катион $E_T(33)$). Интересно отметить, что значения pK_a^w 4-нитро-2,6-дитретбутилфенола и 4-нитрофенола практически совпадают: 7.2 [146] и 7.15, соответственно, тогда как значение pK_a^w для 2,6-дитретбутилфенола на 1.7 ед. выше, чем для фенола.

Влияние мицеллярного микроокружения на спектры и диссоциацию бетаинов. Постоянство значений pK_a^a красителя $E_T(13)$ при варьировании концентрации ДСН (табл. 1.2) подтверждает полное связывание обеих форм индикатора мицеллами анионного ПАВ. Небольшое уменьшение значения pK_a^a при концентрации ДСН 0.05 М вызвано повышением равновесной концентрации ионов Na^+ в объемной фазе за счет частичной диссоциации ДСН в мицеллах согласно уравнению (1.30):

$$[Na_w^+] = c_{Na^+} + KKM + (c_{ПАВ} - KKM) \cdot \alpha, \quad (1.30)$$

где c_{Na^+} – аналитическая концентрация ионов Na^+ , создаваемая поддерживающим электролитом; KKM – значение критической концентрации мицеллообразования при данной c_{Na^+} ; степень диссоциации, α , принимаем равной 0.20.

Так, для ДСН и его гомологов при ионной силе буферной смеси 0.05 М истинное значение $[Na_w^+]$ составляет 0.052–0.055 М, что не приводит к дополнительным изменениям pK_a^a более чем на 0.01–0.03 ед. pK_a^a , как это следует из значения $d(pK_a^a)/d(\lg[Na_w^+]) = -0.85$ [140].

Солевые эффекты, то есть влияние поддерживающих электролитов на значения pK_a^a , обычно описываются моделью экранирования поверхностного заряда [1, 140]. Эта модель предполагает уменьшение значений pK_a^{ac} в мицеллах ДСН с увеличением ионной силы объемной фазы.

Эффекты среды (то есть ΔpK_a^{ac}) для красителей $E_T(30)$ и $E_T(13)$ в мицеллах ДСН равны 2.1 [140] и 1.4 (табл. 1.2): $8.05 - 6.66 = 1.39$; $\Delta pK_1^{ac} = 7.92 - 6.57 = 1.35$) соответственно. Согласно уравнению (1.13), различие значений ΔpK_a^{ac} двух индикаторов может быть вызвано как сольватационным эффектом (то есть значениями γ), так и различием в значениях ψ в области их локализации. Хотя наши результаты показывают снижение кислотной силы красителя $E_T(13)$ в растворах ДСН по сравнению с водным раствором, эффект менее выражен, чем для зонда $E_T(30)$. Возможно, этот результат объясняется менее глубоким внедрением в мицеллы форм красителя $E_T(13)$ по сравнению с красителем $E_T(30)$ из-за более низкой гидрофобности красителя $E_T(13)$. При переходе от воды к мицеллам ДСН красный сдвиг полосы поглощения ($\Delta\lambda_{\max}$) красителя $E_T(13)$ равен 31 нм, тогда как для красителя $E_T(30)$ $\Delta\lambda_{\max} = 44$ нм. Это является доказательством более «водного» микроокружения красителя $E_T(13)$ в мицеллах ДСН по сравнению с мицеллярным микроокружением красителя $E_T(30)$. Поэтому, видимо, разумно объяснить различия в значениях ΔpK_a^{ac} (или ΔpK_1^{ac}) двух красителей тем, что в случае красителя $E_T(13)$ значение pK_a^i меньше отличается от pK_a^w . В то же время, можно предположить, что этот индикатор локализуется в области мицелл с меньшим значением $|\psi|$, чем краситель $E_T(30)$.

Экспериментальные данные, полученные для красителей $E_T(30)$ и $E_T(13)$ в 50 % (по массе) водном этаноле, до некоторой степени проясняют ситуацию. Как видно из табл. 1.3, обнаруженный спектральный эффект для красителя $E_T(13)$ имеет тот же знак, что и для красителя $E_T(30)$, однако менее выражен. Это может рассматриваться как проявление особенностей избирательной сольватации красителей

$E_T(30)$ и $E_T(13)$ более полярным компонентом смешанного растворителя. И действительно, батохромный сдвиг полосы поглощения намного меньше для красителя $E_T(13)$, чем для красителя $E_T(30)$: 37 и 64 нм соответственно (табл. 1.3).

Интересно, что значения λ_{\max} двух красителей, стандартного бетаина $E_T(30)$ и $E_T(13)$, в 50 %-ном водном этаноле практически такие же, как в метаноле. Однако значение λ_{\max} в этаноле в случае красителя $E_T(30)$ на 33 нм выше, чем в 50 %-ном водном этаноле, в то время как для гидрофильного красителя $E_T(13)$ это различие составляет лишь 20 нм. Возможно, это может рассматриваться как доказательство нивелирующего действия водородных связей между спиртом и пиридинными атомами азота.

Значения λ_{\max} указывают, что микроокружение окрашенных форм бетаинов в слое Штерна мицелл ДСН более «водное», чем микроокружение в 50 %-ном водном этаноле. Следовательно, различие в значениях pK_a^i красителей вряд ли может быть таким, чтобы превысить различие ΔpK_a (ΔpK_1) в смешанном растворителе. Поэтому существенная разница в значениях ΔpK_a^{ac} (ΔpK_1^{ac}) связана, главным образом, с различным вкладом электростатической составляющей ($-\psi F/2.3 RT$) (ур. 1.13) для двух бетаиновых красителей.

Вероятно, более гидратированное микроокружение окрашенных форм R красителя $E_T(13)$ по сравнению с красителем $E_T(30)$ компенсируется идентичным характером сольватации бесцветных форм HR^+ , и отношение γ_R/γ_{HR} изменяется не так сильно при переходе от одного красителя к другому, как на то указывают значения $\Delta\lambda_{\max}$ и Ψ .

Следует отметить, что не только значения λ_{\max} , но также и интенсивность поглощения (молярный коэффициент поглощения) дает некоторую информацию о характере сольватации (гидратации). Так, значения λ_{\max} красителя $E_T(13)$ в водных растворах сульфата натрия (2 М) и *n*-пентилсульфоната натрия (0.1 М) равны 452 нм и близки к величине λ_{\max} в воде: 459 нм. Однако интенсивности поглощения совпадают со значением, полученным в 50 %-ном водном этаноле (рис. 1.9), указывая на сильные изменения в характере гидратации.

Выраженную гидрофильную природу красителя $E_T(13)$ по сравнению со стандартным красителем $E_T(30)$ доказывают и следующие эксперименты.

(1) В мицеллярных растворах ЦДАПС (0.001 М) значение λ_{\max} формы R красителя $E_T(13)$ составляет 459 нм, значение pK_a^a (6.74 ± 0.04 при $I = 0.05$ М) также практически совпадает с pK_a^w (табл. 1.2). В этом случае $pK_a^a \neq pK_a^{ac}$. В то же время для красителя $E_T(30)$ значение $\lambda_{\max} = 550$ нм ($E_T(30) = 52.0$ ккал/моль), $\Delta\lambda_{\max} = 97$ нм, значение pK_a^a равно 8.0, причем остается постоянным в области концентраций $5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ М; $\Delta pK_a^{ac} = -0.6$.

(2) В растворе β -циклодекстрина (0.005 М) значение λ_{\max} красителя $E_T(13)$ составляет 460 нм, тогда как в случае красителя $E_T(30)$ наблюдается батохромный сдвиг (≈ 10 нм).

Попытки изучить кислотно-основные свойства красителя $E_T(13)$ в мицеллярных растворах катионных и неионных ПАВ привели к неожиданным результатам: никаких выраженных длинноволновых полос поглощения форм R не регистрировалось в растворах ЦТАБ, ЦПХ, Тритона X 100 и НФ-12. Однако растворы оставались желтого цвета; в УФ области обнаружены максимумы, составляющие 368 нм и 364 нм для катионного и неионного ПАВ соответственно. В настоящее время объяснения данным фактам не найдено. В случае неионных ПАВ присутствие некоторых примесей, например остатков оксида этилена, может быть значительным, как ранее было обнаружено для красителя $E_T(30)$ [52].

Таким образом, использование бетаиновых красителей различного строения в качестве сольватохромных и кислотно-основных индикаторов позволяет изучить одновременно несколько свойств ультрамикрорегетерогенных систем, в частности мицеллярных растворов ПАВ, и получить дополнительную информацию об их внутренней структуре. Результаты данного исследования показывают сильное дифференцирующее действие мицеллярных растворов ДСН как на спектральные, так и на кислотно-основные свойства бетаиновых красителей.

1.2.2. Специфические солевые эффекты в мицеллярных растворах катионных ПАВ, модифицированных гидрофобными анионами: исследования с помощью сольватохромных бетаиновых индикаторов. Хорошо известно, что добавление избыточных количеств неорганических солей, а также, в особенности, солей с органическим анионом (например, салицилат-, тозилат- и др.) к водным мицеллярным растворам катионных ПАВ приводит к перестройкам мицелл «сфера → цилиндр». Это показано многочисленными экспериментальными методами: электронной микроскопией, вискозиметрией, ЯМР и ЭПР [147–152]. В слое Штерна катионных мицелл Cl^- и Br^- ионы обмениваются на салицилат-ионы, тозилат-ионы и более гидрофобные анионы. Как правило, такие мицеллярные превращения приводят к ослаблению гидратации мицеллярной поверхности [1, 151, 152]. Если это имеет место, то такой эффект «высушивания» должен подтверждаться сольватохромными зондами. Для пиридиновых *N*-фенолятных бетаиновых красителей, имеющих отрицательную сольватохромную, дегидратация (гидрофобизация) мицеллярной поверхности должна приводить к батохромному сдвигу полосы поглощения в таких системах.

Однако нами был зафиксирован существенный (в некоторых случаях до 75 нм) гипсохромный сдвиг полос поглощения стандартного бетаинового красителя **1** (схема 1.3^{*}) вместо красного сдвига в мицеллярных растворах катионного ПАВ (0.001 М) при введении 10-кратного избытка противоионов [153, 154]. Наиболее выраженный гипсохромный сдвиг спектра поглощения появляется в случае добавок тозилат-ионов, а также *n*-алкилсульфонатов ($\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{SO}_3^-$, $n = 6\text{--}10$). Значение pH в мицеллярных растворах поддерживалось постоянным и равным 12 для превращения красителя в цвиттерионную окрашенную форму. Варьирование концентраций катионных ПАВ и органических анионов, особенно их увеличение, приводит к исчезновению «особого эффекта» с максимумом полосы поглощения ~470 нм и к появлению полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 540$ нм. Эти необычные результаты, обнаруженные в водных мицеллярных растворах с концентрацией

* По приведенной здесь нумерации красителю **1** соответствует бетаиновый индикатор **I** в подразделе 1.2.1; красителю **5** – бетаин **II**; красителю **4** – бетаин **III**.

цетилтриметиламмония или *N*-цетилпиридиния и органических анионов 0.001 М и 0.01 М соответственно («критическая зона» концентраций), были объяснены нами как следствие «вытеснения» цвиттерионной формы бетаинового индикатора на периферию цилиндрических или червеобразных мицелл [153, 154]. В воде значение λ_{\max} бетаинового красителя **1** составляет 453 нм [39, 153].

	№	R ¹	R ²	R ³
	1	H–	H–	H ₅ C ₆ –
	2	⁺ Na [–] O ₂ C	H–	H ₅ C ₆ –
	3	H–	H–	H–
	4	H–	H–	Cl–
	5	H–	H–	(H ₃ C) ₃ C–
	6	F ₃ C–	F ₃ C–	4–CF ₃ –C ₆ H ₄ –
	7	H–	H–	–(H ₂ C) ₉ –
	8	F ₁₃ C ₆ –	F ₁₃ C ₆ –	H ₅ C ₆ –
	9	(H ₃ C) ₃ C–	(H ₃ C) ₃ C–	4–(H ₃ C) ₃ C– C ₆ H ₄ –

Схема 1.3. Молекулярная структура использованных сольвато-хромных бетаиновых индикаторов

В начале исследования нами были изучены водные мицеллярные растворы ЦТАБ и *N*-цетилпиридиний бромида, модифицированные добавлением различных органических анионов (всего исследовано двадцать четыре соли). Концентрация бетаиновых красителей **1**, **3** и **9** составляла $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ М. Относительно гидрофильный бетаин **3** связывается мицеллами ЦТАБ при концентрации ПАВ 0.001 М не полностью, тогда как гидрофобный краситель **9** осаждается из водного мицеллярного раствора ЦТАБ (0.001 М) при добавлении салицилат-, тозилат- и других анионов.

Некоторые из добавленных к катионным мицеллам органических анионов вызывают сильный голубой сдвиг полосы поглощения бетаинов. Иногда гипсохромный сдвиг полосы поглощения выражен не так сильно ($\Delta\lambda_{\max} \sim 10\text{--}15$ нм), а в некоторых случаях даже отсутствует. Очевидно, что структура комплекса «краситель + мицелла» модифицируется различным образом под действием разных органических анионов.

Как продолжение исследования этого эффекта и изучения свойств модифицированных органическими анионами мицелл катионных ПАВ представлялось важным выяснить, носит ли это явление общий характер. Поэтому были изучены девять сольватохромных бетаиновых индикаторов различной молекулярной структуры (схема 1.3) в мицеллах различных катионных ПАВ с добавками разных противоионов.

Следует отметить, что молекулы бетаинов имеют довольно большие размеры. Например, общий ван-дер-ваальсовый объем стандартного бетаина **1** составляет 0.83 нм^3 [135], однако объем сферической мицеллы ЦТАБ в среднем в 70 раз больше. В качестве катионных ПАВ были использованы ЦТАБ, *N*-цетилпиридиний бромид (ЦПБ) и *n*-октадецилтриметиламмоний хлорид (ОТАХ), как органические анионы (преимущественно в виде натриевых солей): тозилат-, салицилат-, бензоат-, 4-нитробензоат-, 2-сульфобензоат-, *n*-гептаноат-, *n*-алкилсульфонаты ($\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{SO}_3^-$, $n = 5, 6, 8, 10$). Исследовалось также влияние неорганических ионов: гидроксид-, силикат-, хлорид-, бромид-ионов.

Водорастворимые зонды: бетаиновые красители 2–4. В водных мицеллярных растворах катионных ПАВ гипсохромный сдвиг полосы поглощения зарегистрирован для бетаинов **2–4** при добавках тозилат-, салицилат-, бензоат-ионов, а также *n*-петил-, *n*-гексил- и *n*-децилсульфонатов, как и в случае стандартного сольватохромного индикатора **1**. На рис. 1.11 приведены спектры поглощения бетаина **2** в растворах. В «вытесненном» состоянии значение λ_{max} бетаина **2** равно 463 нм, как в водном растворе. Стоит отметить, что добавка к воде 0.01 М *n*-C₁₀H₂₁SO₃Na не влияет на спектр поглощения индикатора, и он полностью совпадает со спектром в воде (на рис. 1.11 этот спектр не приводится).

Значение λ_{max} бетаина **2** в мицеллярном растворе ЦТАБ без добавок анионов составляет 541 нм. Хотя данный краситель более гидрофильный по сравнению со стандартным индикатором **1**, он все же благодаря электростатическому взаимодействию локализуется в мицеллах. Важно отметить, что поверхность мицелл при исследованных концентрациях ПАВ и анионов (0.001 М и 0.01 М соответственно), остается положительно заряженной. Это было показано как электрофоретическим методом, так и определением кажущихся констант диссоциации индикаторов [153].

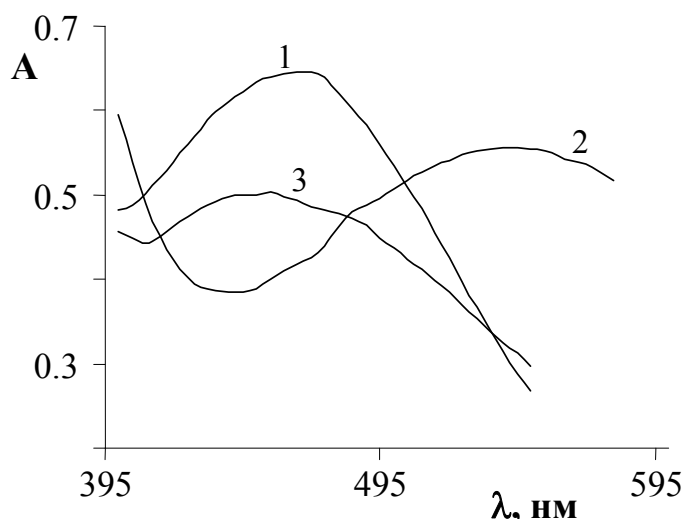


Рис. 1.11. Спектры поглощения бетаинового красителя **2** в растворах при pH = 12 (NaOH): (1) вода; (2) 0.001 М ЦТАБ; (3) 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М *n*-C₁₀H₂₁SO₃Na

При увеличении концентрации ЦТАБ до 0.1 М наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения бетаина **2** ($\Delta\lambda_{\max} = 9$ нм) по сравнению с мицеллярным раствором ЦТАБ (0.001 М), как и в случае со стандартным бетаином **1**. Таким же образом действуют и добавки 0.01 М NaBr ($\Delta\lambda_{\max} = 6$ нм) или 4 М KCl ($\Delta\lambda_{\max} = 33$ нм) к 0.001 М раствору ЦТАБ. Значения λ_{\max} бетаинового красителя **2** в различных системах представлены в табл. 1.5.

Таким образом, предположения о различии между анизометрическими мицеллами, которые образуются в концентрированных растворах ПАВ (или в присутствии неорганических электролитов) и тех, что возникают после добавок тозилат-, салицилат-анионов, верны (табл. 1.5). Данные электронной микроскопии также подтверждают эти особенности (рис. 1.12), более подробная интерпретация результатов применения этого метода приводится ниже в этом разделе.

Красители **3** и **4** достигают полного связывания катионными мицеллами только при концентрации ПАВ 0.01 М. Поэтому трудно судить на основании спектров поглощения этих бетаинов об «эффekte вытеснения» из мицелл при добавках тозилат-ионов. Так, при концентрации 0.001 М ЦТАБ (ЦПБ) некоторая доля красителя **3** находится в водной фазе даже без добавок органических анионов.

Таблица 1.5

Значения λ_{\max} бетаинового красителя 2¹ в мицеллярных растворах ЦТАБ и ЦПБ (0.001 М) + органический анион (0.01 М), рН=12, 25°C

Анион	λ_{\max} (± 1 нм)	
	ЦТАБ	ЦПБ
–	541	543
Br [–]	547	546
– ²	550	–
Cl [–] (4 М KCl)	574	–
H ₇ C ₇ -SO ₃ [–]	463	463
H ₂₁ C ₁₀ -SO ₃ [–]	463	раствор мутный
H ₁₃ C ₆ -SO ₃ [–]	470	484
HSal [–]	471	478
H ₁₃ C ₆ -CO ₂ [–]	473	–
H ₁₁ C ₅ -SO ₃ [–]	487	–
H ₅ C ₆ -CO ₂ [–]	534	541
[–] O ₃ S-H ₅ C ₆ -CO ₂ [–]	543	–

¹ λ_{\max} = 463 нм в воде; ² 0.1 М ЦТАБ.

Значения λ_{\max} бетаина **3** в воде и в 0.001 М растворе ЦТАБ (ЦПБ) составляют 410 и 416 нм соответственно. Последнее значение уменьшается до 412 нм при добавках 0.01 М *n*-пентил-, *n*-гексил- и *n*-децилсульфонатов. В случае бетаина **4** значение λ_{\max} = 409 нм в воде и 421 нм в 0.001 М растворе ЦТАБ. При добавках 0.01 М тозилата-, бензоата- и *n*-гексилсульфоната к растворам ПАВ, значение λ_{\max} становится равным 410 нм, тогда как добавки салицилат-ионов и 2-сульфобензоат-ионов вызывают сдвиг полос поглощения до 413–415 нм. В условиях полного связывания мицеллярной псевдофазой значение λ_{\max} красителя **3** равно 460–463 нм (0.01 – 0.22 М катионного ПАВ), значение λ_{\max} красителя **4** составляет 458 нм (0.01 М ЦТАБ).

Осаждение зондов в «критической области» концентраций: бетаиновые красители 5 и 6. Фенолятная группа зонда **5** хорошо защищена от образования водородных связей с протонными растворителями благодаря двум объемистым *трет*-бутильным группам в положениях 2 и 6 (схема 1.3). Гидрофобность зонда **6** существенно выше, чем стандартного бетаина **1**.

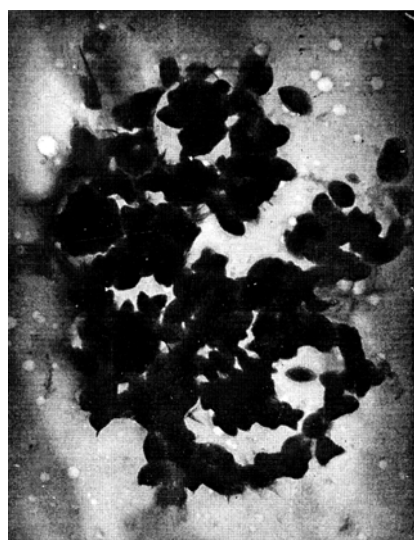
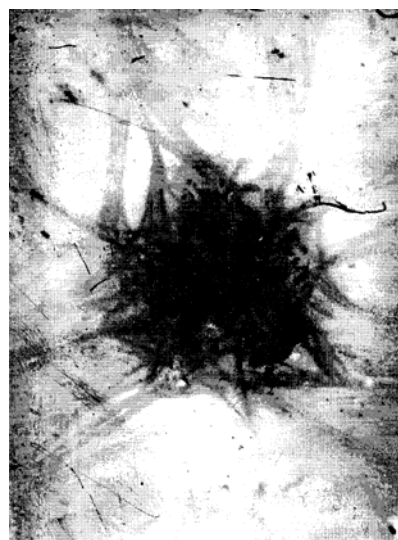
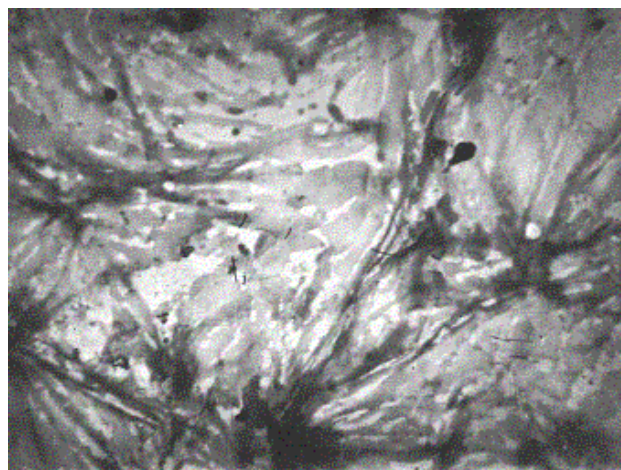
**a** ($\times 18000$)**б** ($\times 20000$)**в** ($\times 12000$)

Рис. 1.12. Фотографии электронной микроскопии: (**a**) 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М NaOH; (**б**) 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М $\text{H}_7\text{C}_7\text{-SO}_3^-$ + 0.02 М NaOH; (**в**) 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М $\text{H}_7\text{C}_7\text{-SO}_3^-$ + 0.02 М NaOH + бетаиновый краситель **1**

Значения λ_{max} красителей **5** и **6** в водных мицеллярных растворах ЦТАБ (ЦПБ) равны 600 и 568 нм соответственно. Полосы этих красителей сдвигаются батохромно на ~ 60 нм (для красителя **5**) и ~ 28 нм (для красителя **6**) по сравнению с λ_{max} стандартного красителя **1** в этих же системах. Сопоставление величин λ_{max} различных бетаиновых красителей может быть выполнено с использованием линейных корреляций между их молярными энергиями переноса, $E_{\text{T}}(\text{ккал/моль}) = 28591/\lambda_{\text{max}}$ (нм), измеренными в растворителях различной полярности

[39]. Для бетаиновых красителей **6** и **1** имеет место следующая линейная зависимость для растворителей различной полярности:

$$E_T(\mathbf{6}) = 1.38 + 0.961 E_T(\mathbf{1}), n = 26, r = 0.995. \quad (1.31)$$

В водном мицеллярном растворе ЦТАБ (0.001 М) для зонда **1** значение $\lambda_{\max} = 534$ нм, следовательно, для бетаина **6** расчет по уравнению (1.31) дает значение 541 нм. Экспериментальное значение $\lambda_{\max} = 568$ нм для красителя **6** указывает на менее полярное (более гидрофобное) микроокружение зонда **6** по сравнению с индикатором **1**, возможно из-за более глубокого погружения молекул **6** в псевдофазу.

Ситуация с красителем **5** менее ясная. Соответствующая корреляция, полученная из спектральных данных, измеренных в 47 растворителях различной полярности:

$$E_T(\mathbf{5}) = 4.940 + 0.781 E_T(\mathbf{1}), n = 47, r = 0.943 \quad (1.32)$$

дает для красителя **5** ожидаемое значение $\lambda_{\max} = 611$ нм. При этом использование данных только для 16 апротонных растворителей или 17 протонных растворителей приводит к значениям 634 и 583 нм соответственно. Таким образом, если рассматривать поверхность раздела мицелла / водная фаза как протонный растворитель, то экспериментальное значение $\lambda_{\max} = 600$ нм для зонда **5** на 17 нм больше, чем ожидаемое, и зонд **5** находится в менее полярном (менее гидратированном, более «высушенном») окружении, чем зонд **1**.

«Эффект вытеснения» красителя **5** не обнаружен в водных растворах ЦТАБ (или ЦПБ) с добавками тозилат-, *n*-гексил- и *n*-октилсульфонатов, 2-сульфобензоата-, бензоат-, салицилат- и силикат-ионов. Наблюдается лишь его осаждение в виде высокодисперсных частиц из-за очень низкой растворимости в воде. Аналогичная картина наблюдается и с красителем **6**, а ранее наблюдалась и с красителем **9** [153]. Только в системе «зонд **5** + ЦТАБ + 2-сульфобензоат-ион» нам удалось измерить значение λ_{\max} , равное 582 нм. Следовательно, модификация катионных мицелл 2-сульфобензоат-ионом приводит к небольшому гипсохромному сдвигу полосы поглощения $\Delta\lambda_{\max} = 18$ нм красителя **5** относительно «чистого» мицеллярного раствора ЦТАБ.

Зонды с плохо выраженными спектральными эффектами в видимой области: бетаиновые красители 7 и 8. Бетаиновый краситель **8**, труднорастворимый

даже в мицеллярных растворах, был изучен только в двух системах: в водном растворе ЦТАБ (0.001 М), $\lambda_{\max} = 654$ нм, и в этом же растворе с добавкой тозилат-иона, $\lambda_{\max} = 652$ нм. Отсутствие «эффекта вытеснения» может быть объяснено особенностями молекулярной структуры красителя **8**: вероятно, наличие групп C_6F_{13} обуславливает глубокое проникновение в мицеллы. Такая локализация не может быть изменена мицеллярными перестройками и размерами мицелл. Для бетаинового красителя **7** слабо выраженный «эффект вытеснения» наблюдается в случае мицелл цетилтриметиламмоний тозилата: в водном растворе ЦТАБ (0.001 М), $\lambda_{\max} = 543$ нм, с добавкой тозилат-иона (0.01 М) – $\lambda_{\max} = 534$ нм. Таким образом, наблюдаемый голубой сдвиг с $\Delta\lambda_{\max} = 543 - 534 = 9$ нм довольно незначителен. Уменьшение концентрации тозилат-иона до 0.005 М и 0.001 М приводит к восстановлению значения $\lambda_{\max} = 543$ нм, как в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.001 М). В других случаях, при добавках 0.01 М *n*-гексилсульфоната, 2-сульфобензоата, бензоата- и салицилата- к водному 0.001 М раствору ЦТАБ зарядопереносная полоса красителя **7** остается неизменной с $\lambda_{\max} = 541 - 545$ нм. В этом случае важным является особенность строения красителя **7**: его вытеснение в более гидрофильную (гидратированную) область затруднительно из-за наличия гидрофобной «петли», которая локализуется в области углеводородного ядра мицеллы и действует как «якорь».

Особенности влияния анионов и природа мицеллярных превращений. *Классификация анионов.* Основываясь на результатах проведенного исследования [153, 154], мы предложили следующую классификацию анионов. Изученные анионы могут быть разделены на три группы согласно их способности вызывать голубой сдвиг сольватохромной зарядопереносной полосы бетаиновых красителей, растворенных в 0.001 М растворе катионного ПАВ: **I группа** – тозилат-ион и *n*-алкилсульфонаты ($H_{2n+1}C_n-SO_3^-$, $n = 6 - 10$), $\Delta\lambda_{\max} = 70 - 80$ нм по сравнению с раствором катионного ПАВ; **II группа** – анионы *n*- $H_{11}C_5-SO_3^-$, *n*- $H_{13}C_6-CO_2^-$, $Cl_3C-CO_2^-$, $F_3C-CO_2^-$, салицилат-, бензоат-, 2-хлорбензоат-, 2-сульфобензоат-, бифталат-, $\Delta\lambda_{\max} \sim 15$ нм; (3) **III группа** – ацетат-, 5,5-диэтилбарбитурат-, 4-нитрофенолят-, анион сульфаниловой кислоты, не вызывают голубой сдвиг полосы

поглощения. Нитробензоат-ион вызывает красный сдвиг полосы поглощения. Значения λ_{\max} в мицеллярных растворах катионного ПАВ с добавками анионов различных групп даны в таблице 1.5 на примере бетаина 2.

Для анионов **II группы** «эффект вытеснения» носит промежуточный характер между связанным состоянием и полным вытеснением зонда на периферию мицеллы. Анионы **III группы** определенно вызывают некоторые изменения в структуре мицелл, однако они не приводят к вытеснению диполей сольватохромных индикаторов в более гидратированную область.

Очевидно, молекулярная структура и свойства органических противоионов определяют особенности мицеллярных превращений. В литературе имеется детальная информация относительно структуры катионных мицелл в присутствии карбоксилатов ($\text{H}_{2n+1}\text{C}_n\text{--CO}_2^-$ до $n = 5$) [155], 5-этилсалицилата [156] и гидроксibenзоата [157].

Условное деление органических анионов на три группы, предложенное нами, основывается на их влиянии на значения λ_{\max} полос поглощения бетаинов в катионных мицеллах в «критической зоне» концентраций ($c_{\text{ПАВ}} = 0.001 \text{ М}$, $c_{\text{аниона}} = 0.01 \text{ М}$). Для анионов **I группы** «эффект вытеснения», возможно, вызван удлинением мицелл, так как при низкой концентрации ПАВ (0.001 М) происходит сильное уменьшение значения KKM . В этих условиях отношение «краситель : мицелла» составляет ≥ 10 ; таким образом, затрудняется полное связывание зонда. Кроме того, превращение сферических мицелл в цилиндрические или червеобразные делает их менее подходящими для связывания таких больших по размеру молекул, как бетаины. При высоких концентрациях число модифицированных мицелл достаточно для связывания красителей, и обсуждаемый эффект в данном случае является невыраженным. Изменения в форме и размере мицелл в критической области концентраций доказаны также и другими методами, например, светорассеянием [158, 159] и малоугловым рассеянием нейтронов [157].

В мицеллярных системах «ЦТАБ + тозилат-ион» с концентрацией ПАВ 0.022 М и концентрацией аниона 0.025 М, $\lambda_{\max} = 548 \text{ нм}$ [160], а при $c_{\text{ПАВ}} = 0.044 \text{ М}$ и $c_{\text{аниона}} = 0.05 \text{ М}$ происходит желатинирование

системы и раствор не вытекает из колбы при переворачивании, что согласуется с данными о высокой вязкости таких систем [161].

Влияние 4-нитробензоат- и силикат- ионов. Некоторые дополнительные эксперименты были выполнены с зондом **1** в мицеллярном растворе ЦТАБ с добавкой 4-NO₂-Benz⁻ и SiO₃²⁻ ионов. В 0.001 М растворе ЦТАБ зарядопереносная полоса красителя **1** сдвигается заметно в красную область после добавки 0.01 М 4-NO₂-Benz⁻ ($\Delta\lambda_{\max} = 19$ нм), возможно, из-за высокой гидрофобности аниона. Аналогичный эффект был зарегистрирован нами ранее после добавки 3-NO₂-Benz⁻ ионов [153].

Как известно, добавки силикат-ионов к мицеллярным растворам катионных ПАВ приводят к изменениям в размере и форме мицелл и, следовательно, вязкости мицеллярной системы [162]. Мы изучили сольватирующие свойства мицеллярных растворов ЦТАБ с добавками ионов SiO₃²⁻, в области концентраций катионного ПАВ (0.001 – 0.022 М) и аниона: (0.001 – 0.025 М), используя краситель **1**. В «критической зоне» концентраций раствор становится мутным. В водных растворах с концентрациями ПАВ 0.001 М и ионов SiO₃²⁻ от 0.001 до 0.005 М значение $\lambda_{\max} = 523$ и 535 нм соответственно. При более высоких концентрациях ЦТАБ и ионов SiO₃²⁻ (C=0.02 М) значение λ_{\max} равно приблизительно 540 нм. Эффект вытеснения в системе «ЦТАБ + SiO₃²⁻» не наблюдается.

Удлинение углеводородной цепи катионного ПАВ от C₁₆ до C₁₈. Свойства мицелл другого катионного ПАВ – ОТАХ – без и с добавками органических противоионов были изучены при 30°C (температура Крафта данного ПАВ) в области «критической зоны» концентраций ПАВ и аниона, используя стандартный зонд **1**. Значение λ_{\max} бетаина **1** в мицеллярном растворе ОТАХ (0.001 М) равняется 535 нм. В присутствии 0.01 М тозилат-иона или *n*-гексилсульфонат-иона, $\lambda_{\max} = 470$ нм (в воде 453 нм), с добавкой салицилат- и бензоат- ионов, $\lambda_{\max} = 500 - 507$ нм, с 2-сульфобензоат-ионом, $\lambda_{\max} = 540$ нм. Таким образом, «эффект вытеснения» приблизительно такой же, как в мицеллах ЦТАБ, модифицированных различными органическими анионами. В случае водных мицеллярных *n*-октадецилтриметиламмониевых систем значения λ_{\max} несколько выше.

Электронная микроскопия. «Возмущающее» действие бетаиновых красителей на структуру мицелл. Типичные электронные микрофотографии представлены на рис. 1.12. Исходная система «ЦТАБ + вода» проходит через стадию концентрирования раствора при испарении растворителя, и появляются цилиндрические или червеобразные мицеллы. Однако сравнение электронных микрофотографий на рис 1.12 (а) и 1.12 (б) демонстрирует явное различие между мицеллами ЦТАБ и системой «ЦТАБ + органический ион». Следует отметить, что в присутствии красителя картина также отличается (рис. 1.12 (с)), отражая изменения в мицеллярной структуре, вызванные большой молекулой красителя.

В общем случае, применение сольватохромных красителей еще и в качестве кислотно-основных индикаторов для изучения жидких систем связано с более или менее выраженным «возмущением» (изменением) системы. В истинных растворах влияние небольших количеств кислотно-основного индикатора является незначительным на состояние равновесия буферных систем. Однако в мицеллярных системах «эффект возмущения» является неизбежным. Даже если область локализации использованных зондов может быть достоверно установлена, полученная информация всегда относится к возникшему новому комплексу «краситель + мицелла», а не к гомомицелле ПАВ.

Как известно [163], значения *ККМ*, определяемые посредством красителей, могут оказаться не совсем точными из-за образования смешанных мицелл ПАВ и красителя, которые появляются при концентрациях ниже концентрации гомомицелл. С этой точки зрения, результаты, представленные в данном исследовании, относятся не к «чистым» мицеллам катионных ПАВ с добавками органических противоионов, а к системам, дополнительно содержащим бетаиновые красители. Все же полученные данные отражают, по крайней мере, общие тенденции влияния органических противоионов на структуру мицелл катионных ПАВ.

Существует некоторая аналогия между описанным «эффектом вытеснения» и хорошо известным явлением отклонения от закона адсорбции Генри. Действительно, если мицеллы катионных ПАВ увеличиваются и удлиняются в результате превращения из мицелл

ЦТА⁺Br⁻ в мицеллы ЦТА⁺Tos⁻ или ЦТА⁺HSal⁻, то возникает недостаток псевдофазы для солюбилизации бетаиновых красителей.

Влияние избытка неорганических солей. Необходимо подчеркнуть, что «эффект вытеснения» носит обратимый (равновесный) характер. Спектр поглощения красителя **1**, представленный на рис. 1.13, демонстрирует, в первом приближении, восстановление начальной полосы поглощения при 200-кратном избытке добавленных бромид-ионов (кривая 6). Такая высокая концентрация неорганических анионов вызывает преобразование мицелл ЦТАБ, которые являются цилиндрическими [164]. Перестройки «сфера → цилиндр», как известно, приводят к дегидратации мицеллярной поверхности. Действительно, для красителя **1** значение $\lambda_{\max} = 552$ нм, тогда как в мицеллах ЦТАБ без поддерживающего электролита – 534 нм. Более того, спектры поглощения красителя **1** показывают даже некоторые различия между катионными мицеллами в присутствии 2 М KBr и в присутствии 4 М KCl (рис. 1.13). При использовании NaBr вместо KBr результаты совпадают с точностью до 2 нм.

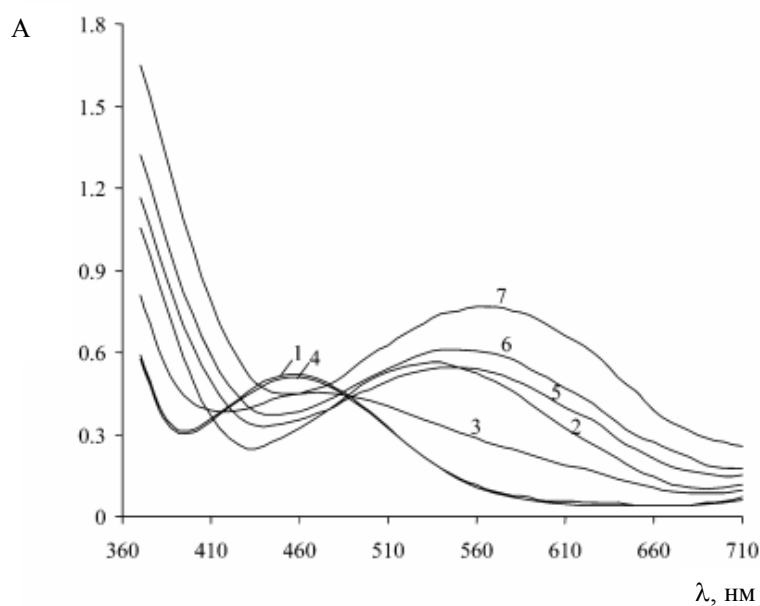


Рис. 1.13. Спектры поглощения бетаинового красителя **1**, pH = 12 (NaOH), 25°C: 1 – в воде, $\lambda_{\max} = 457$ нм; 2 – 0.001 М ЦТАБ, $\lambda_{\max} = 534$ нм; 3 – 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М C₆H₁₃SO₃Na, $\lambda_{\max} = 474$ нм; 4 – 0.01 М C₆H₁₃SO₃Na, $\lambda_{\max} = 458$ нм; 5 – 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М C₆H₁₃SO₃Na + 0.5 М NaBr, $\lambda_{\max} = 548$ нм; 6 – 0.001 М ЦТАБ + 0.01 М C₆H₁₃SO₃Na + 2 М NaBr, $\lambda_{\max} = 550$ нм; 7 – 0.003 М ЦТАБ + 4 М KCl, $\lambda_{\max} = 564$ нм

Большие избытки ионов Br^- и Cl^- (приблизительно 200–400 кратные) обеспечивают практически полное замещение органических анионов в слое Штерна катионных мицелл. Это, равно как и противоположный эффект с 10-кратным избытком тозилат-ионов и других органических анионов, объясняется в терминах параметров селективности, S_i , аналогичных константам ионного обмена [153]. Например, значения S_i для *n*-гексилсульфоната, тозилата и салицилата в системе ЦТА⁺, определенные с использованием влияния добавленных солей на кажущиеся константы диссоциации индикаторов, равны 14 ± 2 , 23 ± 5 и примерно 60 соответственно [153]. В данном случае бромид-ион выбран как стандартный ион с константой селективности, равной 1. Следует отметить, что константы селективности, полученные из значений *ККМ*, несколько ниже [153]. Так как значение рН рабочих растворов составляло 12, то некоторые ионы бромиды и хлориды могут быть замещены на гидроксид-ион. Однако в присутствии соответствующих органических ионов величины λ_{max} остаются неизменными с добавками и без добавок гидроксида натрия. Следовательно, наблюдаемый эффект вытеснения не может быть связан с трансформацией мицелл ЦТАБ в мицеллы ЦТА⁺ОН[−].

Нами также были сделаны попытки обнаружить соответствующий эффект вытеснения в симметричной ситуации с анионными мицеллами и гидрофобными противоионами. Было выполнено исследование с красителем **1** с использованием *n*-додецилсульфата натрия и цетилсульфата натрия в качестве ПАВ и тетра-*n*-бутиламмония и *N*-(*n*-бутил)пиридиния как органических противоионов. Однако «эффект вытеснения» бетаинового красителя в модифицированных мицеллах анионного ПАВ обнаружен не был.

Таким образом, перестройки мицелл катионных ПАВ можно фиксировать спектрофотометрически и даже визуалью с помощью сольватохромных молекулярных проб.

1.2.3. Влияние органических противоионов на диссоциацию кислотно-основных и сольватохромных индикаторов в мицеллярных растворах анионных ПАВ.

Небольшие добавки длинноцепочечных органических катионов *n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ (0.003 М) к мицеллярным растворам анионного ПАВ

(ДСН, 0.01 М) вызывают сильные изменения в значениях pK_a^a гидрофобного диссоциирующего в две ступени *n*-децилфлуоресцеина, связанного данной псевдофазой, подобно добавкам неорганических ионов Na^+ в значительных концентрациях (0.40 М). В табл. 1.6 приведены значения pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина в различных системах на основе анионного ПАВ. Очевидно, что такие эффекты в случае добавок органических катионов не могут быть объяснены экранированием поверхностного заряда, как в случае 0.40 М NaCl [44, 45, 98, 165]. Более того, традиционная модель, описывающая солевые эффекты [1], в данном случае также является неработоспособной. Изученный органический катион, скорее всего, адсорбируется на мицеллярной поверхности ДСН и ведет себя как ко-ПАВ, а не как противоион.

Таблица 1.6

Значения pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина в мицеллярных растворах ДСН с различными солевыми добавками, 25°C

ПАВ	Электролит	pK_{a0}^a	pK_{a1}^a
0.01 М ДСН	0.05 М NaCl	5.17±0.01	8.96±0.04
0.01 М ДСН	0.40 М NaCl	4.55±0.03	8.18±0.04
0.01 М ДСН	0.003 М <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	4.89±0.06	8.38±0.02
pK_a^a [0.05 М NaCl] – pK_a^a [0.40 М NaCl]		0.62	0.78
pK_a^a [0.05 М NaCl] – pK_a^a [0.003 М <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺]		0.28	0.58

Значения λ_{\max} *n*-децилфлуоресцеина в мицеллах ДСН с добавкой 0.003 М C₁₀H₂₁N(C₂H₅)₃⁺ для катионной, нейтральной и анионной форм равны соответственно 444 нм, 455 и 485 нм и 502 нм.

Модификация мицеллярной поверхности ДСН гидрофобными катионами *n*-C₁₀H₂₁N(C₂H₅)₃⁺ и *n*-C₁₁H₂₃N(C₂H₅)₃⁺ приводит также и к изменениям в спектрах поглощения стандартного сольватохромного индикатора Райхардта 4-(2,4,6-трифенилпиридиний)-2,6-дифенил фенолята (структурную формулу см. в разделе 1.2.1). Так, значение λ_{\max} в 0.01 М растворе ДСН равно 497 нм, тогда как с добавкой 0.003 М C₁₀H₂₁N(C₂H₅)₃⁺ или C₁₁H₂₃N(C₂H₅)₃⁺ – 503 нм, а в присутствии 0.4 М NaCl – 497 нм.

Анализ литературных и наших собственных данных показывает, что при добавлении электролитов, содержащих гидрофобные противоионы, происходит превращение сферических либо эллипсоидных мицелл ПАВ в веретенообразные, цилиндрические, ленточные, нитеобразные, «червеобразные») [1]. Эти изменения особенно наглядно проявляются в изменении реологических свойств мицеллярных растворов.

Таким образом, варьирование ионной силы раствора или введение в систему органических ионов так или иначе влияют на изменение типа мицелл ПАВ, склонность которых к полиморфизму проявляется даже без каких-либо добавок, лишь за счет повышения собственной концентрации [1, 3, 25].

Только в первом приближении можно считать, что добавление индифферентных фоновых электролитов сказывается лишь на значении Ψ ; это воздействие учитывается моделью экранирования поверхностного заряда [1]. Мицеллы всех ионных ПАВ в большей или в меньшей мере изменяют свою форму при введении неорганических [1, 166, 167] и особенно – органических [1, 158, 168] электролитов. Это приводит к изменению характера гидратации поверхности и, следовательно, может сказаться на значениях γ_i и pK_a^i индикатора.

Системы додецилсульфат натрия – органические катионы. Результаты, полученные с гексаметоксикрасным в растворах ДСН, представлены в табл. 1.7. Спектры катиона R^+ гексаметоксикрасного совпадают во всех системах ДСН – Cat^+ . Даже низкие концентрации (0.001–0.003 М) асимметричных катионов $C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3^+$ ($n = 5, 6, 9-11$) вызывают заметные изменения в значениях pK_a^{ac} гексаметоксикрасного (от 0.4 до 0.7 единиц) по сравнению с системой ДСН без органических противоионов. В системе ДСН – Na^+ такие эффекты достигаются только при концентрации ионов натрия в 50 раз больше, чем вышеупомянутая концентрация органических катионов (табл. 1.7). В то же время исследования, выполненные с красителем $E_T(30)$, показали заметные изменения в характере гидратации слоя Штерна мицелл ДСН, модифицированных небольшими добавками гидрофобных органических катионов. Например, значение λ_{max} красителя $E_T(30)$ в системе 0.01 М ДСН + 0.003 М $C_{11}H_{23}N(C_2H_5)_3^+$ равно 503 нм, тогда как в чистом ДСН значение λ_{max} составляет 497 нм.

Таблица 1.7

Значения pK_a^{ac} гексаметоксикрасного ($R^+ \rightleftharpoons ROH + H^+$)
в различных мицеллярных системах ¹, 25°C

№	добавленный катион, Cat ⁺	c, М	pK_a^{ac}	$-\delta\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^{ac}$ с добавкой Cat ⁺
1	без добавки Cat ⁺ ²	0	5.93 ± 0.01	0
2	Na ⁺ ^B	0.130	5.09	0.84
3	Na ⁺ ³	0.200	4.98	0.95
4	N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	0.001	5.83 ± 0.01	0.10
5	N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	0.001	5.80	0.13
6	N(C ₇ H ₁₅) ₄ ⁺	0.001	мутность	—
7	C ₁₁ H ₂₃ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.001	5.52 ± 0.05	0.41
8	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ ⁺	0.001	мутность	—
9	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	0.003	5.66 ± 0.03	0.27
10	N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	0.003	5.09 ± 0.06	0.84
11	N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	0.003	5.54 ± 0.09	0.39
12	N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	0.003	мутность	—
13	C ₆ H ₅ – CH ₂ – N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.003	5.24 ± 0.01	0.69
14	C ₅ H ₁₁ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.003	5.21 ± 0.05	0.72
15	C ₆ H ₁₃ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.003	5.02 ± 0.01	0.91
16	C ₉ H ₁₉ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.003	5.05 ± 0.02	0.88
17	C ₁₀ H ₂₁ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.003	5.08 ± 0.04	0.85
18	C ₁₁ H ₂₃ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	0.003	5.09 ± 0.01	0.84
19	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺ ⁴	0.020	3.77 ± 0.02	2.16
20	C ₅ H ₁₁ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺ ⁴	0.020	3.72 ± 0.01	2.21
21	N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺ ⁴	0.020	3.73 ± 0.04	2.20
22	N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺ ⁴	0.020	3.6 ± 0.1	2.33
23	N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺ ⁴	0.200	3.27 ± 0.02	2.66

¹0.01 М ДСН + Cat⁺; ²буферные растворы содержат 0.01 М Na⁺, суммарное значение [Na_w⁺] = 0.016 М; ³0.02 М ДСН; ⁴0.001 М ДСН, суммарное значение [Na_w⁺] = 0.03 М.

Напомним, что в случае КПАВ, которые представляют собой тетраалкиламмониевые соли, значение λ_{\max} красителя $E_T(30)$, как правило, находится в пределах 530–540 нм [44, 52, 152]. Такие различия в значениях λ_{\max} объясняются, вероятно, диаметрально противоположной ориентацией диполя красителя $E_T(30)$ в области Штерна анионных и катионных мицелл [80].

Нами также изучалось влияние симметричного катиона $N(C_7H_{15})_4^+$, однако даже при его концентрации 0.001 М мутность рабочих растворов препятствовала оценке значений pK_a^{ac} . Турбидиметрические исследования, выполненные в сотрудничестве с доцентом кафедры физической химии ХНУ Е. Н. Глазковой, показали, что в большинстве случаев, например в системе ДСН – $N(C_4H_9)_4^+$ или в растворах тетрабутиламмоний додецилсульфата, размер частичек суспензии составляет порядка тысячи нанометров. Данные коллоидные растворы проявляют и некоторые другие свойства гидрофобных систем, при этом весьма неустойчивы и быстро коагулируют при добавках обычных неорганических солей. Даже при низкой концентрации ПАВ в такой системе вискозиметрические исследования указывают на усиление анизотричности частиц дисперсной фазы, что может отражать перестройку мицелл «сфера \rightarrow цилиндр». Такие полиморфные превращения мицелл особенно явно наблюдаются при отношении концентраций ДСН и Ca^{2+} , равном 1 [1].⁷⁾

Влияние бензилтриэтиламмоний иона на значения pK_a^{ac} (табл. 1.7) практически такое же, как влияние катионов алкилтриэтиламмония.

Для того, чтобы удостовериться, что при низких общих концентрациях Ca^{2+} и 0.01 М ДСН равновесные концентрации органического катиона в воде, $[Cat^+]_{i,w}$, становятся незначительными, были оценены значения параметров селективности, S_i , при концентрации ДСН 0.001 М и избытке Ca^{2+} . Электрофоретические исследования в смеси 0.001 М ДСН с 0.02 М $C_5H_{11}N(C_2H_5)_3^+$ показали, что мицеллярная поверхность ДСН, модифицированная органическими противоионами, остается отрицательно заряженной.

Значения параметра селективности, S_i , и связывание противоионов. Важной проблемой является определение количества органических противоионов, переходящих в слой

Штерна, при различных начальных концентрациях Cat^+ . Обсудим данные, полученные при концентрации ДСН 0.001 М и избытке Cat^+ (табл. 1.7), которые описываются уравнением (1.33):

$$pK_a^{ac} = \text{const} - \lg \sum_i S_i [\text{Cat}_i^+]_w^{b_i}. \quad (1.33)$$

Здесь первое слагаемое («const») включает в себя значение pK_a^i , второе слагаемое отражает зависимость ψ от ионной силы водной фазы, а параметры S_i характеризуют селективность мицеллярной поверхности относительно противоионов данного сорта и связаны с константами ионного обмена; $[\text{Cat}_i^+]_w$ – равновесная концентрация данного противоиона в объемной фазе.

Особо следует отметить некоторые неожиданные эффекты. При общей концентрации Cat^+ 0.02 М значения pK_a^{ac} гексаметоксикрасного оказались практически неизменными при переходе от тетраэтиламмония до тетрабутиламмония (табл. 1.7). В этих условиях мицеллярная поверхность, возможно, полностью занята органическими катионами, и тогда в случае более гидрофобных противоионов значения pK_a^i , и S_i должны понижать pK_a^{ac} (уравнение (1.33)). Остается предположить, что обсуждаемый эффект вызван уменьшением степени диссоциации мицелл тетраалкиламмония додецилсульфата (с большими по размеру противоионами (увеличение b_i)) [1]. Согласно проведенным расчетам это может полностью компенсировать эффекты, приводящие к уменьшению значений pK_a^{ac} индикатора. Используя данные для системы ДСН – Na^+ , в отсутствие органического катиона получаем: $B = 4.40 \pm 0.02$, $b_{\text{Na}^+} = 0.84 \pm 0.02$ ($r = 0.996$) (индикатор – гексаметоксикрасный). Значение $b = 0.7$ было оценено ранее [1] в системе ДСН (0.001 М) – $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ (от 0.003 до 0.025 М), используя метиловый желтый в качестве индикатора (рис. 1.14).

Теперь обсудим полученные данные для добавки 0.02 М $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ к раствору ДСН. Если взять концентрации $[\text{Na}_w^+]$ и $[\text{Cat}_{i,w}^+]$ равными 0.031 и 0.019 М, соответственно, то легко получить значение $S_i = 66$. Для тетрапропиламмоний-иона (табл. 1.7) получается такое же значение S_i . В случае концентрации $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 0.2 М, значения $[\text{Na}_w^+]$ и $[\text{Cat}_{i,w}^+]$ составляют 0.031 и 0.169 М и $S_i = 36$.⁸⁾ Такое непостоянство

констант ионного обмена в концентрационной шкале известно из исследований ионообменных смол, стекол и т. д. и может относиться, согласно Измайлову, к значительным изменениям ионных коэффициентов активности в фазе смолы. Однако для целей настоящего исследования это не представляло большой важности. Более того, во внимание не принимаются ионные коэффициенты активности в объемной (водной) фазе. Важно лишь, что полученные значения S_i очень высоки.

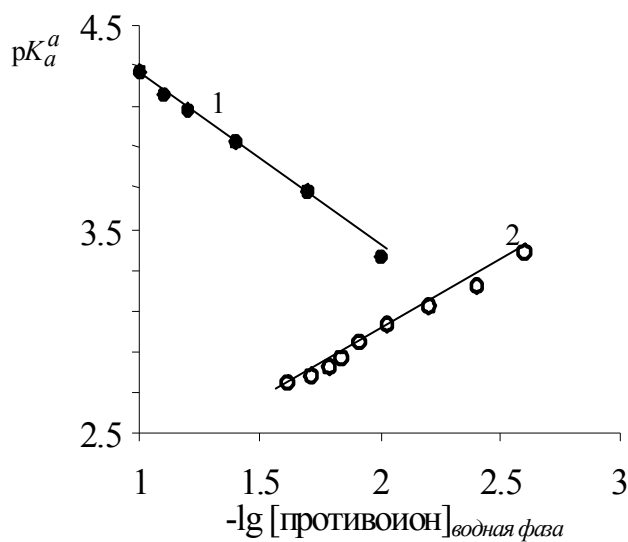


Рис. 1.14. Солевые эффекты в системах: 1 – ЦТА⁺ (0.001 М) – С₆Н₁₃SO₃⁻ – бромфеноловый синий; 2 – ДС⁻ (0.001 М) – N(C₄H₉)₄⁺ – метиловый желтый (по данным А. С. Шумахер)

Предположение о схожести значений b_i для различных алкиламмониевых катионов является упрощенным. Нами для расчетов значений S_i использовано только значение, полученное экспериментально ($b = 0.7$ для тетрабутиламмония) (см. выше). Ингибирование некоторых реакций в присутствии ДСН с усилением гидрофобного характера противоионов, от NH₄⁺ до NH₃(C₄H₉)⁺, рассматривается на основании увеличения степени нейтрализации заряда мицеллярной поверхности [1], так как степень диссоциации ПАВ может снижаться в случае гидрофобных противоионов.⁹⁾ Это также должно понижать значения pK_a^{ac} индикатора. Однако, если использовать значение $b_i \rightarrow 1$ (не подтвержденное нашими электрофоретическими экспериментами), то значения S_i для иона N(C₃H₇)₄⁺ при 0.02 М и 0.2 М еще выше: 217 и 59, соответственно.

Между тем, само соотношение Габорио (см. уравнение (1.33)) выводится, исходя из характера влияния противоиона на значение ψ , вытекающего из значений KKM при различных $[Cat_{i,w}^+]$. Таким образом, ионообменная модель как приложение к описанию протолитических равновесий в псевдофазе не вполне адекватна в случае использования гидрофобных противоионов. Возможно, гидрофобные органические противоионы способны вызывать сильные изменения в мицеллярной структуре, которые могут заметно изменять значения pK_a^i индикатора по сравнению с таковым в мицеллах ДСН. Кроме того, значительные изменения в мицеллярной структуре могут влиять на значение поверхностной плотности заряда мицелл, q_s , и, таким образом, на значение электростатического потенциала слоя Штерна, ψ .

Интерпретация значений pK_a^{ac} при небольших добавках органических катионов. Значения pK_a^{ac} гексаметоксикрасного, представленные в табл. 1.7, позволяют предположить, что при концентрации органических катионов различного строения, равной 0.003 М, микроокружение индикатора в общих чертах во всех случаях довольно похожее. На основании уравнения (1.13) можно полагать, что эффект от добавок органических противоионов, $\delta \Delta pK_a^{ac}$, вызван изменением значений как pK_a^i , так и ψ , поскольку укрупнение противоиона снижает поверхностную плотность заряда.

Хотя оценки значений S_i (см. выше по тексту) показали, что данные параметры достаточно велики (особенно при высоких концентрациях ДСН и низких концентрациях Cat^+), все же равновесная концентрация $[Cat_w^+]$ в объемной фазе не равна нулю. Поэтому можно предположить, что составляющая $\{S_i [Cat_w^+]^b\}$ (см. уравнение (1.33)) остается постоянной для серии гидрофобных противоионов, тогда как значение pK_a^i остается таким же, как в натриевой системе. Таким образом, квазиклассическое объединение электростатической модели и псевдофазного ионного обмена остается все еще действенным. Однако вышеупомянутые данные, полученные для ионов $N(C_2H_5)_4^+$, $C_5H_{11}N(C_2H_5)_3^+$, $N(C_3H_7)_4^+$, $N(C_4H_9)_4^+$ при их концентрации 0.02 М, свидетельствуют скорее об обратном. Поэтому

далее остановимся на проблеме анализа значений pK_a^i и ψ с точки зрения возможного изменения величин q_s и ε_{eff} .

Связь между величинами q_s и ψ дана в уравнении (1.35), полученном из теории двойного электрического слоя (ДЭС) для сферических коллоидных частиц с радиусом r :

$$q_s = 2\varepsilon_r\varepsilon_0RTF^{-1}k\phi(\psi, \varepsilon_r, c, T, r), \quad (1.35)$$

где ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды; $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$; k^{-1} – так называемая Дебаевская длина, $k^{-1} = (\varepsilon_r\varepsilon_0RT/2F^2c)^{1/2} = 0.3031 \text{ } c^{-1/2} \text{ (нм)}$, где c – концентрация «поддерживающего» электролита, М.

Если уменьшение значения pK_a^{ac} индикатора на 0.85 единиц обусловлено только изменением значения ψ (снижение $|\psi|$ на 50 мВ), а последнее, в свою очередь, связать с изменением q_s в условиях постоянства температуры, ионной силы объемной фазы и ε_r , то расчет по уравнению (1.35) приводит к снижению q_s примерно в 2–3.5 раза, в зависимости от абсолютного значения ψ . В случае плоского ДЭС $\phi = \sinh(\psi F/2RT)$ и расчеты дают подобные результаты. Однако даже в предположении строго эквивалентного обмена гидратированных ионов натрия на органические катионы изменение поверхностной плотности заряда мицелл трудно оценить, не зная характера взаимного расположения анионных головных групп и противоионов. Хартленд и др. [173] даже в случае ионов Na^+ считают весьма вероятной локализацию противоионов между сульфатными головными группами. В случае органических противоионов это расположение тем более вероятно, особенно если у катиона имеется явно выраженная гидрофобная часть. В случае же симметричных гидрофобных катионов, которые не способны проникать внутрь мицелл анионных ПАВ, наиболее вероятным является их расположение на поверхности мицелл, что приводит к гидрофобизации последней, а также и коллоидной системы в целом. Простые геометрические расчеты показывают, что в зависимости от способа ориентации ионов Na^+ и Cat^+ в области Штерна возможно снижение $|q_s|$ примерно в 1.5–3 раза, причем эти оценки сделаны без учета гидратной оболочки Cat^+ и в предположении эквивалентного ионного обмена ионов Na^+ и Cat^+ .¹⁰⁾

Интересно отметить немонотонные изменения значений pK_a^{ac} гексаметоксикрасного в ряду катионов $N(C_2H_5)_4^+$, $N(C_3H_7)_4^+$ и $N(C_4H_9)_4^+$ при их концентрации, равной 0.003 М (табл. 1.7). Возможно, причина заключается в дегидратации иона тетрабутиламмония, происходящей при связывании катиона мицеллами ДСН, что приводит к уменьшению эффективного радиуса Cat^+ .

Специально поставленные эксперименты показали отсутствие влияния природы ко-ионов (Br^- , I^- и $H_2PO_4^-$) на значения pK_a^{ac} гексаметоксикрасного.

Предполагается, что ионы $C_nH_{2n+1}N(C_2H_5)_3^+$ ($n = 5, 6, 9-11$) оказывают одинаковое влияние на значения pK_a^{ac} гексаметоксикрасного (табл. 1.7) вследствие их дегидратации при связывании мицеллами. Они выступают, вероятно, в роли ко-ПАВ с постоянным значением площади, приходящейся на каждую группу $-N(C_2H_5)_3^+$ на мицеллярной поверхности.

Проанализируем влияние органических катионов на значения pK_a^i . Было проведено специальное исследование с индикатором другого зарядного типа – децилфлуоресцеином ($H_2R^+ \rightleftharpoons HR \rightleftharpoons R^-$) – в системе 0.01 М ДСН + 0.003 М $C_{10}H_{21}N(C_2H_5)_3^+$. Для первой ступени протолитического равновесия, $H_2R^+ \rightleftharpoons HR + H^+$, $pK_{a0}^{ac} = 4.89 \pm 0.06$ (ацетатный буферный раствор, $I = 0.01 \text{ М} + 0.003 \text{ М NaOH}$), тогда как для второй ступени равновесия, $HR \rightleftharpoons R^- + H^+$, $pK_{a1}^{ac} = 8.38 \pm 0.02$ (боратный буферный раствор, $I = 0.0125 \text{ М} + 0.003 \text{ М NaOH}$). В растворе ДСН 0.01 М, $I = 0.05 \text{ М (NaCl)}$, значения pK_{a0}^{ac} и pK_{a1}^{ac} децилфлуоресцеина равны 5.17 и 8.96, соответственно. Значения δpK_{a0}^{ac} и δpK_{a1}^{ac} равны – 0.53 и –0.84, соответственно, т. е. сам по себе индикатор локализован, вероятно, несколько иначе, чем гексаметоксикрасный. Возможно, здесь играют повышенную роль процессы ионной ассоциации, например Cat^+ с анионом красителя. Если органические катионы «вытесняют» форму H_2R^+ децилфлуоресцеина из ионных ассоциатов $C_{12}H_{25}OSO_3^- \dots H_2R^+$, то это дополнительно снижает значение pK_a^{ac} равновесия $HR \rightleftharpoons R^- + H^+$. Для децилфлуоресцеина в системе 0.01 М ДСН + 0.01 М $N(C_4H_9)_4^+$ сильнее снижается значение pK_a^{ac} , отвечающее диссоциации H_2R^+ , чем HR. Вероятно, в данном случае проявляется тенденция к различному

изменению значений pK_a^i разных функциональных групп. В системе же 0.01 М ДСН + 0.003 М $C_{10}H_{21}N(C_2H_5)_3^+$ – наоборот. Возможно, при малых добавках гидрофобного противоиона ионы R^- децилфлуоресцеина локализованы уже в той области мицелл, где эффективное значение ψ не столь отрицательно.

Ранее предлагались схемы ориентации тозилат-иона в приповерхностном слое мицелл КПАВ, сводящиеся к достаточно глубокому проникновению метилфенильного фрагмента в область углеводородных радикалов [1].¹¹⁾ Исследования, проведенные методом ЯМР, подтверждают такую ориентацию в случае бензоатов, нафтоатов и фенолятов. В этом смысле бензилтриэтиламмоний-ион напоминает скорее тозилат, а алкилтриэтиламмониевые ионы напоминают алкилсульфонаты. В то же время симметричные катионы не могут проникать глубоко в углеводородную область [1]. Вероятно поэтому добавление к растворам ДСН псевдосферических катионов сравнительно легко приводит к помутнению системы, т. е. к образованию суспензий. Очевидно, что гидрофобизация поверхности при расположении шарообразного противоиона на поверхности мицеллы и, вероятно, полная нейтрализация поверхностного заряда, устраняет главные факторы устойчивости дисперсии ДСН в воде. Если же в случае таких ионов, как $N(C_5H_{11})_4^+$ и особенно $N(C_7H_{15})_4^+$, возможно образование так называемых «проникнутых» пар [1], то это лишь облегчает нейтрализацию поверхностного заряда.

1.2.4. Кислотно-основные и сольватохромные индикаторы в мицеллярных растворах ПАВ различных типов: проверка выполнения основных положений электростатической модели. Электростатическая модель (ур. 1.13) в классическом варианте предполагает постоянство значения ψ в фиксированной ультрамикро-гетерогенной системе для различных индикаторов, и постоянство значения pK_a^i для данного индикатора в любой мицеллярной псевдофазе [1]. Для проверки справедливости этих положений нами были выбраны красители различных типов заряда (+/0, 0/-; +/-↔0), полностью связывающиеся мицеллами ПАВ – гидрофобный *n*-децилфлуоресцеин (рис. 1.15) и сольватохромный индикатор $E_T(30)$, 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиний) феноксид, диссоциирую-

щий согласно схеме: $\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$, K_{a0} . Структурная формула красителя $E_T(30)$ приведена в разделе 1.2.1. Рис. 1.16 наглядно демонстрирует, что для различных ПАВ при концентрациях, намного превышающих ККМ , достигается полное связывание сопряженных форм индикаторов. В этих условиях проводились дальнейшие исследования как спектральных характеристик зондов, так и их кислотно-основных свойств.

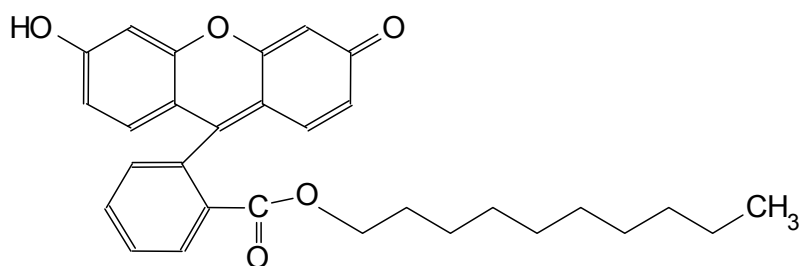


Рис. 1.15. Структурная формула нейтральной формы (HR) *n*-децилфлуоресцеина. Диссоциация красителя осуществляется в две ступени: $\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{H}^+$, K_{a0} ; $\text{HR} \rightleftharpoons \text{R} + \text{H}^+$, K_{a1})

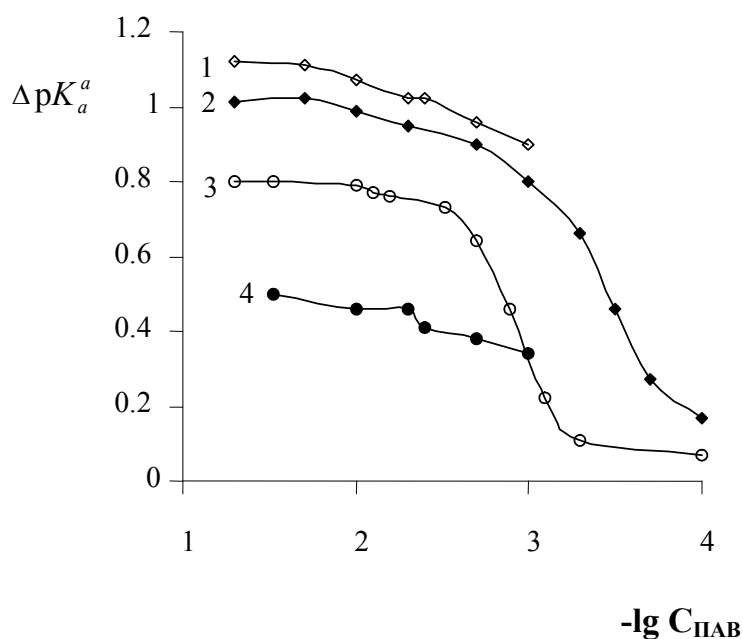


Рис. 1.16. Зависимость ΔpK_a^a ($= pK_a^a - pK_a^w$) от концентрации ПАВ: (1–3) бромфеноловый синий, $I = 0.01$ М ($pK_a^w = 4.08$ при данной ионной силе, тогда как термодинамическое значение равно 4.20); 4 – стандартный сольватохромный индикатор Райхардта, $I = 0.05$ М; неионные ПАВ: 1 – оксиэтилированный спирт ($\text{C}_{12}\text{E}_{12}$), 2 – Бридж 35, 3 – Тритон X 305, 4 – Нонилфенол 12

Так, при помощи этих кислотно-основных и сольватохромных индикаторов были изучены свойства мицеллярных растворов более 30 коллоидных ПАВ в качестве сред для протолитических реакций.

В случае анионных ПАВ подавляющее большинство имеющихся в литературе значений pK_a^a относится к *n*-додецилсульфату натрия, и потому трудно судить, в какой мере сделанные выводы можно распространять на другие анионные ПАВ, по крайней мере с сульфатной и сульфонатной группами. Рассматривая ДСН в качестве «стандартного» анионного ПАВ, мы сопоставили значения pK_a^a индикаторов в растворах различных анионных ПАВ, некоторых неионных ПАВ, наиболее распространенных катионных ПАВ и других системах.

В табл. 1.8 представлены данные для стандартного сольватохромного индикатора Райхардта в различных системах.

Адекватность традиционной электростатической модели проверялась на основании анализа изменений показателя «кажущейся» константы диссоциации индикатора, $pK_a^a = pK_a^i - (\Psi_F / 2.3RT)$, при переходе от воды к мицеллярным растворам, от одних ПАВ – к другим, а также при варьировании состава солевого фона (хлорид натрия, ионы тетрабутиламмония и тозилата).

В нашей работе [45] подробно описана экспериментальная часть данного исследования.

Показано [45, 128], что главные допущения электростатической модели – 1) постоянство значения «внутренней» составляющей значения pK_a^a данного индикатора (pK_a^i) в любых мицеллярных системах, 2) постоянство значения электростатического потенциала слоя Штерна, Ψ , данной мицеллярной поверхности, определенной с использованием любого индикатора и 3) возможность полного учета влияния солевого состава объемной фазы при помощи ионообменной модели, – в большинстве случаев выполняются лишь ориентировочно, а иногда и неудовлетворительно. Так, не являются оптимальной моделью pK_a^i значения pK_a^a в мицеллах неионных ПАВ, поскольку варьирование строения последних ведет к значимым (до 0.4 ед.) различиям в pK_a^a . Применение с этой целью цвиттерионного ПАВ может приводить к систематической погрешности именно в случае гидрофобных индикаторов [45, 128].

Таблица 1.8

Данные для стандартного сольватохромного индикатора Райхардта в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и родственных системах, $C_{\text{ПАВ}} = 0.01 \text{ М}$, $I = 0.05 \text{ М}$ (компоненты буферного раствора + NaCl), 25 °С [80]

Мицеллярная система ¹	$\lambda_{\text{max}}/\text{нм} (E_T^N)^2$	$\text{p}K_a^{\text{ac}}$	$\Delta \text{p}K_a^{\text{ac}}$
Вода	453 (1.000)	8.64	0
ДСН ³	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 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+\text{HSO}_3^-$	503 (0.807)	—	—
ДСН, 0.01 М $\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{I}$ ⁴	505 (0.800)	9.89 ± 0.14	1.25
ДСН –пентанол-1 – бензол (мэ) ⁵	502 (0.810)	10.35 ± 0.11	1.71
ДСН, 50 °С	502 (0.810)	10.61 ± 0.04	1.97
$n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{OSO}_3\text{Na}$, 50 °С	511 (0.779)	10.29 ± 0.03	1.65
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OSO}_3\text{Na}$, 50 °С	502 (0.810)	10.50 ± 0.01	1.86
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3\text{Na}$, 50 °С	510 (0.783)	10.47 ± 0.07	1.83
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$, 0.40 NaCl	501 (0.814)	9.57 ± 0.03	0.93
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ (0.02 М)	496 (0.832)	9.67 ± 0.05	1.03
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ (0.03 М)	507 (0.793)	10.27 ± 0.01	1.63
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$, 50 °С	505 (0.800)	10.12 ± 0.03	1.48
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	495 (0.835)	10.34 ± 0.04	1.70
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, 50 °С	495 (0.835)	—	—
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OSO}_3\text{Na}$	495 (0.835)	10.91 ± 0.03	2.27
Липосомы фосфолипидов (0.002 М) ⁶	513 (0.773)	10.12 ± 0.09	1.48
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OSO}_3\text{Na}$	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
Нонилфенол-12 (неионное ПАВ)	538 (0.693)	9.10 ± 0.05	0.46
Твин 80 – пентанол-1 – n -гексан (мэ) ⁷	545 (0.672)	9.18 ± 0.05	0.54

Продолжение таблицы 1.8

Твин 80 – 1-бутанол – <i>n</i> -гексан (мэ) ⁷	535 (0.702)	9.22 ± 0.05	0.58
Тритон Х-100 – 1-бутанол – <i>n</i> -гексан (мэ) ⁷	543 (0.678)	8.98 ± 0.05	0.34
Бридж 35 – 1-бутанол – <i>n</i> -гексан (мэ) ⁷	554 (0.645)	8.42 ± 0.05	–0.22
Твин 80 – циклогексано́л – <i>n</i> -гексан (мэ) ⁷	544 (0.674)	9.10 ± 0.05	0.46
Твин 80 – 1- бутанол – циклогексан (мэ) ⁷	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)	8.0 ± 0.08	–0.64
ЦТАБ ⁸	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 ⁴	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 МКCl	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 ⁹	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 – пентанол-1 – <i>n</i> -гексан (мэ) ⁷	533 (0.708)	7.8 ± 0.3	–0.84

¹ микроэмульсии обозначены как «мэ», объемная доля органической фазы $\varphi = 1.3\%$; ² $E_T^N = [E_T(30) - 30.7]/32.4$, $E_T(30) = 28591/\lambda_{\max}$, ккал моль^{–1}; ³ ДСН = *n*-C₁₂H₂₅OSO₃Na; ⁴ без добавок NaCl; ⁵ мольное отношение органических компонентов 1 : 7 : 4, при других отношениях (1 : 3.5 : 2; 1 : 10.5 : 4 и т. д.) значения pK_a^{ac} находятся в области ±0.1; ⁶ фосфатидилхолин + дифосфатидилглицерол (мольное отношение 18:1); ⁷ мольное отношение 1 : (2.5–6.5) : (0.7–1.4); ⁸ ЦТАБ = *n*-C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br; ⁹ ЦПХ = *n*-C₁₆H₃₃NC₅H₅Cl

В то время как разноразличий значений pK_a^a в растворах разных анионных ПАВ удастся объяснить различием значений Ψ , в других случаях трудности в разделении вкладов Ψ и pK_a^i значительны. Мицеллярные перестройки, вызываемые фоновыми электролитами, становятся явными при введении гидрофобных противоионов. Вместе с тем, анализ значений pK_a^a , их линейных комбинаций и их изменений по сравнению со

значениями pK_a^w в воде подтвердил дифференцирующее действие мицелл по отношению к индикаторам различной природы и заметно большую гидратированность поверхностей мицелл анионных ПАВ по сравнению с ПАВ других типов.

Влияние природы и концентрации неионных ПАВ на значения pK_a^a индикаторных красителей. В воде значения pK_a^w *n*-децилфлуоресцеина определить трудно по причине малой растворимости формы HR. Если принять эти значения равными соответствующим значениям этилфлуоресцеина или 6-гидрокси-9-фенилфлуорона ($pK_{a0}^w = 3.10$, $pK_{a1}^w = 6.28$) [327], то эффекты среды для исследованных неионных ПАВ изменяются в диапазонах: $\Delta pK_{a0}^a = - (0.8 \div 1.3)$ и $\Delta pK_{a1}^a = (0.6 \div 0.9)$ [45, 128]. Это вполне традиционно для данных типов заряда (+/0 и 0/- соответственно) при переходе от воды к водно-органическим смесям [93, 96, 105, 169], хотя в последнем случае значения ΔpK_a , в отличие от ΔpK_a^a , содержат еще вклад $\lg \gamma_{H^+}$, что осложняет сравнение абсолютных значений pK_a . В первом приближении, следовательно, мицеллы всех неионных ПАВ ведут себя сходным образом по отношению к индикаторным красителям.

Однако значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина [45, 128] различаются хотя и незначительно, но все же значимо в зависимости от природы и концентрации неионных ПАВ. Наибольшим изменениям подвержены значения pK_{a0}^a , что можно объяснить в предположении сольватации катиона полостями оксиэтиленовых «клубков» мицеллы неионного ПАВ. В результате небольшие изменения в состоянии гидрофильной части мицеллы неионного ПАВ влияют на протолитические свойства индикатора.

Какой-либо четкой закономерности в зависимости значений pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина от природы неионного ПАВ, в частности, от значений гидрофильно-липофильного баланса или *KKM*, не обнаружено [1]. Однако ясно видно, что для оксиэтилированных спиртов при фиксированной длине углеводородного радикала (C_{16}) и сильно различающейся длине оксиэтиленовой части, значения pK_{a0}^a выше, а pK_{a1}^a – ниже для неионных ПАВ с более короткой гидрофильной частью ($C_{16}E_8$) по сравнению с

C₁₆E₁₆. Поскольку повышение содержания органического соразтворителя в водно-органической смеси, богатой водой (до области пересольватации H⁺), ведет к понижению значений pK_a катионных кислот (pK_{a0}) и к повышению pK_a нейтральных кислот (pK_{a1}), то можно предположить, что хромофорная часть *n*-децилфлуоресцеина, локализованная на границе «масляной капли» и оксиэтиленовых цепочек, более открыта для доступа молекул воды в случае C₁₆E₈, по сравнению с неионным ПАВ с более объемистой оксиэтиленовой «мантией» (C₁₆E₁₆).

Зависимость значений pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина от концентраций неионных ПАВ [45, 128] может быть объяснена мицеллярными перестройками (сфера→цилиндр), в результате чего увеличивается гидрофобность мицеллярной псевдофазы, что оказывает влияние на протолитические свойства данного индикатора. Для оксиэтилированного спирта (C₁₆E₁₂) в интервале концентраций $10^{-5} \div 10^{-1}$ М и температуре ниже и выше 50 °С мицеллярные растворы данного неионного ПАВ были мутными. Вблизи 50 °С мутность растворов исчезала. Значение pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина при концентрации этого неионного ПАВ $1.25 \cdot 10^{-3}$ М составляет 6.8 ± 0.1 .

По данным табл. 1.8 можно заключить, что сольватохромный индикатор в случае катионных и неионных мицелл локализуется в менее полярной области наночастиц по сравнению с анионными мицеллами. В целом, исходя из приведенных результатов, можно видеть, что поверхность мицелл ПАВ сильно гидратирована. Так, даже в водном растворе тетра-*n*-бутиламмоний бромида значение E_T^N равно 0.48 [80], что намного ниже, чем в мицеллярной псевдофазе. Величины E_T^N поляного микроокружения (табл. 1.8) приблизительно соответствуют значениям для этанола ($E_T^N = 0.654$) и заметно превосходят таковые для ацетонитрила, ДМСО, ацетона ($E_T^N = 0.460, 0.444$ и 0.355 соответственно [80]). На значениях pK_a^{ac} сольватохромного красителя сказываются как знак заряда мицеллярной поверхности, так и его экранирование поддерживающими электролитами (табл. 1.8). Однако нами не было обнаружено корреляции между параметрами равновесия индикатора и длиной гидрофобной цепи ПАВ.

Общий ван-дер-ваальсов объем молекулы стандартного бетаина Райхардта равняется 0.83 нм^3 [80]. Объемы сферических мицелл ДСН и ЦТАБ составляют $\geq 24 \text{ нм}^3$ и $\geq 70 \text{ нм}^3$ соответственно [80]. Сопоставление этих объемов показывает, что молекулярные пробы дают информацию не о «чистой» гомомицелле, а о микроокружении локализованного зонда внутри наночастицы. Несмотря на относительно большой размер дипольной молекулы этого индикатора, последний интенсивно используется и как сольватохромный, и как кислотно-основный краситель для изучения различных коллоидных систем [80].

Как показано ранее [170], концентрационная зависимость для стандартного сольватохромного индикатора менее выражена. Это может быть связано с тем, что этот индикатор по сравнению с *n*-децилфлуоресцеином глубже вовлечен в углеводородную часть мицеллы неионного ПАВ, и мицеллярные перестройки на его кислотно-основные свойства влияют лишь незначительно. Существенно, что значения λ_{max} стандартного сольватохромного индикатора и его аналога с пятью трет-бутильными радикалами, зарядопереносная полоса которых чувствительна к природе микроокружения (отрицательная сольватохромия), составляют 540 и 589 нм соответственно, в 0.05 М растворе Нонилфенола-12, в то время как в чистых органических растворителях значения λ_{max} этих красителей совпадают [45, 128]. Таким образом, дальнейшая гидрофобизация реагентов данного типа ведет к еще более глубокому проникновению их в углеводородную часть мицеллы неионных ПАВ.

Для традиционных кислотно-основных индикаторов, вероятным местом локализации которых в мицеллах неионных ПАВ является оксиэтиленовая часть, также наблюдается зависимость pK_a^a от природы неионного ПАВ, которую трудно однозначно интерпретировать. Например, значения pK_{a2}^a (± 0.05) бромфенолового синего ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$) в растворах Тритона X-305, Тритона X-100, Твина 80 и оксиэтилированного спирта $\text{C}_{12}\text{E}_{12}$ равны 4.88; 5.00; 5.09 и 5.20 соответственно. Следует отметить, что увеличение оксиэтиленовой «мантии» мицелл неионных ПАВ приводит к более гидрофильному окружению индикатора, так как последний, в отличие от *n*-децилфлуоресцеина, может быть связан периферийной частью мицелл, граничащей с водой. Для другого сульфоталеина – бромтимолового

синего – в мицеллярных растворах различных неионных ПАВ (нонилфенол-10, -12, Твины 20, 40, 60, 80, Тритоны X-100 и X-305, Бридж 35) значения ΔpK_a^a при ионной силе объемной фазы 0.05 М (NaCl + буфер) лежат в диапазоне от 1.76 до 2.11 [171]. Для родамина Б в мицеллярных растворах Нонилфенола-12, Твина 80, Тритона X-100 и X-305, Бриджа 35 значения ΔpK_a^a катиона HR^+ при ионной силе 0.01 М варьируют от 0.88 до 1.06 (здесь нейтральная форма красителя представляет собой цвиттер-ион).

В случае же, когда значение pK_a^a не может быть с уверенностью отождествлено со значением pK_a^{ac} , подобные сравнения могут носить ориентировочный характер. Так для 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, структурно сходного с *n*-децилфлуоресцеином, значения pK_a^a и pK_a^{a1} (2.33 ± 0.14 и 6.63 ± 0.03 в растворах Нонилфенола-12 и 2.62 ± 0.05 и 7.22 ± 0.02 в растворах Твина 80 при ионной силе 0.05 М NaCl [1] соответственно) практически совпадают со значениями pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина [45, 128].

На основании вышесказанного становятся очевидными издержки применяемых на основе электростатической модели приемов определения значений Ψ . В самом деле, если ставится задача не только ориентировочной оценки Ψ , но получения более точной информации, то возникает по меньшей мере три вопроса: какой индикатор (из числа полностью связанных мицеллами) использовать, какое неионное ПАВ и при какой концентрации (в мицеллярной области) выбрать для определения значения pK_a^a , приравняваемого pK_a^i ?

Для этих целей наряду с гидрофобными кумаринами [91, 96, 168, 172–174] используются также метиловый желтый [90] и нейтральный красный [89], характеризующиеся в мицеллярных растворах неионных ПАВ принципиально различными значениями ΔpK_a^a , и различные неионные ПАВ (Тритон X-100 [96], Твин 80 [175, 176], Бридж 35 [93], C₁₂E₈ [52, 91, 168]). В последнее время сделана попытка объяснения заниженности значений ψ , полученных с помощью катионных индикаторов в мицеллах ДСН с помощью стандартной методики, образованием ионных ассоциатов между катионом индикатора и сульфогруппой [89, 90, 176].

Все это вновь заставляет поставить вопрос: могут ли вообще мицеллы неионных ПАВ, гидрофильная оксиэтиленовая поверхность которых столь непохожа на область Штерна мицелл ионных ПАВ, использоваться для моделирования всех мицеллярных эффектов последних, за вычетом заряда поверхности? Иными словами, насколько велико различие pK_a^i индикатора в мицеллах ионных ПАВ и неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью?

Влияние природы анионных ПАВ на значения pK_a^a гидрофобных красителей. Значения pK_a^a гидрофобных красителей в мицеллярных растворах анионных ПАВ приведенные в работе [45], в целом резко отличаются от значений в мицеллярных растворах других коллоидных ПАВ, хотя во всех случаях для *n*-децилфлуоресцеина, в согласии с его типом заряда, $\Delta pK_{a0}^a < \Delta pK_{a1}^a$. Все анионные ПАВ ведут себя в общем сходным образом по отношению к данным кислотно-основным индикаторам, однако особенности строения мицелл анионных ПАВ (например, размер, форма, характер упаковки головных групп, гидратация поверхности) приводят к значимым различиям pK_a^a . Так, для *n*-децилфлуоресцеина pK_{a0}^a и pK_{a1}^a изменяются в диапазонах от 4.47 до 5.19 и от 8.64 до 8.96 соответственно, для pK_{a0}^a стандартного сольватохромного индикатора – от 10.12 до 10.70.

Интересно отметить, что даже длина углеводородного радикала анионных ПАВ влияет на значения pK_a^a , чего не наблюдалось для катионных ПАВ – гомологов алкилтриметиламмония C_{11} , C_{12} , C_{16} , C_{18} [177]. С другой стороны, это влияние оказалось далеко не столь монотонным, как в работах других авторов, исследовавших метоксизамещенные трифенилкарбинола в качестве pK_a -индикатора в мицеллярных растворах анионных ПАВ с различной длиной углеводородной части (C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14}) [178]. Поэтому нами определено значение pK_a^a индикатора гексаметокси красного (2, 2', 2'', 4, 4', 4''-гексаметокситрифенилкарбинола) при концентрации NaCl 0.4 М в мицеллярных растворах ДСН (0.02 М) и декансульфоната натрия (0.01 М). Полученные значения составляют 4.71 ± 0.03 и 4.03 ± 0.10 соответственно, что в целом подтверждает полученные результаты для двух гидрофобных индикаторов. С другой стороны, значение pK_a^a

гексаметокси красного при $I = 0.05$ М (NaCl) составляет 5.57 ± 0.06 в 0.01 М растворе $C_{14}H_{29}OSO_3Na$, что несколько выше соответствующего значения в растворе ДСН (5.47). Такое отличие от данных, полученных с *n*-децилфлуоресцеином и стандартным сольватохромным индикатором [45], может быть обусловлено особенностями локализации различных индикаторов в мицеллах анионных ПАВ. Эффекты могут быть обусловлены варьированием как значений ψ , так и pK_a^i (ур. 1.13). На основании вышесказанного возникла неопределенность в выборе «стандартного» анионного ПАВ для сравнения значений pK_a^a зондов с другими ультрамикроретерогенными системами. В частности, с липосомами фосфолипидов, для которых, как было показано ранее [140, 179], значения pK_a^a красителей носят промежуточный характер по сравнению с таковыми для случая мицелл неионного и анионного ПАВ.

Свойства мицелл анионного ПАВ с 12 оксиэтиленовыми группами, по всей видимости, приближаются к свойствам смешанных мицеллярных растворов неионных и анионных ПАВ, хотя значение pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина в мицеллах оксиэтилированного анионного ПАВ даже ближе к значению pK_a^a в мицеллах неионного ПАВ.

Растворы три-, тетра- и гексадецилсульфата натрия исследовались при 50 °С, ввиду высокого значения температуры Крафта для этих ПАВ, однако, судя по результатам специальных экспериментов с ПАВ, имеющими более низкую температуру Крафта, изменение температуры от 25 до 50 °С обычно приводит к изменениям pK_a^a в пределах 0.1 единицы. Омыления карбоксильной группы *n*-децилфлуоресцеина в этих условиях также не происходит, поскольку спектр формы HR не снижает своей интенсивности; последнее бы явно свидетельствовало об образовании бесцветного лактона флуоресцеина.

Интересно, что значения pK_a^a многих индикаторов, как содержащих длинные углеводородные радикалы, так и «обычных» (например, хинальдинового красного) в растворах *n*-додецилбензолсульфоната натрия ($T_{\text{Крафта}} \approx 52$ °С) в целом вполне «мицеллярные» даже при комнатной температуре. Вероятно, индикаторные красители в растворах ПАВ в ряде случаев могут «индуцировать» образование вокруг себя микроокружения, вполне идентичного мицеллярному, даже при температуре меньше температуры Крафта.

Значения λ_{\max} стандартного сольватохромного индикатора, зарядопереносная полоса которого чувствительна к природе микроокружения, приведены в работах [45, 128]. Величины λ_{\max} этого красителя находятся в области 500 нм практически для всех анионных ПАВ. Здесь, как и в случае значений pK_a^a , отсутствие явных корреляций со строением молекулы анионных ПАВ обусловлено, вероятно, как многоплановостью влияния мицелл на поведение индикаторов, так и «возмущающим» действием молекулы индикатора на собственное мицеллярное микроокружение. Значения λ_{\max} стандартного сольватохромного индикатора в мицеллах катионных и неионных ПАВ заметно выше, что согласуется с известными представлениями [1] о большей гидратированности («водоподобности») поверхности мицелл анионных ПАВ по сравнению с катионными и неионными ПАВ.

К аналогичному выводу приводят и данные для *n*-децилфлуоресцеина: в мицеллярных растворах анионного, катионного и неионного ПАВ значения λ_{\max} формы H_2R^+ составляют 444, 447 и 448 нм, а формы R^- – 504, 513 и 510 нм соответственно. Для сравнения: значения λ_{\max} форм H_2R^+ и R^- 6-гидрокси-9-фенилфлуорона в воде равны 437 и 491 нм соответственно [171]. Значения λ_{\max} в мицеллах *n*-C₁₂H₂₅C₆H₄(OC₂H₄)₁₂OSO₃Na близки к значениям в мицеллах неионного ПАВ.

Анализ линейных комбинаций pK_a^a . Для оценки сольватационных свойств мицеллярной псевдофазы как среды для протолитических равновесий общепринятым подходом является сравнение значений pK_a^a индикаторов со значениями pK_a в водно-органических смесях [88–90, 92, 93, 96, 118, 176], хотя последние должны быть сопоставлены скорее со значениями pK_a^m , недоступными прямому определению. Поскольку сведения о значениях ψ мицелл ионных ПАВ неоднозначны, а величины γ_{H^+} в мицеллярных псевдофазах и в водно-органических смесях являются экстратермодинамическими, то рассмотрим разность значений pK_{a1}^a и pK_{a0}^a *n*-децилфлуоресцеина, так как это позволяет исключить значения ψ и γ_{H^+} . Для анионных ПАВ (ДСН, C₁₃H₂₇OSO₃Na, C₁₄H₂₉OSO₃Na, C₁₆H₃₃OSO₃Na, C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na, C₁₂H₂₅(OC₂H₄)₃OSO₃Na) при $I = 0.05$ М (NaCl) и для ДСН и C₁₀H₂₁SO₃Na

при $I = 0.4$ М (NaCl) данная разность варьирует от 3.54 до 3.84. Отличие этих значений от «водного» значения ($pK_{a1}^w - pK_{a0}^w = 3.18$) составляет в среднем 0.5 и обусловлено слагаемым $\lg\{\gamma_{R^-} \gamma_{H_2R^+} / \gamma_{HR}^2\}$. При этом для четырех анионных ПАВ ($C_nH_{2n+1}OSO_3Na$) при $I = 0.05$ М (NaCl) указанная разность строго постоянна (3.76 ± 0.03), что позволяет отнести различие значений pK_a^a исключительно за счет расхождения значений ψ в области локализации красителя. Это тем более вероятно, поскольку спектры люминесценции *n*-децилфлуоресцеина (R^-) в мицеллярных растворах ДСН и 1-декансульфоната очень похожи, что подтверждает сходный характер сольватации в обеих системах. Не исключено, что заниженность значения $|\psi|$ мицелл $C_{10}H_{21}SO_3Na$ может найти свое объяснение в известном факте большей гидрофильности этого анионного ПАВ по сравнению с ДСН [180]. В мицеллярных растворах неионных ПАВ обсуждаемая разность pK_a^a значительно выше (5.08). Это объясняется тем, что при дегидратации поверхности снижение значения pK_{a0}^a более резкое, чем повышение значения pK_{a1}^a . Значения pK_a^a в растворе $C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_4)_{12}OSO_3Na$ (4.10) и в смеси ДСН+Твин 80 (1:1) (4.66) носят промежуточный характер, как и в растворах катионного ПАВ (4.12) и в растворах ЦДАПС (4.44). Низкое значение обсуждаемой разности для анионных ПАВ согласуется с более высокими значениями параметра полярности E_T^N , в соответствии с общепринятыми представлениями о большей гидратированности слоя Штерна мицелл анионных ПАВ. Из указанной закономерности выпадают значения для $C_{10}H_{21}SO_3Na$ при $I = 0.05$ М (NaCl) (4.30) и для ЦТАБ при $I = 0.4$ М (NaCl) (3.81).

Обсуждаемая разность в смеси вода-бутанол-1 (82 мас. % спирта), растворителе с $\epsilon^{25} = 20.8$ и $E_T^N = 0.657$, составляет 6.03 [4]; в 80 мас. % ацетоне ($\epsilon^{25} = 29.6$ и $E_T^N = 0.648$) разность равна 6.28. Данные разности значительно превышают таковые в мицеллах анионного, катионного и неионного ПАВ. Значению обсуждаемой разности 3.46–3.86 6-гидрокси-9-фенилфлуорона соответствует содержание спирта в водно-этанольной смеси 16–32 мас. % ($E_T^N = 0.91$ –0.82). Однако ставить в соответствие мицеллярным средам какую-то определенную водно-этанольную смесь

затруднительно, так как значения ($pK_{a1}^a - pK_{a0}^a$) изменяются от 4.46 до 5.07 в диапазоне составов 50–90 мас. % [145, 169].

Разность pK_{a0}^a стандартного сольватохромного индикатора и pK_{a0}^a *n*-децилфлуоресцеина в различных мицеллярных растворах изменяется сходным образом, в частности, для $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$ при $I = 0.05$ М (NaCl) составляет 5.5 ± 0.1 . В мицеллярных растворах катионного и неионного ПАВ значения выше на 0.9–1.5 ед.

Рассмотрим теперь сумму значений pK_{a1}^a и pK_{a0}^a *n*-децилфлуоресцеина. Нетрудно показать, что:

$$\frac{\Delta(pK_{a1}^a + pK_{a0}^a)}{2} = \frac{1}{2} \lg \frac{\gamma_{R^-}}{\gamma_{H_2R^+}} - \frac{\psi F}{2.3RT} \quad (1.35)$$

Принимая, что $\gamma_{R^-} = \gamma_{H_2R^+}$, можно вычислить значение Ψ ионных мицелл. Так, для ДСН при $I = 0.05$ М (NaCl) $\Psi = -140$ мВ, а при $I = 0.4$ М (NaCl) $\Psi = -99$ мВ. Однако нами не получено такой плавной зависимости Ψ от длины углеводородного радикала $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, как в работе, авторы которой использовали гидрофобные кумарины [181]; возможно, причина в том, что значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a определялись для двух кумаринов с различной длиной углеводородного радикала. Для цетилпиридиний хлорида $\Psi = 109$ мВ при $I = 0.05$ М (NaCl). Примечательно, что для неионных ПАВ такой подход дает значение +2 мВ. В работе, где был предложен этот способ оценки Ψ [96], для 0.024 М ДСН значение Ψ было найдено равным -136 мВ; при этом $[Na_w^+] = 0.01$ М.

Такой подход, особенно при использовании одного и того же индикатора типа *n*-децилфлуоресцеина или алкилкумарина, представляется более корректным, чем приравнивание значения pK_a^i значению pK_a^w [93].

Кроме этих подходов, а также «стандартной» методики оценки Ψ , рассмотренной ниже, заслуживает упоминания подход Хаула, Алфимова и соавторов [175]. Положительным моментом здесь является признание непостоянства значения pK_a^i данного индикатора в различных мицеллярных системах. Однако учет только борновской составляющей энергии Гиббса сольватации вносит некоторую односторонность,

поскольку хорошо известно, что этой составляющей далеко не исчерпывается величина $\Delta G_{\text{сольв}}$. Самым простым доказательством несовершенства такого подхода является различие как ΔpK_a^a , так и изменений pK_a^a при переходе от одной мицеллярной системы к другой для разных индикаторов одинакового типа заряда.

Попытки моделирования величины pK_a^i . Зависимость значений pK_a^a индикаторов от природы неионных ПАВ значимо отражается на значениях Ψ заряженных поверхностей (в среднем разброс достигает 20 мВ), определяемых из соотношения $\Psi = 2.3RT/F (pK_a^i - pK_a^a)$ (см. ур. 1.14). Еще больший разброс в значениях Ψ наблюдается при использовании различных индикаторов. Так, для мицелл ДСН при $I = 0.05$ М (NaCl) значения Ψ , вычисленные из pK_{a0}^a и pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина и из pK_{a0}^a стандартного сольватохромного индикатора, равны –180, –104 и –95 мВ соответственно, а при $I = 0.4$ М (NaCl): –144, –58 и –65 мВ соответственно. Для растворов ЦТАБ возможные оценки Ψ составляют 77, 134 и 99 мВ при $I = 0.05$ М (NaCl) и 30, 105 и 60 мВ при $I = 0.4$ М (NaCl), исходя из значений pK_{a0}^a и pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина, и pK_{a0}^a стандартного сольватохромного индикатора соответственно. Попытка использовать данные о pK_a^a натриевой соли 1-окси-2-(11-октадециламидокарбоксии)-нафталин-4-сульфо кислоты и додециланилина [175] приводит при расчете по обычной схеме к колоссальному различию в значениях Ψ : 200–250 мВ. Интересно отметить, что даже использование данных о сходных по строению гидрофобных индикаторах (*орто*-нитрофенолах с различающейся углеводородной частью: *пара*-трет-октил и *пара*-*n*-нонил) [182] приводит к различию значений Ψ поверхности мицелл как *n*-додецилбензолсульфоната натрия, так и ЦТАБ до 30 мВ.

Наиболее вероятной причиной представляется несходство поверхности мицелл неионных ПАВ (оксиэтиленовые цепочки) и области Штерна мицелл ионных ПАВ – высококонцентрированного раствора электролита, соседствующего с углеводородными радикалами. Поэтому казалось естественным в качестве «стандартной» псевдофазы, позволяющей моделировать значения pK_a^i индикаторов, предложить мицеллы другого типа.

В качестве таких мицелл, поверхность которых в целом электронейтральна, но в большей мере напоминает область Штерна мицелл ионных ПАВ, можно предложить мицеллы цвиттерионных сульфобетаиновых ПАВ. Нами проведено исследование поведения большой серии индикаторов различного зарядного типа в мицеллярных растворах ПАВ – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ (ЦДАПС, см. рис. 1.4). И действительно, сходимость значений ψ мицелл ионных ПАВ, особенно – катионных ПАВ, оцененных при помощи различных индикаторов, гораздо лучше, если использовать в качестве pK_a^i значение pK_a^a в растворах данного цвиттерионного ПАВ. Однако именно значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина и pK_{a0}^a стандартного сольватохромного индикатора не только ниже, чем в неионных ПАВ, но все три значения pK_a^a даже ниже, чем значения pK_a^w в воде. Вероятно, эти реагенты, вследствие своей гидрофобности, чрезмерно вовлечены в углеводородную часть мицелл ЦДАПС, так что хромофорная часть находится преимущественно в области алкиламмониевого фрагмента, где локальный электрический заряд положительный. Значения λ_{\max} $E_T(30)$ [45] и форм H_2R и R^- *n*-децилфлуоресцеина (446 нм и 515 нм соответственно) близки к значениям в мицеллах катионного ПАВ. Кроме того, значения pK_{a0}^a , pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина и pK_{a0}^a стандартного сольватохромного индикатора, найденные в растворах ЦДАПС [А6, А11], оказались на 0.5–0.6 ед. ниже значений, определенных нами в растворах ЦТАБ, в присутствии 4 М КСl (т. е. в условиях почти полного экранирования поверхностного заряда мицелл катионного ПАВ).

Подобный эффект наблюдался ранее [179] для липосом фосфолипидов: значения pK_a^a гидрофобных индикаторов (в отличие от pK_a^a «обычных» индикаторов) в этом случае несколько ближе к значениям pK_a^a в анионных мицеллах, чем в неионных.

Анализ изменений значений pK_a^a при переходе от мицелл анионного ПАВ к мицеллам катионного ПАВ и от $I = 0.05$ М (NaCl) к $I = 0.4$ М (NaCl). Согласно электростатической модели, для полностью связанных красителей разность pK_a^a в катионных ПАВ и анионных ПАВ, а также разность pK_a^a

при различных ионных силах должна быть постоянной. Согласно результатам нашего исследования [45], данное предположение не подтверждается, что ставит под сомнение полную адекватность простой электростатической модели. Данные эффекты могут быть обусловлены варьированием как значений ψ , так и pK_a^i (ур. 1.13).

Более того, даже для однотипных индикаторов, судя по литературным данным, подобные соотношения в порядке вещей. Так для трех однотипных индикаторов 1-гексадецил-4-[(оксоциклогексациенилидин)этилидин]-1,4-дигидропиридина, 1-гексадецил-5-гидроксихинолина и 1-гексадецил-6-гидроксихинолина разность разностей значений pK_a^a в мицеллярных растворах анионного ПАВ и катионного ПАВ в совершенно идентичных условиях различается на 0.9 ед. pK_a [183]. Для индикатора с минимальной по размерам хромофорной системой – 2-нитро-4-нонилфенола – значение pK_a^a в мицеллах *n*-додецилбензолсульфоната натрия на 4.19 ед. pK_a выше, чем в растворе ЦТАБ, в то время как для 2-нитро-4-*трет*-октилфенола данная разность составляет 3.03 [182]. В тех случаях, когда в опубликованных работах в явном виде имеются данные, необходимые для пересчета значений pK_a^a к условиям наших экспериментов [45], разности значений pK_a^a в растворах ДСН и ЦТАБ, приведенные к 0.05 М (NaCl) для натриевой соли 1-окси-2-(11-октадециламидокарбоксии)-нафталин-4-сульфокислоты, додециланилина, *пара*-нитроанилида бис-(хлорметил)фосфиновой кислоты, 4-октадецил-окси-1-нафтойной кислоты, 7-гидрокси-4-гептадецилкумарина, гидрокси-кумарина и аминокумарина [96, 172, 175] варьируют в пределах 1.7 ед. pK_a и в среднем составляют 3.5 ед. pK_a .

В то время как при переходе от ДСН к ЦТАБ индивидуальность индикатора больше сказывается при малой ионной силе, замена ДСН на $C_{10}H_{21}SO_3Na$ приводит к противоположному результату [45].

Уменьшение разности pK_a^a индикаторов при переходе от анионного ПАВ к катионному ПАВ с увеличением ионной силы легко объясняется на основании электростатической модели (снижение $|\psi|$) [45]. Однако эта теория не может объяснить, почему это снижение происходит по-разному для различных индикаторов. Вероятно, мицеллярные перестройки, неизбежные при столь значительном увеличении ионной силы водной

фазы, вносят дополнительный вклад в формирование значений pK_a^a , причем данный эффект может быть различным для разных индикаторов, обуславливая неодинаковость изменений pK_a^a при переходе от $I = 0.05$ М к $I = 0.4$ М. В случае растворов ЦТАБ дело усложняется сдвигом ионообменного равновесия ($\text{Br}_m^- + \text{Cl}_w^- \rightleftharpoons \text{Cl}_m^- + \text{Br}_w^-$).

Модификация области Штерна. Варьирование концентрации поддерживающего электролита приводит к экранированию поверхностного заряда, снижению $|\psi|$ и соответствующему изменению pK_a^a . В терминах теории псевдофазного ионного обмена это влияние объясняется обменом H^+ на M^+ и OH^- на X^- в области Штерна, вызывающим такое изменение индикаторного отношения, которое обеспечивает постоянство K_a^m . Однако при введении даже малых количеств гидрофобных противоионов $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ и $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ в мицеллярные растворы анионных и катионных ПАВ соответственно, нами зарегистрированы практически такие же эффекты, что и при переходе к 0.4 М (NaCl) [45]. Подобные явления наблюдались нами систематически и для других индикаторов $|\psi|$ и могут иметь как минимум четыре объяснения: 1) повышенная способность указанных ионов к замещению ионов H^+ и OH^- соответственно, характеризуемая высокой константой обмена [102] или коэффициентом селективности [104, 177, 178]; 2) уменьшение плотности поверхностного заряда вследствие укрупнения противоионов, которые могут «встраиваться» в область Штерна, что автоматически снижает $|\psi|$, исходя из классических соотношений теории ДЭС; 3) избыточная (сверхэквивалентная) адсорбция гидрофобных противоионов, приводящая к нейтрализации поверхности [160]; 4) общая гидрофобизация поверхности мицелл приводит к изменению значений pK_a^i . Последнее особенно заметно на примере влияния NBu_4^+ на мицеллы ДСН (табл. 1.7).⁸⁾ Для мицелл ДСН, имеющих отчасти «водоподобную» поверхность по сравнению с таковой для мицелл катионных и неионных ПАВ [1], добавки органических молекул особенно резко «обезвоживают» поверхность, что приводит к гораздо более сильному снижению значения pK_{a0}^a , чем pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина.

Не только наши, но и литературные данные свидетельствуют о принципиальных изменениях в строении мицелл ионных ПАВ при введении противоионов высокой гидрофобности. Так, в системе $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ – салицилат-ион значение pK_a^a индикатора 4-гептадецил-

7-гидроксикумарина в присутствии 0.1 М HSal^- примерно на единицу превышает значение в соответствующей бромидной системе [168]. Значение ψ , найденное по «стандартной» схеме, с использованием значения pK_a^i в растворах неионного ПАВ, составляет 38 мВ [168]. Между тем, электрокинетические исследования дают значение $\xi = -3$ мВ [168], что может свидетельствовать о перезарядке мицеллярной поверхности за счет сверхэквивалентной адсорбции ионов HSal^- . Вискозиметрические же данные указывают на образование в этих условиях «червеобразных» анизометрических мицелл катионных ПАВ, что делает весьма вероятными изменения γ_R и γ_{HR} , а следовательно, и pK_a^i .

Таким образом, применение классической ионообменной модели для интерпретации солевых эффектов и для мониторинга потенциалов заряженных поверхностей в подобных случаях ненадежно.

Дифференцирующее действие мицелл. Как видно из табл. 1.9, для данных индикаторов эффекты среды (ΔpK_a^a) заметно разнятся, причем в случае ПАВ различной природы это дифференцирующее действие проявляется неодинаково.

Исследование мицелл *n*-додецилтриметиламмоний бромида и ДСН [37] с использованием метода Камлета-Тафта показало, что катионные мицеллы влияют на диссоциацию реагентов подобно диполярным апротонным растворителям (ДМСО) в отличие от мицелл ДСН. При этом последние имеют более «водоподобную» поверхность. Это согласуется с полученными нами данными, которые демонстрируют сходное дифференцирующее действие катионных мицелл и водно-ацетоновых смесей (рис. 1.17).

В водно-органических и неводных средах дифференцирующее действие сводится к различиям значений γ_R/γ_{HR} , которые в числе прочих причин могут быть обусловлены избирательной сольватацией. В средах с низкой диэлектрической проницаемостью значительную роль играют и особенности ионной ассоциации.

Дифференцирующее действие мицеллярных сред указывает, вероятно, на несоблюдение как минимум принципа постоянства pK_a^i данного индикатора в различных мицеллах.

Таблица 1.9

Эффекты среды ($\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$)
в различных мицеллярных системах, 25°C

Мицеллярная система ¹	н-Децилфлуоресцеин		Индикатор Райхардта
	ΔpK_{a0}^a	ΔpK_{a1}^a	ΔpK_{a0}^a
	Тип заряда:		
	+/0	0/–	+/ \pm
ДСН (0.01 М)	2.23	2.65	2.06
ДСН (0.01 М), 0.4 М NaCl	1.61	1.87	1.56
ЦПХ ($3 \cdot 10^{-3}$ М)	–2.05	–1.39	–1.55
ЦТАБ (0.01 М)	–2.12	–1.37	–1.22
ЦТАХ (0.01 М), 0.4 М NaCl	–1.32	–0.88	–0.55
ЦДАПС ($1 \cdot 10^{-3}$ М)	–1.31	–0.24	–0.64
Неионное ПАВ с группами $–C_2H_4O–$ (0.01 М)	–0.82	0.89	0.46
ДСН (0.01 М), 0.01 М $N(n-C_4H_9)_4^{+2}$	1.31 ± 0.03 ³	2.07 ± 0.01 ⁴	1.25 ± 0.14 ⁴
ЦТАБ (0.01 М), 0.01 М $C_7H_7SO_3^-$ ²	-1.51 ± 0.04 ⁵	– 0.64 ± 0.01 ⁶	-0.50 ± 0.02 ⁷
$C_{12}H_{25}C_6H_4(OC_2H_4)_{12}OSO_3Na$ (0.01 М)	0.68	1.41	1.55
ДСН + Твин 80 (1:1), $\Sigma C_{ПАВ} = 0.02$ М	0.89	2.18	1.83
ЦПХ + Твин 80 (1:4), $\Sigma C_{ПАВ} = 0.003$ М	–1.44	0.56	–(0.21–0.05)

¹ Если специально не указано, то $I = 0.05$ М (NaCl); ² без добавок NaCl; ³ ацетатный буферный раствор, $I = 0.01$ М; ⁴ боратный буферный раствор, $I = 0.0125$ М; ⁵ растворы HCl, 0.02–0.05 М; ⁶ фосфатный буферный раствор, $I = 0.01$ М; ⁷ 0.008 М ЦТАБ, боратный буферный раствор, $I = 0.025$ М; ⁸ в системах ЦТАБ – Бридж 35 и ЦТАБ – НФ-12, суммарная концентрация ПАВ 0.003 М, $I = 0.05$ М (буфер + NaBr) [44].

Если же предположить, что области локализации разных индикаторов и даже различных форм одного и того же индикатора настолько неодинаковы, что это должно не только отразиться на значениях γ , но и обусловить ощутимые различия электростатического потенциала вблизи соответствующей формы, то применение псевдофазной модели в классической редакции некорректно.

Напомним, что имеется множество данных о существенном различии природы микроокружения различных ионов и молекул в одних и тех же мицеллах, полученных методом ЯМР [150, 172, 184–188],¹²⁾ множественность мест локализации реагентов подтверждается и методом электронной спектроскопии [2, 179, 189, 190]. Вероятно, применение методов молекулярного моделирования могло бы существенно способствовать интерпретации кислотно-основных равновесий в мицеллярных средах.

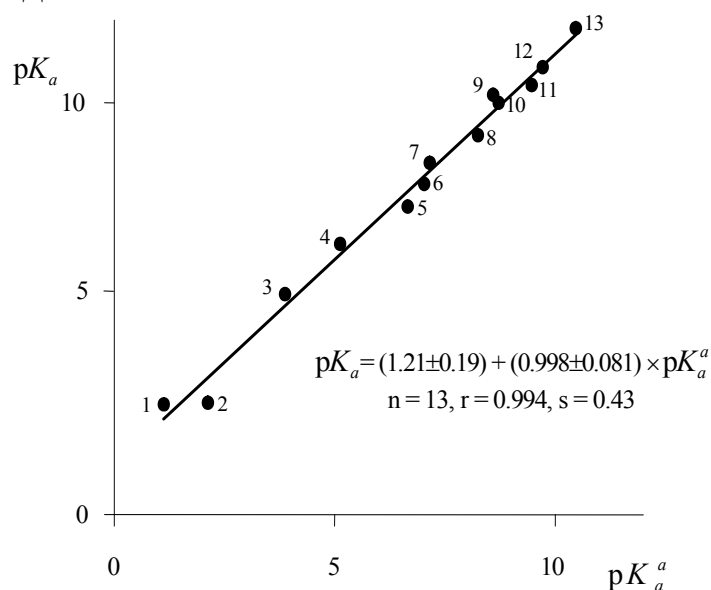


Рис. 1.17. Зависимость pK_a в 52 % (по массе) водном ацетоне от pK_a^a в мицеллах ЦТАХ, 4 М Cl^- [1]: 1 – pK_{a1}^a этилфлуоресцеина, 2 – pK_{a0}^a 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, 3, 4 – pK_{a2}^a бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого, 5 – pK_{a1}^a 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, 6-8 – pK_{a2}^a бромкрезолового пурпурного, флуоресцеина и бромтимолового синего, 9 – pK_{a0}^a стандартного индикатора Райхардта, 10-13 – pK_{a2}^a фенолового красного, орто-крезолового пурпурного, мета-крезолового пурпурного и тимолового синего. Значения pK_a в 52 % (по массе) водном ацетоне взяты из [103, 191]

Другие методы оценки электростатического потенциала. Значения ψ для ионных мицелл с радиусом r могут быть также оценены с помощью нелинеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана (ур. 1.15), полученного для сферических частиц. Например, для ЦТАБ, при концентрации ПАВ 0.003 М и $[Br_w^-] = 0.005$ М, расчет по формуле (1.15) при степени диссоциации ЦТАБ в мицеллах $\alpha = 0.16$ (из зависимости pK_a^{ac} сульфоталеинов от

логарифма концентрации бромид-иона [1]), радиусе мицеллы $r = 2.56$ нм [1] и $s_i = 0.474$ нм² [1] приводит к значению $\Psi = +101$ мВ.

Однако при этом неопределенность результатов, зависящих от параметров мицелл, довольно велика. Например, как показывают наши расчеты [45, 128], даже для таких сравнительно «хорошо определенных» коллоидных объектов, как сферические мицеллы ДСН, расчетное значение Ψ при фиксированной концентрации Na^+ варьирует в широких пределах. Если принять, что радиус составляет 1.8 нм при $[\text{Na}_w^+] = 0.05$ М, то расчет по формуле (1.15), в зависимости от значений степени диссоциации ДСН в мицеллах (α : от 0.20 до 0.55) и s_i (от 0.663 до 0.384 нм²), приводит к значениям Ψ от -50 до -140 мВ (табл. 1.10). Кроме того, некоторую неопределенность вносит и выбор значения ε_m [1].

Тем более неопределенный характер будут носить подобные расчеты для многочисленных лиофильных коллоидных систем, для которых параметры α , s_i и r точно неизвестны; полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита [1, 19, 25], больше усложняет ситуацию: мицеллы становятся несферическими. Имеются работы, в которых рассматриваются различные вклады, формирующие результирующее значение Ψ в некоторых сложных лиофильных дисперсиях [99].

Для плоского двойного электрического слоя возможно точное решение, и формулы более компактные. Так, при 298 К (без учета диэлектрического насыщения) справедливо уравнение для небольших значений Ψ (< 25 мВ) [1, 44]:

$$q_s = 0.73 \sqrt{c} \operatorname{sh} (\Psi / 51.38). \quad (1.36)$$

Здесь c выражена в М, а Ψ – в мВ. Нетрудно показать, что:

$$\Psi = 51.38 \operatorname{arcsch} [\pm (1.37 \alpha n F) / (\sqrt{c}) s_{mic} N_A]. \quad (1.37)$$

Подобный подход широко применяется для заряженных плоских монослоев [192–194]. В случае мицелл возможны лишь ориентировочные оценки [1, 44]; погрешность за счет неучета кривизны, вероятно, несколько меньше в случае капель микроэмульсий [54, 195] и липосом фосфолипидов [179, 190, 196], размер которых в среднем существенно превышает размер сферических мицелл ПАВ. Однако в этом случае остаются в силе все вышеперечисленные факторы, затрудняющие получение точного результата.

Таблица 1.10

Значения электростатического потенциала поверхности,
рассчитанные по уравнению (1.15), 25°C [1]

ПАВ	I , М	r (мицеллы), нм	s_i , нм ²	α	Ψ , мВ
ДСН	0.008	1.8	0.609	1	-193
ДСН	0.01	1.8	0.50	1	-199
ДСН	0.01	1.8	0.609	0.55	-148
ДСН	0.01	1.8	0.609	0.20	-78
ДСН	0.01	1.8	0.66	0.20	-73
ДСН	0.01	1.8	0.66	0.25	-88
ДСН	0.01	1.8	0.66	0.30	-100
ДСН	0.01	2.0	0.90	0.20	-59
ДСН	0.05	1.8	0.609	1	-147
ДСН	0.05	1.8	0.609	0.55	-111
ДСН	0.05	1.8	0.609	0.30	-75
ДСН	0.05	1.8	0.384	0.55	-140
ДСН	0.05	1.8	0.384	0.20	-78
ДСН	0.05	2.0	0.60	0.20	-57
ДСН	0.05	1.8	0.459	0.20	-68
ДСН	0.05	1.8	0.506	0.20	-63
ДСН	0.05	1.8	0.609	0.20	-54
ДСН	0.05	1.8	0.663	0.20	-50
ДСН	0.05	1.8	0.66	0.30	-71
ДСН	0.05	1.8	0.66	0.35	-79
ДСН	0.102	1.86	0.609	0.30	-63
ДСН	0.102	1.86	0.609	0.53	-93
ДСН	0.102	1.86	0.384	0.20	-65
ДСН	0.382	2.12	0.609	0.30	-42
ДСН	0.40	1.8	0.66	0.20	-26
ДСН	0.40	1.8	0.66	0.30	-38
ДСН	0.40	1.8	0.384	0.55	-87
ЦПХ	0.05	2.6	0.675	0.27	70
ЦПХ	0.05	2.6	0.675	0.35	84
ЦПХ	0.05	2.6	0.50	0.27	86
ЦПХ	0.05	2.6	0.50	0.35	100

Поэтому оценка Ψ с помощью индикаторов, с использованием ур. (1.14), остается весьма актуальной.

Таким образом, показана недостаточность общепринятого в настоящее время подхода к оценке значений электростатического потенциала заряженных поверхностей наноагрегатов индикаторным методом, основанного на моделировании pK_a^i при помощи значений pK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ. Это обусловлено следующими причинами: (1) в различных неионных системах значения pK_a^i заметно различаются; (2) поверхность мицелл неионных ПАВ может быть слабо заряжена вследствие образования макроциклического комплекса полиоксиэтиленовой цепочки с катионом металла либо из-за заряда самого индикатора в ионной форме, при этом допущение $\psi \rightarrow 0$ не выполняется; (3) характер влияния мицелл ионных и оксиэтилированных ПАВ на относительную силу различных индикаторных кислот существенно различается, а поверхности мицелл этих двух типов весьма несхожи между собой, что приводит к разнобою в оценках значений ψ в пределах 200 мВ.

1.2.5. Исследования протолитических равновесий флуоресцеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного и цвиттерионного сульфобетайнового ПАВ, а также в смешанных катион-неионных и катион-цвиттерионных мицеллярных системах

Протолитические равновесия флуоресцеина.

Диссоциация флуоресцеиновых индикаторов в растворах (за исключением экстремально кислых и щелочных сред) протекает в три ступени:

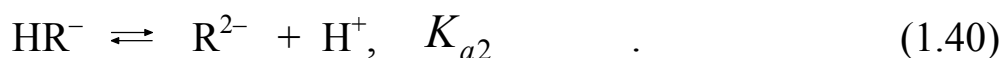


Схема 1.4 отражает ступенчатую диссоциацию и таутомерные равновесия флуоресцеиновых индикаторов [197].

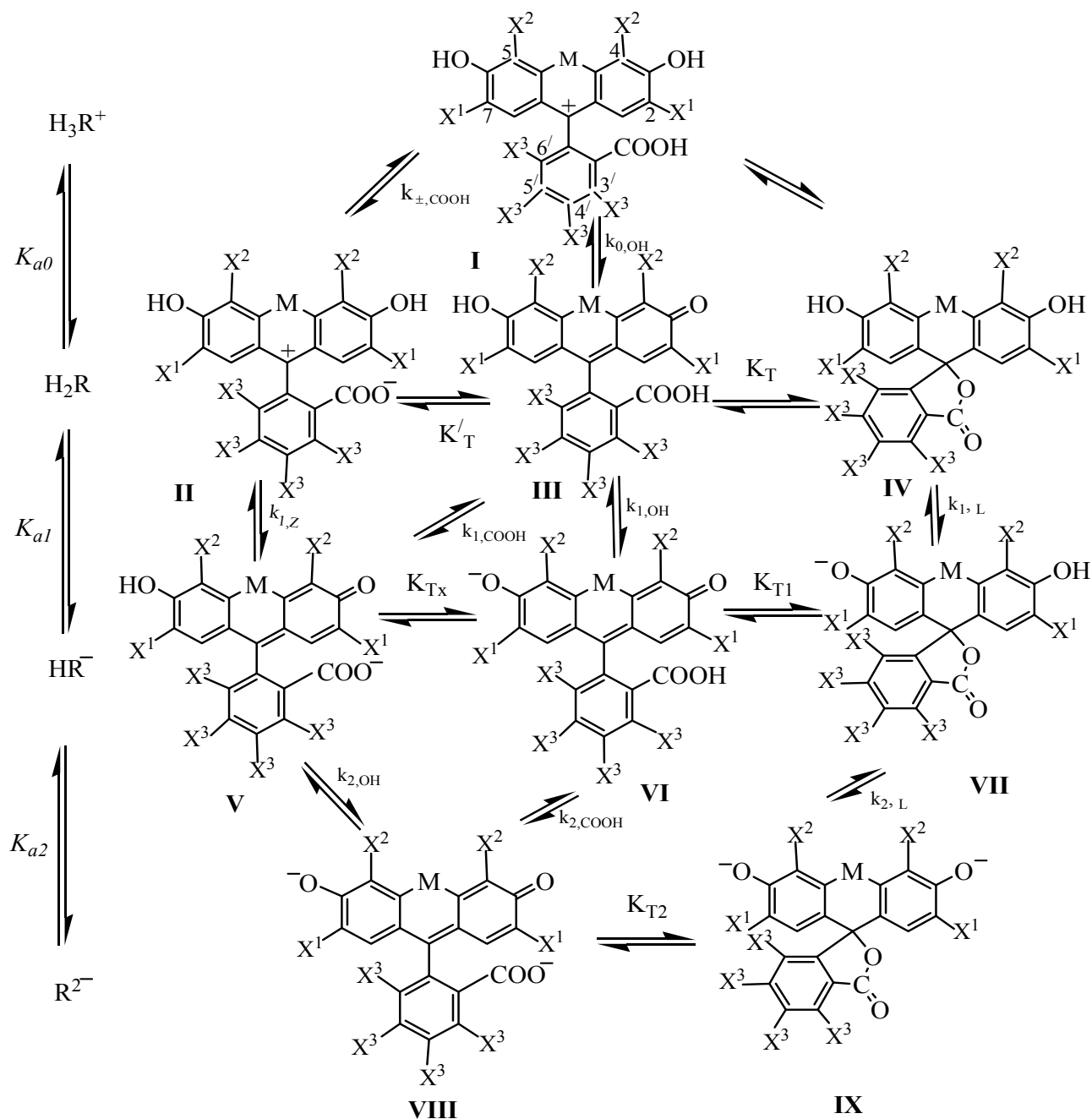


Схема 1.4. Протолитические равновесия флуоресцеиновых красителей

$$\begin{aligned}
 K_T &= [IV]/[III]; & K_T' &= [III]/[III]; & K_T'' &= K_T / K_T' = [IV]/[II]; & K_{Tx} &= [VI]/[V]; \\
 K_{T1} &= [VII]/[VI]; & K_{T1}' &= [VII]/[V]; & K_{T2} &= [IX]/[VIII]; \\
 k_{\pm, COOH} &= a_{H^+} a_{II} / a_I; & k_{0, OH} &= a_{H^+} a_{III} / a_I; & k_{1, Z} &= a_{H^+} a_V / a_{II}; & k_{1, COOH} &= a_{H^+} a_V / a_{III}; \\
 k_{1, OH} &= a_{H^+} a_{VI} / a_{III}; & k_{1, L} &= a_{H^+} a_{VII} / a_{IV}; & k_{2, L} &= a_{H^+} a_{IX} / a_{VII}; & k_{2, OH} &= a_{H^+} a_{VIII} / a_V; \\
 k_{2, COOH} &= a_{H^+} a_{VIII} / a_{VI}
 \end{aligned}$$

Связь брутто-констант диссоциации K_a , констант таутомерных равновесий и микроконстант, k , характеризующих равновесия между таутомерными структурами, дается уравнениями, вытекающими из схемы 1.4:

$$pK_{a0} = pk_{\pm, \text{COOH}} - \lg(1 + K_T'' + (K_T')^{-1}) = pk_{0, \text{OH}} - \lg(1 + K_T + K_T'), \quad (1.41)$$

$$pK_{a1} = pk_{1, \text{COOH}} + \lg(1 + K_T + K_T') - \lg(1 + K_{Tx} + K_{T1}') = pk_{1, Z} + \lg(1 + K_T'' + (K_T')^{-1}) - \lg(1 + K_{Tx} + K_{T1}') = pk_{1, \text{OH}} + \lg(1 + K_T + K_T') - \lg(1 + K_{Tx}^{-1} + K_{T1}) = pk_{1, L} - \lg(1 + K_T^{-1} + (K_T'')^{-1}) - \lg(1 + K_{T1}^{-1} + (K_{T1}')^{-1}), \quad (1.42)$$

$$pK_{a2} = pk_{2, \text{OH}} + \lg(1 + K_{Tx} + K_{T1}') - \lg(1 + K_{T2}) = pk_{2, \text{COOH}} + \lg(1 + K_{Tx}^{-1} + K_{T1}) - \lg(1 + K_{T2}) = pk_{2, L} + \lg(1 + (K_{T1}')^{-1} + K_{T1}^{-1}) - \lg(1 + K_{T2}^{-1}). \quad (1.43)$$

Основное уравнение, связывающее поглощение A при текущем значении pH со значениями констант диссоциации и поглощением индивидуальных ионных и молекулярной форм при фиксированной длине волны λ , концентрации красителя c и толщине поглощающего слоя l , имеет следующий вид:

$$A = \frac{A_{\text{H}_3\text{R}^+} h^3 + A_{\text{H}_2\text{R}} h^2 K_{a0} + A_{\text{HR}^-} h K_{a0} K_{a1} + A_{\text{R}^{2-}} K_{a0} K_{a1} K_{a2}}{h^3 + h^2 K_{a0} + h K_{a0} K_{a1} + K_{a0} K_{a1} K_{a2}}, \quad (1.44)$$

где A – поглощение при соответствующем значении pH; $A_{\text{R}^{2-}}$, A_{HR^-} , $A_{\text{H}_2\text{R}}$ и $A_{\text{H}_3\text{R}^+}$ – поглощения в условиях полного превращения красителя в соответствующую форму; $h = 10^{-\text{pH}}$.

При рассмотрении только двух равновесий 1.39 и 1.40 уравнение (1.44) упрощается и принимает следующий вид:

$$A = \frac{A_{\text{H}_2\text{R}} h K_{a1}^{-1} + A_{\text{HR}^-} + A_{\text{R}^{2-}} (h)^{-1} K_{a2}}{h K_{a1}^{-1} + 1 + (h)^{-1} K_{a2}}. \quad (1.45)$$

Значения pK_{a0} , характеризующее равновесие (1.38) флуоресцеиновых красителей, в большинстве случаев рассчитывают изолированно по уравнению:

$$pK_{a0} = \text{pH} + \lg \frac{A_{\text{H}_2\text{R}} - A}{A - A_{\text{H}_3\text{R}^+}}, \quad (1.46)$$

где A – поглощение красителя при соответствующем значении pH; A_{H_2R} , $A_{H_3R^+}$ – значения A при полном превращении красителя в форму H_2R и H_3R^+ .

О полном превращении красителя в форму H_3R^+ судят по совпадению спектров при дальнейшем повышении кислотности растворов.

Спектры различных форм флуоресцеиновых красителей в смешанных или чистых растворителях измеряются непосредственно (H_3R^+ и R^{2-}) или уточняются путем последовательных приближений (H_2R и HR^-). В этом случае используются уравнения:

$$A_{HR^-} = A + (A - A_{H_2R})h(K_{a1})^{-1} + (A - A_{R^{2-}})(h)^{-1}K_{a2}; \quad (1.47)$$

$$A_{H_2R} = A + (A - A_{H_3R^+})h(K_{a0})^{-1} + (A - A_{HR^-})(h)^{-1}K_{a1} + (A - A_{R^{2-}})h^{-2}K_{a1}K_{a2}. \quad (1.48)$$

Связь некоторых констант таутомеризации с микроконстантами диссоциации флуоресцеиновых красителей можно представить в виде соотношений, исходя из схемы 1.4:

$$\lg K_T' = pk_{0,OH} - pk_{\pm,COOH} = pk_{1Z} - pk_{1,COOH} \quad (1.49)$$

$$\lg K_T'' = \lg K_T + pk_{\pm,COOH} - pk_{0,OH} \quad (1.50)$$

$$\lg K_{Tx} = pk_{1,COOH} - pk_{1,OH} = pk_{2,COOH} - pk_{2,OH}. \quad (1.51)$$

Молярные коэффициенты поглощения, E , рассчитываются по закону Бугера-Ламберта-Бера из следующего соотношения $A = E \cdot c \cdot l$.

Согласно представлениям, уже оправдавшимся ранее для флуоресцеиновых красителей [197], можно при фиксированной длине волны приравнять значения молярных коэффициентов экстинкции таутомеров **II** и **III** значениям E форм H_3R^+ (структура **I**) и HR^- (структура **V**) соответственно, если в системе преобладают частицы **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** и **VIII**. Тогда расчет долей таутомеров (α) формы H_2R проводится по уравнению:

$$E(H_2R) = \alpha(\text{II}) \cdot E(H_3R^+) + \alpha(\text{III}) \cdot E(HR^-), \quad (1.52)$$

которое превращается в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. При этом $\alpha(\text{IV}) = 1 - \alpha(\text{II}) - \alpha(\text{III})$ и $K_T = \alpha(\text{IV})/\alpha(\text{III})$, $K_T' =$

$\alpha(\text{II})/\alpha(\text{III})$. В случае, когда доля таутомера (II) статистически незначима, то есть $\alpha(\text{II}) \approx 0$, справедливо соотношение $K_T' \ll K_T$, и уравнения 1.41 – 1.43 имеют следующий вид:

$$pK_{a0} = pk_{0,\text{OH}} - \lg(1 + K_T) \quad (1.53)$$

$$pK_{a1} = pk_{1,\text{COOH}} + \lg(1 + K_T) \quad (1.54)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,\text{OH}} \quad (1.55)$$

Для молярных коэффициентов поглощения моноаниона флуоресцеиновых красителей $E(\text{HR}^-)$ при фиксированной длине волны справедливо выражение:

$$E(\text{V})\alpha(\text{V}) + E(\text{VI})\alpha(\text{VI}) = E_{\text{HR}^-}; K_{\text{Tx}} = \alpha(\text{VI})/\alpha(\text{V}). \quad (1.56)$$

Солевые эффекты в водных растворах носят для флуоресцеина традиционный характер (в литературе имеются большие сводки данных о коэффициентах активности органических ионов и молекул в водных растворах [198]). Так, зависимости показателей смешанных констант диссоциации* от ионной силы, I , в растворах KCl (0.5 – 2.3 М) представляются следующим образом [197]:

$$pK_{a0} = 2.14 + 0.50 I^{1/2} - 0.32 I + 0.04 I^{3/2}; \quad (1.57)$$

$$pK_{a1} = 4.45 - 0.64 I^{1/2} + 0.46 I - 0.07 I^{3/2}; \quad (1.58)$$

$$pK_{a2} = 6.80 - 1.34 I^{1/2} + 1.09 I - 0.22 I^{3/2}. \quad (1.59)$$

Кислотно-основные равновесия *n*-децилфлуоресцеина в смешанных мицеллах. Неионные добавки повышают значения pK_a^{ac} органических реагентов в случае мицелл катионных и снижают – в случае мицелл анионных ПАВ [1, 196, 199, 200]. Кроме того, появление нейтральных молекул в области Штерна приводит к снижению поверхностной плотности заряда, и, следовательно, снижает значение $|\Psi|$ (ур. 1.13). Правда, с другой стороны, как будет показано ниже, эффект «разбавления» поверхностного заряда может отчасти компенсироваться увеличением

* Термин «смешанная константа диссоциации» означает, что при расчете используются значения pH, выраженные в шкале активностей, и равновесные концентрации сопряженных форм индикатора.

значения степени диссоциации ионных головок ПАВ. Ранее [1, глава 8, § 30] был подробно рассмотрен вопрос о влиянии неионных добавок на мицеллы ионных ПАВ, а также кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в смешанных мицеллах. Здесь же кратко остановимся на влиянии катион-неионных мицеллярных систем на значения pK_a^a гидрофобного красителя *n*-децилфлуоресцеина, диссоциирующего ступенчато (структурная формула индикатора, а также схема его диссоциации представлены в разделе 1.2.4, рис. 1.15).

В табл. 1.11 приведены значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина в смешанных мицеллах катионного и неионного ПАВ при 25°C. На основании полученных результатов ясно прослеживается тенденция к снижению pK_a^a при увеличении содержания доли катионного ПАВ – *N*-цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) в суммарной концентрации ПАВ. Как было сказано выше, это является ожидаемым эффектом среды, так как известно [1, 196, 199, 200], что добавки катионных ПАВ снижают значения pK_a^a . Такой же эффект снижения значений pK_a^a в смешанных мицеллах на основе неионного ПАВ – Твин 80 (20 мольн. % ЦПХ) наблюдается для этилфлуоресцеина и сульфолфлуоресцеина [1] по сравнению с pK_a^a этих красителей в мицеллярном растворе неионного ПАВ вследствие взаимодействия красителей с положительно заряженными головными группами катионного ПАВ, находящимися в оксиэтиленовой «мантии» смешанных мицелл.

При исследовании влияния мольной доли катионного ПАВ – ЦПХ в мицеллярном растворе неионного ПАВ – Твин 80 на значения pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина был обнаружен ожидаемый ход зависимости (рис. 1.18) – понижение pK_{a0}^a и pK_{a1}^a флуоресцеинового красителя при увеличении содержания ЦПХ в смешанных мицеллах. При этом значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a показывают различные изменения при переходе от ЦПХ к Твин 80. Это демонстрирует особенности сольватации катиона, нейтральной формы и аниона в мицеллярных средах различных типов и указывает на различное дифференцирующее действие мицелл катионных и неионных ПАВ.

Таблица 1.11

Значения pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина в смешанных мицеллярных растворах при суммарной концентрации ПАВ 0.003 М, $I = 0.05$ М

Мольная доля ЦПХ в смеси [ЦПХ – Твин 80]	pK_{a0}^a	pK_{a1}^a
1.00	0.79 ± 0.10	4.92 ± 0.07
0.60	—	5.38 ± 0.04
0.40	—	5.72 ± 0.01
0.20	1.50 ± 0.05	6.87 ± 0.04
0.00	2.03 ± 0.12	7.19 ± 0.07

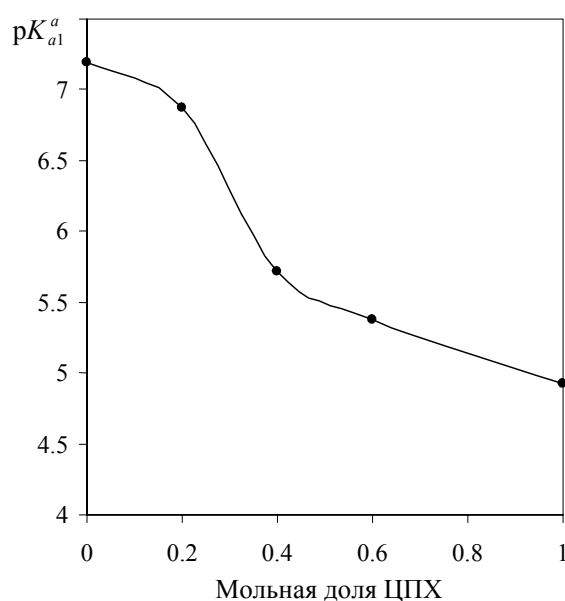


Рис. 1.18. Зависимость pK_{a1}^a *n*-децилфлуоресцеина от мольной доли ЦПХ в смеси [ЦПХ – Твин-80], $I = 0.05$ М

Протолитические равновесия тиофлуоресцеина в мицеллах катионного ПАВ. Нами изучены протолитические и таутомерные превращения тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе катионного ПАВ *N*-цетилпиридиний хлорида при $I = 0.05$ М (NaCl). Это соединение, в отличие от флуоресцеина, в данном аспекте исследовано крайне мало, несмотря на его ценные оптические свойства [202, 203]. Кроме того, представляется важным выяснить, насколько замена гетероатома кислорода на серу повлияет на значения констант диссоциации и на характер таутомерии.

Диссоциация тиофлуоресцеина в мицеллярных растворах ЦПХ, как и в случае флуоресцеина, происходит в три ступени (ур. 1.38–1.40). Схема 1.4 описывает детальное протолитическое равновесие

тиофлуоресцеина в растворах (частицы VI, VII и IX не характерны для этого красителя). Значения показателей констант и микроконстант (k) диссоциации тиофлуоресцеина в различных средах приведены в табл. 1.12. Дополнительные расчеты с помощью найденных значений pK_a^a подтверждают пренебрежимо малый вклад примесей интенсивно окрашенных ионных форм в спектр поглощения в условиях измерения спектров форм H_2R . Спектры ионных и молекулярной форм тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ представлены на рис. 1.19.

Таблица 1.12

Значения параметров протолитического равновесия
тиофлуоресцеина в различных средах, 25°C

Константа	ЦПХ (0.003 M) $I = 0.05$ M (NaCl)	Вода, $I \rightarrow 0$	50 % (по массе) водный этанол, $I \rightarrow 0$
pK_{a0}	0.37 ± 0.03	1.99	0.92
pK_{a1}	4.80 ± 0.08	4.71	6.85
$pK_{a2} = pK_{2,OH}$	5.60 ± 0.03	6.59	7.88
K_T	24	8.4	24
K_T^I	—	3.8	0.005
K_T^{II}	—	2.2	4800
$pK_{0,OH}$	1.77	3.11	2.32
$pK_{\pm,COOH}$	—	2.53	4.60
pK_{1Z}	—	4.17	3.20
$pK_{1,COOH}$	3.40	3.58	5.45

Значения λ_{max} , нм ($E_{max} \cdot 10^{-3}$, $M^{-1} \text{ см}^{-1}$) тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ равны: R^{2-} : 525 (22.0), HR^- : 495 (6.8), 525 (6.2), H_2R : 490 (0.2), H_3R^+ : 440 (10.0). Значения λ_{max} , нм ($E_{max} \cdot 10^{-3}$, $M^{-1} \text{ см}^{-1}$) тиофлуоресцеина в воде равны: R^{2-} : 511 (16.7), HR^- : 485 (6.0), 505_{пл.} (5.6), H_2R : 438 (3.5), H_3R^+ : 438 (10.8).

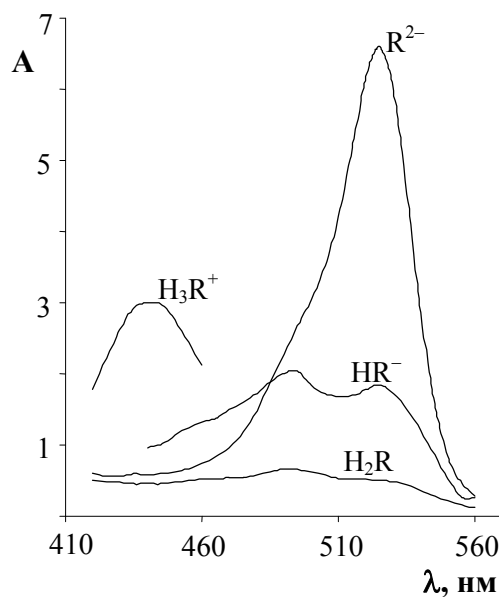


Рис. 1.19. Спектры поглощения сопряженных форм тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ (0.003 М) при $I = 0.05$ М (NaCl); значения A приведены к концентрации красителя $6 \cdot 10^{-5}$ М и длине поглощающего слоя 5 см

Связывание различных форм красителя оценивалось путем использования спектров поглощения. Так, связывание моно- и дианионов (HR^- , R^{2-}) мицеллами ЦПХ происходит в значительной мере за счет электростатического эффекта. Как видно из приведенных выше максимумов поглощения, значение λ_{\max} полосы поглощения формы R^{2-} сдвигается батохромно на 14 нм относительно такового в воде, такой же значительный сдвиг λ_{\max} наблюдается и для моноаниона. Нейтральная же форма тиофлуоресцеина, ограниченно растворимая в воде, хорошо растворяется в мицеллярном растворе ЦПХ, что несомненно свидетельствует о связывании ее псевдофазой ($\Delta\lambda_{\max} = 52$ нм). Связывание катионной формы H_3R^+ положительно заряженной поверхностью мицелл ЦПХ, по-видимому, незначительно ($\Delta\lambda_{\max} = 2$ нм).

Сравнение спектров поглощения тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ с таковыми для флуоресцеина в мицеллах ЦПХ и в прямой микроэмульсии на основе ЦПХ [103, 204, 205] приводит к заключению, что характер таутомерии этих двух красителей весьма сходен (более подробно вопрос о таутомерии этого индикатора будет рассмотрен ниже). Главное же различие заключается в том, что

значения E_{\max} катиона и дианиона серусодержащего красителя существенно, примерно в 4 раза, ниже соответствующих значений для его кислородного аналога. Такой же эффект наблюдался нами для тиофлуоресцеина и его производных и в других средах [197, 206, 207]. Вероятной причиной снижения значений E_{\max} тиааналогов флуоресцеина является нарушение сопряжения в тиопирановом цикле, вызванное искажением валентных углов в нем при увеличении атомного радиуса гетероатома.

Согласно уравнению (1.13), формирование эффектов среды $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$ обусловлено как сольватационным эффектом, так и электростатическим потенциалом поверхности раздела. В табл. 1.13 приведены значения ΔpK_a^a и ΔpK^a для флуоресцеина и тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ при $I = 0.05$ М (NaCl).

Таблица 1.13

Значения эффектов среды для красителей
в мицеллах ЦПХ (0.003 М) при $I = 0.05$ М (NaCl), 25 °С

Краситель	ΔpK_{a0}^a	ΔpK_{a1}^a	ΔpK_{a2}^a	$\Delta pK_{0,OH}^a$	$\Delta pK_{1,COOH}^a$	$\Delta pK_{2,OH}^a$
Флуоресцеин [197]	-1.16	-0.85	-1.26	-0.71	-1.29	-1.26
Тиофлуоресцеин	-1.70	+0.17	-0.74	-1.34	-0.18	-0.74

Для тиофлуоресцеина значения $\Delta pK_{0,OH}^a$, $\Delta pK_{1,COOH}^a$ и $\Delta pK_{2,OH}^a$ при переходе от воды к ЦПХ, 0.05 М Cl^- (табл. 1.13) располагаются в ряд в полном соответствии с типом заряда и природой функциональных групп: значение ΔpK^a наименьшее для катионной кислоты, а для карбоновой кислоты выше, чем для фенола. В случае флуоресцеина такая закономерность соблюдается лишь частично. Для значений $\Delta pK_{1,COOH}^a$ и $\Delta pK_{2,OH}^a$ сказывается, возможно, то, что диссоциация по последней ступени приводит к образованию двухзарядного аниона. Различие значений ΔpK_a^a и ΔpK^a флуоресцеина и тиофлуоресцеина между собой (табл. 1.11) можно интерпретировать, по-видимому, различной локализацией этих зондов в мицеллах ЦПХ вследствие искажения планарности ксантенового ядра при замене атома кислорода на серу. Все значения ΔpK_a^a (кроме ΔpK_{a1}^a) и ΔpK^a в данном случае отрицательны,

что отражает влияние слагаемого $(-\psi F/2.3RT)$, ур. (1.13). Однако в случае $pk_{1,\text{COOH}}^a$ значение pk^i («внутренняя» константа диссоциации [1, 197]) возрастает настолько сильно, что компенсирует влияние положительного заряда поверхности мицелл, это объясняет и положительный знак ΔpK_{a1}^a .

Интересно отметить, что значения pK_a флуоресцеина и тиофлуоресцеина довольно сходны между собой в воде и в 50 %-ном (по массе) водном этаноле [206]. Причина дифференцирующего действия кислотно-основных свойств этих двух красителей мицеллами ЦПХ может крыться в соседстве углеводородных радикалов (как известно, по меньшей мере первая метиленовая группа вовлечена в область Штерна), воды и высокой (до 6 М) концентрации электролитов. Такое сочетание, недостижимое в истинных растворах, порождает своеобразие мицелл как реакционной среды [103].

Анализируя полученные спектры поглощения сопряженных форм тиофлуоресцеина в мицеллярных растворах ЦПХ (рис. 1.19, схема 1.4), можно заключить, что катион в мицеллах существует в виде структуры (I), нейтральная форма – в виде равновесной смеси цвиттер-иона (II), хиноида (III) и бесцветного лактона (IV), моноанион – исключительно в виде структуры (V), а не (VI), так как диссоциация карбоксильной группы ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$) незначительно сказывается на длинноволновой полосе поглощения, дианион – в виде структуры (VIII). Доля нейтральной формы, существующей в виде лактонного таутомера, преобладает. Явных признаков цвиттер-иона (II) в спектре формы H_2R тиофлуоресцеина в исследованной системе, в отличие от водных растворов [207], не наблюдалось.

На основании изложенного расчет долей таутомеров (α) формы H_2R проводится по уравнению (1.52), превращающемуся в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. Доли таутомеров (III) и (IV) равны соответственно 0.039 и 0.936. Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме констант таутомерного равновесия и микроконстант диссоциации. Связь этих параметров с константами K_a^a выражается соотношениями (1.53–1.55) при $K'_T \ll K_T$.

Значения микроконстант диссоциации и K_T тиофлуоресцеина приведены в табл. 1.12. При сравнении свойств изученной мицеллярной

системы с таковыми водно-органической смеси интересно отметить, что добавка спирта приводит к заметной дестабилизации цвиттер-иона (II) (табл. 1.12). Этот факт находится в согласии со снижением значения pK_{1Z} и повышением значения $pK_{\pm, \text{COOH}}$, поскольку цвиттер-ион тиофлуоресцеина можно, как и в случае флуоресцеина [208–210], рассматривать в первом приближении как два отдельных заряда. Соответственно и типы заряда [8] в этих двух случаях будут не 0/– и +/0 (в таком случае можно было бы ожидать некоторого роста первого значения и снижения второго, как это и наблюдается для $pK_{1, \text{COOH}}$ и $pK_{0, \text{OH}}$), а $\pm/-$ и $+/\pm$.

При общем понижении значений pK_a^a (при переходе от воды к мицеллярному раствору ЦПХ), обусловленном влиянием заряда поверхности катионных мицелл, четко проявляется различие значений pK^a для разных ступеней диссоциации флуоресцеина. Смещение положения таутомерных равновесий, происходящее при переходе красителя из водного раствора в псевдофазу, учитывается величинами коэффициентов активности переноса равновесных форм индикатора.

Протолитические равновесия флуоресцеинизотиоцианата в воде и в мицеллярном растворе катионного ПАВ. Нами изучены протолитические равновесия флуоресцеинизотиоцианата в водных и мицеллярных растворах катионного ПАВ (ЦПХ) при концентрации 0.003 М.

Ступенчатую диссоциацию данного красителя в растворах можно описать при помощи уравнений (1.38–1.40). Значения pK_a флуоресцеинизотиоцианата в различных средах приведены в табл. 1.14.

Значение λ_{max} катионной формы красителя H_3R^+ составило 441 нм как в воде, так и в растворе ЦПХ; значение λ_{max} дианиона R^{2-} равно 488 нм (в воде) и 504 нм (в растворе ЦПХ). Значения E_{max} форм H_3R^+ и R^{2-} в воде – $59.8 \cdot 10^3$ и $86.5 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно.

Спектры поглощения ионных и молекулярной форм флуоресцеинизотиоцианата в водных растворах аналогичны соответствующим спектрам флуоресцеина [197] (рис. 1.20). Главным допущением, положенным в основу оценки таутомерных соотношений, является предположение о незначительности влияния диссоциации карбоксильной группы на полосу поглощения в видимой области.

Таблица 1.14

Значения pK_a флуоресцеинизотиоцианата в различных средах, 25°C

Среда	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
Вода, $I \rightarrow 0$	1.97 ± 0.03	4.43 ± 0.02	6.87 ± 0.01
50 % (по массе) водный этанол, $I \rightarrow 0$	1.18 ± 0.09	6.96 ± 0.08	8.10 ± 0.10
0.003 М ЦПХ, $I = 0.05$ М (NaCl)	1.36 ± 0.18	4.31 ± 0.01	6.00 ± 0.01

Таким образом, спектры цвиттер-иона **II** и хиноида **III** должны быть аналогичны спектрам катиона **I** и моноаниона **V**, соответственно; лактон **IV** бесцветен [197] (см. схему 1.4). Тогда снижение интенсивности поглощения нейтральной формы H_2R при переходе от воды к неводным средам (рис. 1.20 и 1.21) бесспорно связано с резким снижением доли цвиттер-ионного и увеличением доли лактонного таутомера. Последний эффект в случае растворов ЦПХ является еще и доказательством связывания нейтральной формы красителя мицеллами; положительный заряд поверхности обуславливает в таких системах связывание анионов HR^- и R^{2-} , в то время как связывание катиона H_3R^+ мицеллами ЦПХ маловероятно [1]. Из схемы 1.4 вытекают уравнения (1.53–1.55), связывающие значения pK_a , показатели микроконстант, pk , и константы таутомерных равновесий.

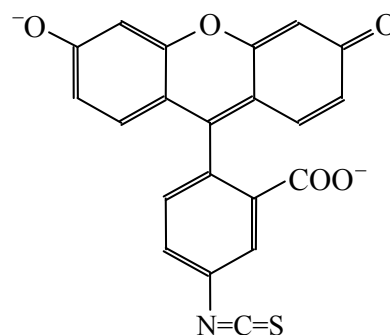
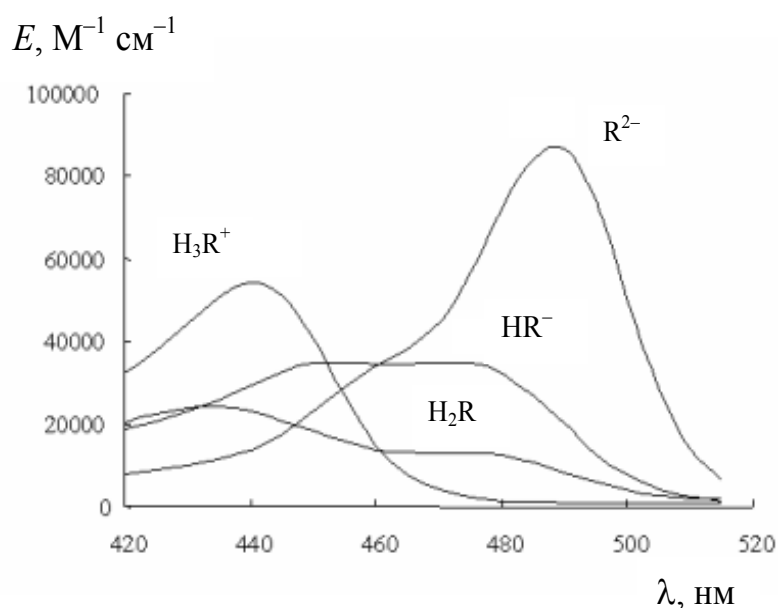


Рис. 1.20. Спектры поглощения флуоресцеинизотиоцианата в водных растворах

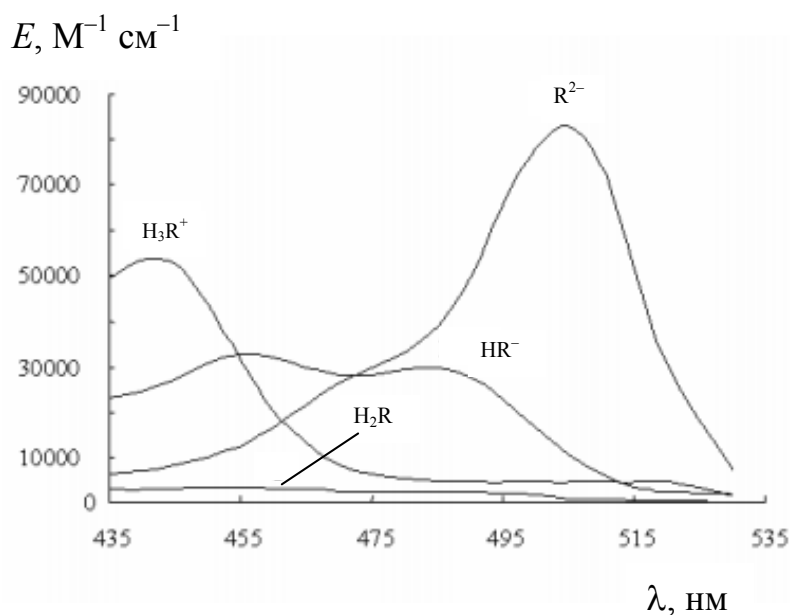


Рис. 1.21. Спектры поглощения флуоресцеинизотиоцианата в мицеллярном растворе ЦПХ

В частности, отсюда становится понятным, что сдвиг таутомерного равновесия в сторону лактона **IV** обуславливает дополнительный рост значения pK_{a1} и дополнительное снижение значения pK_{a0} при переходе от воды к неводным средам, что и наблюдается в случае 50 %-ного водного этанола и мицеллярного раствора ЦПХ. В последнем случае фактором, снижающим значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , является положительный заряд поверхности мицелл (см. ур. 1.13).

Представляет интерес сравнение значений pK_a флуоресцеинизотиоцианата, впервые полученных нами (табл. 1.14), с соответствующими значениями для незамещенного флуоресцеина. В частности, в водном растворе термодинамические значения соответствующих показателей констант различаются не более чем на 0.17 единиц (для флуоресцеина $pK_{a0}^w = 2.14$; $pK_{a1}^w = 4.45$; $pK_{a2}^w = 6.80$ [197]).

Изоотиоцианогруппа, $-N=C=S$, являясь по своему влиянию аналогом нитрогруппы, с несколько ослабленными электроноакцепторными свойствами (см. значения констант Гаммета в разделе 1.3), усиливает диссоциацию карбоксильной группы, но при этом увеличивает эффективный положительный заряд на центральном (узловом) атоме углерода. Если рассматривать замыкание лактона как

внутримолекулярную кислотно-основную реакцию, то влияние группы $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ в данном случае является двояким и может взаимно компенсироваться.

Еще сложнее влияние данного заместителя на значения pK_{a0} и pK_{a1} (ур. 1.38–1.40), учитывая вероятное одновременное изменение как значений pK , так и констант таутомерных равновесий.

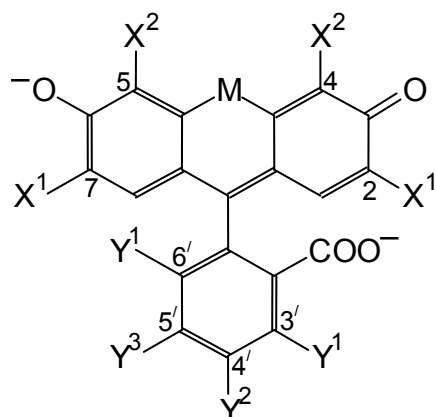
Кисотно-основные и таутомерные превращения флуоресцеиновых красителей в мицеллярных растворах цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ.

Несмотря на то, что в последнее десятилетие протолитическим равновесиям разнообразных красителей и индикаторов, и в том числе гидроксиксантенов, в мицеллярных растворах катионных, анионных и неионных коллоидных ПАВ посвящено множество работ [80, 92, 103, 197, 204, 211], практически отсутствуют данные о константах диссоциации органических реагентов в растворах цвиттерионных амфифилов. Между тем, именно мицеллы таких соединений напоминают липосомы фосфолипидов.

Поэтому, продолжая систематическое исследование протолитических свойств гидроксиксантеновых красителей [103, 197, 204, 209, 212], мы изучили кислотно-основные и таутомерные превращения двенадцати флуоресцеиновых красителей в мицеллярных растворах цвиттерионного сульфобетаинового поверхностно-активного вещества N -цетил- N,N -диметил-3-аммоний-1-пропансульфоната, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$. Значение K_{KM} этого амфифила составляет $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ М [27], а число агрегации $\geq 10^2$ [213].

Нами исследованы флуоресцеин (I), флуоресцеинизотиоцианат, изомер I (II), 2,7-дихлорфлуоресцеин (III), 4,5-дибромфлуоресцеин (IV), 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин (эозин, V), 3',4',5',6'-тетрабромфлуоресцеин (VI) и 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеин (VII), 4,5-динитрофлуоресцеин (VIII), 4,5-динитротифлуоресцеин (IX), 4-нитротифлуоресцеин (X), 4,5-динитроэтилазафлуоресцеин (XI) и 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеин (XII), структурные формулы дианионов которых, R^{2-} , представлены на схеме 1.5.

Примеры зависимостей коэффициентов молярного поглощения растворов красителей от pH представлены на рисунках 1.22–1.24. Результаты определения показателей кажущихся констант ступенчатой диссоциации приведены в табл. 1.15.



- I: $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = O$;
 II: $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^3 = H$; $Y^2 = NCS$; $M = O$;
 III: $X^1 = Cl$; $X^2 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = O$;
 IV: $X^1 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $X^2 = Br$; $M = O$;
 V: $X^1 = X^2 = Br$; $Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = O$;
 VI: $X^1 = X^2 = H$; $Y^1 = Y^2 = Y^3 = Br$; $M = O$;
 VII: $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = Br$; $M = O$;
 VIII: $X^2 = NO_2$; $X^1 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = O$;
 IX: $X^2 = NO_2$; $X^1 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = S$;
 X: $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $X^2 = NO_2$; $M = S$;
 XI: $X^2 = NO_2$; $X^1 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = NC_2H_5$;
 XII: $X^1 = X^2 = NO_2$; $Y^1 = Y^2 = Y^3 = H$; $M = O$.

Схема 1.5. Структурные формулы дианионов R^{2-} изученных флуоресцеиновых красителей

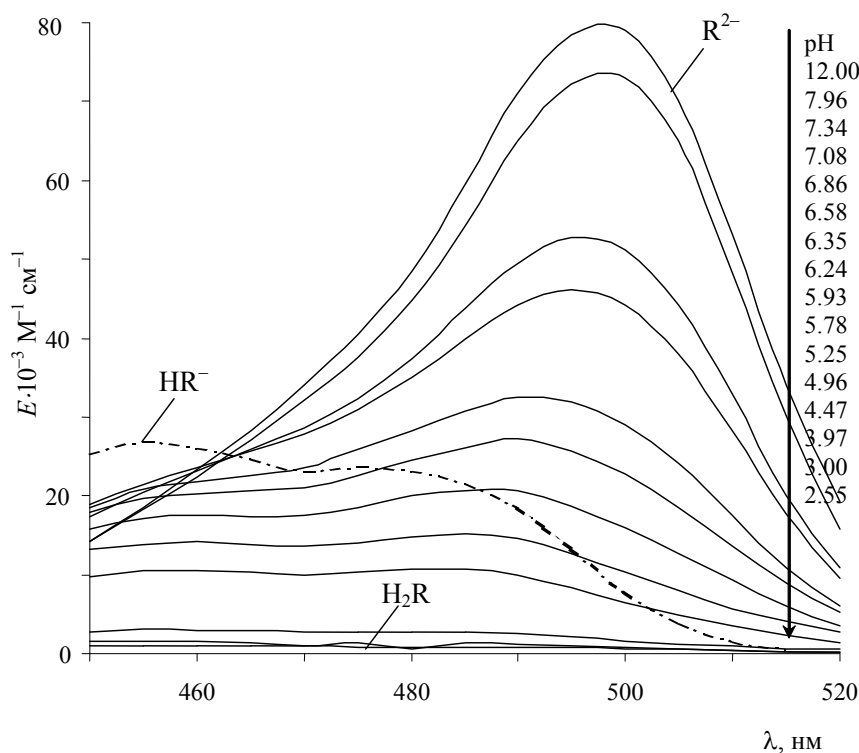


Рис. 1.22. Спектры поглощения флуоресцеина при варьировании pH в мицеллярном растворе ЦДАПС ($1.5 \cdot 10^{-3}$ M). Спектр формы R^{2-} измерен при pH = 12, спектры форм HR^- и H_2R выделены из спектров равновесных смесей при помощи найденных значений pK_a

В табл. 1.16 представлены спектральные характеристики ионных и молекулярных форм флуоресцеиновых красителей в мицеллярном растворе ЦДАПС. На рис. 1.25 даны спектры поглощения индивидуальных форм некоторых флуоресцеиновых красителей в мицеллах цвиттерионного ПАВ.

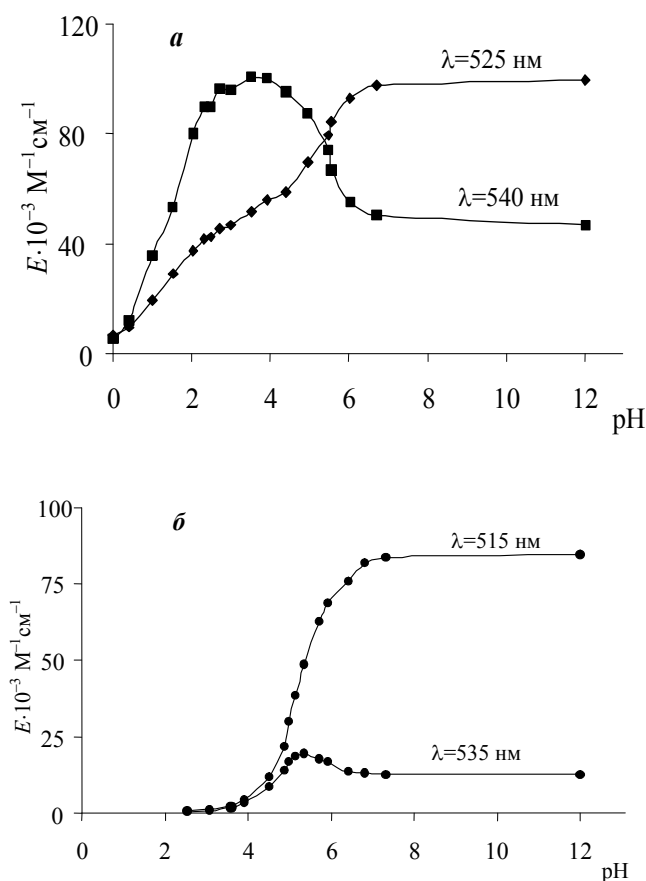


Рис. 1.23. Зависимость молярного коэффициента поглощения 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина (эозина) (а) и 2,7-дихлорфлуоресцеина (б) от рН в мицеллярном растворе ЦДАПС ($1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), $I = 0.05 \text{ M}$ (NaCl)

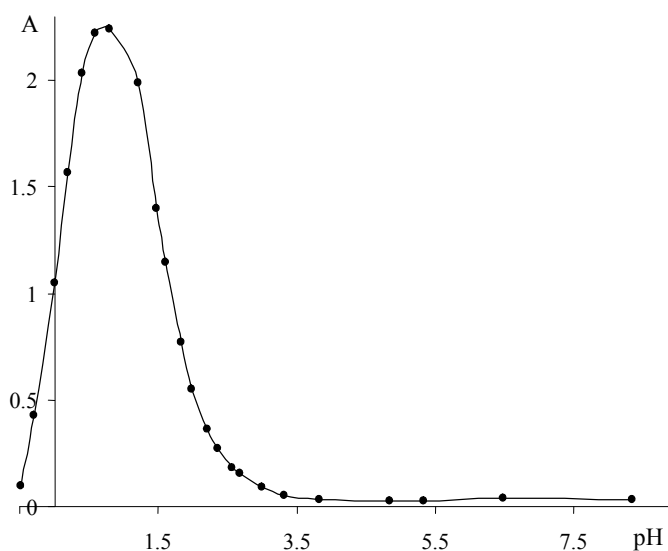


Рис. 1.24. Зависимость поглощения 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина от рН при $\lambda = 525 \text{ nm}$ в мицеллярном растворе ЦДАПС ($1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), $I = 0.05 \text{ M}$ (NaCl). Поглощение приведено к одной концентрации красителя и длине поглощающего слоя

Таблица 1.15

Значения pK_a^a красителей в $1.5 \cdot 10^{-3}$ М водном растворе ЦДАПС¹

Соединение	pK_{a0}^a ²	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	K_T
Флуоресцеин (I)	≈ 0.1	5.95 ± 0.04	6.80 ± 0.03	34
Флуоресцеинизотиоцианат (II)	0.9 ± 0.1	5.43 ± 0.05	6.45 ± 0.02	35
2,7-Дихлорфлуоресцеин (III)	—	4.84 ± 0.04	5.50 ± 0.04	18.6
4,5-Дибромфлуоресцеин (IV)	—	4.92 ± 0.04	5.42 ± 0.04	—
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (V)	—	1.47 ± 0.02	5.26 ± 0.05	1.3
3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин (VI)	—	5.63 ± 0.03	6.69 ± 0.02	—
2,4,5,7,3',4',5',6'-Октабромфлуоресцеин (VII)	—	2.95 ± 0.03	3.03 ± 0.02	—
4,5-Динитрофлуоресцеин (VIII)	—	3.56 ± 0.03	4.38 ± 0.05	—
4,5-Динитротифлуоресцеин (IX)	—	4.35 ± 0.05	4.24 ± 0.08	—
4-Нитротифлуоресцеин (X)	—	4.58 ± 0.12	6.00 ± 0.02	—
4,5-Динитроэтилазафлуоресцеин (XI)	—	2.40 ± 0.01	4.50 ± 0.06	—
2,4,5,7-Тетранитрофлуоресцеин (XII)	—	0.44 ± 0.03	1.15 ± 0.02	—

¹ $I = 0.05$ М (буферный раствор + NaCl), 25°C. ² Значения pK_{a0}^a соединений (III), (VI) – (XII) лежат в сильноокислой области и в настоящей работе не определялись.

Таблица 1.16

Спектральные характеристики красителей в растворе ЦДАПС ($1.5 \cdot 10^{-3}$ М)

Соединение	λ_{\max} , нм ($E_{\max} \cdot 10^{-3}$, М ⁻¹ см ⁻¹)		
	R ²⁻	HR ⁻	H ₂ R
I	500 (81.2)	455 (27.7); 475 (24.4)	465 (0.80); 495 (0.70)
II	502.5 (74.1)	460 (39.8)	460-465 (1.11); 490 (0.939)
III	515 (80.5)	490 (17.6); 525 (53.2)	470 (1.44); 500 (1.39)
IV	516 (69.40)	495 (16.9); 530 (42.6)	475 (1.40)
V	527 (103.0)	505 (31.1); 540 (106.0)	480-485 (9.80)
VI	526 (115.4)	470 (31.4); 500 (25.5)	— ²
VII	516.5 (52.8) ¹ ; 554 (167.8)	522.5 (22.5); 565 (78.1)	— ³
VIII ⁴	501	510-515	510
IX ⁴	522	535	равновесие сильно смещено в сторону бесцветного лактона
X ⁴	529	475	470
XI ⁴	479	495	475
XII ⁴	равновесие сильно смещено в сторону бесцветного лактона	525	равновесие сильно смещено в сторону бесцветного лактона

¹ Явно выраженное плечо в спектре дианиона; ² практически полное обесцвечивание при pH < 3.5 и концентрации красителя 10^{-5} М; ³ практически полное обесцвечивание при pH < 1 и концентрации красителя 10^{-5} М; ⁴ для красителей (VIII) – (XII) значения E_{\max} не были определены из-за ограниченных количеств препаратов.

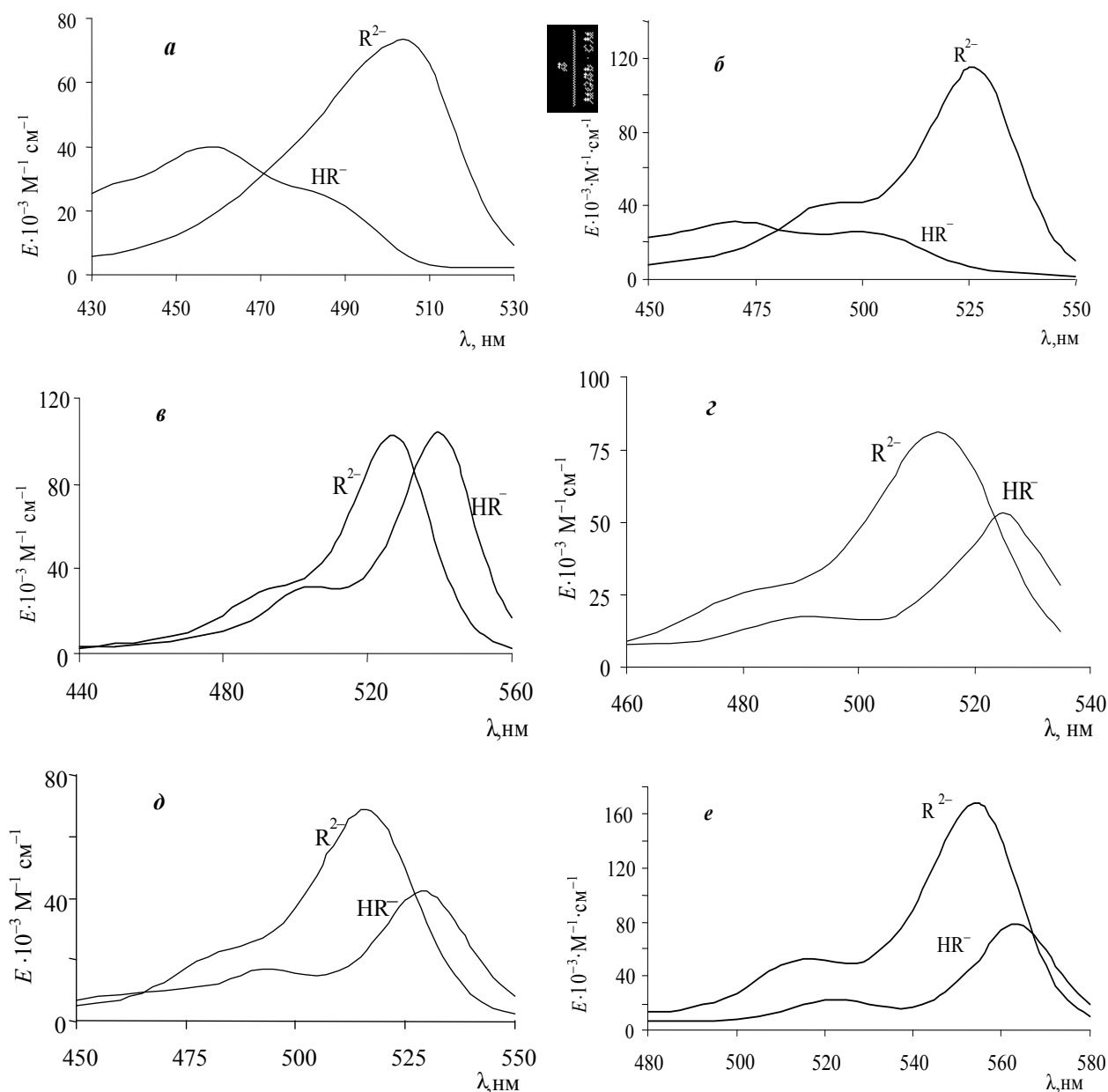


Рис. 1.25. Спектры поглощения анионов флуоресцеиновых красителей в мицеллярном растворе ЦДАПС ($1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$): флуоресцеин-изотиоцианат (**а**), 3',4',5',6'-тетрабромфлуоресцеин (**б**), эозин (**в**), 2,7-дихлорфлуоресцеин (**г**), 4,5-дибромфлуоресцеин (**д**), 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеин (**е**)

Изменения спектров поглощения ионов и молекул индикаторных красителей использованы для оценки полноты связывания этих равновесных форм мицеллами. Сдвиги полос ионов R^{2-} по сравнению со спектрами водных растворов близки к таковым в мицеллярных растворах катионных ПАВ бромида цетилтриметиламмония [86, 103] и хлорида *N*-цетилпиридиния [204]. Это позволяет предположить

достаточно полное связывание красителей мицеллами и в исследуемом случае. Выводы о степени связывания делались также на основании спектров при концентрациях цвиттерионного амфифила выше и ниже $1.5 \cdot 10^{-3}$ М. Лишь в случае соединения II спектр формы R^{2-} изменялся вплоть до концентрации ПАВ 0.02 М.

Детальная картина прототропного равновесия красителей описывается схемой 1.4. Все структуры окрашены, за исключением лактона IV, бесцветного из-за sp^3 -гибридизации узлового атома углерода. Анионы HR^- и R^{2-} красителей данного ряда могут иметь и лактонное строение VII и IX, но лишь в том случае, когда в качестве заместителей имеются нитрогруппы [197, 214], как например, для дианиона красителя XII.

Как известно [210], диссоциация карбоксильной группы в положении 2' (см. схему 1.5) ($COOH \rightarrow COO^-$) незначительно влияет на длинноволновую полосу поглощения красителя, что позволяет моделировать спектры частиц типа II и III спектрами частиц I и V соответствующего красителя [86, 210, 212].

Для всех изученных красителей в мицеллярных растворах сульфобетаинового амфифила таутомерное равновесие нейтральной формы (H_2R) в мицеллах по сравнению с водным раствором сильно смещено в сторону бесцветного таутомера IV (табл. 1.16). Это объясняется полным связыванием формы H_2R мицеллами; как известно [86, 92, 103, 204, 209, 212], в неводных средах облегчается замыкание лактонного цикла.

За исключением соединений VI, VII, IX и XII значения $E(H_2R)$ красителей все же значимо отличаются от нуля (табл. 1.16); характер соответствующих спектров позволяет заключить, что с доминирующей лактонной формой IV сосуществует хиноидный таутомер III.

Высокополярный таутомер II, доля которого от общего количества молекул H_2R флуоресцеина в воде составляет 22 % [210], в мицеллярных растворах не наблюдался вовсе, что вообще типично для неводного окружения [86, 103, 204, 209, 212]. В самом деле, из схемы 1.4 следует соотношение: $\lg K_T' = pk_{0,OH} - pk_{\pm,COOH}$.

Значения микроконстант $k_{0,OH}$ и $k_{\pm,COOH}$ флуоресцеина можно приравнять значениям констант диссоциации катионов соответственно

n-децилфлуоресцеина и родаминовых красителей, найденным ранее [80, 215], в мицеллярных растворах данного амфифила при ионной силе 0.05 М (NaCl + HCl). Так, для *n*-децилфлуоресцеина значение pK_{a0}^a , отвечающее превращению катиона в нейтральную молекулу, составляет 1.63 (при этом значение pK_{a1}^a равно 6.07) [32, 80].

Значения pK_{a0}^a родамина Б и *N,N'*-диоктадецилродамина отвечают превращению катиона в цвиттерион. Они равны соответственно 3.58 и 3.60 [80, 215].

Таким образом, для флуоресцеина $K_T' \approx 0.01$, доля таутомера II на два порядка меньше, чем таутомера III, и тем более гораздо меньше, чем доля преобладающего таутомера IV. В отсутствие таутомера II константа таутомерного равновесия (III \rightleftharpoons IV) может быть оценена с использованием соотношения (1.52).

В качестве значений $E(V)$ соединений I, II и VI использовали их значения $E(HR^-)$ (табл. 1.16). Для соединения V использовали значение $E(IV) = 23 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, применявшееся ранее при исследовании равновесий в неводных средах [197]. Наконец, для красителя III значение $E(IV)$ положили равным значению $E(HR^-)$ данного соединения в водном растворе, $28.3 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [103, 197], где доминирует таутомер IV.

Сдвиг равновесия (1.38) в сильноокислую область pH при введении атомов галогенов в ксантеновый цикл обусловлен резким снижением значением $pK_{0,OH}$, а при переходе от воды к неводной среде (в том числе мицеллярному раствору) – сильным увеличением значения K_T . Как видно из уравнения $pK_{a0} = pK_{0,OH} - \lg(1 + K_T)$, вытекающего из схемы 1.4, оба эффекта снижают значение pK_{a0} .

Перейдем к рассмотрению таутомерии однозарядных анионов HR^- . Известно, что в случае узких полос поглощения (частицы типа VI и VIII) диссоциация карбоксильной группы все же проявляется в спектрах и приводит к гипсохромному сдвигу максимума на несколько нанометров [92, 103, 204, 209, 212]. Характер спектров (рис. 1.25 в) показывает, что форма HR^- эозина (V) находится в мицеллярном растворе преимущественно в виде фенолятного таутомера VI, также как и для 4,5-динитрофлуоресцеина, 4,5-динитротифлуоресцеина, 4,5-

динитроэтилазафлуоресцеина и 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина. Таким образом, значение K_{a2}^a совпадает с $k_{2,\text{COOH}}$ (схема 1.4), а pK_{a1} равно $[pk_{1,\text{OH}} + \lg(1 + K_T)]$. Следовательно, $pk_{1,\text{OH}}$ эозина составляет 1.1. Сопоставление со значением $pK_{a1} = 6.07$ для хиноидной структуры *n*-децилфлуоресцеина показывает обычное для ксантенового ряда влияние заместителей-галогенов [103, 197, 204, 212]. Для 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина наблюдается отличный ото всех изученных индикаторов тип таутомерии дианиона. Так, в данном мицеллярном растворе наблюдается равновесие частиц (**VI** \rightleftharpoons **VII** (малая доля)) \rightarrow **IX**, окрашенная частица **VIII** отсутствует (схема 1.4, табл. 1.16).

В случае соединений I, II и VI и X (рис. 1.21, 1.24 *a, б*, табл. 1.14) преобладает карбоксилатная структура **V**. Поэтому значения K_{a2}^a , совпадающие для этих красителей с $k_{2,\text{OH}}$ (схема 1.4), сравнительно близки (табл. 1.15). Все они на полпорядка ниже константы диссоциации хиноида *n*-децилфлуоресцеина, что несомненно связано с наличием отрицательно заряженного заместителя в положении 2' в моноанионе **V**. В случае красителя II форма R^{2-} связана мицеллами не полностью (см. выше), и это может быть причиной некоторой заниженности значения pK_{a2}^a . Значение же pK_{a1} в этом случае равно $[pk_{1,\text{COOH}} + \lg(1 + K_T)]$. Отсюда следует, что для флуоресцеина $pk_{1,\text{COOH}}$ составляет 4.4, а для флуоресцеинизотиоцианата – 3.9.

Положение таутомерного равновесия **V** \rightleftharpoons **VI** в ряду красителей определяется наличием либо отсутствием атомов галогенов в ксантеновом ядре. Из схемы 1.4 следует соотношение: $K_{T_x} = k_{1,\text{OH}} / k_{1,\text{COOH}} = k_{2,\text{OH}} / k_{2,\text{COOH}}$.

В случае соединений III, IV и VII доли таутомеров **V** и **VI**, судя по спектрам (рис. 1.25 *з, д, е*, табл. 1.16), соизмеримы, а константы K_{a1} и K_{a2} близки. В молекулах первых двух соединений имеются лишь два галогена-заместителя в ксантеновом ядре, вследствие чего значение $pk_{1,\text{OH}}$ будет промежуточным между 6.07 для молекулы *n*-децилфлуоресцеина и 2.1 для таутомера **III** эозина (**V**), а следовательно, близким к значениям $pk_{1,\text{COOH}}$, приведенным выше.

Сложнее интерпретировать параметры равновесия октабромфлуоресцеина (VII). В самом деле, можно ожидать, что значение $pK_{1,OH}$ этого соединения будет близким к соответствующему значению для эозина (V), но значение K_T гораздо выше, судя по практически полному обесцвечиванию нейтральной формы (табл. 1.16). С другой стороны, значения $pK_{1,COOH}$ и $pK_{2,COOH}$ вследствие вступления четырех атомов брома в остаток фталевой кислоты несомненно должны быть ниже, чем у эозина. Поэтому для соединения VII имеет место сближение pK_{a1} и pK_{a2} , причем оба эти показателя существенно ниже, чем у 2,7-дихлорфлуоресцеина (III) и 4,5-дибромфлуоресцеина (IV).

В общем случае связь между константами ионизации pK_a , микроконстантами k и константами таутомерного равновесия K_T и K_{Tx} дается вытекающими из схемы 1.4 уравнениями (1.41–1.43). Приведенные выше в тексте соотношения между первыми и вторыми константами диссоциации являются частными случаями этих уравнений.

Вероятно, анионы данных красителей локализуются в области аммониевого фрагмента сульфобетаиновых мицелл аналогично их положению в катионных мицеллах. Однако значения pK_a^a намного выше, чем в мицеллярных растворах катионных ПАВ при той же ионной силе непрерывной (водной) фазы, и гораздо ближе к соответствующим значениям при ионной силе 4 М, то есть в условиях почти полного экранирования поверхностного заряда (табл. 1.17). Полученные спектральные и кислотно-основные характеристики всех изученных флуоресцеиновых индикаторов были сопоставлены с таковыми в мицеллах катионного ПАВ при высокой ионной силе объемной фазы (цетилтриметиламмоний бромид, 4 М KCl). При этом обнаружено, что сольватационные свойства цетилдиметиламмоний-пропансульфоната напоминают свойства мицеллярных растворов катионного ПАВ при высокой ионной силе, однако все же имеют свои специфические особенности. Следовательно, несмотря на высокий дипольный момент гидрофильной части амфифила, в данном случае агрегаты последнего можно рассматривать скорее как мицеллы катионного ПАВ с ковалентно фиксированными в эквивалентном

количестве противоионами (группы SO_3^-), и в целом их воздействие на связанные молекулы и ионы красителей больше напоминает эффекты нейтральных мицелл.

Таблица 1.17

Значения pK_a^a соединений I, III и V в мицеллярных растворах ПАВ и термодинамические значения pK_a в воде

Система	Флуоресцеин (I)		2,7-Дихлор-флуоресцеин (III)		Эозин (V)	
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a1}	pK_{a2}
Раствор ЦДАПС, 0.05 М NaCl	5.95	6.80	4.84	5.50	1.47	5.26
Раствор ЦПХ, 0.05 М KCl	3.60	5.54	3.58	3.70	0.5	2.82
Раствор ЦТАБ, 0.03 М NaCl	4.48	5.81	—	—	—	—
Раствор ЦТАБ, 4.0 М KCl	6.41	7.17	5.50	5.79	1.83	5.76
Вода, $I \rightarrow 0$	4.45	6.80	4.00	5.19	2.81	3.75

В целом можно констатировать, что общая схема 1.4, описывающая равновесия ксантовых красителей [85, 103, 197, 204, 209, 210, 212, 214], оправдывается и в данном случае. Сравнение с данными для водных растворов не всегда возможно. Ограниченная растворимость в воде молекулярных форм некоторых из красителей затрудняет надежное определение значений pK_a в этом стандартном растворителе. Поэтому ограничимся сопоставлением соответствующих значений лишь для соединений I, III и V.

Прежде всего, можно сделать вывод о существенно неодинаковом изменении как значений pK_a разных красителей, так и значений pK_{a1} и pK_{a2} одного и того же соединения при переходе от воды к мицеллам исследованного цвиттерионного амфифила. Так, для флуоресцеина разность ($pK_{a2} - pK_{a1}$) составляет 0.85, в то время как в водном растворе эта величина равна 2.35. В то же время, для эозина эти значения составляют 3.79 и 0.94 соответственно. Подобное дифференцирующее действие объясняется более резким увеличением значений K_T для флуоресцеина по сравнению с эозином, а также различным порядком диссоциации групп COOH и OH в случае незамещенного красителя и его 2,4,5,7-тетрабромпроизводного (схема 1.4).

Протолитические равновесия флуоресцеина в смеси цвиттерионного и катионного ПАВ. При исследовании синергизма бинарных смесей ПАВ, содержащих цвиттерионное ПАВ, было показано, что цвиттергент может взаимодействовать как с анионными, так и с катионными ПАВ [216, 217].

Присутствие мицелл катионных и цвиттерионных ПАВ увеличивает «кажущуюся» кислотность сопряженных форм 2-фенилацетилфурана и 2-фенилацетилтиофена [217]. Это влияние объясняется сродством мицелл ПАВ к енольной форме этих двух субстратов. В литературе встречаются работы, в которых изучается синергизм смесей цвиттерионных и ионных ПАВ [217], рассматриваются физико-химические свойства полученных смешанных агрегатов.

При подробном изучении литературы по свойствам цвиттерионных ПАВ нами отмечено, что исследование кислотно-основных свойств индикаторов в мицеллярных растворах цвиттергентов практически отсутствуют, хотя аналогичные исследования в мицеллах ионных и неионных ПАВ представлены достаточно широко. В работе [217] рассматриваются вопросы ассоциации некоторых анионных красителей с цвиттерионными мицеллами; влияние добавок сульфобетаинового ПАВ на полимерный гель, содержащий краситель – феноловый красный; спектральные характеристики азокрасителей в растворах цвиттерионных ПАВ и их смесях с ионными и неионными ПАВ.

С целью расширения представлений о свойствах смешанных мицелл цвиттерионного и катионного ПАВ, а с другой стороны, изучения протолитических равновесий сложных многофункциональных индикаторов в мицеллярных растворах, нами исследованы кислотно-основные свойства, таутомерные превращения и спектральные характеристики флуоресцеина в смешанных мицеллярных растворах.

Значения λ_{\max} анионов (HR^- , R^{2-}) и нейтральной формы H_2R флуоресцеина в смешанных мицеллах приведены в табл. 1.18.

Из полученных данных (табл. 1.18) видно, что по сравнению с водными растворами наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения формы R^{2-} на 9 нм для смешанных мицелл. Это свидетельствует о связывании дианиона флуоресцеина как смешанными

мицеллами, так и катионными и цвиттерионными мицеллами за счет гидрофобного и электростатического взаимодействий.

Таблица 1.18

Спектральные свойства флуоресцеина в смеси ЦДАПС и ЦТАБ при Σc (ПАВ) = $1.5 \cdot 10^{-3}$ М, $I = 0.05$ М (NaCl), 25°C

Система	$\lambda_{\max} (\pm 1)$, нм		
	H ₂ R	HR ⁻	R ²⁻
Вода [197]	437; 470; 485	454; 474	491
Неионное ПАВ (Твин-80) [218]	–	453–455; 469–473	490–492
ЦТАБ, $I = 4$ М (KCl) [103]	465; 490	455; 480	500
Мольная доля ЦТАБ в смеси [ЦТАБ – ЦДАПС]			
1	455; 480–485	455; 485	500
0.75	460; 480–485	460; 485	500
0.50	455–460; 480–485	455; 485	500
0.25	460; 480–485	455; 485	500
0	465; 495	455; 475	500

Анализ полученных спектров поглощения моноаниона HR⁻ флуоресцеина показывает сдвиг максимума полосы поглощения на 11 нм по сравнению с водой, что свидетельствует о связывании этой формы смешанными и катионными мицеллами за исключением мицелл цвиттерионного ПАВ. Спектральные характеристики формы HR⁻ флуоресцеина в мицеллах цвиттергента напоминают таковые в мицеллах неионного ПАВ. Спектр моноаниона флуоресцеина имеет два максимума, что свидетельствует о преобладании таутомера (V) (см. схему 1.4) как для смешанных мицелл, так и для мицелл катионных и цвиттерионных ПАВ и водных растворов.

Для нейтральной формы H₂R изученного красителя наблюдается сдвиг λ_{\max} на 23 нм относительно водного раствора. Форма H₂R флуоресцеина полностью связывается смешанными мицеллами, а также мицеллами цвиттерионного и катионного ПАВ. Спектр нейтральной

формы имеет два максимума, по такой форме спектра можно судить о наличии в системе поглощающей частицы (III) во всех системах, находящейся в равновесии с лактонной структурой (IV). Сильное обесцвечивание растворов в области рН, соответствующей полному выходу нейтральной формы флуоресцеина, свидетельствует о сильном сдвиге таутомерного равновесия в сторону образования бесцветного лактона как в смешанных, так и в мицеллах катионного и цвиттерионного ПАВ.

Спектральные характеристики всех форм индикатора в смешанных мицеллярных растворах напоминают таковые для мицелл катионных ПАВ, что говорит о большем электростатическом взаимодействии всех трех форм флуоресцеина с головными группами катионного ПАВ в смешанных мицеллах.

Значения показателей «кажущихся» констант диссоциации, pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , приведены в табл. 1.19. Равновесие протонирования формы H_2R флуоресцеина в смешанных мицеллах сильно смещено в кислую область, поэтому значение pK_{a0}^a не было определено.

Как известно [1], неионные добавки повышают значения pK_a^a органических реагентов в случае мицелл катионных ПАВ. Таким образом, появление нейтральных молекул в области Штерна приводит к снижению поверхностной плотности заряда, и, следовательно, снижает значение $|\Psi|$ поверхности катионных мицелл [1].

Из полученных данных видно, что значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a флуоресцеина увеличиваются при увеличении содержания цвиттерионного ПАВ (рис. 1.26). Это свидетельствует о том, что в данном случае цвиттергент ведет себя как неионная добавка [1].

В смеси Твин-80 и ЦПХ (мольная доля = 0.2), $\Sigma C_{\text{ПАВ}} = 0.003 \text{ М}$, $I = 0.05 \text{ М}$, значения показателей «кажущихся» констант диссоциации, pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , составили 5.83 ± 0.10 и 6.68 ± 0.04 соответственно [201]. При сравнении этих данных с изученными нами в смешанных мицеллах ЦТАБ и ЦДАПС, видно, что цвиттерионное ПАВ в данном случае проявляет свойство неионной добавки.

Таким образом, в смеси катионного и цвиттерионного ПАВ, последнее ведет себя как неионное ПАВ, увеличивая значения как pK_{a1}^a , так и pK_{a2}^a флуоресцеина, а следовательно, снижает значение $|\Psi|$ в смешанных мицеллах за счет появления нейтральных молекул в области Штерна, что приводит к снижению поверхностной плотности заряда.

Таблица 1.19

Значения pK_a^a флуоресцеина в смеси ЦДАПС и ЦТАБ
при Σc (ПАВ) = $1.5 \cdot 10^{-3}$ М, $I = 0.05$ М (NaCl), 25°C

Система	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a
Вода [197]	4.45 ± 0.02	6.80 ± 0.01
НПАВ (Твин-80) [218]	6.33	6.56
ЦТА ⁺ , $I = 4$ М (KCl) [103]	6.41 ± 0.10	7.17 ± 0.06
ЦПХ, $I = 0.05$ М (KCl)	3.60 ± 0.05	5.54 ± 0.11
Мольная доля ЦТАБ в смеси [ЦТАБ – ЦДАПС]		
1	4.27 ± 0.03	5.55 ± 0.02
0.75	4.59 ± 0.05	5.98 ± 0.02
0.50	4.75 ± 0.17	5.87 ± 0.08
0.25	5.22 ± 0.06	6.29 ± 0.02
0	5.95 ± 0.04	6.80 ± 0.03

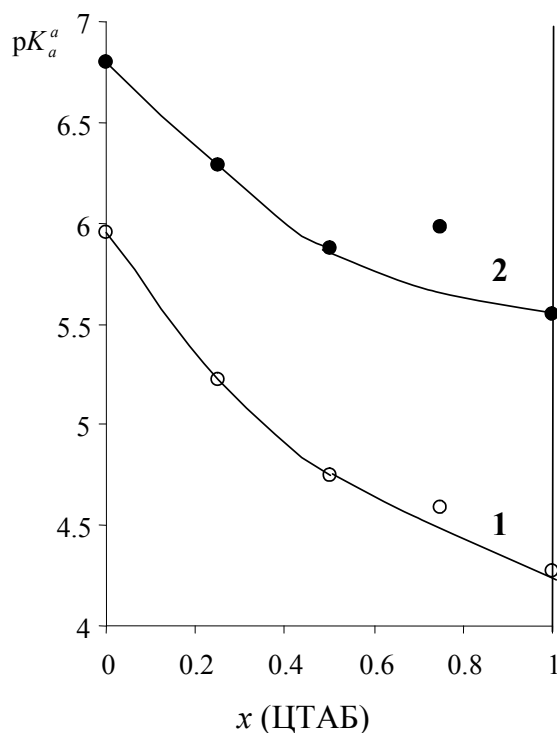
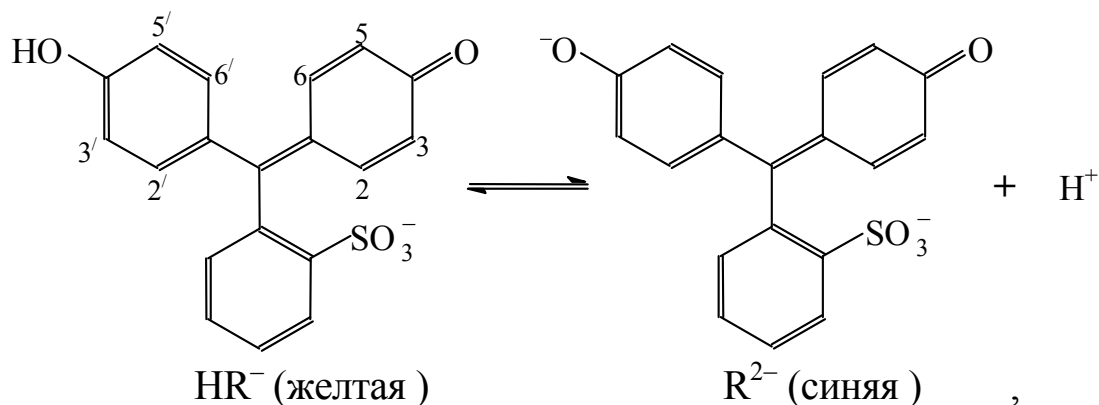
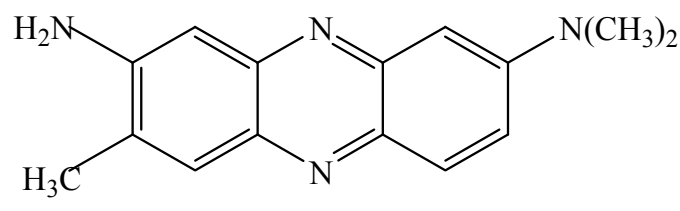


Рис. 1.26. Зависимость значений pK_a^a флуоресцеина в смеси цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС) и катионного ПАВ (ЦТАБ) от мольной доли ЦТАБ, Σc (ПАВ) = $1.5 \cdot 10^{-3}$ М, $I = 0.05$ М (NaCl); 1 – pK_{a1}^a , 2 – pK_{a2}^a

1.2.5.1. Влияние мицелл цвиттерионного сульфобетайнового ПАВ, модифицированных различными анионами, на кислотно-основные равновесия индикаторов. Свойства мицелл цвиттерионного сульфобетайнового ПАВ, модифицированных различными анионами, исследованы нами с использованием двух индикаторов различного зарядного типа, которые полностью связываются псевдофазой при $1.5 \cdot 10^{-3}$ М ПАВ. Это анионный индикатор бромтимоловый синий (2,2' – CH_3 , 3,3' – Br , 5,5' – *изо*- C_3H_7 , 6,6' – H), диссоциирующий согласно схеме:



и катионный индикатор нейтральный красный:



диссоциацию которого можно представить как $\text{HR}^+ \text{ (красная форма) } \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R} \text{ (желтая форма)}$.

В табл. 1.20 даны значения кажущихся констант диссоциации и значения максимума поглощения дианиона бромтимолового синего в модифицированных различными анионами мицеллах цвиттерионного ПАВ.

На основании значений $\lambda_{\text{max}} (\text{R}^{2-})$ в воде и в мицеллярном растворе цвиттерионного ПАВ без добавок каких-либо солей можно наблюдать батохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению со спектрами в воде на 8 нм, как и в мицеллах неионных ПАВ [1]. В мицеллярных растворах ЦДАПС значения $\text{p}K_a^a$ повышаются по сравнению со значениями $\text{p}K_a^w$ в воде на 0.86 ед.

Таблица 1.20

Значения pK_a^a и λ_{\max} (± 1 нм) бромтимолового синего
в мицеллах ЦДАПС, 25°C

$c(\text{ЦДАПС}), \text{M}$	Добавка	pK_a^{ac}	$\lambda_{\max} (\text{R}^{2-}), \text{нм}$	$\Delta pK_a^{ac}{}^1$
$0, I \rightarrow 0$	—	7.30	617	—
$4 \cdot 10^{-4}$	—	8.16 ± 0.01	625	—
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.05 M NaCl	8.22 ± 0.02	624	0.06
$4 \cdot 10^{-4}$	0.2 M NaCl	8.15 ± 0.05	624	-0.01
$4 \cdot 10^{-4}$	0.5 M NaCl	8.05 ± 0.01	625	-0.11
$4 \cdot 10^{-4}$	0.01 M NaClO ₄	8.88 ± 0.05	621	0.72
$4 \cdot 10^{-4}$	0.01 M NaTos	8.74 ± 0.01	619	0.58
$4 \cdot 10^{-4}$	0.01 M NaBF ₄	8.66 ± 0.01	624	0.5
$4 \cdot 10^{-4}$	0.01 M KI	8.58 ± 0.01	625	0.42
$4 \cdot 10^{-4}$	0.01 M NaSCN	8.40 ± 0.01	624	0.24
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.2 M KBr	8.54 ± 0.02	626	0.38
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.2 M Na ₂ SO ₄	8.24 ± 0.03	626	0.08
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.01 M NaHSal	8.78 ± 0.06	626.5	0.62
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.01 M KBenz	8.40 ± 0.02	626	0.24

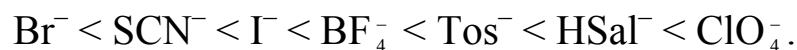
¹ $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac}$ (в мицеллах ЦДАПС + анион) – pK_a^{ac} (в мицеллах ЦДАПС при 0.05 M NaCl).

При модифицировании мицелл ЦДАПС различными анионами, в том числе и при высоких концентрациях (0.5 M) иона Cl⁻, значения λ_{\max} мало изменяется по сравнению с мицеллярными растворами цвиттергента без каких-либо добавок и составляет в среднем 625 нм (табл. 1.20). Значения эффектов среды напоминают таковые в мицеллах неионных ПАВ [1].

Интересно отметить, что только в случае добавок тозилат-иона значение λ_{\max} составляет 619 нм, что практически совпадает со значением λ_{\max} дианиона бромтимолового синего в воде.

При модифицировании мицелл цвиттергента различными анионами наблюдается увеличение значений pK_a^a по сравнению с мицеллами

ЦДАПС без добавок солей в диапазоне от 0.72 единиц для перхлорат-иона (0.01 M) до 0.38 единиц для бромид-иона (0.2 M). По влиянию анионов на значения pK_a^a бромтимолового синего в мицеллах ЦДАПС их можно расположить в ряд:



Такое влияние модифицированных мицелл цвиттерионного ПАВ на значения pK_a^a бромтимолового синего можно объяснить следующим образом. Упомянутые анионы взаимодействуют с аммониевым центром дифильных молекул ЦДАПС (плотность заряда на котором выше, чем на сульфонатном), что приводит к отрицательному зарядению мицеллярной поверхности и значения pK_a^a индикаторов соответствии с уравнением (1.13) повышаются. При этом сольватационные свойства модифицированных мицелл цвиттерионных ПАВ напоминают таковые для мицелл анионных ПАВ.¹³⁾

Интересно отметить, что добавки хлорид-ионов вплоть до концентрации 0.5 M такого влияния на кислотно-основные равновесия красителей в мицеллах ЦДАПС не оказывают. При этом солевые эффекты в данном случае напоминают таковые в мицеллах неионных ПАВ.

Также необходимо отметить, что в системе $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ЦДАПС с бромтимоловым синим варьирование концентрации перхлорат-ионов от $2.5 \cdot 10^{-3}$ до 0.1 M не влияет на значение pK_a^a индикатора (табл. 1.21).

Таблица 1.21

Значения pK_a^a и λ_{\max} ($\pm 1 \text{ nm}$) бромтимолового синего в мицеллах ЦДАПС ($4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) при варьировании концентрации перхлорат-ионов, 25°C

$c(\text{ClO}_4^-), \text{ M}$	pK_a^a	$\lambda_{\max} (\text{R}^{2-}), \text{ nm}$
$2.5 \cdot 10^{-3}$	8.80 ± 0.09	625
$5 \cdot 10^{-3}$	8.89 ± 0.05	625
$7.5 \cdot 10^{-3}$	8.81 ± 0.06	623
$1 \cdot 10^{-2}$	8.84 ± 0.05	623
$1.5 \cdot 10^{-2}$	8.96 ± 0.03	620
$5 \cdot 10^{-2}$	8.99 ± 0.03	620
$1 \cdot 10^{-1}$	8.88 ± 0.05	625

Таким образом, можно говорить о специфической адсорбции некоторых ионов на поверхности мицелл ЦДАПС, а так же о возможности с помощью добавок таких легко поляризуемых анионов модифицировать мицеллярную поверхность.

В табл. 1.22 даны значения кажущихся констант диссоциации и значения максимумов поглощения форм R и HR^+ нейтрального красного в модифицированных мицеллах цвиттерионного ПАВ.

Таблица 1.22

Значения $\text{p}K_a^a$ и λ_{max} (± 1 нм) нейтрального красного в мицеллах ЦДАПС, 25°C

$c(\text{ЦДАПС}), \text{M}$	Добавка	$\text{p}K_a^{ac}$	$\lambda_{\text{max}} (\pm 1), \text{нм}$		$\Delta \text{p}K_a^{ac\ 1}$
			R	HR^+	
0, $I \rightarrow 0$	—	6.5	453	534	—
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.05 M NaCl	5.82 ± 0.01	457	537	—
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.01 M NaClO_4	6.72 ± 0.09	460	540	0.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.01 M NaSCN	6.19 ± 0.26	460	540	0.37
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.2 M KBr	6.08 ± 0.02	459	540	0.26
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.2 M Na_2SO_4	5.99 ± 0.12	458	529	0.17
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.01 M NaHSal	6.24 ± 0.18	459	539	0.42
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.01 M KBenz	5.72 ± 0.22	458	539	−0.1

¹ $\Delta \text{p}K_a^{ac} = \text{p}K_a^{ac}$ (в мицеллах ЦДАПС + анион) – $\text{p}K_a^{ac}$ (в мицеллах ЦДАПС).

По сравнению с водными растворами, максимумы поглощения щелочной формы R и кислой формы HR^+ сдвигаются батохромно в мицеллярных растворах цвиттерионного ПАВ на 4 нм и 3 нм соответственно, что напоминает влияние на спектральные характеристики красителя мицелл неионных ПАВ [1].

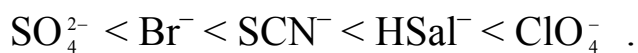
В модифицированных различными анионами мицеллах ЦДАПС, по сравнению с мицеллярным раствором без добавок солей, наблюдается небольшой батохромный сдвиг полос поглощения форм R и HR^+ (на 2 нм и 3 нм соответственно).

Интересно отметить, что в случае добавки сульфат-иона (до 0.2 M) к мицеллярному раствору ЦДАПС максимум поглощения кислой формы HR^+ сдвигается гипсохромно относительно значений в мицеллярном растворе цвиттергента без добавок солей и воды.

При модификации мицелл ЦДАПС различными анионами обнаружено увеличение значений $\text{p}K_a^a$ по сравнению с мицеллярным

раствором цвиттергента (табл. 1.22). Эффекты среды при этом достигают значений в 0.9 единиц pK_a в случае перхлорат-иона и 0.17 единиц для сульфат-иона (0.2 М).

По влиянию анионов на значения pK_a нейтрального красного в мицеллах цвиттерионного ПАВ их можно расположить в следующий ряд:



Данные значения эффектов среды как для катионного красителя нейтрального красного, так и для анионного индикатора бромтимолового синего в модифицированных мицеллах цвиттергента свидетельствуют о том, что сольватационные свойства поверхности, где локализуются сопряженные формы индикатора, напоминают таковые для поверхности мицелл анионных ПАВ.

Таким образом, с помощью различных индикаторов обнаружено, что мицеллы цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ ЦДАПС влияют на спектральные свойства так же, как мицеллы катионных ПАВ, и оказывают дифференцирующее действие, сходное с действием мицелл катионных ПАВ, при локализации реагентов в области аммониевого центра молекулы ПАВ. В некоторых случаях, при фиксировании пробы возле сульфонатной группы или между заряженными центрами, – как анионные либо неионные мицеллы соответственно. Модификация мицелл этого ПАВ легко поляризуемыми ионами, в частности перхлорат-, иодид- и др. ионами, приводит к отрицательному зарядению мицеллярной поверхности, и значения ΔpK_a^{ac} индикаторов различного зарядного типа по знаку становятся такими же, как в анионных мицеллах. При этом солевые эффекты при добавках ионов Cl^- вплоть до 0.5 М сходны с эффектами в мицеллярных растворах неионных ПАВ.

1.2.6. Ионные равновесия люминофоров в организованных растворах: влияние мицеллярного микроокружения на протолитические и фотофизические свойства родаминовых красителей

1.2.6.1. Протолитические и фотофизические свойства родамина Б. В данном разделе приводятся данные по исследованию ионных равновесий и флуоресцентных свойств родамина Б в мицеллярных растворах *n*-додецилсульфата натрия и в некоторых других организованных средах, рассматриваются вопросы

распределения родамина Б между водой и псевдофазой, а также его фотофизические свойства при связывании мицеллами.

Родамин Б существует в растворах в виде катиона HR^+ и нейтральной формы R , при этом последняя является равновесной смесью окрашенного цвиттериона R^\pm и бесцветного лактона R^0 (схема 1.6). Одной из особенностей данного красителя является то, что в воде и в средах, обогащенных водой, спектры как поглощения, так и флуоресценции форм R^\pm и HR^+ сходны. Так, в воде максимумы поглощения составляют 553 и 557 нм соответственно, а их молярные коэффициенты поглощения практически совпадают ($108 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Таким образом, в воде доля R^0 пренебрежимо мала.

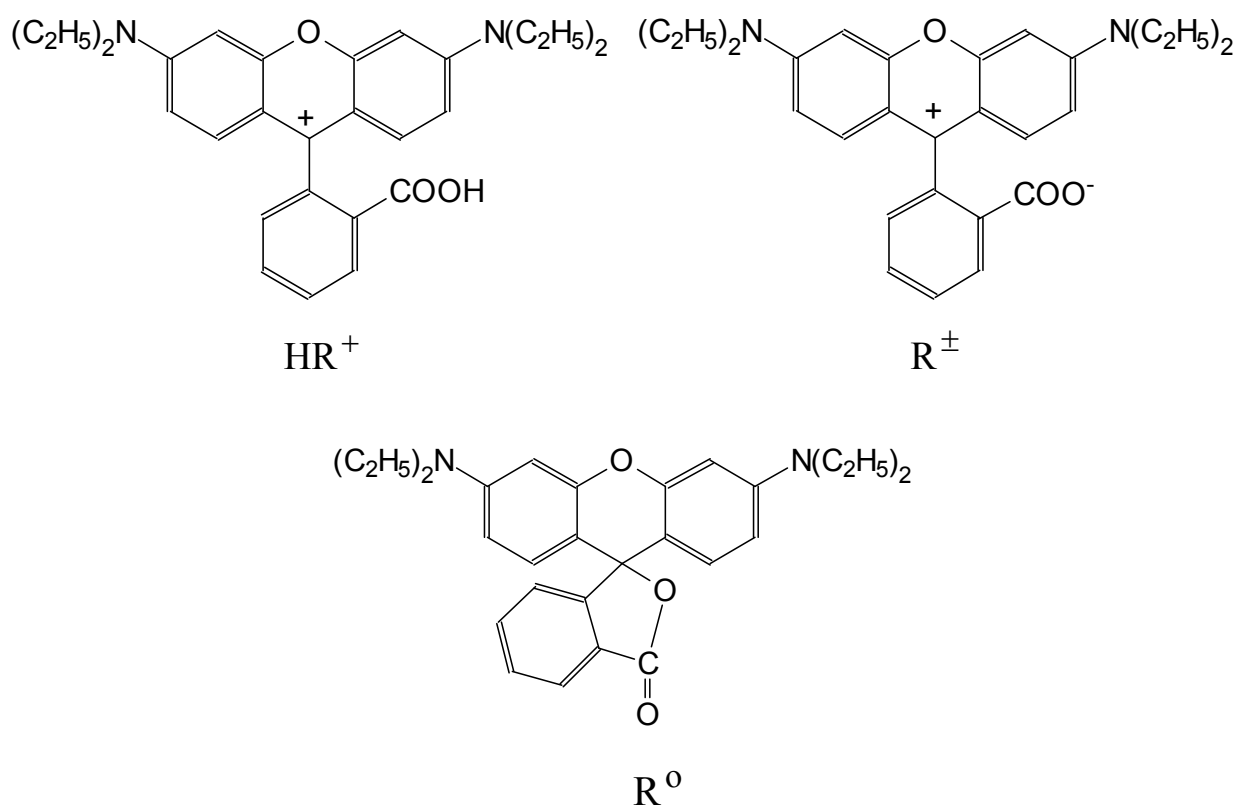


Схема 1.6. Структурные формулы различных форм родамина Б

О влиянии мицеллярного микроокружения на протолитические свойства зонда можно судить лишь при условии полного связывания ионов (молекул) индикатора мицеллами. Распределение индикаторных красителей между мицеллами ПАВ и объемной (водной) фазой описывается с помощью констант связывания, $K_{b,i}$ (уравнение (1.17)). После того, как определены константы связывания обеих форм индикатора из концентрационных зависимостей pK_a^a индикатора,

можно оценить значение pK_a^a в условиях полного связывания (pK_a^{ac}) согласно уравнению (1.21). Полученные таким образом значения pK_a^{ac} представлены в табл. 1.23.

Таблица 1.23

Значения pK_a^{ac} родамина Б в различных системах, 25°C

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}, \text{М}$	$I, \text{М}$	$KKM, \text{М}$	pK_a^{ac}	ΔpK_a^{ac}
—	0	$\rightarrow 0$	—	$3.22 (pK_a^w)$	0
ДСН	0.01	0.01	$4.1 \cdot 10^{-3(1)}$	5.70 ± 0.03	2.48
ДСН	$0.002 \div 0.016$	0.05	$1.7 \cdot 10^{-3(1)}$	5.32 ± 0.03	2.12
ДСН	$0.001 \div 0.063$	0.20	$6.0 \cdot 10^{-4(1)}$	4.75 ± 0.05	1.53
ДСН, дициклогексил-18- краун-6 (0.005 М)	0.02	0.01	—	5.45 ± 0.05	2.23
ДСН, пентанол-1 (0.3 М)	0.02	0.01	—	5.05 ± 0.02	1.85
ДСН, $N(C_4H_9)_4^+$ (0.01М)	0.001	$0.005^{(2)}$	—	4.33 ± 0.02	1.11
Бридж 35	$0.001 \div 0.016$	0.01	$6.0 \cdot 10^{-5}$	4.08 ± 0.04	0.86
Бридж 35	0.05	0.01	$6.0 \cdot 10^{-5}$	4.10 ± 0.01	0.88
Бридж 35	0.05	0.20	$6.0 \cdot 10^{-5}$	4.18 ± 0.07	0.96
Нонилфенол-12	0.05	0.01	$1.0 \cdot 10^{-4}$	4.28 ± 0.01	1.06
Тритон Х-100	0.05	0.01	$2.0 \cdot 10^{-4}$	4.15 ± 0.03	0.93
Тритон Х-305	0.05	0.01	$3.0 \cdot 10^{-4}$	4.22 ± 0.02	1.00
Твин 80	0.05	0.01	$1.2 \cdot 10^{-5}$	4.17 ± 0.02	0.95
β -Циклодекстрин (0.01М)	—	0.01	—	3.69 ± 0.01	0.47

¹ Рассчитано по уравнению: $\lg KKM = -3.72 - 0.74 \lg [Na_w^+]$ [98]; значение $[Na_w^+]$ выше, чем ионная сила буферного раствора за счет диссоциации мономеров ДСН; ² ионная сила ацетатного буферного раствора + 0.01 М $N(C_4H_9)_4I$.

Варьирование значений pK_a^{ac} при переходе от одних неионных ПАВ к другим не превышает 0.2 ед. Вероятная область локализации родамина Б в мицеллах такого типа – оксиэтиленовая «мантия».

В растворах анионного ПАВ (ДСН) связывание обеих форм красителя достигается уже при концентрации ПАВ, равной KKM при данной ионной силе. Так как значения pK_a^{ac} родамина Б существенно выше, чем pK_a^w , это автоматически означает, что константа связывания

катиона красителя больше, чем формы R. Действительно, отрицательно заряженная поверхность мицелл ДСН предпочтительнее для связывания катионной формы, даже в большей степени, чем мицеллами неонных ПАВ. Так, исследование диффузии родамина Б в агаровом геле в присутствии мицелл ДСН и без них при pH = 7.0 и 2.5 при ионной силе 0.2 М подтверждает более сильное связывание катионной формы мицеллами по сравнению с частицей R [219]. Экранирование отрицательного заряда поверхности ионами натрия путем повышения ионной силы от 0.05 до 0.2 М не привело к видимому уменьшению связывания катиона красителя мицеллами [165].

Данные о связывании красителя наноагрегатами ПАВ можно также подтвердить с помощью спектральных методов: полученные спектры поглощения свидетельствуют о взаимодействии сопряженных форм красителя с псевдофазой. Так, значения $\lambda_{\max}^{\text{пол}}$ полос поглощения родамина Б в мицеллярных растворах сдвигаются относительно водных растворов (табл. 1.24).

Таблица 1.24

Максимумы поглощения и флуоресценции, а также времена жизни возбужденного состояния форм HR^+ и R^\pm родамина Б¹ в воде и в мицеллярных средах, 25°C

Система	$\lambda_{\max}^{\text{пол}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{исп}}$, нм	τ , нс
HR⁺			
Вода	557	586 ²	1.54
0.01 М ДСН, 0.2 М NaCl	564	590	2.77 ³
0.05 М Бридж 35	564 ⁴	593	2.30
R[±]			
Вода	553	582 ⁵	1.73
0.01 М ДСН, 0.2 М NaCl	555	581	3.57
0.05 М Бридж 35	552 ⁶	582 ⁷	2.91

¹ $c(\text{красителя}) = 6 \cdot 10^{-6}$ М; ² при $c(\text{красителя}) = 0.6 \cdot 10^{-6}$ М $\lambda_{\max}^{\text{исп}} = 582$ нм; ³ при $c(\text{красителя}) = 3 \cdot 10^{-6}$ М $\tau = 2.58$ нс; ⁴ в 0.05 М растворе Тритона X 100 $\lambda_{\max}^{\text{пол}} = 564$ нм; ⁵ при $c(\text{красителя}) = (2 \div 3) \cdot 10^{-6}$ М $\lambda_{\max}^{\text{исп}} = 580$ нм, при $c(\text{красителя}) = 0.6 \cdot 10^{-6}$ М $\lambda_{\max}^{\text{исп}} = 578$ нм; ⁶ в 0.05 М растворе Тритона X 100 $\lambda_{\max}^{\text{пол}} = 552$ нм; ⁷ в 0.05 М растворе Тритона X 100 $\lambda_{\max}^{\text{исп}} = 578$ нм.

Следует отметить, что в апротонных растворителях с низким содержанием воды (93.8 масс. % ацетона, 91.3 масс. % ДМСО) полоса поглощения катиона имеет такой же максимум, как в воде, или сдвигается немного в красную область ($\Delta\lambda_{\max}^{\text{ногл}} = 0$ и 8 нм соответственно; значения в чистом ДМСО, ацетонитриле, диметилформамиде и бензоле подобны [220]), тогда как для формы R фиксируется выраженный гипсохромный сдвиг относительно водного раствора ($\Delta\lambda_{\max}^{\text{ногл}} = -26$ нм и -48 нм соответственно).

В метаноле [221] и этаноле, *n*-пропаноле и *n*-бутаноле [222, 223] фиксируются гипсохромные сдвиги полос поглощения как катионной формы (4–5 нм), так и нейтральной формы (2–9 нм). Таким образом, сдвиги спектров поглощения в мицеллярных средах качественно напоминают эффекты в апротонных растворителях и спиртах. При этом следует упомянуть, что интенсивность спектров поглощения изменяется незначительно. Возможно, что даже если равновесие $R^{\pm} \rightleftharpoons R^0$ сдвигается вправо в мицеллярных средах по сравнению с водными растворами, доля молекул R, существующих в виде бесцветного лактона, незначительна.

Хотя эффективная диэлектрическая проницаемость мицеллярной псевдофазы заметно ниже, чем в воде [1], способность к образованию водородных связей – одно из главных свойств этих сред, которое, в этом случае, и препятствует образованию лактона [1]. Так как область псевдофазы, где локализуются красители, существенно гидратирована, то нейтральная форма существует в виде частицы R^{\pm} . Следовательно, значения pK_a^{ac} , как и pK_a^w , относятся к диссоциации группы COOH.

Спектры люминесценции дают более явную картину связывания по сравнению со спектрами поглощения (табл. 1.24). Помимо сдвигов значений $\lambda_{\max}^{\text{исп}}$ заметно изменяется и интенсивность люминесценции. При концентрации 0.01 М Бридж 35 зависимость интенсивности люминесценции от концентрации этого неионного ПАВ выходит на плато подобно концентрационной зависимости pK_a^a , что вновь подтверждает факт связывания обеих форм родамина Б мицеллами ПАВ [165].

Связывание подтверждается также и с помощью измерений времен жизни флуоресценции^{*}, τ , (табл. 1.24). В условиях связывания форм R и HR^+ родамина Б мицеллами ПАВ наблюдается увеличение значений τ , по сравнению со значениями в воде, в среднем в 1.5–2.1 раза. В водных средах значения τ увеличиваются при уменьшении концентрации красителя; так, при $c_{\text{красителя}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М $\tau(\text{R}) = 1.88$ нс. По сравнению с водными растворами, в мицеллярных средах значения τ и $c_{\text{красителя}}$ изменяются симбатно.

Полученные нами значения τ форм R и HR^+ в воде согласуются с литературными данными. Для нейтральной формы: $\tau = 1.7$ нс [224], 1.67 [225], 1.50 (25°C) и 1.77 (19°C) [226], 1.76 [227], 1.5–1.6 [228], 1.68 [229] и 1.5 нс [223]; для катионной формы: $\tau = 1.6$ нс [224], 1.7 нс [227], 1.52 нс [229] и 1.3 нс [223]. В каждой из этих работ наблюдаются более высокие значения τ для нейтральной формы, по сравнению с катионной. Эта же закономерность прослеживается и в спиртовых средах [223, 224, 227, 229, 230], где значения τ примерно в 1.4–2 раза выше, чем в воде.

Снижение значений τ родамина Б в мицеллах ДСН с увеличением концентрации ПАВ обусловлено, вероятно, внутримицеллярными перестройками «сфера \rightarrow цилиндр». Значения pK_a^a и τ родамина Б в сферических неионных мицеллах НФ-12 выше ($\tau_R = 2.96$ нс), чем в червеобразных неионных мицеллах Бридж 35 ($\tau_R = 2.66$ нс). То, что значения τ форм R и HR^+ при переходе от сферических мицелл к вытянутым снижаются, подтверждают также и данные для ДСН. Начиная с концентрации неионного ПАВ Бридж 35, равной $6.3 \cdot 10^{-3}$ М, значение τ_{HR^+} остается постоянной величиной, в то время как значение τ_R продолжает увеличиваться, что согласуется с вышеупомянутыми значениями констант связывания.

При исследованиях октадецилродамина Б в мицеллярных растворах Тритона X-100 [226] методом затухания анизотропии флуоресценции наряду с коротким временем корреляции 2 нс регистрируется чрезвычайно длинное время жизни 9 нс, отражающее время вращения мицеллы [226]. В большинстве случаев, затухание флуоресценции в дисперсных системах описывается биэкспоненциальной функцией [225,

^{*} Измерения времен жизни флуоресценции проведены д.х.н., проф. А. О. Дорошенко (НИИ химии при Харьковском национальном университете имени В. Н. Каразина).

228, 231]. Однако иногда могут наблюдаться некоторые отклонения от такого описания зависимости. Неэкспоненциальный характер может быть доказательством агрегации красителя, как в случае октадецилпроамина Б [226]. Мультиэкспоненциальное затухание может быть вызвано конформационными перестройками, например, «бабочкообразное» расположение ксантеновой части в возбужденном состоянии, приводящее к появлению дополнительной компоненты с $\tau < 0.25$ нс, как для родамина Б, адсорбированного на твердых поверхностях [232]; согласно Кемницу и соавторам [232], эффекты переноса заряда менее вероятны для адсорбированного красителя. Множественность мест связывания красителя в микрогетерогенных системах также сказывается на характере их флуоресценции [233].

Большинство из полученных нами кривых затухания флуоресценции удовлетворительно описываются моноэкспоненциальной зависимостью.

В нашей работе [165] приведен подробный анализ значений времен жизни флуоресценции родамина Б в мицеллярных растворах анионных и неионных ПАВ с сопоставлением этих значений τ красителя в органических растворителях и водно-органических смесях.

Как известно [1], для катионных кислот знак эффекта среды при переходе от воды к мицеллярным растворам неионных ПАВ ($\Delta pK_a < 0$), совпадает с таковым при добавках органических растворителей к воде. Существенно положительные значения ΔpK_a^{ac} для родамина Б бесспорно связаны с тем, что форма R существует, главным образом, в виде цвиттер-иона R^\pm , поскольку интенсивности поглощения форм R и HR^+ практически одинаковы, и лактон R^0 , таким образом, отсутствует.

Следовательно, в данном случае тип заряда не $+/-0$ [1], а $+/\pm$. Поэтому полуколичественные оценки [1] позволяют ожидать эффекты среды (ΔpK_a) примерно такие же, как для нейтральных кислот, т. е. рост значений pK_a , что и наблюдается в действительности.

В случае неионных ПАВ эффект среды определяется следующим образом: $\Delta pK_a^{ac} = \lg(\gamma_R/\gamma_{HR^+})$, где γ – коэффициенты активности переноса сопряженных форм индикатора из воды в мицеллярную псевдофазу. В то же время в мицеллах ДСН «неводная» составляющая эффекта среды выражена, вероятно, слабее, а повышение всех значений

pK_a^{ac} родамина Б связано с вкладом электростатической составляющей ($-\psi F/2.3RT$, ур. 1.13). Значения ΔpK_a^{ac} представлены в табл. 1.23. Таким образом, не только значения γ сопряженных форм индикатора в растворах ДСН не соответствуют значениям в растворах неионных ПАВ, но эти различия усиливаются для типа заряда $+/-0$ по сравнению с $0/-$ или $+/\pm$ [A8].

Поэтому при оценке электростатического потенциала с использованием индикаторов различного зарядного типа по стандартной методике ($\psi = 59 \cdot \{pK_a^{ac} \text{ (в неионном ПАВ)} - pK_a^{ac} \text{ (в ДСН)}\}$) разброс значений ψ превышает 180 мВ [1].

В системах данного типа родамин Б может быть универсальной пробой при оценке значений ψ . В случае, если устойчивая ионная ассоциация имеет место между катионной ксантеновой частью и мономерами *n*-додецилсульфата натрия в мицелле, она, вероятно, одинакова как для формы HR^+ , так и R^\pm . С другой стороны, времена жизни флуоресценции (табл. 1.24) позволяют допустить, что изменения в локализации и сольватации при переходе от неионных к анионным мицеллам подобны для двух сопряженных форм. Используя значение $pK_a^{ac} = 5.32$ в мицеллах ДСН и $pK_a^{ac} = 4.17$ (среднее значение в неионных мицеллах в качестве pK_a^i), можно получить с использованием вышеприведенного уравнения для расчета ψ значение -68 мВ при ионной силе 0.05 М. Теоретические расчеты ψ для мицелл ДСН по уравнению (1.15) дают величину -67 мВ, что хорошо согласуется с полученным экспериментально значением электростатического потенциала. Таким образом, родамин Б может быть предложен для мониторинга электростатических потенциалов отрицательно заряженных поверхностей коллоидных частиц.

Принимая во внимание ряд новых публикаций, касающихся поведения родамина Б как молекулы-«гостя» в супрамолекулярной химии [234–238], мы определили кислотно-основные свойства этого красителя в организованных растворах другого типа путем введения молекулы-рецептора в водный раствор.

Известно [234–238], что β -циклодекстрин, β -ЦД, может взаимодействовать с родамином Б (более подробно о данном типе

соединений см. в главе 2). Согласно Фламигни [239], полость β -ЦД по размерам является подходящей для взаимодействия с депротонированной и, возможно, с недиссоциированной карбоксильной группой родамина Б. С другой стороны, полярность микроокружения β -ЦД может сравниваться с таковой для этанола [239, 240]. Поэтому нами было исследовано влияние β -ЦД на кислотно-основные свойства родамина Б (табл. 1.23). Значение ΔpK_a^{ac} родамина Б в растворе β -ЦД практически в два раза меньше, по сравнению со значениями в мицеллах неионных ПАВ (табл. 1.23). Возможно, объяснение заключается в неполном связывании сопряженных форм индикатора β -циклодекстрином (а именно формы HR^+), т.е. $pK_a^a \neq pK_a^{ac}$. Это подтверждается и спектральными характеристиками родамина Б: значения λ_{\max} (HR^+) составляют 557, 558 и 564 нм для воды, водных растворов β -ЦД и мицеллярных растворов TX-100 соответственно.

В водных средах при концентрации красителя $3 \cdot 10^{-6}$ М значение τ цвиттер-ионной формы равно 1.88 нс, при введении 0.01 М β -ЦД значение τ уменьшается до 1.36 нс; практически такое же значение (1.38 нс) регистрируется в этих же условиях для катионной формы родамина Б. Некоторые авторы [236] объясняют тушение флуоресценции в терминах сдвига равновесия $R^{\pm} \rightleftharpoons R^0$ вправо как результат стабилизации гидрофобного, нелюминесцирующего лактона при включении его в полость β -ЦД. Однако наблюдаемые изменения в спектрах поглощения довольно незначительны (уменьшение интенсивности нейтральной формы примерно на 2 % по сравнению с водным раствором) при полном связывании красителя полостью. Таким образом, доля нейтральной формы, находящейся в виде лактона, незначительна. Времена жизни, полученные нами для родамина Б в растворах β -ЦД, демонстрируют отличие микроокружения красителя от водного раствора.

Варьирование ионной силы в растворах неионных ПАВ оказывает незначительное влияние на значения pK_a^{ac} индикатора, тогда как в случае ДСН солевой эффект выражен значительно вследствие экранирования поверхностного заряда (табл. 1.23). Согласно уравнению (1.33), полученному объединением двух моделей – электростатической и псевдофазного ионного обмена, – предполагается линейная

зависимость значений pK_a^{ac} индикатора от логарифма равновесной концентрации противоиона в объемной фазе. Результаты, полученные в мицеллярных растворах ДСН при варьировании значений $[Na_w^+]$, представлены на рис. 1.27. Значения параметра β , полученные с родамином Б (+/±), гидрофобным кумарином (0/–) [173] и метиловым желтым (+/0) [44], составляют 0.83, 0.87 и 0.91 соответственно. Следовательно, солевые эффекты несколько различаются для индикаторов различного зарядного типа.

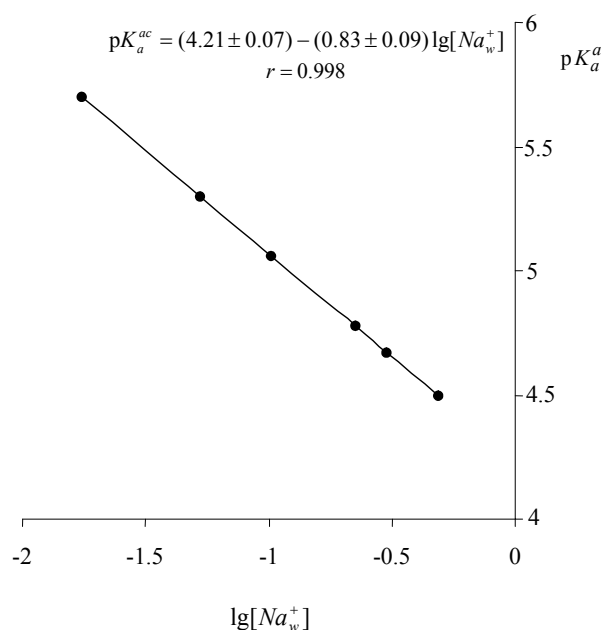


Рис. 1.27. Зависимость pK_a^{ac} родамина Б в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М) от логарифма концентрации Na^+ в водной фазе

Кислотно-основные свойства родамина Б также исследованы в мицеллах ДСН, «водоподобная» поверхность которых была модифицирована органическими добавками: пентанолом, ионами тетрабутиламмония и дициклогексил-18-краун-6 (табл. 1.23). Они особенно резко «обезвоживают» мицеллярную поверхность [44, 98, 173, 241, 242], что приводит к ее общей гидрофобизации и изменению значений pK_a^i . Дифференцирующее действие данных модифицированных мицеллярных сред обуславливается не только различиями электростатического потенциала, вследствие экранирования поверхностного заряда, но и непостоянством значений pK_a^i родамина Б в разновидностях мицелл на основе *n*-додецилсульфата.

Нами также исследовано изменение флуоресцентных свойств родамина Б в модифицированных мицеллах ДСН (табл. 1.25). Фотофизические свойства обеих сопряженных форм родамина Б оказались весьма чувствительными к микроокружению мицелл ДСН с различными добавками. Известно [243, 244], что гидрофобный катион оказывает возмущающее действие на структуру мицелл ДСН; следовательно, сильное понижение $|\psi|$ является ожидаемым в этом случае. По влиянию на времена жизни флуоресценции родамина Б при используемых концентрациях добавок к мицеллам ДСН их можно расположить в следующий ряд: дициклогексил-18-краун-6 < пентанол-1 < $N(C_4H_9)_4^+$. Интересно отметить, что такая же последовательность справедлива и для влияния этих добавок на значения pK_a^{ac} родамина Б (табл. 1.23).

Проникновение относительно гидрофобных добавок внутрь мицелл вызывает вышеупомянутое экранирование поверхностного заряда и «обезвоживание» мицеллярной поверхности ДСН, что влияет, в свою очередь, на величины pK_a^{ac} . Таким образом, уменьшение значений τ отражает, прежде всего, увеличение подвижности мицеллярного окружения флуорофора (табл. 1.25).

1.2.6.2. Кисотно-основные равновесия различных родаминовых красителей в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ.* Результаты анализа протолитических равновесий и фотофизических характеристик родамина Б (см. раздел 1.2.6.1) в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ позволили сделать выводы как о свойствах мицелл ПАВ, так и о влиянии мицеллярной псевдофазы на кислотно-основные и спектральные характеристики этого индикатора.

Наше дальнейшее исследование было направлено на выяснение вероятного характера локализации гидрофобного N,N' -диоктадецилродамина, а также менее гидрофобных аминоксантенов в мицеллах ПАВ при условии полного связывания обеих форм красителей мицеллами различных видов ПАВ (рис. 1.28, 1.29). Основанием для утверждения о полном переходе молекул красителя из воды в псевдофазу являются ранее проведенные исследования с родамином Б в мицеллярных растворах неионных ПАВ и ДСН [165], а также, косвенно, данные других авторов [245].

Таблица 1.25

Значения максимумов испускания, относительной интенсивности флуоресценции и времен жизни форм HR^+ и R^\pm родамина Б¹ в мицеллярном растворе ДСН с различными добавками, 25°C

Среда	HR^+			R^\pm		
	$\lambda_{\max}^{исп}$, нм	$I_{отн}^2$	τ , нс	$\lambda_{\max}^{исп}$, нм	$I_{отн}^2$	τ , нс
0.02 М ДСН	588	85	2.45	578	155	3.00 ³
0.01 М ДСН + 0.2 М NaCl	590	—	2.58 ⁴	584	—	3.27 ⁵
0.02 М ДСН + 0.005 М дициклогексил-18-краун-6	590	71	2.28	580	126	2.81
0.02 М ДСН + 0.3 М пентанол-1	588	67	1.83	579	95	2.27
0.001 М ДСН + 0.01 М $N(C_4H_9)_4^+$	591	57	1.80	579	97	1.73
0.01 М 0.02 β -циклодекстрин	—	—	1.38	—	—	1.36

¹ При pH = 2 (HCl) и 12 (NaOH) соответственно; $c(\text{красителя}) = 1 \cdot 10^{-6}$ М;

² относительные единицы; ³ при $c(\text{красителя}) = 3 \cdot 10^{-6}$ М $\tau = 3.16$ нс;

⁴ $c(\text{красителя}) = 3 \cdot 10^{-6}$ М; при $c(\text{красителя}) = 6 \cdot 10^{-6}$ М $\tau = 2.77$ нс; ⁵ $c(\text{красителя}) = 3 \cdot 10^{-6}$ М; при $c(\text{красителя}) = (6.0 \div 8.8) \cdot 10^{-6}$ М $\tau = 3.55$ нс.

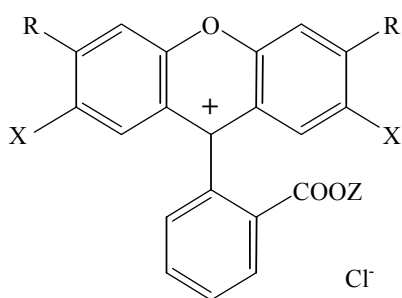


Рис. 1.28. Структурные формулы исследованных аминоксантеновых красителей

Индикатор	R	X	Z
<i>N,N'</i> -Диоктадецил-родамин (ДОДР)	NH(<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇)	H	H
<i>N,N'</i> -Дибутилродамин (ДБР)	NH(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	H	H
Родамин 19 (Р19)	NH(<i>n</i> -C ₂ H ₅)	CH ₃	H
Родамин Б (РБ)	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
<i>N,N'</i> -Дипиперидил-родамин (ДПР)		—	H
Гептадециловый эфир родамина Б (ГДРБ)	N(C ₂ H ₅) ₂	H	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅

* Исследование проведено совместно с к.х.н. А. Г. Якубовской. Препараты родаминовых красителей синтезированы к.х.н. В. И. Алексеевой.

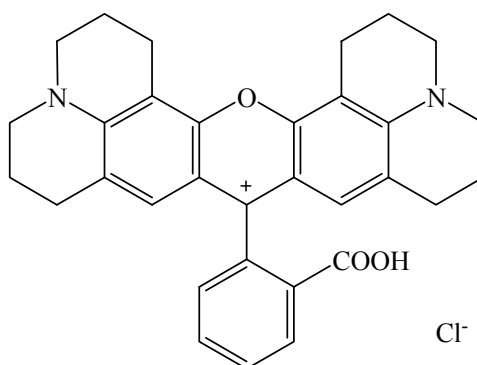


Рис. 1.29. Структурная формула *N,N'*-дигексаметиленродамина (ДГМР)

Исследования спектральных свойств *N,N'*-диоктадецилродамина были начаты с неводных растворителей: этанола, бензола, толуола, *n*-гексана, ДМСО, ацетона. Растворимость данного индикатора в органических растворителях, в мицеллярных растворах различных типов ПАВ и прямых микроэмульсиях была удовлетворительной. Концентрация красителя в рабочих растворах составляла $(2-9) \cdot 10^{-6}$ М. Спектры индикатора также исследовали в водно-спиртовых средах при pH 1.2 (HCl) и 12 (NaOH) с различным содержанием этанола. При низких концентрациях спирта, например 2 %, краситель быстро осаждается. Наиболее устойчивые спектры поглощения *N,N'*-диоктадецилродамина получены в 96 % этаноле и в бензоле.

В 50 масс. % этаноле *N,N'*-диоктадецилродамин оседал медленно из щелочного раствора, и при этом был получен широкий спектр поглощения, типичный для гомомицелл красителей [246]; в кислой среде спектр был стабилен. В 88 масс. % этаноле спектр нейтральной и катионной форм красителя не изменялся во времени.

В бензоле полоса поглощения индикатора при 509 нм более интенсивна, чем при 539 нм, что указывает на присутствие димеров родаминового красителя [247, 248] или более сложных агрегатов. Вероятным является существование обращенных мицелл красителя, что типично для соединений с двумя углеводородными цепями. Полного обесцвечивания красителя вследствие образования лактона (R^0) в бензоле не происходило, так как диссоциация хлорида *N,N'*-диоктадецилродамина (HR^+Cl^-) незначительна из-за малой диэлектрической проницаемости растворителя.

На рис. 1.30 приведены спектры поглощения крайних форм индикатора в мицеллярном растворе цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС).

Интенсивность спектров поглощения красителя практически не изменяется при переходе от одной мицеллярной среды к другой. Вероятно, даже если в мицеллярной среде равновесие $R^{\pm} \rightleftharpoons R^0$ смещается вправо, по сравнению с водным раствором, доля молекул, существующих в виде лактона R^0 , незначительна. Хотя эффективная диэлектрическая проницаемость мицеллярной среды значительно меньше, чем воды, способность образовывать водородные связи играет решающую роль в свойствах среды и препятствует появлению лактона. Так как водно-мицеллярная поверхность, в области которой находятся молекулы красителя, достаточно гидратирована, нейтральная форма красителя представлена частицей R^{\pm} .

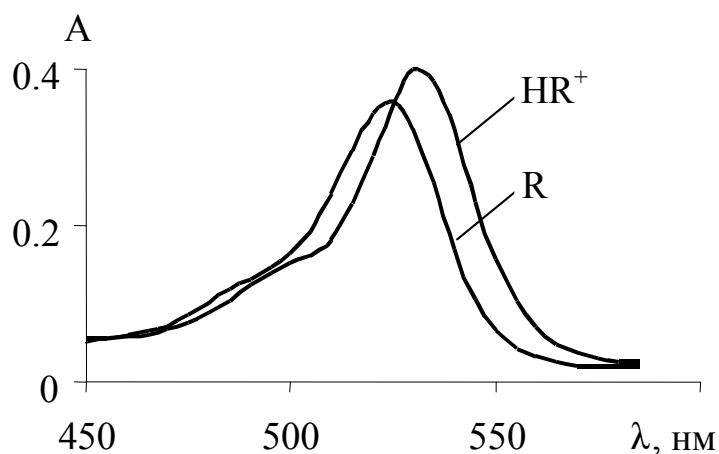


Рис. 1.30. Спектры поглощения нейтральной рН = 9.2 (боратный буферный раствор) и катионной форм (0.063 М HCl) N,N' -диоктадецилродамина в мицеллярном растворе ЦДАПС (0.001 М)

В мицеллярных растворах ПАВ различных типов наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения катионной (HR^+) и нейтральной (R^{\pm}) форм N,N' -диоктадецилродамина относительно таковых для родамина Б в среднем на 30 нм (табл. 1.26), что обусловлено различиями в строении данных индикаторов. Известно, что диалкиламиногруппа является более электронодонорным заместителем, чем алкиламиногруппа.

Для расчетов значений pK_a^{ac} N,N' -диоктадецилродамина использовали зависимость функции $\Delta A = A^{535} + A^{540} + A^{545} - A^{510} - A^{515} - A^{520}$ (верхний индекс обозначает длину волны, при которой измерялось поглощение A) от рН (рис. 1.31).

Измерить поглощение частицы HR^+ в водных растворах непосредственно не представляется возможным, так как протонирование атома азота с образованием дикатиона H_2R^{2+} приводит к сильному уменьшению интенсивности полосы поглощения родамина Б при $\text{pH} \leq 1.5$.

Однако данный эффект нивелируется в мицеллярных растворах анионных ПАВ [1, 44, 98, 165], вопреки классическому правилу Хартли. Причиной этого является специфика зарядного типа A^{2+}B^+ : смещение равновесия $\text{H}_2\text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{HR}^+ + \text{H}^+$ вправо характерно для органических растворителей и водно-органических смесей, поэтому дикатион в мицеллах ДСН термодинамически дестабилизирован [1]. Действительно, примерно до pH 0.5 поглощение остается постоянным (рис. 1.31 *a*). В мицеллах неионных и катионных ПАВ протонирование частицы HR^+ также затрудняется.

Значения $\text{p}K_a^{ac}$ N,N' -диоктадецилродамина в различных системах приведены в табл. 1.26. Стабильность растворов обеспечивалась полным связыванием красителя мицеллами и каплями микроэмульсий, так как в воде краситель нерастворим (см. выше).

Данные, представленные в табл. 1.26, демонстрируют соответствующий отклик значений $\text{p}K_a^{ac}$ N,N' -диоктадецилродамина на заряд мицеллярной поверхности и на концентрацию противоиона. Солевые эффекты, создаваемые добавками неорганических электролитов, для N,N' -диоктадецилродамина в мицеллярных растворах ДСН подобны таковым для родамина Б. Для последнего характерна линейная зависимость $\{\text{p}K_a^{ac} = (4.21 \pm 0.07) + (0.83 \pm 0.09) \lg[\text{Na}_w^+]\}$ с коэффициентом регрессии $r = 0.998$ [165]. На основании данных для N,N' -диоктадецилродамина в мицеллярных системах ДСН (табл. 1.20) получено следующее уравнение:

$$\text{p}K_a^{ac} = (4.05 \pm 0.04) - (0.89 \pm 0.05) \lg[\text{Na}_w^+] \quad (r = 0.997, n = 6) \quad (1.60)$$

Таблица 1.26

Кислотно-основные и спектральные и характеристики *N,N*-диооктадецилродамина в мицеллярных растворах различных ПАВ и микроэмульсиях, 25°C

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}, \text{М}$	солевой фон, М	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}, \text{нм}$		$\frac{A(\text{HR}^+)}{A(\text{R}^+)}$	$\text{p}K_a^{\text{ac}}$
				HR^+	R^\pm		
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.05	0.005 ¹	25	533	526	1.041	2.24±0.02
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.01	0.05	25	532	526	1.051	2.50±0.08
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.01	0.05 ¹	25	532	526	1.067	2.53±0.04
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.01	0.40 ¹	25	533	526	1.001	3.32±0.01
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.01	4.00 ²	25	533	526	0.983	3.94±0.09
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	0.003	0.05	30	532	526	1.398	2.14±0.07
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$	0.003	0.05	30	533	528	1.051	2.40±0.02
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$	0.01	0.05	25	533	528	1.142	2.42±0.03
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$	0.01	0.40	25	533	528	1.133	3.06±0.02
Бензол-пентанол-1- $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$ -вода	$\varphi_{\text{орг. фазы}}=1\%$	0.05	25	532	528	1.084	2.53±0.07
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	0.001	0.05	25	531	523	1.098	3.60±0.09

Продолжение таблицы 1.26

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}, \text{М}$	солевой фон, М	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}, \text{нм}$		$\frac{A(\text{HR}^+)}{A(\text{R}^\pm)}$	$\text{p}K_a^{\text{ac}}$
				HR^+	R^\pm		
Твин 80	0.01	0.05	25	531	525	1.127	4.32±0.02
Тритон X 100	0.01	0.05	25	532	524	1.208	4.25±0.02
Бридж 35	0.01	0.05	25	531	524	1.093	4.12±0.02
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$	0.01	0.05	25	531	525	1.095	4.15±0.02
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.01	0.05	25	532	528	1.009	5.22±0.03
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.01	0.05	50	534	528	0.981	5.48±0.06
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.05	0.005	25	533	529	1.027	5.52±0.07
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.01	0.05	25	532	528	0.972	5.21±0.09
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.10	0.05 ³	25	532	528	1.015	5.06±0.06
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.01	0.20	25	532	528	0.995	4.68±0.01
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.01	0.30	25	532	528	0.914	4.46±0.06
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.01	0.40	25	532	528	0.992	4.41±0.05
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.001	0.01 ⁴	25	532	527	1.033	5.16±0.05
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.02	0.05 ⁴	25	531	526	1.094	5.27±0.05
Бензол-пентанол-1- $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ -вода	$\varphi_{\text{орг.фазы}}=1\%$	0.05	25	532	528	1.029	5.00±0.02

¹ KBr; ² KCl; ³ с учетом степени диссоциации ДСН в мицеллах, истинное значение $[\text{Na}_w^+] = 0.077 \text{ М}$; ⁴ $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+ \text{I}^-$, в остальных случаях NaCl.

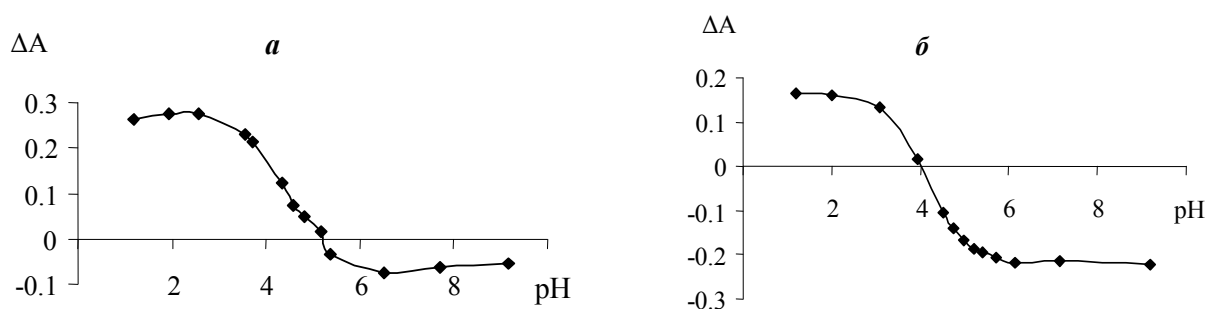


Рис. 1.31. Зависимость функции $\Delta A = A^{535} + A^{540} + A^{545} - A^{510} - A^{515} - A^{520}$ (верхний индекс обозначает длину волны, при которой измерялось поглощение) от pH *N,N*-диооктадецилродамина: 0.01 М ДСН, 0.3 М NaCl (**a**); 0.01 М оксиэтилированный спирт ($C_{12}E_{12}$), 0.01 М NaCl (**б**)

Известно, что введение неорганических электролитов в мицеллярные растворы ионных ПАВ может приводить к изменению форм мицелл [1, 25]. Так, мицеллы ДСН в присутствии NaCl могут удлиняться до 70 нм, а мицеллы ЦТАБ в присутствии NaBr – примерно до 50 нм [1, 159]. Однако заметное усиление анизотричности мицелл особенно легко происходит при введении органических электролитов [148, 150, 158, 159, 168, 187, 244, 249–251].

Параметры селективности S_M и константы ионного обмена K_{Na}^M органических катионов значительно превышают соответствующие величины для неорганических катионов. Например, в случае добавок симметричного гидрофобного катиона тетрабутиламмония $N(n-C_4H_9)_4^+$ были зарегистрированы аномальные эффекты с индикатором метиловым желтым (A^+B^0).

Добавки 0.001 М $N(n-C_4H_9)_4^+I^-$ к системе, состоящей из 0.01 М ДСН и 0.01 М ацетатного буфера, приводят к снижению значений pK_a^{ac} на 0.6–1.0 единиц, а 0.03 М $N(n-C_4H_9)_4^+$ – на 2.8–3.1 ед. Величина $KKM(C_{12}H_{25}OSO_3^-N(n-C_4H_9)_4^+) = 1.2$ мМ, $S_M(N(n-C_4H_9)_4^+) = 125 \pm 5$ ($b \approx 0.7$, $S_{Na} = 1$) при $3 \leq [N(n-C_4H_9)_4^+] \leq 30$ мМ [252].

В случае родамина Б влияние добавок $N(n-C_4H_9)_4^+$ на pK_a^{ac} менее выражено, чем для метилового желтого: при 0.001 М ДСН, 0.01 М $N(n-C_4H_9)_4^+I^-$ и 0.005 М ацетатного буфера pK_a^{ac} родамина Б снижается на

1.37 ед., а метилового желтого – на 2.25 ед. [1]. Гидрофобный органический катион $N(n-C_4H_9)_4^+$ остается на мицеллярной поверхности, снижая плотность поверхностного заряда и ослабляя ее гидратацию (что сказывается на значениях γ_i и pK_a^i индикатора), а значит, и агрегативную устойчивость коллоидной системы в целом.

В случае же N,N' -диоктадецилродамина значительных изменений pK_a^{ac} в мицеллах ДСН с добавкой органических ионов не наблюдается (табл. 1.26). Вероятно, длинные углеводородные цепи красителя стабилизируют мицеллярную поверхность ДСН, препятствуя ее дегидратации и разупорядочению вблизи хромофорной системы. На рис. 1.32 дано схематическое изображение возможной локализации N,N' -диоктадецилродамина на границе раздела мицелла / вода.

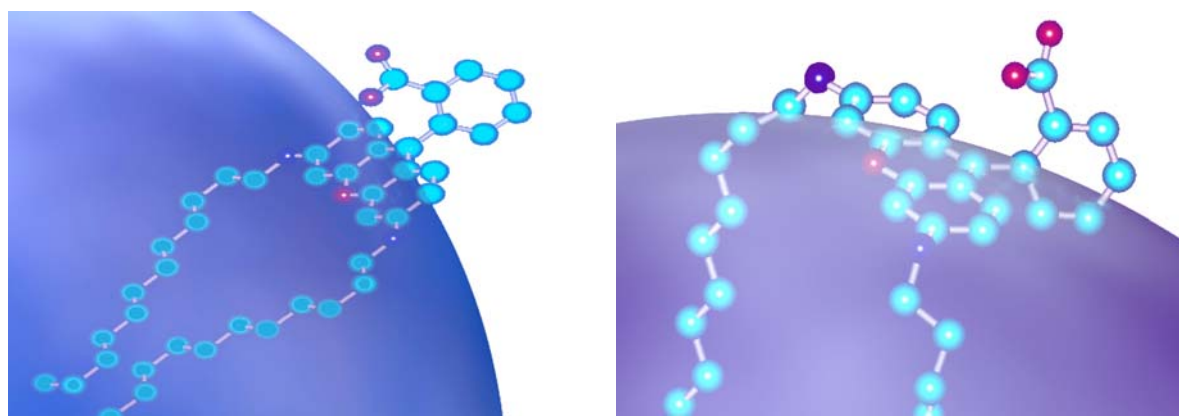


Рис. 1.32. Локализация N,N' -диоктадецилродамина на границе раздела мицелла/вода (схематическое изображение, представляющее собой два возможных расположения красителя) [A20] (с разрешения John/Wiley&Sons LTD., номер лицензии 3259341163142)

Если предположить, что значение pK_a^w нерастворимого в воде N,N' -диоктадецилродамина равно значению pK_a^w его водорастворимых аналогов (родамина Б, родамина 19), диссоциирующие группы $COOH$ которых находятся в остатке фталевой кислоты, практически не сопряженной с ксантеновым фрагментом, то можно рассчитать эффект среды $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$. Термодинамическое значение pK_a^w родамина Б составляет 3.22 [1, 165], родамина 19: 3.26. Если взять усредненное значение $pK_a^w = 3.24$, то для N,N' -диоктадецилродамина в мицеллярных растворах ЦТАБ (0.01 М), Тритона X-100 (0.01 М) и ДСН (0.01 М) при ионной силе 0.05 М $\Delta pK_a^{ac} = -0.71, +1.01$ и $+1.97$ соответственно.

В случае неионных ПАВ $\Delta pK_a^{ac} > 0$, так как форма R существует, главным образом, в виде цвиттериона R^{\pm} [165], следовательно, тип заряда – A^+B^{\pm} . В таком случае полуколичественные оценки [105] позволяют ожидать эффектов среды примерно таких же, как и для нейтральных кислот, то есть роста pK_a , что и наблюдается в действительности. Для 0.05 М растворов ЦТАБ и ДСН при ионной силе 0.005 М $\Delta pK_a^{ac} = -1.00$ и $+2.28$. Эти значения отражают изменение кислотности карбоксильной группы индикатора в различных мицеллярных системах.

Приведенные значения ΔpK_a^{ac} N,N' -диоктадецилродамина в мицеллярных растворах ПАВ ниже, чем для других карбоксильных кислот, упоминающихся в литературе [82, 148]. Для 4-октадецилокси-1-нафтойной кислоты в растворах 0.05 М ЦТАБ, $C_{12}E_8$ (или Бридж 35) и ДСН значения ΔpK_a^{ac} равны 0.15, 2.6 и 4.05 соответственно [148]. Для лауриновой кислоты в 0.17 М растворе n -додецилтриметиламмоний хлорида (бромид), $C_{12}E_8$ и ДСН значения ΔpK_a^{ac} составляют 0.1 (0.9), 1.8 и 2.8 соответственно [82]. Таким образом, все указанные значения на 0.8–2.1 ед. выше, чем для N,N' -диоктадецилродамина. Поскольку указанные кислоты имеют такую же диссоциирующую группу, что и N,N' -диоктадецилродамин, данный факт свидетельствует о меньшем эффекте среды для кислотно-основной пары с типом заряда A^+B^{\pm} , по сравнению с A^0B^- .

Для мониторинга кислотности можно также использовать люминесцентные свойства N,N' -диоктадецилродамина. На рис. 1.33 представлены спектры флуоресценции частиц HR^+ и R^{\pm} . В табл. 1.27 приведены флуоресцентные характеристики N,N' -диоктадецилродамина и родамина Б в мицеллярных растворах ПАВ.

Рисунки 1.34–1.35 отражают отклик относительной интенсивности флуоресценции на варьирование значения pH непрерывной фазы в указанных мицеллярных системах. Квантовый выход ϕ демонстрирует подобные, однако менее выраженные зависимости от pH [85].

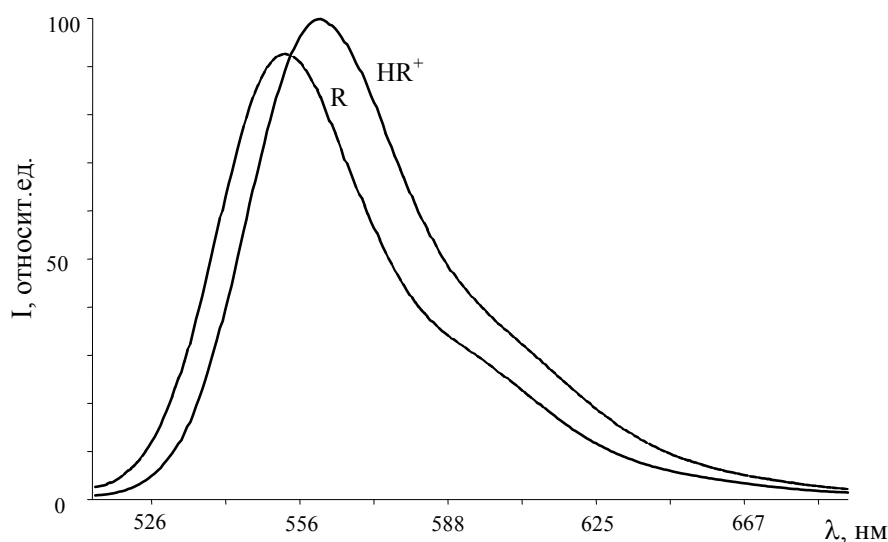


Рис. 1.33. Спектры флуоресценции нейтральной и катионной форм N,N' -диоктадецилродамина в мицеллярных растворах ЦТАБ (0.01 М); 0.01 М NaOH и 0.063 М HCl соответственно [A20] (с разрешения John/Wiley&Sons LTD., номер лицензии 3259341163142)

Таблица 1.27

Флуоресцентные характеристики N,N' -диоктадецилродамина и родамина Б в мицеллярных растворах ПАВ (0.01 М), 25 °С

Индикатор	ПАВ	c (NaCl), М	pK_a^{a*1}	$pH_{1/2}$	$\lambda_{max}^{em} (\pm 1)$, нм		$\tau (\pm 0.1)$, нс	
					HR ⁺	R [±]	HR ⁺	R [±]
N,N' -ДОДР	ЦТАБ	0.05	3.10	2.50±0.06	561	554	3.91	3.9
N,N' -ДОДР	ОЭДСН	0.05	5.52	5.21±0.03	561	554	4.0	4.1
N,N' -ДОДР	ДСН	0.4	4.71	4.23±0.05	561	554	4.0	4.1
Родамин Б	ДСН	0.4	5.21	4.60±0.12	588	578	2.8	3.6

¹ Значения pK_a^{a*} индикаторов в возбужденном состоянии, оцененные с помощью цикла Фёрстера-Вёллера.

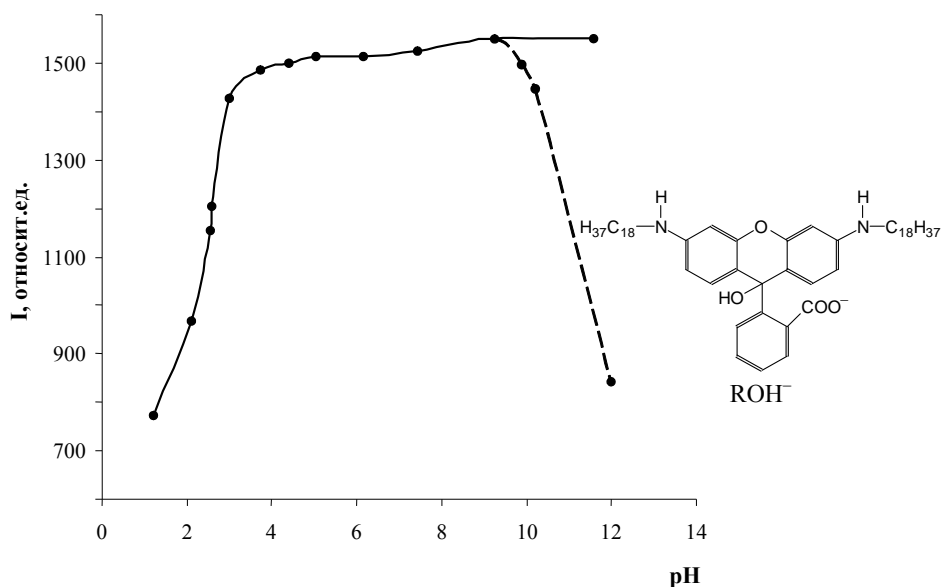


Рис. 1.34. Зависимость интенсивности флуоресценции N,N' -диоктадецилродамина от pH при $\lambda = 546$ нм в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.01 М), $I = 0.05$ М (HCl + NaCl), 25°C, сплошная линия: измерения выполнены непосредственно после приготовления, пунктирная линия: после 14 дней (образование карбинола ROH-) [A20] (с разрешения John/Wiley&Sons LTD., номер лицензии 3259341163142)

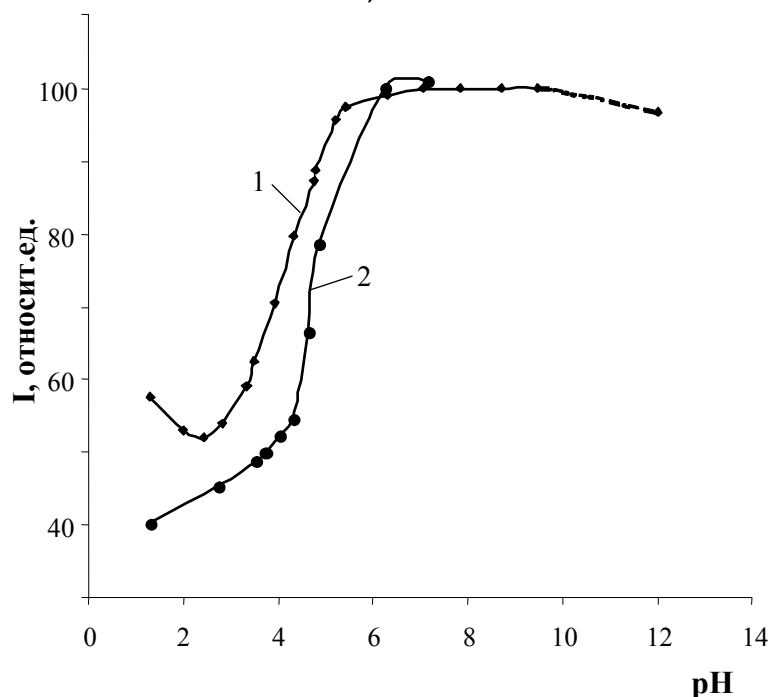


Рис. 1.35. Зависимость интенсивности флуоресценции от pH в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М), $I = 0.4$ М (NaCl), 25°C: (1) N,N' -диоктадецилродамин при $\lambda = 547$ нм; (2) родамин Б при $\lambda = 571$ нм [A20] (с разрешения John/Wiley&Sons LTD., номер лицензии 3259341163142)

В мицеллярном растворе катионного ПАВ при высоких значениях pH интенсивность флуоресценции уменьшается во времени (рис. 1.34, пунктирная линия). Это обусловлено реакцией образования бесцветного карбинола, RON^- , приводящей к sp^3 -гибридизации центрального атома углерода частицы R^\pm [253].

Известно, что нуклеофильная атака происходит очень быстро для катионных красителей, связанных мицеллами катионного ПАВ, вследствие высокой концентрации ионов OH^- в слое Штерна. Данный эффект наблюдался для кристаллического фиолетового и некоторых других триарилкарбониевых катионов [254, 255].

В табл. 1.27 представлены значения «кажущихся» констант диссоциации красителя, рассчитанные с помощью зависимостей интенсивности флуоресценции от pH (в области точки перегиба, $\text{pH}_{1/2}$) для трех различных мицеллярных систем. Причем в случае ЦТАБ и ОЭДСН указанные величины практически совпадают с $\text{p}K_a^{\text{ac}}$ индикатора в основном состоянии, а для ДСН – на 0.2 единицы ниже.

Значения времен жизни флуоресценции, τ , частиц HR^+ и R^\pm N,N' -диоктадецилпроламины совпадают (поскольку гидратированная группа COO^- в меньшей мере влияет на хромофорную π -систему, чем монооктадециламиногруппы) и практически одинаковы в мицеллах катионного и анионного ПАВ, что объясняется одинаковой полярностью микроокружения хромофора в мицеллах (табл. 1.27). Невысокие значения τ форм HR^+ и R^\pm красителя свидетельствуют о вероятном испускании квантов света частицами до установления равновесия в возбужденном состоянии. Поэтому значения «кажущихся» констант диссоциации N,N' -диоктадецилпроламины, рассчитанные с помощью зависимостей интенсивности флуоресценции от pH, практически совпадают с величинами $\text{p}K_a^{\text{ac}}$ индикатора в основном состоянии. В то же время, значения $\text{p}K_a^{a*}$ в возбужденном состоянии (табл. 1.27), оцененные с помощью цикла Ферстера-Вёллера (3.10 в мицеллярном растворе ЦТАБ и 4.71 в мицеллярной системе ДСН) выше $\text{p}K_a^{\text{ac}}$ на 0.6 и 0.3 ед. соответственно. Для расчета $\text{p}K_a^{a*}$ в данном случае использовали уравнение: $\text{p}K_a^{a*} = \text{p}K_a^a - 2.1 \cdot 10^{-3} \cdot (\tilde{\nu}_{\text{HR}} - \tilde{\nu}_{\text{R}})$, где $\tilde{\nu}_{\text{HR}}$ и $\tilde{\nu}_{\text{R}}$

– волновые числа спектров поглощения недиссоциированной и диссоциированной форм соответственно.

Воспроизводимое незначительное отрицательное отклонение $pH_{1/2}$ от pK_a^{ac} в основном состоянии в мицеллярных системах на основе ДСН вероятно обусловлено тем, что константа скорости реакции бимолекулярной рекомбинации ($R^{\pm} + H^+ \rightarrow HR^+$) существенно меньше обычных, диффузионно-контролируемых реакций бензоат-ионов с протоном ($k \sim 10^{10} \text{ с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$) [256]. Поэтому частица R^{\pm} вносит более весомый вклад в общую эмиссию при выбранной длине волны. Для родамина Б в мицеллярном растворе ДСН при 0.4 М NaCl (рис. 1.35) значение $pH_{1/2}$ (4.60 ± 0.12) совпадает с pK_a^{ac} в основном состоянии (4.54 ± 0.03).

Для N,N' -диоктадецилродамина в системе ДСН наблюдается воспроизводимый незначительный минимум интенсивности вблизи $pH = 2.5$. Дополнительные эксперименты показали, что небольшие изменения полосы испускания происходят при высоких концентрациях ионов водорода. Вероятной причиной является ионный обмен между противоионами Na^+ и H^+ в слое Штерна, который приводит к некоторым изменениям мицеллярной структуры и характера гидратации, а также полосы испускания катиона HR^+ . В случае же родамина Б данный эффект не наблюдается, по всей видимости, вследствие не такой жесткой фиксации в мицеллах этого менее гидрофобного, по сравнению с N,N' -диоктадецил-родамином, индикатора.

Исследования гептадецилового эфира родамина Б (рис. 1.28), структурно подобного материнскому красителю, однако более гидрофобного за счет длинного углеводородного радикала при карбоксильной группе молекулы, показали, что как времена жизни возбужденного состояния, так и максимумы спектров поглощения и испускания мезомерных структур индикаторов в мицеллах ДСН практически совпадают (табл. 1.27, 1.28). Этот факт свидетельствует об одинаковом характере локализации хромофоров красителей в мицеллах ДСН и одинаковом влиянии групп COOR, COOH и сольватированной группы COO^- на ксантеновую π -электронную систему [257]. Значения τ частиц гептадецилового эфира родамина Б в мицеллах ДСН превышают

таковые в мицеллах ЦТАБ вследствие электростатического взаимодействия между положительно заряженным ксантеновым фрагментом молекулы красителя и анионами сульфатных групп, что обеспечивает более жесткую фиксацию частиц красителя на отрицательно заряженной поверхности (табл. 1.28).

Таблица 1.28

Спектральные характеристики гептадецилового эфира родамина Б в мицеллярных растворах ПАВ (0.01 М), 25 С

ПАВ	$c(\text{NaCl}), \text{М}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}, \text{нм}$	$\tau (\pm 0.1), \text{нс}$
ДСН	0.4	555	579	3.2
ЦТАБ	0.05	555	579	2.4

Более сильная электронодонорная способность диалкиламиногруппы, по сравнению с моноалкиламиногруппой, приводит к снижению энергии твист-конфигурации [257] и, как следствие, уменьшению флуоресцирующей способности гептадецилового эфира родамина Б, по сравнению с N,N' -диоктадецилродамином в мицеллах ДСН и ЦТАБ. Поэтому значения τ гептадецилового эфира родамина Б в мицеллах ДСН и ЦТАБ меньше, чем для частиц N,N' -диокта-децилродамина, на 0.9 и 1.5 ед., соответственно.

В целом полученные результаты показывают, что краситель N,N' -диоктадецилродамин можно применять для флуориметрических оценок электростатических потенциалов поверхностей в биологических системах и для мониторинга значений рН. В частности, такой отклик флуоресценции на кислотность среды можно использовать в оптических рН-датчиках, основанных на самоассоциирующихся системах.

Спектральные и кислотно-основные свойства родаминовых красителей, менее гидрофобных, чем N,N' -диоктадецилродамин. Спектры поглощения форм HR^+ и R N,N' -дибутилродамина, родамина 19, N,N' -дипиперидилродамина и N,N' -дигексаметиленродамина плохо разрешены между собой, как и в случае родамина Б и N,N' -диоктадецилродамина (рис. 1.36). Для окончательных расчетов значений $\text{p}K_a^a$ использовали зависимость линейной комбинации значений поглощений от рН (разности между A

при 510–520 нм и 535–545 нм для N,N' -дибутилродамина, рис. 1.37, и родамина 19, при 545–555 нм и 570–580 нм для N,N' -дипиперидилродамина, при 535–545 нм и 565–575 нм для N,N' -дигексаметиленродамина).

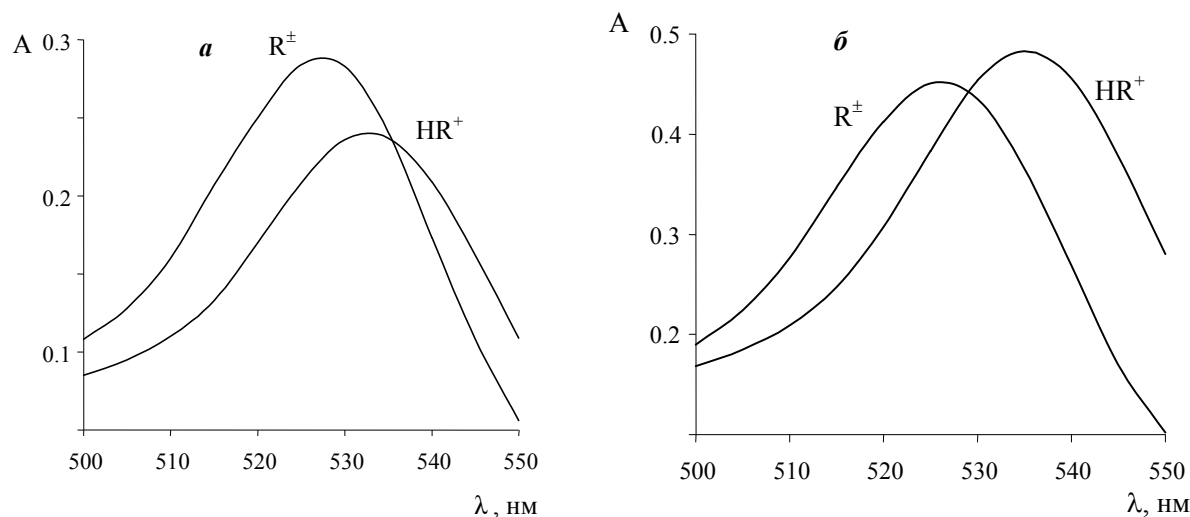


Рис. 1.36. Спектры поглощения сопряженных форм N,N' -дибутилродамина при $I = 0.05$ М (NaCl); pH = 1.2 (HR^+), pH = 9.18 (R^+) в мицеллярном растворе 0.01 М ДСН (**а**); 0.01 М Тритон X 100 (**б**) [A20] (с разрешения John/Wiley&Sons LTD., номер лицензии 3259341163142)

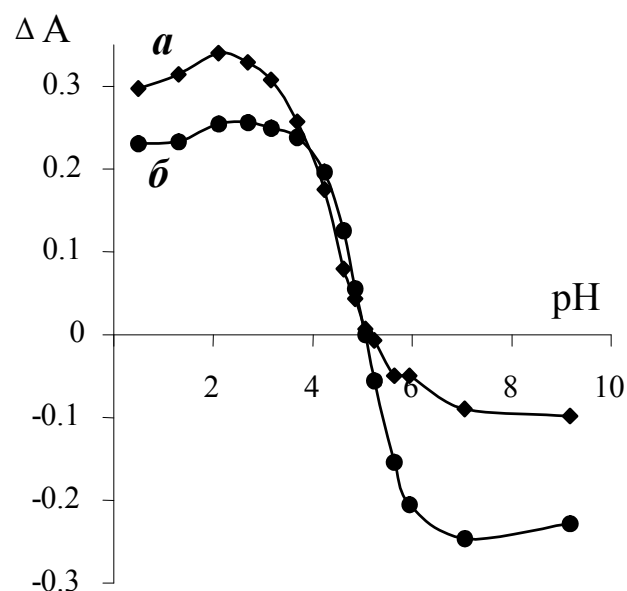


Рис. 1.37. Зависимость функции ΔA N,N' -дибутилродамина в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М) от pH водной фазы: (**а**) при $I = 0.3$ М (NaCl); (**б**) при $I = 0.05$ М (NaCl) [A20] (с разрешения John/Wiley&Sons LTD., номер лицензии 3259341163142)

Спектральные характеристики аминоксантеновых красителей (табл. 1.29) мало зависят от природы ПАВ: значения λ_{\max}^{abs} соответствующих форм родаминов в мицеллах как ДСН, так и неионных ПАВ практически совпадают между собой. Наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения родаминов с моноалкилированными аминогруппами (N,N' -дибутилродамина, родамина 19 и N,N' -дигексаметиленродамина), а также батохромный сдвиг полос поглощения N,N' -дипиперидилродамина относительно таковых для родамина Б (родамина с диэтилированными аминогруппами), что обусловлено увеличением индукционного эффекта в ряду радикалов: водород < этил < пиперидил.

Таблица 1.29

Спектральные характеристики родаминовых красителей в мицеллярных растворах различных ПАВ (0.01 М), 25°C

ПАВ	c_{NaCl} , М	Р19		N,N' -ДБР		N,N' -ДГМР		РБ		N,N' -ДПР	
		$\lambda_{\text{max}}^{abs} (\pm 1)$, нм									
		R^{\pm}	HR^{+}	R^{\pm}	HR^{+}	R^{\pm}	HR^{+}	R^{\pm}	HR^{+}	R^{\pm}	HR^{+}
ДСН	0.05	525	533	527	532	544	552	555	560	560	568
	0.4	525	535	528	535	545	551	555	565	562	569
Твин 80	0.05	524	534	—	—	—	—	552 ¹	564 ¹	—	—
Тритон X 100	0.05	525	534	525	535	543	552	552 ¹	564 ¹	561	572

¹ $c_{\text{ПАВ}} = 0.05 \text{ М}, I = 0.01 \text{ М}.$

Интенсивность спектров поглощения каждого из указанных красителей практически не изменяется при переходе от одной мицеллярной среды к другой. Вследствие гидратированности водно-мицеллярной поверхности, в области которой локализованы молекулы родаминов, их нейтральные формы представлены частицами R^{\pm} , а не R^0 .

В табл. 1.30 приведены значения pK_a^{ac} красителей, полученные в мицеллярных растворах неионных ПАВ и ДСН при варьировании концентрации противоиона. Величины pK_a^{ac} всех родаминов в мицеллярных растворах как ДСН, так и неионных ПАВ незначительно различаются между собой, что, вероятно, свидетельствует об одинаковой локализации хромофоров данных зондов в соответствующих мицеллах.

Таблица 1.30

Значения pK_a^{ac} родаминовых красителей
в мицеллярных растворах различных ПАВ (0.01 М), 25°C

ПАВ	c_{NaCl} , М	pK_a^{ac}				
		Р19	N,N' -ДБР	N,N' -ДГМР	РБ	N,N' -ДПР
ДСН	0.05	5.26±0.05	5.04±0.04	5.22±0.04	5.32±0.03	5.24±0.05
ДСН	0.4	4.61±0.05	4.39±0.07	4.57±0.03	4.54±0.03	4.52±0.04
Твин 80	0.05	4.29±0.02	—	—	4.17±0.02 ¹	—
Тритон Х 100	0.05	4.25±0.02	4.23±0.02	4.26±0.05	4.15±0.03 ¹	4.03±0.02

¹ $c_{ПАВ} = 0.05$ М, $I = 0.01$ М.

При увеличении концентрации противоиона от 0.05 до 0.4 М в мицеллярных растворах ДСН (табл. 1.30), в соответствии с общепризнанными представлениями [1], ур. 1.13, происходит экранирование поверхностного заряда мицелл, снижение абсолютного значения ψ и, следовательно, уменьшение pK_a^{ac} красителей. Солевые эффекты, создаваемые добавками неорганических электролитов, для N,N' -дипиперидилродамина, N,N' -диоктадецилродамина и N,N' -дибутилродамина в мицеллярных растворах ДСН подобны таковым для родамина Б (рис. 1.38).

Полученная концентрационная зависимость значений pK_a^a N,N' -дибутил-родамина в мицеллярных растворах Тритона Х-100 при концентрации противоиона 0.05 М (NaCl) позволяет заключить, что при концентрации ПАВ 0.005 М происходит полное связывание красителя псевдофазой [258].

Влияние мицелл ПАВ на кислотно-основное равновесие родаминов сводится к различию значений pK_a^{ac} и pK_a^w . Как указывалось выше, усредненное термодинамическое значение pK_a^w для родаминовых красителей составляет 3.24. Значение pK_a^w при концентрации противоиона 0.05 М (NaCl) для родамина 19 равно 3.34 ± 0.04 , а для N,N' -дипиперидилродамина составляет 3.36 ± 0.02 . В мицеллярных растворах анионного ПАВ значения ΔpK_a^{ac} родаминов существенно больше, чем в случае неионных ПАВ, из-за дополнительного вклада в pK_a^{ac} электростатической составляющей $-\psi F / 2.3RT$. Так, для родамина 19 значения ΔpK_a^{ac} составляют 2.11 (в мицеллах ДСН), 1.14 (в мицеллах Твина 80) и 1.10 (в мицеллах Тритона Х 100).

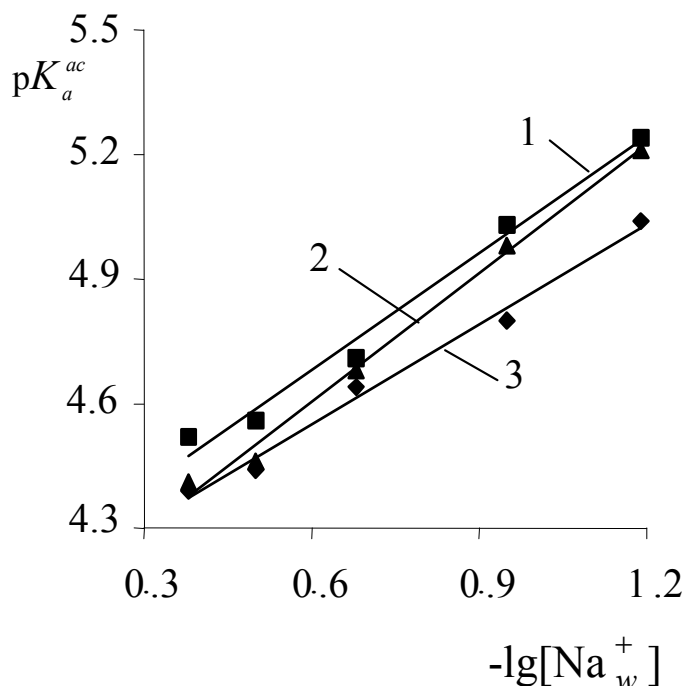


Рис. 1.38. Зависимость pK_a^{ac} родаминов в мицеллярных растворах ДСН от отрицательного логарифма равновесной концентрации противоиона $[\text{Na}_w^+]$: (1) ДПР: $pK_a^{ac} = (4.10 \pm 0.04) + (0.96 \pm 0.07) \cdot \lg[\text{Na}_w^+]$, ($r = 0.996$, $n = 5$); (2) ДОДР: $pK_a^{ac} = (4.05 \pm 0.04) + (0.89 \pm 0.05) \cdot \lg[\text{Na}_w^+]$, ($r = 0.997$, $n = 6$); (3) ДБР: $pK_a^{ac} = (4.07 \pm 0.03) + (0.80 \pm 0.04) \cdot \lg[\text{Na}_w^+]$, ($r = 0.997$, $n = 5$)

Влияние неионных добавок на кислотно-основные свойства родаминовых красителей. Как известно [1], введение неионных добавок в мицеллярные системы ионных ПАВ приводит к снижению (в случае анионных ПАВ) или повышению (в случае катионных ПАВ) значений pK_a^{ac} кислотно-основных индикаторов, а также к снижению значения $|\psi|$ мицелл. Особый интерес представляет выяснение характера влияния микроэмульсий (в качестве модифицированных мицелл ПАВ) на протолитические равновесия родаминов.

Результаты исследований в микроэмульсиях на основе ЦПХ (мольное отношение ПАВ : пентанол-1 : бензол 1 : 1.41 : 0.26) и ДСН (мольное отношение ПАВ : пентанол-1 : бензол 1 : 2.44 : 1.32) при $\Phi_{орг.фазы} = 1\%$ таковы: pK_a^{ac} N,N' -диоктадецилродамина и N,N' -дибутилродамина в микроэмульсии на основе ДСН на 0.21 ($pK_a^{ac} = 5.00 \pm 0.02$) и

0.29 ($pK_a^{ac} = 4.75 \pm 0.05$) единицы ниже соответствующих значений в мицеллах ДСН, в микроэмульсии на основе ЦПХ pK_a^{ac} N,N' -диоктадецилпродамина лишь на 0.11 ед. выше ($pK_a^{ac} = 2.53 \pm 0.07$), чем в соответствующих мицеллах (табл. 1.26).

Систематическое исследование протолитических равновесий индикаторов различных классов в микроэмульсиях на основе ЦПХ и ДСН при объемной доле органической фазы, ϕ , порядка одного процента и мольном отношении ПАВ : спирт : углеводород 1 : 2.5–6.5 : 0.7–1.4 [1, 257, 259–261] позволило вывести следующую зависимость:

$$pK_a^{ac} \text{ (в микроэмульсии)} = (0.47 \pm 0.18) + (0.91 \pm 0.06) pK_a^{ac} \text{ (в мицеллах)} \quad (1.61)$$
$$n = 22, r = 0.988.$$

Полученные кислотно-основные характеристики указанных красителей хорошо описываются данной зависимостью. По данному уравнению можно вычислить значения pK_a^{ac} остальных родаминовых красителей в микроэмульсии на основе ДСН при $\phi_{орг. фазы} = 1\%$: $pK_a^{ac} = 5.08 \pm 0.05$ для родамина 19, 5.04 ± 0.05 для N,N' -дигексаметиленродамина; 5.13 ± 0.03 для родамина Б; 5.24 ± 0.04 для N,N' -дипиперидилродамина.

Особый интерес представляло исследование кислотно-основных свойств различающихся по гидрофобности N,N' -диоктадецилродамина и родамина 19 в смешанных анион-неионных мицеллах, на примере системы ДСН – Твин 80. Значения pK_a^{ac} определяли в изомольярных смесях ПАВ при переменном значении мольной доли ДСН (x) в бинарной смеси, постоянной суммарной концентрации компонентов, равной 0.02 М, и концентрации противоиона 0.05 М (NaCl) при температуре 25°C (табл. 1.31).

Зависимость значений pK_a^{ac} указанных родаминов от x представлена на рис. 1.39, *а*. Наблюдается незначительное возрастание значений pK_a^{ac} красителей до $x = 0.5$, что характерно для индикаторов с типом заряда $(+/-)$. Для красителей же с типом заряда $0/-$ и особенно $+/0$ в смешанных мицеллах подобного рода наблюдается заметное монотонное убывание (примерно на 4 единицы) зависимостей при первых добавках неионных ПАВ [44, 98]. В случае родаминовых красителей разность значений pK_a^{ac} в крайних точках на подобных зависимостях не превышает единицы.

Таблица 1.31

Кислотно-основные и спектральные характеристики родаминов в смеси ДСН – Твин 80, $\sum c_{\text{ПАВ}} = 0.02 \text{ М}$, $I=0.05 \text{ М}$ (NaCl), 25°C :

I - *N,N*'-диоктадецилродамин, II - родамин 19

Мольная доля ДСН (x) в смеси ПАВ	pK_a^{ac}		$\lambda_{\text{max}}^{abs} (R^+)$		$\lambda_{\text{max}}^{abs} (HR^+)$	
	I	II	I	II	I	II
1.0	5.21 ± 0.09	5.26 ± 0.05	528	526	533	534
0.9	5.25 ± 0.02	5.23 ± 0.02	528	526	533	535
0.7	5.23 ± 0.07	5.38 ± 0.02	528	526	533	536
0.5	5.35 ± 0.02	5.41 ± 0.03	527	526	533	536
0.3	5.28 ± 0.02	5.38 ± 0.02	527	526	531	536
0.1	4.82 ± 0.03	5.05 ± 0.01	525	525	532	536
0	4.32 ± 0.02	4.29 ± 0.02	525	525	531	534

Значения pK_a родаминов увеличиваются при добавках к водному раствору органических растворителей. Подобного эффекта следует ожидать и в присутствии неионного ПАВ. При этом степень диссоциации мицелл ДСН возрастает, а их поверхностный заряд «разбавляется» молекулами неионных ПАВ, что отражается на значениях ψ . При $x < 0.5$ происходит резкое снижение величин pK_a^{ac} . Как известно, поверхность мицелл ДСН гидратирована гораздо сильнее, чем мицелл неионных ПАВ [2], поэтому снижение pK_a^{ac} красителей в области меньших значений x обусловлено тем, что микроокружение индикаторов становится более «неводным», а вклад электростатической составляющей мицелл ДСН в величины pK_a^{ac} незначителен.

При «разбавлении» поверхностного заряда ионных мицелл, а особенно мицелл анионных ПАВ, молекулами неионных ПАВ происходит также и изменение сольватационных свойств поверхности и степени гидратации последней (значения E_T^N монотонно снижаются при добавках неионных ПАВ), что сказывается на значениях ψ , определяемых по формуле (1.14) [1].

При снижении x от 1 до 0.05 площадь мицеллярной поверхности ДСН на единицу заряда изменяется от $\sim 10^2$ до $1.5 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ [44]. К «обезвоживанию» более чувствительны индикаторы с типом заряда A^+B^0 .

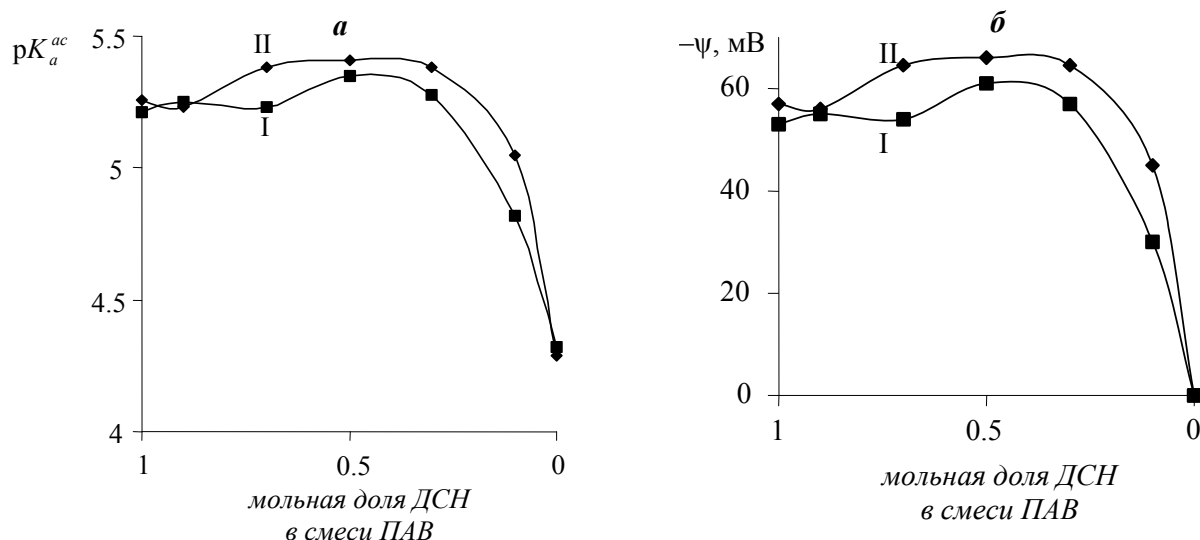


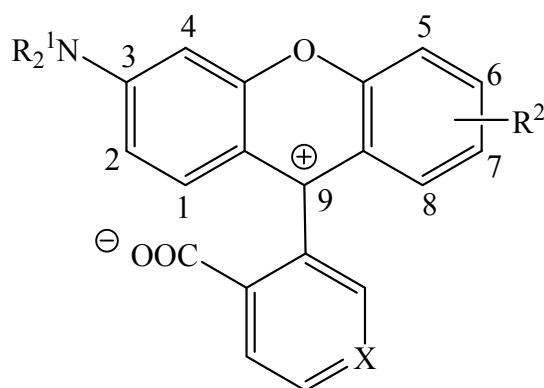
Рис. 1.39. Зависимость значений pK_a^{ac} родаминов (а); электростатического потенциала поверхности мицелл ДСН (б) от состава смеси [ДСН – Твин 80] при $\sum c_{\text{ПАВ}} = 0.02 \text{ М}$, $I = 0.05 \text{ М}$ (NaCl), 25°C : I – N,N' -диоктадецилродамин, II – родамин 19

Некоторые авторы утверждают, что значение pK_a^{ac} катионных кислот в мицеллах ДСН завышены вследствие образования ассоциатов $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{HR}^+]$ [52, 89, 173], поэтому величины ψ нужно рассчитывать с помощью pK_a^{ac} анионных индикаторов, которые связываются мицеллами лишь за счет гидрофобного взаимодействия [172, 173, 262]. Однако исследования показали, что концентрационные зависимости pK_a^{ac} красителей с типом заряда A^0B^- и A^+B^0 подобны, что, вероятно, свидетельствует об отсутствии ионных ассоциатов [1, 44]. Нами определены значения ψ мицелл ДСН с помощью pK_a^{ac} N,N' -диоктадецилродамина и родамина 19 (рис. 1.39, б). При x от 0.3 до 1 усредненные величины ψ для мицелл ДСН, оцененные с помощью N,N' -диоктадецилродамина и родамина 19, равны: -56 ± 2 и -62 ± 5 мВ соответственно.

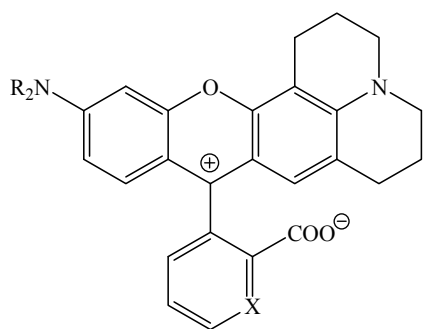
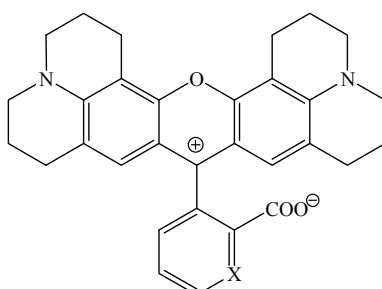
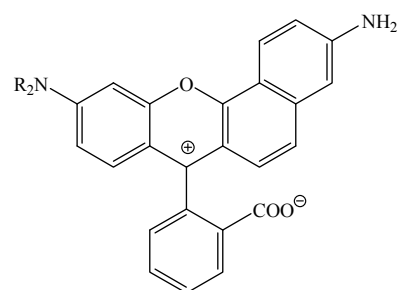
Исследования других родаминовых красителей.*

Новые данные о спектрах поглощения и флуоресценции, кислотно-основной диссоциации для ряда родаминовых красителей, структурные формулы которых приведены ниже, получены в мицеллярных растворах n -додецилсульфата натрия:

* Исследование проведено совместно с Е. Н. Обуховой и к.х.н. Л. Д. Паценкером; [А40].

**2-4, 9-14**

	2	3	4	9	10	11	12	13	14
R ¹	Et	Me	Et	Et	Et	Et	Et	Me	Et
R ²	6-NMe ₂	6-NMe ₂	6-NH ₂	7,8-бензо	7-NH ₂	6-Cl	6-NMe ₂ , 8-OH	6-NMe ₂	6-NEt ₂
X	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH	N	N

**5, 6, 15****16****8**

	5	6	7	15	16
R	Et	Me	—	Et	—
X	CH	CH	CH	N	N

Целью предпринятого исследования было выявление особенностей фотофизических и протолитических свойств различных по строению симметричных и несимметричных родаминов в мицеллярных растворах ДСН, которые могут быть выбраны в качестве «модельных» сред для перенесения представлений об эффектах среды на более сложные организованные растворы.

Спектры поглощения и флуоресценции на примере родамина **5** приведены на рис. 1.40 и 1.41.

Катионная форма изученных родаминов в мицеллах ДСН преобладает при $\text{pH} < 3$, тогда как нейтральная – при $\text{pH} > 8$. Для каждого из родаминов полосы поглощения катионной и нейтральной форм сходны между собой.

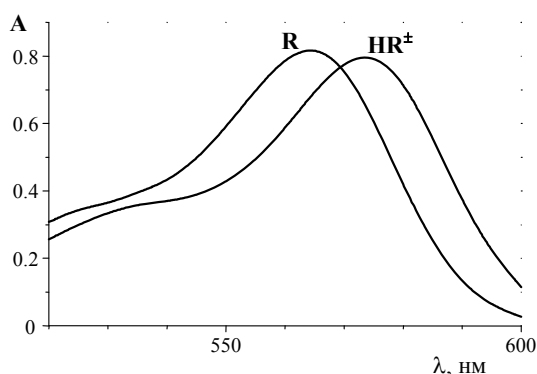


Рис. 1.40. Спектры поглощения катионной (HR^+) и нейтральной (R) форм родамина **5** в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М), $I = 0.05$ М (NaCl)

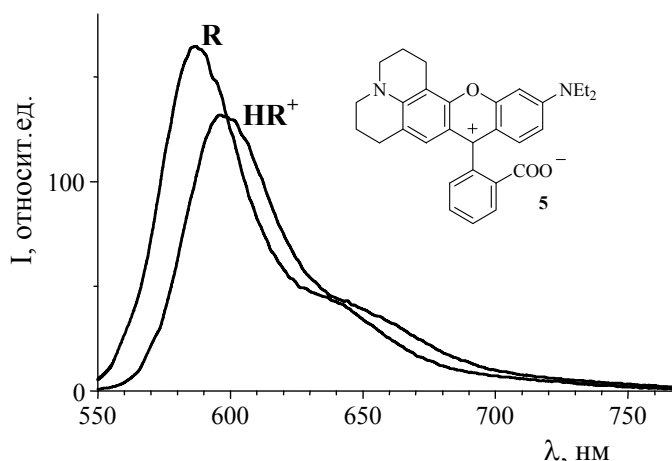


Рис. 1.41. Спектры флуоресценции катионной (HR^+) и нейтральной (R) форм родамина **5** в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М), $I = 0.05$ М (NaCl)

Это является подтверждением того, что нейтральная частица находится в виде цвиттериона, а доля лактона пренебрежимо мала [1]. В отличие от органических растворителей, в которых наблюдается превращение цвиттериона родаминов в лактон, для растворов ДСН это не характерно.

В табл. 1.32 приведены значения максимумов поглощения и флуоресценции, а также значения pK_a^a изученных родаминов в условиях полного связывания их псевдофазой мицелл ДСН. Например, для родамина **5** значение $pK_a^w = 3.18 \pm 0.14$ при ионной силе 0.05 М (NaCl + HCl), значения $\lambda_{\max}^{\text{пол}}$ форм HR^+ и R^\pm в воде равны 565–566 и 562–563 нм соответственно, и, таким образом, на 9–10 и 3–4 нм ниже, чем в мицеллярных растворах ДСН. Эти данные подтверждают полное связывание сопряженных форм красителя мицеллами анионного ПАВ.

Показано, что кислотно-основная диссоциация катиона HR^+ одиннадцати родаминовых красителей в мицеллярных растворах анионного ПАВ ДСН сравнительно мало зависит от особенностей строения индикаторов. Полученные значения pK_a^{ac} родаминов находятся в диапазоне 5.07–5.55.

При этом наблюдается выраженная зависимость флуоресценции от pH для всех изученных красителей (рис. 1.42), что дает возможность использовать их в качестве флуоресцентных зондов для мониторинга кислотности жидких сред.

Таблица 1.32

Значения pK_a и спектральные характеристики родаминовых красителей **1-11** в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М), $I = 0.05$ М (NaCl), $c(\text{красителя}) \cong 10^{-6}$ М, 25°C

Краситель	Поглощение, нм		Флуоресценция, нм		pK_a
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}} (\text{HR}^+)$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}} (\text{R}^\pm)$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{исп}} (\text{HR}^+)$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{исп}} (\text{R}^\pm)$	
1	564	555	590	581	5.32±0.03
2	561	552	585	576	5.32± 0.02
3	560	551	585	574	5.36±0.05
4	538	528	565	554	5.10±0.10
5	576	566	598	587	5.49±0.03
6	584	576	607	596	5.51±0.04
7	585	575	609	597	5.53±0.04
8	590	576	649	635	5.34±0.07
9	561	550	605	596	5.10±0.16
10	568	559	—	—	5.46±0.11
11	533	526	575	570	5.07±0.21

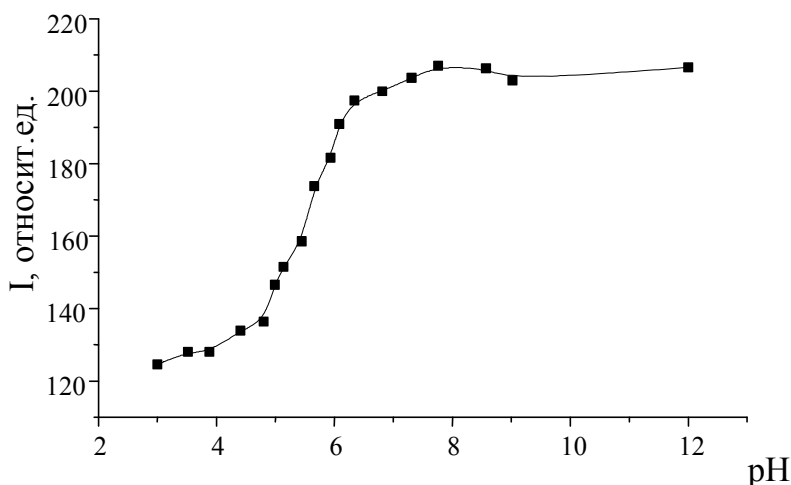


Рис. 1.42. Зависимость интенсивности флуоресценции соединения **5** от pH в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М), $I = 0.05$ М (NaCl), $c(\text{красителя}) = 1.9 \cdot 10^{-6}$ М при фиксированной длине волны

Еще одним доказательством того, что изученные родамины полностью переходят в мицеллярную фазу, является зависимость времен жизни флуоресценции от концентрации ДСН (рис. 1.43), которая для обеих форм индикатора выходит на плато после концентрации ПАВ 0.005 М.

В табл. 1.33 приведены времена жизни флуоресценции форм HR^+ и R^\pm родаминовых красителей в воде и в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М). Повышение значений τ как для катионной, так и для нейтральной формы свидетельствует о более жестком окружении флуорофора.

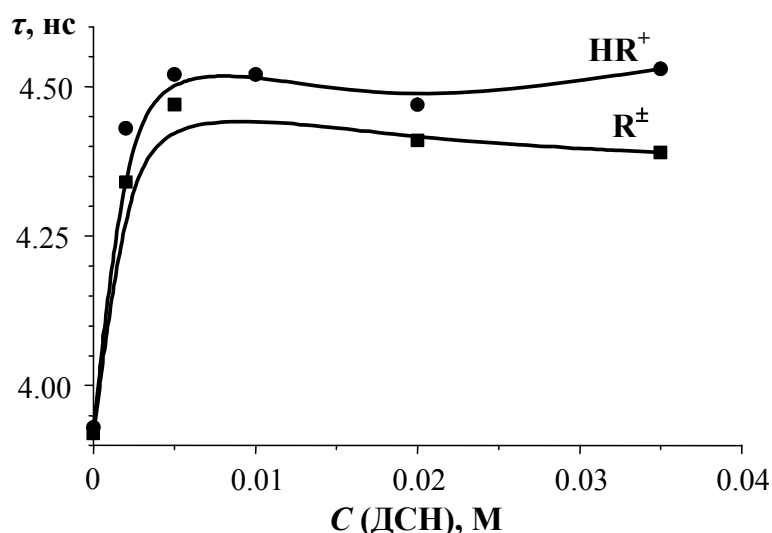


Рис. 1.43. Зависимость времен жизни флуоресценции нейтральной и катионной форм родамина **5** от концентрации ДСН, $I = 0.05$ М (NaCl); $c(\text{красителя}) = 6.45 \cdot 10^{-6}$ М

Таблица 1.33

Времена жизни флуоресценции форм HR^+ и R^\pm родаминовых красителей в воде и в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М), $I = 0.05$ М (NaCl), $c(\text{красителя}) = 3.09 \div 6.45 \cdot 10^{-6}$ М, 25°C

Краситель	τ , нс			
	HR^+		R^\pm	
	вода	ДСН	вода	ДСН
1	1.70	2.68	1.68	3.03
3	2.63	3.12	2.69	3.51
4	1.94	2.51	1.31	2.10
5	3.93 ¹	4.52	3.92 ²	4.57
7	4.05	4.77	4.20	4.88

¹ Для формы HR^+ соединения **5** $\tau = 4.28$ нс в 90 % водном ацетоне, в безводном метаноле, ацетоне и ДМСО $\tau = 4.31, 4.39$ и 4.31 нс соответственно; ² для формы R^\pm соединения **5** в 90 % водном ацетоне и в безводном метаноле $\tau = 4.24$ и 4.18 нс соответственно.

1.2.6.3. Оценка электростатического потенциала поверхности мицелл с помощью гидрофобных родаминовых красителей. Особенно перспективным представляется использование значений pK_a^{ac} гидрофобного красителя N,N' -диоктадецилродамина с типом заряда $+\pm$ (рис. 1.28), который связывается всеми типами мицелл ПАВ и капель микроэмульсий, а наличие двух длинных углеводородных радикалов обуславливает фиксированное и одинаковое расположение обеих форм индикатора в мицеллах ПАВ различных типов.

Существует шесть основных способов оценки значения ψ по уравнению (1.14): (1) приравнивание значения pK_a^i величине pK_a^w ; (2) оценка pK_a^i с помощью моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями; (3) использование в качестве pK_a^i значение pK_a^{ac} данного индикатора при высокой концентрации фонового электролита; (4) приравнять значение pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ с оксиэтилированной гидрофильной частью; (5) применение цвиттерионного ПАВ как стандартной среды для оценки значения pK_a^i ; (6) использование двух индикаторов с типами зарядов A^+B^0 и A^0B^- в одних и тех же ионных мицеллах, считая $\Delta pK_a^i = pK_a^i - pK_a^w$ таких индикаторов равными по величине, но противоположными по знаку.

Недавно было предложено приравнивать значения pK_a^i миристиновой кислоты значению pK_a^{ac} в мицеллярных растворах алкилглюкозидных ПАВ [81], гидрофильные части которых, в отличие от ПАВ с оксиэтиленовыми цепочками, являются не только акцепторами, но и донорами водородных связей. Однако более ранние исследования подобных ПАВ указывают на возможность специфических взаимодействий карбоксилатной группы индикаторной кислоты с гидроксильной группой n -додецил- β -D-мальтозида [263].

Все эти подходы – более или менее приближенные, а в некоторых случаях приводят даже к противоречивым результатам [1, 45, 128]. Например, использование ЦДАПС как стандартной среды для оценки значений pK_a^i , полученных с помощью шести сульфопфталеинов, приводило к примерно одинаковым значениям $\psi = + (99 \pm 7)$ мВ мицелл ЦПХ в присутствии 0.053 М KCl [45, 128], тогда как при оценке

значений pK_a^i с помощью величин pK_a^{ac} этих красителей в неионных мицеллах были получены величины ψ с разбросом от +113 до +179 мВ. В растворах ЦДАПС при ионной силе 0.01 М значение ΔpK_a^{ac} бромтимолового синего равно 0.90, что согласуется с величиной 0.85, определенной в мицеллярных растворах другого бетаинового ПАВ $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$. Однако такое применение ЦДАПС неприемлемо для индикаторов с длинными углеводородными цепями (см. раздел 1.2.4) [45].

Следующий способ оценки ψ – использование в качестве pK_a^i значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионного ПАВ при высокой концентрации фонового электролита. Нами использованы 0.01 М растворы ЦТАБ в присутствии 4.00 М KCl (мицеллярная фаза представляет собой цетилтриметиламмоний хлорид [1]). Для сульфоталеинов в мицеллярном растворе ЦПХ в присутствии 0.05 М KCl применение такого подхода приводит к значению $\psi = + (107 \pm 7)$ мВ. В табл. 1.34 приведены величины ψ , рассчитанные данным способом (см. **способ I**).

Наиболее распространенный подход основан на использовании в качестве pK_a^i значений pK_a^{ac} зонда в мицеллах неионных оксиэтилированных ПАВ. Однако следует учитывать, что значения pK_a^{ac} одного и того же индикатора в различных неионных мицеллах никогда в точности не совпадают [1, 45]. Как видно из табл. 1.34, такая картина типична и для катиона N,N' -диоктадецилпродамина в растворах трех различных неионных ПАВ. Для оценки величин ψ заряженных мицелл в качестве pK_a^i в ионных мицеллах использовали усредненное значение pK_a^{ac} родамина в мицеллах неионных ПАВ, равное 4.23 (табл. 1.34, см. **способ II**).

Как известно, при использовании катионных индикаторов для оценки ψ мицелл ДСН получаются неправдоподобно высокие значения $|\psi|$ [1]. Данный эффект объясняется образованием ионной пары между додецилсульфат-ионом и катионом красителя [1]. Следует также учитывать значительное различие между величинами pK_a^i в мицеллах ДСН и pK_a^{ac} в неионных мицеллах для кислотно-основной пары зарядного типа A^+B^0 [1]. Поскольку мицеллярная поверхность анионных мицелл гидратирована в большей степени, чем поверхность

неионных и катионных мицелл, то уменьшение pK_a , типичное для катионных кислот при переходе из воды в водно-органические смеси [1], менее выражено только в системах, образованных анионными ПАВ.

Таблица 1.34

Оценка значений ψ мицелл с помощью N,N' -диоктадецилродамина

ПАВ ¹	Концентрация противоиона, М ²	ψ [$\pm(7 \div 11)$ мВ]; получено с помощью pK_a^{ac} N,N' -диокта- децилродамина		ψ (мВ); рассчитано по ур. (1.15)
		способ I	способ II	
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$	0.053	+ 91	+ 104	—
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$	0.053	+ 90	+ 98	+ 70
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$	0.403	+ 52	+ 64	—
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	0.053	+ 106	+ 124	—
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.019 ³	+ 101	+ 118	+ 110
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.053	+ 85	+ 102	—
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.053 ³	+ 83	+ 100	+ 88
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	0.403 ³	+ 37	+ 54	—
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	4.00 ⁴	—	+ 17	—
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	0.05	+ 20	+ 37	—
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.052	— 91	— 74	—
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.020 ⁵	— 93	— 76	— 84
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.053	— 75	— 58	— 66
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.077	— 66	— 49	— 61
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.203	— 44	— 27	—
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.303	— 31	— 14	—
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	0.403	— 28	— 11	—
Бензол-пентанол-1- $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$ -вода	$\varphi_{\text{орг. фазы}} = 1\%$, 0.05 ⁶	+ 83	+ 99	—
Бензол-пентанол-1- $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ -вода	$\varphi_{\text{орг. фазы}} = 1\%$, 0.05 ⁶	— 63	— 47	—

¹ Значения $c_{\text{ПАВ}}$ и $t, ^\circ\text{C}$ указаны в табл. 1.26; ² создана буферной системой и NaCl с учетом вклада от диссоциации ПАВ; ³ HBr + KBr; ⁴ KCl; ⁵ ацетат натрия без добавок NaCl; ⁶ ионная сила буферной системы с добавкой NaCl.

Как указывалось ранее, эффект среды для N,N' -диоктадецилпролами́на в мицеллах неионных ПАВ, $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^i - pK_a^w \approx 1.0$, несколько ниже такового для гидрофобных кумаринов с типом заряда A^0B^- [91, 96]. Такое положительное и относительно малое изменение величины γ_R/γ_{HR} при переходе из воды в мицеллярную псевдофазу характерно для кислотно-основной пары с зарядным типом A^+B^\pm .

В неионных мицеллах для индикаторов с типом заряда A^+B^0 наблюдается резкое снижение pK_a^{ac} вплоть до $\Delta pK_a^{ac} = \Delta pK_a^i = -2.1$ для метилового желтого [44]. Таким образом, следует ожидать, что эффекты среды для N,N' -диоктадецилпролами́на малы и сходны в неионных и ионных мицеллах, в отличие от таковых для индикаторов с зарядным типом A^+B^0 .

Значения $+17$ и -11 мВ свидетельствуют о сильном экранировании поверхностного заряда катионных и анионных мицелл при концентрации фонового электролита 4.0 М Cl^- и 0.4 М Na^+ соответственно. В то же время значение $\psi = +37$ мВ, рассчитанное с помощью значения pK_a^{ac} N,N' -диоктадецилпролами́на в мицеллах ЦДАПС (3.60), отражает, по-видимому, локальный электростатический потенциал вблизи карбоксифенильной части красителя в мицеллах цвиттерионного ПАВ. Следует отметить, что Драмонд и Гризер [91] также предполагали, что гидрофобный краситель 4-гексадецил-7-гидроксикумарин не распознает внешнего потенциала мицелл бетаинового ПАВ $n-C_{12}H_{25}NH_2^+C_2H_4CO_2^-$, а, вероятно, лишь локальный потенциал в области аммониевого фрагмента мицеллы. Биполярный характер гидрофильной части бетаиновых ПАВ позволил объяснить поведение индикаторов в терминах как эффекта диссоциации [401], так и градиента локальной поверхностной кислотности вследствие существования локального электростатического потенциала [91].

Для сравнения значений ψ мицелл ионных ПАВ, полученных с помощью различных индикаторов при разных ионных силах, необходимо знать точные концентрации противоионов в объемной фазе, которые оцениваются по соответствующим уравнениям [1]. Как правило, значения ψ , полученные с помощью N,N' -диокта-

децилпродамина, менее отрицательны для мицелл ДСН и менее положительны для мицелл ЦТАБ. Различия величин ψ в случае катионного ПАВ не слишком выражены и колеблются в пределах ≈ 0.2 ед. pK_a^{ac} (табл. 1.35). В мицеллярных системах ДСН отклонения более значительны. Если в области Штерна происходит ионная ассоциация группы COO^- частиц R^\pm с катионами цетилтриметиламмония, то этот эффект вносит дополнительный вклад в возрастание вычисляемого значения ψ мицелл ЦТАБ.

Таблица 1.35

Сопоставление значений ψ для мицелл ЦТАБ, оцененных с помощью различных индикаторов

Индикатор	$c_{\text{ПАВ}}, \text{ М}$	$[\text{Br}_w^-], \text{ М}$	$\psi, \text{ мВ}$	$\psi, \text{ мВ при } [\text{Br}_w^-] = 0.019 \text{ М}$
<i>N,N'</i> -Диоктадецилпродамин	0.05	0.019	+ 118	+ 118
4-Гептадецил-7-гидроксикумарин [172]	0.05	0.014	+ 145	+ 138
4-Гептадецил-7-гидроксикумарин [52]	0.05	0.014	+ 139	+ 132
4-Гептадецил-7-гидроксикумарин [91]	0.05	0.014	+ 151	+ 144
4-Ундецил-7-гидроксикумарин [96]	0.024	0.007	+ 148	+ 127
4-Октадецилокси-1-нафтойная кислота [172]	0.05	0.014	+ 143	+ 136
Стандартный сольватохромный индикатор Райхардта [52]	0.05	0.014	+ 141	+ 134

Тип заряда кислотно-основной пары *N,N'*-диоктадецилпродамина такой же, как и в случае бетаина Райхардта (A^+B^\pm), а диссоциирующая группа – как у 4-октадецил-окси-1-нафтойной кислоты (COOH). Величина $\psi = -76 \text{ мВ}$, полученная для мицелл ДСН с помощью *N,N'*-диоктадецилпродамина, относительно близка к значениям, определенным с помощью упомянутых индикаторов (табл. 1.36).

Величины ψ , полученные с использованием гидрофобизированных гидроксикумаринов и децилэозина (тип заряда A^0B^-), на 100 мВ выше (менее отрицательны), чем заведомо ошибочные значения ψ (порядка – 220 мВ), определенные с помощью гексаметокси красного и

метилового желтого (тип заряда A^+B^0), которые даже более отрицательны, чем величина поверхностного заряда гипотетической мицеллы додецилсульфата без противоионов [44, 173].

Поскольку анионные мицеллы более гидратированны, чем неионные, возрастание pK_a , типичное для кислотно-основных пар с типом заряда A^0B^- и A^+B^\pm , при переходе из воды в водно-органические смеси [105] должно быть менее выражено для мицеллярных систем ДСН. Поэтому отклонения значений pK_a^i в мицеллах ДСН от таковых в неионных мицеллах приводят к завышенным величинам $|\psi|$ при использовании красителей с типом заряда A^+B^0 и к заниженным значениям $|\psi|$, полученных с помощью индикаторов типа A^0B^- и A^+B^\pm .

Таким образом, значения ψ мицелл ДСН могут быть несколько более отрицательны, чем полученные с помощью вышеуказанных (A^0B^- и A^+B^\pm) индикаторов. В случае N,N' -диоктадецилпролами́на эти значения наиболее близки к результатам теоретических расчетов (ур. 1.15, табл. 1.34), и их отличие от электрокинетического потенциала [45, 173] менее выражено.

Тем не менее, трудно объяснить различия между величинами ψ , полученными с помощью N,N' -диоктадецилпролами́на и кумаринов (табл. 1.36), с использованием гипотезы ионной ассоциации N,N' -диоктадецилпролами́на с анионами n -додецилсульфата. С другой стороны, вероятная ассоциация групп красителя COO^- с ионами Na^+ мицелл ДСН может снижать значение pK_a^{ac} , и, таким образом, полученные величины ψ становятся менее отрицательными. Подобный эффект можно ожидать в случае 4-октадецилокси-1-нафтойной кислоты (табл. 1.36). Известно, что в цвиттерионных молекулах бетаина Райхардта эффективный отрицательный заряд на фенолятном кислороде высокий (большой дипольный момент в основном состоянии). В случае анионов кумарина и n -децилэозина отрицательный заряд сильно делокализован на сопряженной системе.

Эти эффекты также могут вносить вклад в различия значений ψ , полученных с помощью N,N' -диоктадецилпролами́на, 4-октадецилокси-1-нафтойной кислоты и бетаина Райхардта, с одной стороны, и определенных с использованием гидрофобизированных гидроксикумаринов – с другой.

Таблица 1.36

Сопоставление значений ψ для мицелл ДСН,
оцененных с помощью различных индикаторов

Индикатор	$c_{\text{ПАВ}}, \text{М}$	$[\text{Na}_w^+], \text{М}$	$\psi, \text{мВ}$	$\psi, \text{мВ при}$ $[\text{Na}_w^+] = 0.02 \text{ М}$
<i>N,N'</i> -Диоктадецилпродамин	0.05	0.02	–76	–76
Стандартный сольватохромный индикатор Райхардта [52]	0.05	0.0185	–83	–81
4-Октадецилокси-1-нафтольная кислота [172]	0.05	0.0185	–93	–91
4-Гептадецил-7-гидроксикумарин [172]	0.05	0.0185	–105	–103
4-Гептадецил-7-гидроксикумарин [173]	0.02	0.065	–110	–135
4-Гептадецил-7-гидроксикумарин [91]	0.02	0.0185	–144	–142
4-Ундецил-7-гидроксикумарин [96]	0.024	0.012	–134	–123
4-Гептадецил-7-диметиламинокумарин [96]	0.024	0.012	–134	–123
<i>n</i> -Децилэозин [98]	0.02	0.012-0.014	–143	–134
<i>n</i> -Децилэозин [98]	0.01	0.020	–134	–134
Гексаметокси красный [44]	0.02	0.019	–217	–
Метилловый желтый [44]	0.02	0.019	–230	–

Несмотря на несколько условный характер использованных величин pK_a^i , значения ψ , полученные с помощью *N,N'*-диоктадецилпродамина и рассчитанные теоретически, удовлетворительно согласуются между собой (табл. 1.34). Увеличение концентрации ПАВ до 0.1 М (в присутствии NaCl) либо концентрации противоионов приводит к полиморфным превращениям мицелл, что не позволяет получить однозначных результатов расчетов.

Таким образом, краситель *N,N'*-диоктадецилпродамин может быть использован для определения электростатических потенциалов поверхностей в различных коллоидных системах. Даже использование значения pK_a^{ac} , полученного в неионных мицеллах, в качестве pK_a^i дает приемлемые значения ψ для мицелл ДСН и ЦТАБ. Вероятно, два

углеводородных радикала этого родамина входят в мицеллярное ядро, что способствует фиксированному расположению диссоциирующей карбоксильной группы в слое Штерна.

Если действительно существуют стабильные ионные ассоциаты между положительно заряженными ксантеновыми фрагментами и головными группами анионного ПАВ, то они, вероятно, одинаковы для HR^+ и R^+ . Тем не менее, нельзя исключать электростатического притяжения групп COO^- к противоионам Na^+ в слое Штерна анионных ПАВ и к положительно заряженным тетраалкиламмониевым головным группам мицелл катионных ПАВ.

В целом кислотно-основные свойства короткоцепочечных родаминов в мицеллах ДСН подобны свойствам N,N' -диоктадецилродамина. Как и в случае последнего красителя, наиболее адекватный способ оценки электростатического потенциала поверхности анионных мицелл – использование в качестве pK_a^i значений pK_a^{ac} зонда в мицеллах неионных оксиэтилированных ПАВ (ур. 1.14). В табл. 1.37 приведены значения ψ поверхности мицелл ДСН при объемных концентрациях противоиона $[Na_w^+]$ 0.053 М и 0.403 М.

Таблица 1.37

Значения ψ (в мВ) мицелл ДСН,
оцененные по ур. (1.15) при $c_{ПАВ} = 0.01$ М¹

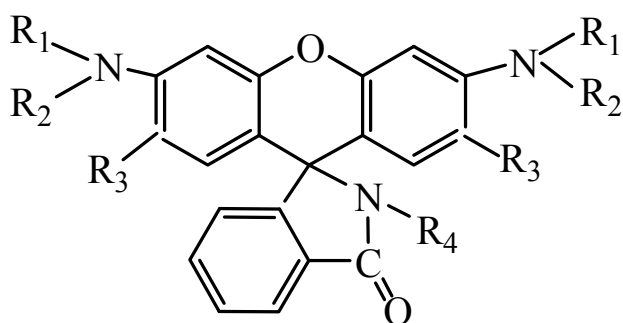
Индикатор	Ψ , мВ	
	$[Na_w^+] = 0.053$ М	$[Na_w^+] = 0.403$ М
Родамин 19	–59	–20
N,N' -Дибутилродамин	–48	–9
N,N' -Дигексаметиленродамин	–57	–18
Родамин Б	–69	–22
N,N' -Дипиперидилродамин	–72	–29

¹ В качестве pK_a^i использовали значения pK_a^{ac} зондов в мицеллах неионных оксиэтилированных ПАВ.

Величина ψ зависит от значения pK_a^i зонда, которое определяется размером углеводородного радикала, влияющим на локализацию хромофора соответствующего родамина, и характером заместителя

возле атомов азота аминоксантенов (по электронодонорности заместители можно расположить в ряд алкиламиногруппа \approx циклоалкиламиногруппа $<$ диалкиламиногруппа $<$ пиперидил-аминогруппа). Усредняя приведенные в табл. 1.34 значения ψ мицелл ДСН, определенных с помощью N,N' -диоктадецилпропамина, получим $\psi = -61 \pm 7$ и -18 ± 6 мВ при $[Na_w^+] = 0.053$ и 0.403 М, соответственно, что удовлетворительно согласуется с теоретическими расчетами (табл. 1.37).

1.2.6.4. Спектральные характеристики и протолитические равновесия родаминлактамов* в мицеллярных растворах анионного и неионного ПАВ. В данном разделе приведены результаты исследования кислотно-основных и спектральных свойств реагентов аминоксантенового ряда, а именно, родаминлактамов в мицеллярных растворах анионного ПАВ и неионного ПАВ – n -додецилсульфата натрия и Тритона X-100 (ТХ-100) соответственно. До настоящего времени информация об этих свойствах указанного ряда красителей в различных средах и, в частности, в мицеллах коллоидных ПАВ, в литературе практически отсутствовала [265]. Структурные формулы изученных родаминлактамов представлены на рис. 1.44.



№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	H	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ NH ₂
2	H	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂
3	H	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	–	(CH ₂) ₂ NH ₂
5	H	H	–	(CH ₂) ₂ NH ₂

Рис. 1.44. Структурные формулы родаминлактамов

Интенсивность поглощения растворов красителей в мицеллярной среде изменяется во времени: светопоглощение стремительно возрастает за первые два-три часа после приготовления, затем повышение интенсивности менее выражено, а постоянным значение оптической плотности становится через сутки после приготовления растворов.

* Родаминлактамы синтезированы и предоставлены нам для исследований к.х.н. В. И. Алексеевой.

Обнаружено, что в мицеллах неионного и анионного ПАВ, как и в смеси вода-этанол, протонирование бесцветной формы R^0 родаминлактамов приводит к образованию окрашенного карбокатиона (HR^+) и для всех изученных индикаторов характерно наличие еще одного равновесия в кислой области с образованием бесцветного дикатиона (H_2R^{2+}).

Такое поведение нетипично для родаминовых красителей с карбоксильной группой в 9-арильном заместителе [1]. Таким образом, диссоциацию родаминлактамов можно описать с помощью уравнений:



При этом единственной окрашенной формой является катион HR^+ . На рис. 1.45 приведены спектры поглощения красителя при варьировании pH. Отмечается резкое снижение интенсивности поглощения света родаминлактамов при переходе от катионной формы к нейтральной и от катионной формы к дикатиону.

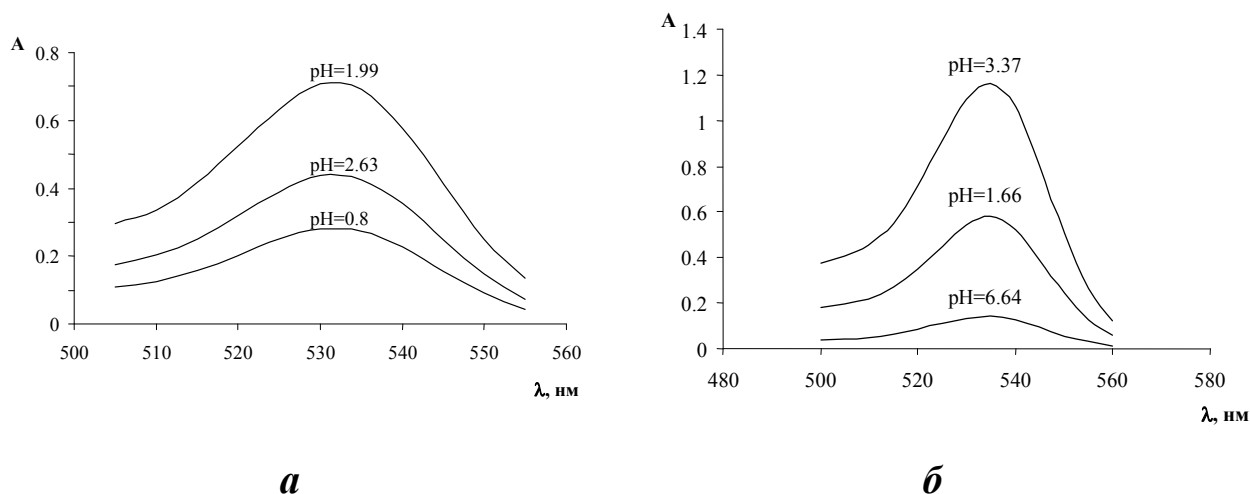


Рис. 1.45. Спектры поглощения родаминлактама **2** в мицеллярном растворе ТХ-100 (0.01 М) (**а**) и в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М) (**б**) $I = 0.05$ М (NaCl) при варьировании pH

Спектры поглощения исследуемых родаминлактамов в мицеллярных системах дают возможность утверждать, что в щелочной среде существует бесцветный лактам **1** (схема 1.7). При понижении pH в растворах образуется карбокатион **2**, как и в случае родаминов с карбоксильной группой в 9-арильном заместителе. При дальнейшем подкислении раствора окраска снова исчезает. Частица **3a** не является преобладающей таутомерной формой двухзарядного катиона, так как в

этом случае раствор был бы окрашенным и имел типичный трехполосный спектр, характерный для дикатионов родаминов и пиронинов [1, 266]. Мы предполагаем, что протонирование группы NR_1R_2 ведет к увеличению эффективного положительного заряда на узлом атоме углерода, в результате в кислой области вновь становится термодинамически выгодным замыкание лактамного цикла. Это приводит к обесцвечиванию дикатиона вследствие sp^3 -гибридизации центрального атома углерода. При этом возможно образование как оксикарбониевого иона **3c**, так и аммониевого иона **3d**. При помощи ^{13}C ЯМР-спектроскопии* предварительно установлено преобладание таутомера с замкнутым лактамным циклом и двумя протонированными аминогруппами **3b**.

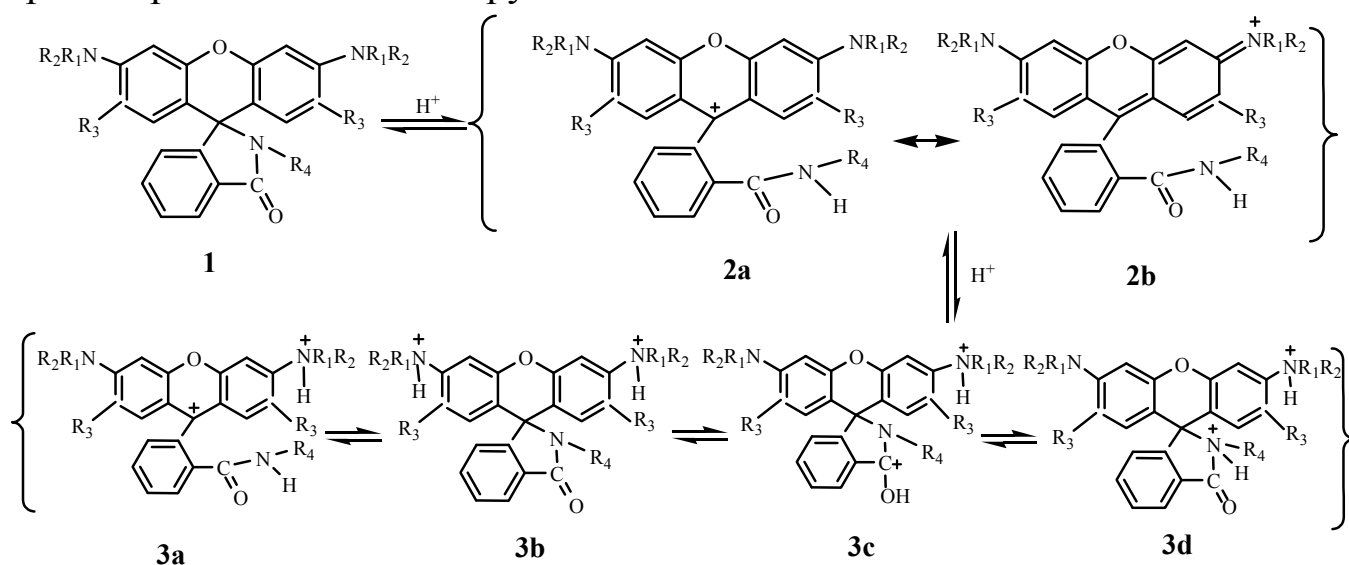


Схема 1.7. Схема протолитических равновесий родаминлактамов в растворах

За счет гидрофобного взаимодействия сопряженные формы родаминлактамов полностью связываются мицеллами как анионного, так и неионного ПАВ. В случае мицеллярных растворов анионного ПАВ – *n*-додецилсульфата натрия – дополнительный вклад во взаимодействие красителей с псевдофазой вносит электростатическая составляющая заряженной поверхности (ур. 1.13).

Судя по полученным зависимостям поглощения от pH (рис. 1.46 и 1.47), в мицеллах неионного ПАВ наблюдается сближение констант ступенчатой диссоциации, вследствие малого выхода катиона HR^+ , в то время как в мицеллярных растворах ДСН – их расхождение в среднем от 2 до 4 ед. pK_a .

* Исследования были проведены к.х.н. А. Н. Редько в лаборатории проф. В. И. Рыбаченко в Институте физико-органической химии и углехимии НАН Украины, г. Донецк.

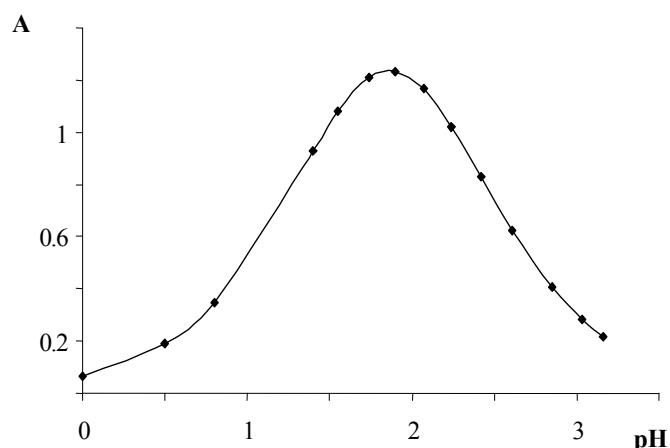


Рис. 1.46. Зависимость поглощения от pH родаминлактама **1** в мицеллярном растворе TX-100 (0.01 M), $I = 0.05$ M (NaCl) при $\lambda = 530$ нм

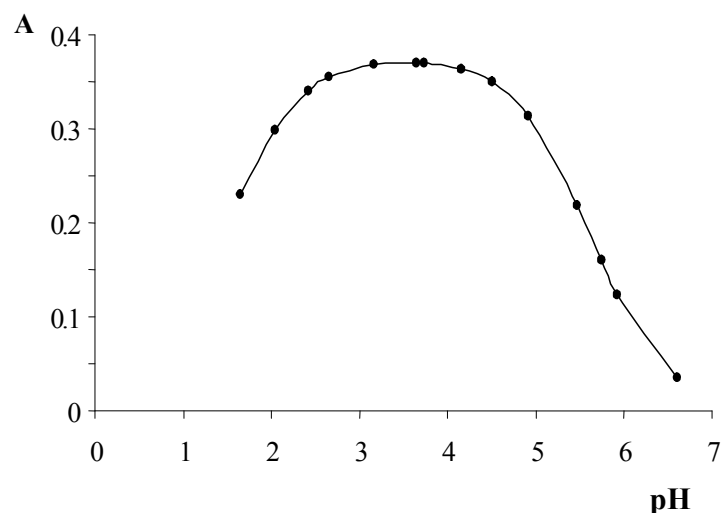


Рис. 1.47. Зависимость поглощения от pH родаминлактама **1** в мицеллярном растворе ДСН (0.01 M), $I = 0.05$ M (NaCl) при $\lambda = 535$ нм

В табл. 1.38 даны значения показателей констант диссоциации индикаторов и λ_{\max} (HR^+) в различных мицеллярных средах, рассчитанные по уравнению (1.64) из полученных зависимостей поглощения от pH:

$$A = \frac{A_{\text{H}_2\text{R}^{2+}} h^2 + A_{\text{HR}^+} h K_{a1}^a + A_{\text{R}^0} K_{a1}^a K_{a2}^a}{h^2 + h K_{a1}^a + K_{a1}^a K_{a2}^a}, \quad (1.64)$$

где A – значения светопоглощения при соответствующем значении pH; A_{HR^+} , $A_{\text{H}_2\text{R}^{2+}}$, A_{R^0} – значения светопоглощения в условиях полного превращения красителя в соответствующую форму; K_{a1}^a , K_{a2}^a – значения констант кислотно-основной диссоциации по двум ступеням; $h \equiv 10^{-\text{pH}}$.

Таблица 1.38

Значения pK_a^a и λ_{\max} (± 5 нм) родаминлактамов в мицеллярных растворах анионного (ДСН) и неионного (Тритон X-100) ПАВ при $I = 0.05$ М (NaCl), 25°C

Индикатор	ДСН (0.01 М)			Тритон X-100 (0.01 М)		
	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	$\lambda_{\max}(HR^+),$ нм	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	$\lambda_{\max}(HR^+),$ нм
1	1.64 \pm 0.09	5.81 \pm 0.14	535	1.61 \pm 0.06	2.12 \pm 0.05	530
2	1.46 \pm 0.07	5.61 \pm 0.19	535	1.33 \pm 0.04	2.52 \pm 0.03	530
3	1.68 \pm 0.14	4.18 \pm 0.24	535	0.76 \pm 0.04	1.70 \pm 0.02	535
4	4.14 \pm 0.04	5.73 \pm 0.04	565	2.34 \pm 0.04	2.53 \pm 0.03	565 ¹
5	3.20 \pm 0.04	4.89 \pm 0.02	510	2.09 \pm 0.03	2.15 \pm 0.02	510 ¹

¹ с(Тритон X-100) = 0.05 М.

Сравнительная характеристика величин показателей констант диссоциации по второй ступени изученных родаминлактамов с таковыми для родаминовых красителей (с карбоксильной группой в 9-арильном заместителе) в мицеллярных растворах анионного и неионного ПАВ указывает на то, что в мицеллах *n*-додецилсульфата натрия значения показателей констант диссоциации этих индикаторов практически совпадают, в отличие от мицелл Тритона X-100, где значения pK_{a2}^a для родаминлактамов практически на два порядка меньше.

1.2.7. Инверсия констант ступенчатой диссоциации тимолфталейна как результат избирательного связывания нейтральной формы индикатора мицеллами.* В данном подразделе приведены результаты исследования протолитических (кислотно-основных и таутомерных) равновесий многофункционального индикатора тимолфталейна, диссоциирующего по схеме $H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$, в суспензии липосом фосфолипидов и в мицеллярных растворах ПАВ: катионного цетилтриметиламмоний бромида, анионного *n*-додецилсульфата натрия и неионного нонилфенола-12 (НФ-12). Строение двухзарядного аниона R^{2-} тимолфталейна приведено на рис. 1.48.

* Исследование проведено совместно с к.х.н. Ю. В. Исаенко.

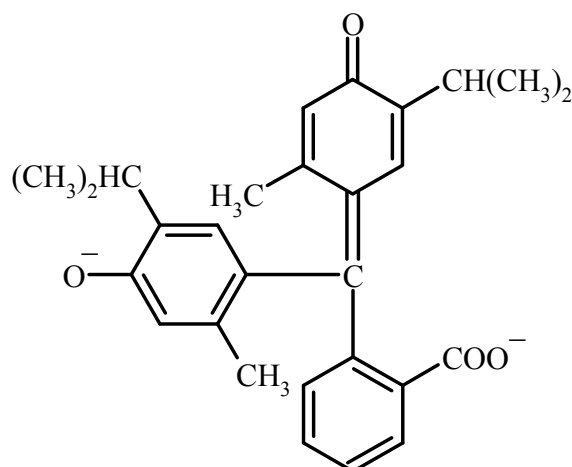


Рис. 1.48. Двухзарядный анион R^{2-} тимолфталейна

Использовалась также смесь фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерина 18:1. В этих опытах, проведенных совместно с Г. П. Горбенко и Т. А. Черной, придерживались методики, описанной ранее [179].

Значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a были рассчитаны из зависимости поглощения от рН (рис. 1.49) с использованием программы CLINP [267]. Полученные результаты представлены в табл. 1.39.

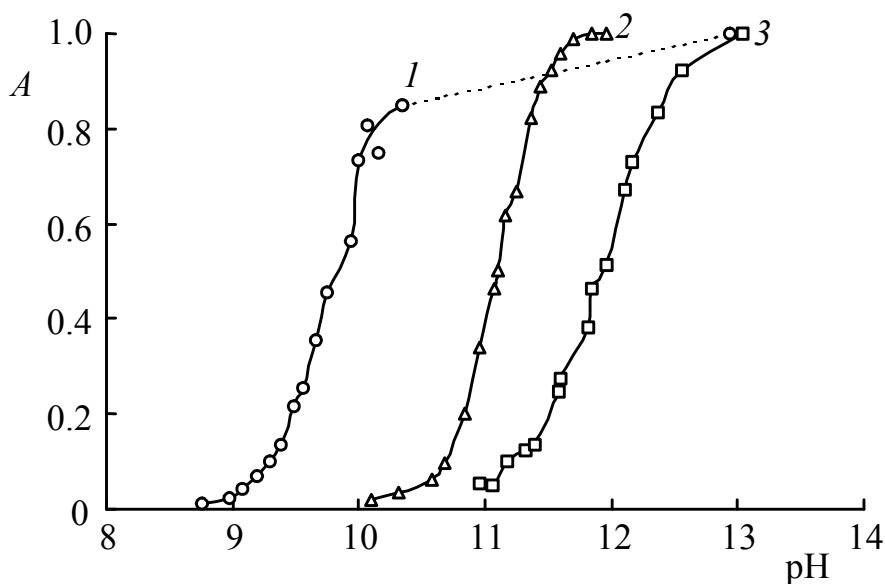


Рис. 1.49. Зависимость поглощения растворов тимолфталейна от рН в мицеллярных растворах ЦТАБ (1), ДСН (2), НФ-12 (3)

Таблица 1.39

Значения pK_a^a ступенчатой диссоциации тимолфталейна
в различных средах, $I = 0.05 \text{ М}$, 25°C

Среда	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	$pK_{a1}^a + pK_{a2}^a$
Вода (pK_a^w ; 8 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [268]	9.8	9.6	19.4 ± 0.1
ЦТАБ, 0.01 М	9.22 ± 0.08	10.26 ± 0.11	19.5 ± 0.20
НФ-12, 0.02 М	11.59 ± 0.04	11.90 ± 0.07	23.5 ± 0.11
ДСН, 0.01 М	≈ 12	≈ 10	22.1 ± 0.1
Липосомы фосфолипидов, $9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ [179]	≈ 13	≈ 10	23.2 ± 0.2

Нейтральная форма индикатора связывается псевдофазой во всех случаях, что подтверждается стабильностью растворов формы H_2R в присутствии мицелл и липосом (тимолфталейн не выпадает в осадок), в то время как в чистой воде при $\text{pH} < 9$ растворимость тимолфталейна резко снижается [268]. Мицеллами катионного ПАВ связываются одно- и двухзарядный анионы, мицеллами анионного ПАВ связывается только нейтральная форма. С помощью диализа суспензии фосфолипидов было доказано, что дианион тимолфталейна липосомами не связывается. При этом, если связывается только одна нейтральная форма, то возрастает значение pK_{a1}^a , а значение pK_{a2}^a остается таким, как в воде. Это приводит к инверсии значений K_{a1}^a и K_{a2}^a (выход HR^- в растворе слишком мал) [1].

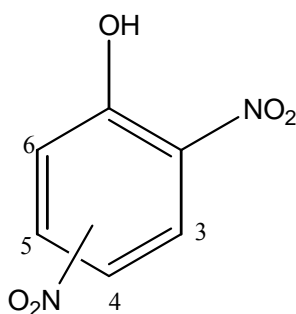
Таким образом, в липосомах и мицеллах анионного ПАВ удастся рассчитать не константы ступенчатой диссоциации тимолфталейна отдельно, а лишь суммы pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , то есть показатель общей константы диссоциации с отщеплением двух протонов. Интервал перехода окраски индикатора по сравнению с водой в липосомах и мицеллах анионного ПАВ уменьшается в среднем до 0.5 и 1.0 ед. pH соответственно.

Полученные нами данные о протолитических равновесиях тимолфталейна в мицеллярных растворах и в суспензиях липосом фосфолипидов позволяют получить дополнительную информацию о физико-химических свойствах систем, напоминающих биологические мембраны, и о протекании химических процессов в клетках живых организмов.

Таким образом, анализ ступенчатой диссоциации тимолфталейна в мицеллярных растворах анионного, катионного и неионного ПАВ, а также в суспензии липосом фосфолипидов показал, что связывание одной из сопряженных форм индикатора приводит к изменению соотношения констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения: значение pK_{a1}^a на 3 ед. превышает pK_{a2}^a , что приводит практически к полному исчезновению моноаниона. В мицеллах катионного и неионного ПАВ удается определить обе константы, причем $K_{a1}^a > K_{a2}^a$.

1.2.8. Ионные равновесия α -, β - и γ -динитрофенолов в мицеллярных растворах различных ПАВ: расчет констант связывания индикаторов псевдофазой и оценка электростатического потенциала заряженных поверхностей с помощью небольших по размеру молекулярных зондов.* Высокие коэффициенты молярного поглощения индикаторных красителей позволяют работать с очень малыми концентрациями, что обеспечивает минимальное искажение изучаемой системы при исследовании истинных растворов [80]. Однако вследствие особенностей мицеллярных систем, возмущение свойств микроокружения «репортерной» индикаторной молекулой или ионом остается, вероятно, неустранимым фактором [80]. Это обстоятельство может оказаться существенным при определении значений ψ при помощи индикаторов.

Поэтому целесообразно установить степень влияния малых по размеру молекул группы динитрофенолов, ДНФ, (схема 1.8) на свойства микроокружения по сравнению с гораздо более крупными молекулами обычно применяющихся индикаторных красителей [1].



Индикатор	Положение групп NO ₂
α -Динитрофенол	2,4
β -Динитрофенол	2,6
γ -Динитрофенол	2,5

Схема 1.8. Структурные формулы динитрофенолов

* Исследование проведено совместно с к.х.н. А. Г. Якубовской.

На сегодняшний день кислотно-основные свойства классических индикаторов 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолов [269, 270], диссоциирующих в растворах согласно схеме: $\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$, сравнительно мало исследованы в мицеллярных растворах ПАВ [116]. Показатели термодинамических значений констант диссоциации, pK_a^w , равны, соответственно, 4.11, 5.22 и 3.71 при 25 °С [271].

С другой стороны, малые размеры молекул и ионов динитрофенолов (и обусловленная этим недостаточная гидрофобность) являются причиной неполного связывания их мицеллами ПАВ. Поэтому становится необходимой оценка степени связывания индикаторов мицеллами и экстраполяция значений pK_a^a к значениям pK_a^{ac} .

Спектральные характеристики ионной и молекулярной форм исследованных индикаторов приведены в табл. 1.40.

Таблица 1.40

Спектральные характеристики динитрофенолов в воде и в мицеллярных растворах различных ПАВ, 25°С

Система	$\lambda_{\text{max}} (\pm 1)$, нм	
	HR	R^-
2,6-Динитрофенол		
Вода	345	430
ЦТАБ (0.01 М)	350	450
ЦДАПС (0.001 М)	349	445
Тритон X-100 (0.01 М)	–	430
2,4-Динитрофенол		
Вода	300	359
ЦТАБ (0.01 М)	300	357
ЦДАПС (0.001 М)	300	359
Тритон X-100 (0.01 М)	300	360
2,5-Динитрофенол		
Вода	273	440
ЦТАБ (0.01 М)	270	456
ЦДАПС (0.001 М)	272	453
Тритон X-100 (0.01 М)	–	445

Батохромный сдвиг полос поглощения анионной формы индикатора в мицеллярных средах относительно таковых в воде свидетельствует о связывании частиц динитрофенолов мицеллами катионного и цвиттерионного ПАВ. Для анионной формы 2,4-динитрофенола сдвиг полосы поглощения нехарактерен, но наблюдается снижение ее интенсивности в мицеллярных растворах относительно таковой в воде.

Значения pK_a^a трех исследованных динитрофенолов, определенные при переменном содержании различных ПАВ, представлены на рис. 1.50–1.52. Эти данные ясно показывают, что в большинстве случаев полное связывание мицеллами обеих сопряженных форм динитрофенолов, HR и R^- , достигается лишь при самых больших концентрациях ПАВ. Например, в растворах ЦТАБ это происходит при $C_{ПАВ}$ свыше 0.01 М.

Очевидным критерием полного связывания индикатора псевдофазой является неизменность значения pK_a^a на достаточно широком интервале концентраций ПАВ; доля молекул и ионов индикатора, остающихся в водной фазе, уже слишком мала для того, чтобы сказаться на экспериментально определяемом значении «кажущейся» константы диссоциации. Между тем, как видно из полученных результатов, заметный «ход» значений констант диссоциации все еще наблюдается при концентрациях ПАВ, намного превышающих значения KKM .

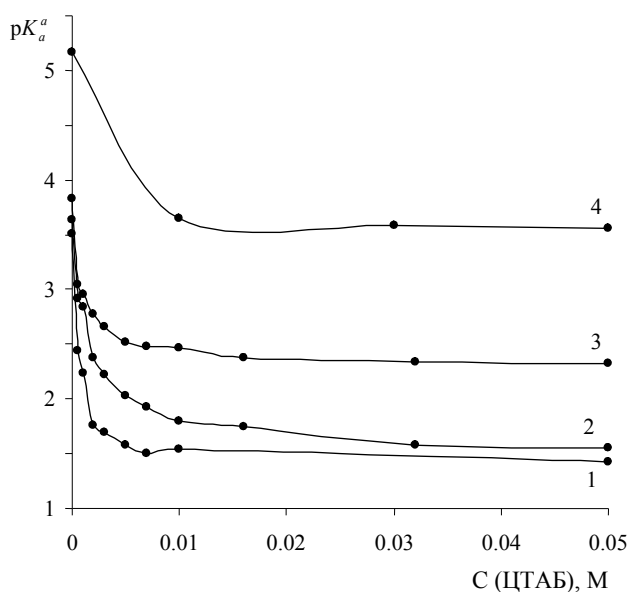


Рис. 1.50. Концентрационная зависимость pK_a^a в мицеллярном растворе ЦТАБ: 1 – 2,6-динитрофенол при $I = 0.05$ М (NaCl); 2 – 2,6-динитрофенол при $I = 0.05$ М (KBr); 3 – 2,4-динитрофенол при $I = 0.05$ М (KBr); 4 – 2,5-динитрофенол при $I = 0.05$ М (NaCl)

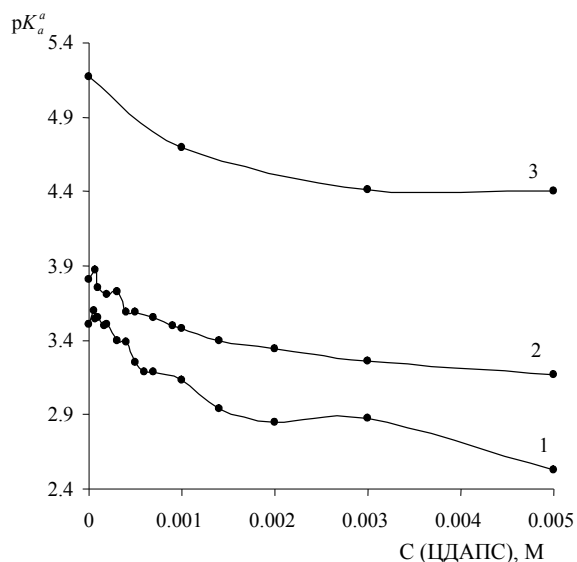


Рис. 1.51. Концентрационная зависимость pK_a^a в мицеллярном растворе ЦДАПС при $I = 0.05$ М (NaCl): 1 – 2,6-динитрофенол; 2 – 2,4-динитрофенол; 3 – 2,5-динитрофенол

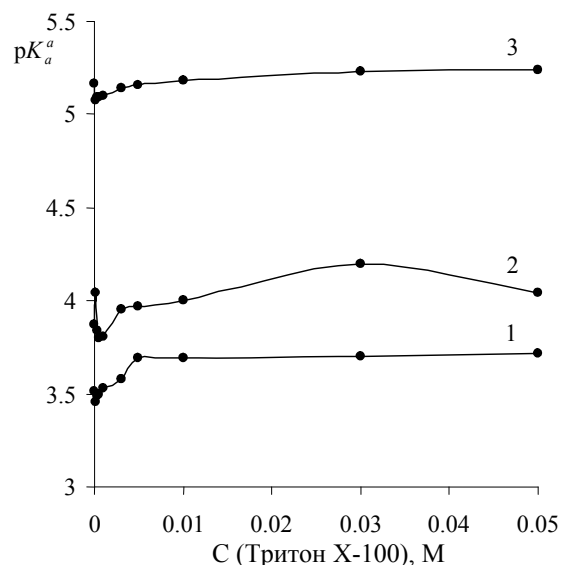


Рис. 1.52. Концентрационная зависимость pK_a^a в мицеллярном растворе Тритон X-100 при $I = 0.05$ М (NaCl): 1 – 2,6-динитрофенол; 2 – 2,4-динитрофенол; 3 – 2,5-динитрофенол

Для получения констант диссоциации в условиях полного связывания обеих форм индикатора мицеллярной псевдофазой, K_a^{ac} , необходимо определить значения констант связывания обеих сопряженных форм, $K_{b,HR}$ и K_{b,R^-} . Последние можно найти различными способами, в частности, из зависимости pK_a^a от $C_{ПАВ}$. В предположении неизменности строения мицеллярной псевдофазы в условиях варьирования $C_{ПАВ}$, а также с учетом ряда других условий [1] получено уравнение 1.19, связывающее текущее значение pK_a^a с константами связывания. Константа связывания i -ой молекулы или иона мицеллярной псевдофазой определяется по ур. 1.20, причем значение KKM относится к рабочей ионной силе, которая в данном случае составляла 0.05 М (NaCl + компоненты буферных смесей). Если константы связывания обеих форм индикатора известны, то можно с использованием каждого значения pK_a^a вычислить значение параметра pK_a^{ac} (ур. 1.21).

В табл. 1.41 собраны результаты обработки зависимостей pK_a^a динитрофенолов от $C_{ПАВ}$. Значения констант связывания рассчитаны при помощи ур. 1.20. В табл. 1.41 даны значения ΔpK_a^{ac} ,

характеризующие изменения кислотно-основных свойств индикаторов (в условиях полного связывания) по сравнению с водным раствором. Для сравнения со значениями $K_{b,HR}$ приведены значения констант распределения динитрофенолов в стандартной экстракционной системе вода / октанол-1, $P_{w/o}$ [272].

Таблица 1.41

Значения констант связывания $K_{b,HR}$ и K_{b,R^-} , а также pK_a^{ac} и ΔpK_a^{ac} динитрофенолов в мицеллярных растворах различных ПАВ, $I = 0.05$ М (буферный раствор + соль), 25°C

Индикатор	ПАВ	$K_{b,HR}$, М ⁻¹	K_{b,R^-} , М ⁻¹	$P_{w/o}$ [272]	pK_a^w	pK_a^{ac}	ΔpK_a^{ac}
2,6-ДНФ	ЦТАБ, Br ⁻	47±3	(1.0±0.01)·10 ⁴	10.8	3.71	1.31	-2.4
2,6-ДНФ	ЦТАБ, Cl ⁻ (+ Br ⁻)	(2.9±0.2)·10 ²	(4.4±0.2)·10 ⁴	10.8	3.71	1.34	-2.4
2,6-ДНФ	ЦТАБ, Cl ⁻ (+ Br ⁻) с учетом ω	(3.0±0.3)·10 ²	(4.4±0.2)·10 ⁴	10.8	3.71	1.40	-2.3
2,6-ДНФ	ЦДАПС	(5.2±0.1)·10 ²	(2.8±0.1)·10 ³	10.8	3.71	2.76	-0.9
2,6-ДНФ	Тритон X- 100	(2.5±0.1)·10 ³	(1.8±0.2)·10 ³	10.8	3.71	3.70	0
2,4-ДНФ	ЦТАБ, Br ⁻	(2.5±0.1)·10 ²	(8.7±0.2)·10 ³	36.0	4.11	2.29	-1.8
2,4-ДНФ	ЦДАПС	(3.6±0.1)·10 ²	(2.4±0.7)·10 ³	36.0	4.11	3.01	-1.1
2,4-ДНФ	Тритон X- 100	(3.9±0.3)·10 ²	(1.5±0.1)·10 ²	36.0	4.11	4.20	0.09
2,5-ДНФ	ЦТАБ, Br ⁻	—	—	51.0	5.22	3.56	-1.6
2,5-ДНФ	ЦДАПС	—	—	51.0	5.22	4.40	-0.75
2,5-ДНФ	Тритон X- 100	(1.4±0.2)·10 ²	(0.94±0.1)·10 ²	51.0	5.22	5.26	0.04

В системе, содержащей в качестве противоионов только бромид-ионы, ур. 1.20 применимо непосредственно, но в смесях (ЦТАБ + NaCl), в условиях непостоянства соотношения концентраций хлорид- и бромид-ионов, необходимо учитывать изменения K_{b,R^-} , вызванные ионным обменом ($Br_m^- + Cl_w^- \rightleftharpoons Br_w^- + Cl_m^-$) и связанным с этим

изменением ψ . Этот эффект учитывается введением переменного множителя ω :

$$(1 - \theta)(c_{\text{ПАВ}} - KKM)^{-1} = -\omega \cdot K_{b,R^-} + \theta \cdot K_{b,HR}, \quad (1.65)$$

где $\omega = \exp(\Delta\psi F / RT)$. Расчет значений ω для каждой экспериментальной точки проведен с использованием значения константы ионного обмена $K_{Br^-, Cl^-} = 0.32$ [1].

Кроме того, значения pK_a динитрофенолов были определены в растворах ЦТАБ при высокой ионной силе объемной фазы: $I = 4$ М (KCl). В данной системе значение электростатического потенциала резко снижается за счет экранирования поверхностного заряда. Результаты представлены в табл. 1.42.

Таблица 1.42

Значения pK_a и λ_{max} (R^-) динитрофенолов в мицеллярных растворах ЦТАБ при $I = 4$ М (KCl)

Индикатор	$C_{\text{ПАВ}}$, М	pK_a	λ_{max} (R^-), нм
2,6-Динитрофенол	$3 \cdot 10^{-3}$	2.78 ± 0.03	450
2,6-Динитрофенол	$1 \cdot 10^{-2}$	2.51 ± 0.02	454
2,4-Динитрофенол	$3 \cdot 10^{-3}$	3.90 ± 0.08	359
2,4-Динитрофенол	$1 \cdot 10^{-2}$	3.57 ± 0.03	359
2,5-Динитрофенол	$3 \cdot 10^{-3}$	4.59 ± 0.06	457
2,5-Динитрофенол	$1 \cdot 10^{-2}$	4.60 ± 0.05	460

Литературные данные о константах диссоциации нитрофенолов в растворах. Данные о значениях констант диссоциации нитрофенолов в воде собраны в ряде монографий [105, 269–271]; там же имеются ссылки на оригинальные работы. Сведения о характере влияния ионной силы (NaCl, KCl) и добавок этилового спирта на диссоциацию серии нитрофенолов в водных растворах имеются в справочнике Бишоп [270]. Комарь и Хорошевский провели детальное исследование влияния хлоридов и нитратов натрия и калия на константу диссоциации 2,6-динитрофенола в широком интервале концентраций указанных солей [273, 274], а Кортюм и Кох определили константы диссоциации этого же индикатора в системе вода-метанол [275]. В цитированных источниках представлены результаты,

полученные при помощи различных методов исследования – спектрофотометрического, кондуктометрического и потенциометрического. Имеется работа, посвященная влиянию высоких концентраций неорганических солей на электронные спектры поглощения молекулы и аниона *пара*-нитрофенола [276].

Кислотно-основные и спектральные свойства фенола и замещенных фенолов, в том числе и нитропроизводных, в растворах ПАВ также были предметом ряда исследований. Лапинте и Вийо [277] определили константы диссоциации фенола и его метокси- и хлорпроизводных в 0.01 М растворе ЦТАБ. Значения $\Delta p K_a^a$ отрицательны (от -0.1 для *пара*-метоксифенола до -0.67 для 2,4-дихлорфенола), однако, по всей видимости, здесь в большинстве случаев имеет место неполное связывание сопряженных форм HR и R^- мицеллами ЦТАБ. Сегучи [182] определил константы диссоциации двадцати одного нитрофенола в мицеллярных растворах ЦТАБ, *N*-цетилпиридиний хлорида, *n*-додецилбензолсульфоната натрия, а также неионного ПАВ – Бридж 35. Значение $p K_a^a$ 2,4-динитрофенола в мицеллярном растворе ЦТАБ ($C > 0.01$ М) при 30°C , в присутствии трех процентов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, составило 2.40 и по представленным в этой работе данным соответствует $p K_a^{ac}$. С этим результатом неплохо согласуются полученные нами значения (табл. 1.41). Федоров и соавторы рассмотрели влияние концентрации боратного буферного раствора и хлорида калия на значение $p K_a^a$ незамещенного фенола в растворах ЦТАБ [278].

Проблема неполноты связывания фенола, *пара*-нитрофенола и других нитрофенолов становится очевидной при сопоставлении их поведения в мицеллярных растворах ПАВ с таковым для гидрофобизированных соединений: *пара*-втор-бутилфенола [93], *пара*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола [93], *пара*-трет-бутилфенола [125], 2,6-ди-трет-бутил-4-нитрофенола [87, 125]. В некоторых из этих работ значения кажущихся констант диссоциации фенолов в мицеллярных растворах ПАВ сопоставляются со значениями констант диссоциации в водно-органических смесях [87, 93]. В этих статьях, а также в специальном обзоре [100] имеются ссылки на более ранние работы. Исследовалось также распределение *пара*-нитрофенола между водой и мицеллами *n*-додецилсульфата натрия, причем константа связывания молекулярной формы индикатора была вычислена из зависимости $p K_a^a$

от концентрации ПАВ [279]. Отдельного рассмотрения требуют работы, в которых изучались кислотно-основные свойства *пара*-нитрофенола и динитрофенолов в обращенных микроэмульсиях (вода в углеводородном растворителе) на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ [280–282].

Недавно были опубликованы электронные спектры поглощения 2,4,6-тринитрофенолята (пикрата) в мицеллярных растворах ЦТАБ [283]. Интересно, что примерно в это же время в нашей лаборатории И. Н. Пальваль в ходе исследования поведения солей пикриновой кислоты в различных средах были получены сходные результаты. Эффекты, наблюдавшиеся в цитированной работе [283] в области $C_{\text{ПАВ}} < KKM$, типичны для предмицеллярных растворов ионных ПАВ при введении в них гидрофобных противоионов, например, ионов красителей [1]. Образующиеся малорастворимые ассоциаты ($\text{ЦТА}^+ + \text{R}^-$) и смешанные мицеллы ПАВ с динитрофенолятами наблюдались нами ранее [154].

Значения констант связывания анионных форм динитрофенолов мицеллами ЦТАБ в 50–200 раз превышают значения констант связывания молекулярных форм, что следует отнести за счет электростатического фактора. В случае мицелл ЦДАПС значения K_{b,R^-} превышают значения $K_{b,HR}$ в 5.5–7 раз, что можно объяснить локализацией анионов динитрофенолов в мицеллах цвиттерионного ПАВ в области тетраалкиламмониевых групп. Для мицелл неионного ПАВ, где преобладает связывание за счет гидрофобных взаимодействий, наоборот значения $K_{b,HR}$ превышают значения K_{b,R^-} в среднем в 1.5 раза.

Значение $P_{w/o}$ молекул 2,4-динитрофенола выше соответствующего значения для 2,6-динитрофенола (табл. 1.41). Такое соотношение для констант связывания молекул в идентичных условиях соблюдается в мицеллярных растворах ЦТАБ, но не в мицеллах ЦДАПС и Тритона X-100. Наиболее высоким значением $P_{w/o}$ характеризуется молекулярная форма 2,5-динитрофенола (табл. 1.41). Это согласуется с тем, что только для этого динитрофенола в растворах

ЦДАПС величина pK_a^a достигает неизменного значения уже при $C_{\text{ПАВ}} = 3 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 1.51).

Значения ΔpK_a^{ac} в мицеллярных растворах ЦТАБ (бромидная буферная система) для 2,6-, 2,4- и 2,5-динитрофенолов составляют соответственно -2.39 , -1.82 и -1.59 (табл. 1.41). Таким образом, отчетливо проявляется сильное дифференцирующее действие мицеллярной псевдофазы ЦТАБ. Этот вывод согласуется с данными работы Сегучи [182], в которой для двадцати одного нитрофенола значения ΔpK_a^{ac} в мицеллярных растворах ЦТАБ (30°C , 3% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) варьируют от -0.16 до -2.34 .

В растворах ЦДАПС значения ΔpK_a^{ac} 2,6-, 2,4- и 2,5-динитрофенолов изменяются в несколько иной последовательности и составляют -0.94 , -1.10 и -0.75 соответственно (табл. 1.41). И здесь также проявляется дифференцирующее действие мицелл ПАВ по отношению к диссоциации соединений, сравнительно близких по строению и химической природе.

Дифференцирование кислотной силы динитрофенолов наблюдается также и в мицеллах неионного ПАВ (табл. 1.41).

Определив значения pK_a^a трех динитрофенолов в условиях полного связывания, можно оценить значения ψ мицелл ЦТАБ. Из шести известных способов оценки значений ψ [1] были выбраны следующие три. Значения pK_a^i в ионных мицеллах приравнивались значению pK_a^a того же индикатора: (1) в мицеллах ЦТАБ (0.01 М) при 4 М KCl ; (2) в мицеллах ЦДАПС; (3) в мицеллах неионного ПАВ Тритона X-100. Как указывалось ранее [1], для серии сульфоталеинов и некоторых других индикаторов расчет электростатического потенциала поверхности ионных мицелл с использованием такого подхода (ур. 1.13) приводит к примерно одинаковым значениям ψ мицелл ЦПХ.

Результаты, представленные в табл. 1.43, показывают довольно большой разброс значений ψ вследствие неодинаковости дифференцирующего действия мицелл ЦТАБ, ЦДАПС и Тритона X-100 по отношению к кислотной диссоциации исследованных динитрофенолов.

Таблица 1.43

Значения электростатического потенциала поверхности мицелл ЦТАБ, 25°C

Индикатор	pK_a^{ac} в мицеллах ЦТАБ, $I = 0.05$ М (KBr)	$\psi \pm (5 \div 10)$, мВ		
		$pK_a^i = pK_a^{ac}$ в мицеллах ЦТАБ, 4 М (KCl)	$pK_a^i = pK_a^{ac}$ в мицеллах ЦДАПС	$pK_a^i = pK_a^{ac}$ в мицеллах ТХ-100
2,6-ДНФ	1.31 ± 0.01	71	86	141
2,4-ДНФ	2.29 ± 0.01	76	43	113
2,5-ДНФ	3.56 ± 0.05	62	50	100

При использовании в качестве pK_a^i значений pK_a^a в мицеллярных растворах катионного ПАВ при высокой концентрации фонового электролита (0.01 М ЦТАБ, 4 М KCl) для трех динитрофенолов, в растворах ЦТАБ получается несколько меньший разброс значений ψ , чем при использовании ЦДАПС и неионного ПАВ в качестве «модельной» среды для оценки pK_a^i (табл. 1.43).

Теоретический расчет поверхностного потенциала для мицелл ЦТАБ при концентрации ионов Br^- 0.05 М из уравнения (1.15) для поверхностной плотности заряда приводит к значению $\psi = +88$ мВ [1].

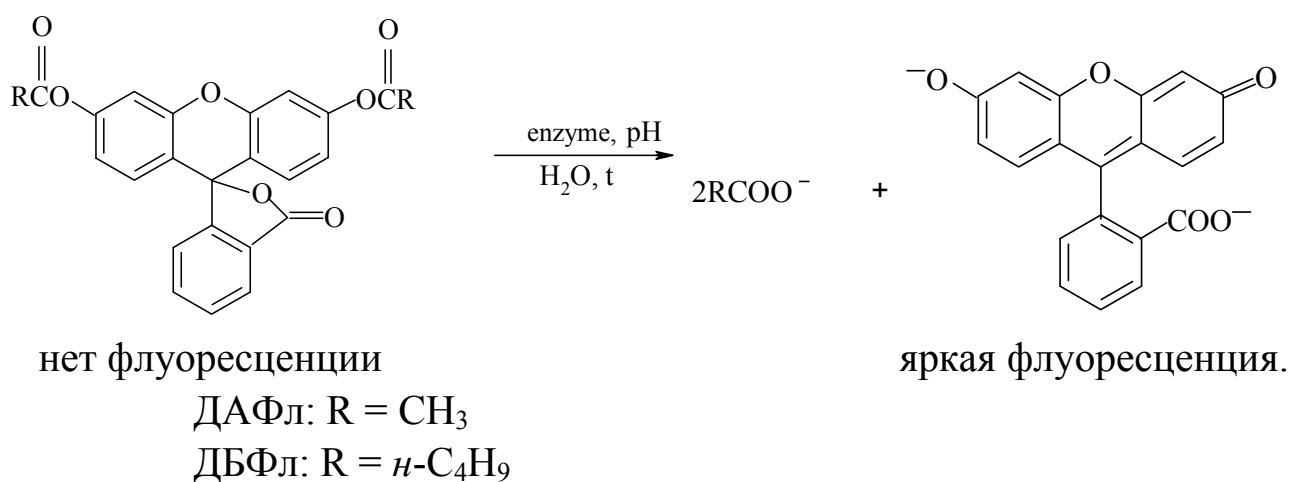
Таким образом, оценки ψ с помощью pK_a^a индикаторов (табл. 1.43) и расчетным путем по ур. (1.15) совпадают лишь ориентировочно.

1.2.9. Растворы мицелл ПАВ как среды для осуществления холинэстеразного гидролиза с использованием флуорогенных субстратов*. Изучение уникальных свойств ферментов имеет большое значение, так как высокая каталитическая способность многих из них нашла применение при получении лекарственных препаратов, в тонком органическом синтезе [284], а также используется в технологических процессах [285]. Однако более широкое применение ферментов на практике

* Исследование проведено совместно с С. В. Малевым.

ограничивается узким диапазоном их каталитической активности и субстратной специфичностью, поскольку они приспособлены для функционирования в конкретных условиях и средах [286]. В то время как повышение температуры или изменение pH среды могло бы значительно увеличить скорость протекания реакции, денатурация белковой молекулы фермента или снижение его активности препятствует этому процессу. В данной работе установлено, что добавление ПАВ к раствору фермента позволяет в ряде случаев существенно расширить условия его применения.

Изучая гидролитическую способность холинэстеразы (ХЭ) (ХЭ, КФ 3.1.1.3) по отношению к флуорогенным субстратам диацетилфлуоресцеину (ДАФл) и дибутилфлуоресцеину (ДБФл), мы обнаружили, что в присутствии мицелл некоторых ПАВ повышение температуры до 50–60 °С и увеличение pH до 10.8 не приводит к понижению каталитической активности фермента:



В качестве фермента использовали препарат ХЭ сыворотки крови лошади (НПО «Биомед», Пермь) с удельной активностью 15 АЕ/мг.

Исследования проводились с целью разработки более чувствительного метода определения ферментативной активности ХЭ и изучения воздействия на этот фермент различных ингибиторов. Ввиду низкой растворимости в водной фазе ДАФл и ДБФл для увеличения концентраций этих субстратов в реакционной смеси в качестве растворителя использовались мицеллярные растворы ПАВ: цвиттерионного (ЦДАПС), катионных (ЦПХ и ЦТАХ), анионного (ДСН), неионного (Тритон Х-100), однако скорости гидролиза при этом существенно различались.

Использование ПАВ в ферментативном катализе не является новым. Работы последних трех десятилетий посвящены моделированию ферментативного катализа при помощи ПАВ, содержащих в составе молекулы функциональные группы, аналогичные входящим в активные центры ферментов [287–289]. Некоторые исследования связаны с применением для этих целей обращенных мицелл [290].

Следует еще раз отметить, что проведение холинэстеразного гидролиза ДАФл и ДБФл в водной фазе становится возможным лишь благодаря применению ПАВ. Ранее авторами работы [291] был сделан вывод, что ХЭ не гидролизует подобные субстраты. До настоящего времени эта точка зрения не подвергалась сомнению. Во избежание возможного дезактивирующего влияния органических растворителей, нами использовались мицеллы ПАВ в качестве депо труднорастворимых в воде гидрофобных субстратов. Однако в ходе эксперимента было обнаружено, что некоторые ПАВ оказывают еще и стабилизирующее воздействие на фермент и защищают его от денатурации. Такая защитная способность особенно выражена у цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС) при концентрациях в реакционной смеси $(2.5 \div 10) \cdot 10^{-4}$ М. ККМ этого ПАВ – приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$ М. ЦДАПС сохраняет активную структуру ХЭ даже при высоких значениях рН (рис. 1.53), что, вероятно, является следствием гидрофобных взаимодействий между ПАВ и ферментом.

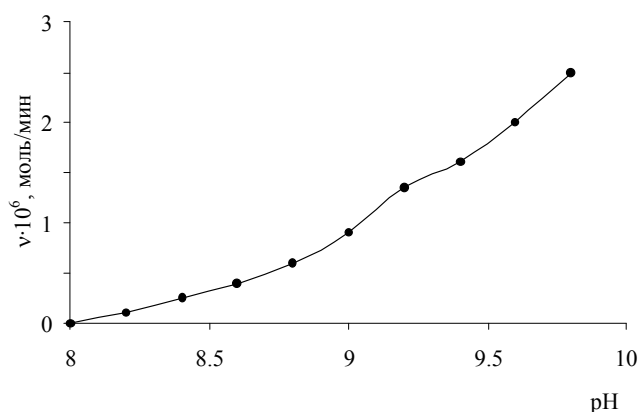


Рис. 1.53. Зависимость скорости, v , холинэстеразного гидролиза ДБФл от рН

Нами предложена методика определения активности ХЭ в широком интервале активности ионов водорода [292]. Особый интерес представляет область высоких значений рН, где скорости гидролиза максимальны. Как известно, действие большинства ферментов характеризуется так называемым рН-оптимумом, где их активность максимальна. Обычно – это определенное значение или интервал рН, на котором скорость подчиняется колоколообразной зависимости. Последняя напоминает кривую титрования двух ионогенных групп [293], которая, по данным А. С. Садыкова [294], в случае ХЭ не зависит от природы субстратов. Для ХЭ ранее [295] уже были определены значения pK_a кислотной и основной групп эстеразного центра, имеющие по различным данным значения 9.0–10.3 и 6.1–7.2 соответственно, а рН-зависимость имеет колоколообразный вид (рис. 1.54) [286] с максимумом активности в интервале рН 7.5–8.2. Однако объяснение такого характера рН-зависимости было бы односторонним, так как протонизация и депротонизация функциональных групп влияет также и на создание и поддержание специфичной структуры фермента [293]. Так, методом дисперсии оптической активности была исследована зависимость степени α -спиральности ХЭ от рН среды [295]. Оказалось, что изменение спиральности коррелирует с зависимостью ферментативной активности от рН, другими словами, под воздействием рН происходят конформационные изменения фермента. ПАВ, несомненно, также оказывают влияние на структуру фермента. Вероятно, они предохраняют биологически активную (нативную) конформацию полипептидной цепи от денатурации, но при этом сохраняют подвижность активной поверхности фермента в области каталитического центра.

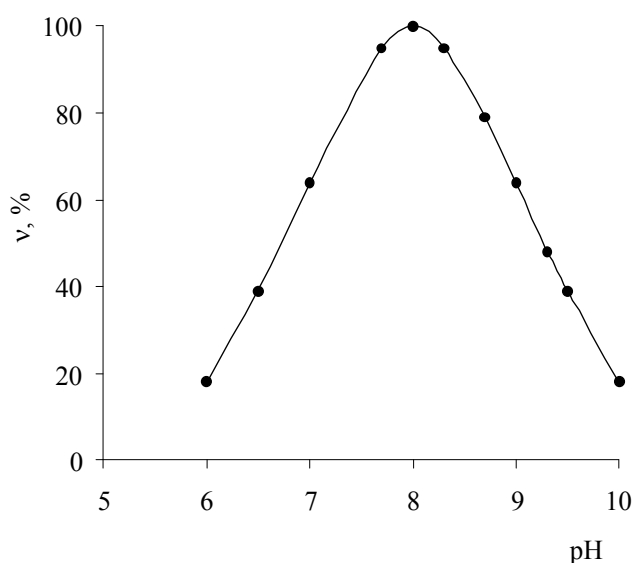


Рис. 1.54. Зависимость скорости, v , холинэстеразного гидролиза ацетилхолина от рН

В соответствии с теорией Д. Кошленда [296], структура этого центра, имеющая, возможно, вид щели, формируется в процессе образования реакционноспособного ферментсубстратного комплекса. При замене в холиновых эфирах карбоновых кислот триметиламмониевой группировки на циклическую резко усиливаются гидрофобные взаимодействия субстрата с гидрофобным участком в районе анионного пункта. В результате этих и других взаимодействий определенных фрагментов активной поверхности ХЭ с соответствующими участками сорбируемой молекулы субстрата происходит пространственная переориентация не только боковых аминокислотных остатков, но и самой полипептидной цепи белковой глобулы. Подобная переориентация обеспечивает образование реакционноспособного ферментсубстратного комплекса.

Гидрофобная группировка исследованных субстратов за счет гидрофобного взаимодействия с окружением анионного пункта сорбируется не хуже аммониевой группировки ацетилхолина. Косвенным подтверждением этому являются низкие значения констант Михаэлиса (K_M), определенные для ДАФл и ДБФл и оказавшиеся на порядок ниже, чем для ацетилхолина. Так, для ДБФл при рН 8.4–9.1 и температуре 37 °С $K_M = (1.86 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$ М.

Полученная зависимость скорости ферментативного гидролиза ДБФл от рН (рис. 1.53) отличается от рН-зависимостей для других субстратов в водных растворах. Предполагается, что данное отличие обусловлено в основном взаимодействием мицелл ПАВ с глобулой фермента.

1.3. Диссоциация индикаторов в каплях прямых микроэмульсий

1.3.1. Кисотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых индикаторов в прямой микроэмульсии на основе катионного, анионного и неионного ПАВ. Кисотно-основные равновесия *n*-гексадецилового эфира флуоресцеина в мицеллярных растворах различных ПАВ и прямых микроэмульсиях на основе катионного и неионного ПАВ. Ранее [45, 128] нами были исследованы свойства гидрофобного полностью связанного частицами лиофильных дисперсий *n*-децилового эфира флуоресцеина (*n*-децилфлуоресцеина), диссоциирующего в две ступени (см. рис. 1.15).

Молекула красителя имеет длинную полиметиленовую цепочку, ориентированную, очевидно, в сторону центра мицеллы, поэтому можно ожидать, что локализация аниона и катиона красителя в псевдофазе в меньшей степени определяется электростатической составляющей pK_a^{ac} (см. ур. 1.13) и носит сходный характер. Исходя из этого предполагалось, что значениям pK_{a0}^{ac} и pK_{a1}^{ac} соответствует одна и та же величина локального электростатического потенциала и, соответственно, значение ψ . Следовательно, в рамках классической электростатической модели разность показателей внутренней константы диссоциации ($pK_{a1}^i - pK_{a0}^i$) в различных мицеллах ПАВ должна оставаться всегда постоянной.

Однако исследования протолитических свойств *n*-децилфлуоресцеина показали, что разброс значений ($pK_{a1}^i - pK_{a0}^i$) в различных мицеллярных системах составляет почти две единицы. Вероятно, одно или оба значения pK_a^i непостоянны [45, 80].

Поэтому нами была поставлена задача выяснить: существует ли подобная закономерность при увеличении длины углеводородного радикала в молекуле красителя до 16 атомов углерода? Мы исследовали кислотно-основные и спектральные свойства *n*-гексадецилового эфира флуоресцеина (*n*-гексадецилфлуоресцеина).

В табл. 1.44 представлены спектральные характеристики сопряженных форм *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина. На рис. 1.55 и 1.56 приведены примеры спектров поглощения *n*-гексадецилфлуоресцеина в различных ультрамикроретерогенных системах.

Кислотно-основные характеристики индикаторов приведены в табл. 1.45. Близкие значения pK_{a1}^a *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина получены в мицеллярных системах цвиттерионного и катионных ПАВ (ЦПХ и ЦТАБ) при концентрации противоиона 0.05 и 0.4 М за счет весомого вклада электростатической составляющей в величину pK_{a1}^a (см. ур. 1.13). Известно, что в большинстве случаев влияние мицелл цвиттерионных и катионных ПАВ подобное на кислотно-основные свойства субстрата, так как плотность заряда катионного аммониевого центра гидрофильной области цвиттерионных мицелл выше, чем плотность заряда на анионном (карбоксилатном или сульфонатном) центре [32]. Поэтому

оправдались предположения о связывании анионной формы красителя мицеллами ЦДАПС, прежде всего за счет электростатического взаимодействия.

Известно, что кислотность индикаторов существенно зависит от природы катионной группы в мицеллах катионных ПАВ, увеличиваясь примерно на единицу в ряду: $-\text{NH}_3^+ < -\text{NC}_5\text{H}_5^+ < -\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \approx -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ [1].

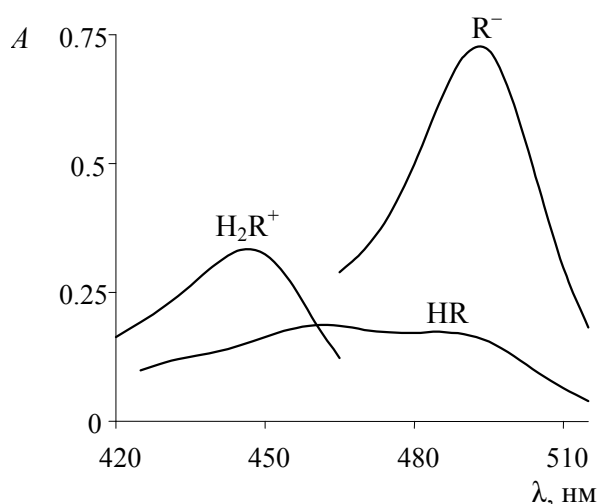


Рис. 1.55. Спектры поглощения сопряженных форм *n*-гексадецилфлуоресцеина в мицеллярном растворе ДСН (0.01 М) при $I = 0.05$ М (NaCl)

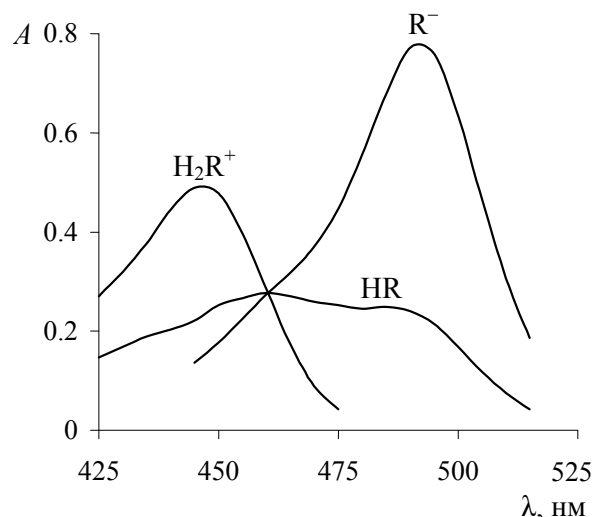


Рис. 1.56. Спектры поглощения сопряженных форм *n*-гексадецилфлуоресцеина в растворе микроэмульсии ДСН-бензол-пентанол-1-вода, $\varphi_{\text{орг.фазы}} = 1\%$ при $I = 0.05$ М (NaCl)

Действительно, для *n*-гексадецилфлуоресцеина при концентрации фонового электролита 0.05 М значение $\text{p}K_{a0}^{ac}$ в мицеллярном растворе ЦТАБ снижается на 0.35 ед., а $\text{p}K_{a1}^{ac}$ – на 0.20 ед. по сравнению с таковыми в мицеллярном растворе ЦПХ. При увеличении ионной силы объемной фазы до 0.4 М значение $\text{p}K_{a1}^{ac}$ *n*-гексадецилфлуоресцеина в мицеллярном растворе ЦТАБ возрастает на 0.81 ед., в растворе ЦПХ – на 0.39 ед., в то время как величина $\text{p}K_{a0}^{ac}$ в мицеллярном растворе ЦПХ практически не изменяется, а в мицеллярном растворе ЦТАБ возрастает на 0.20 ед. Данный факт подтверждает более значительное дифференцирование силы органических кислот в мицеллярных растворах ЦТАБ, по сравнению с таковым в аналогичных растворах ЦПХ.

Таблица 1.44

Спектральные характеристики *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина
в организованных средах

Мицеллярная система	<i>I</i> (NaCl), М	<i>n</i> -гексадецилфлуоресцеин			<i>n</i> -децилфлуоресцеин		
		$\lambda_{\max}^{\text{R}^-}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{HR}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{R}^+}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{R}^-}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{HR}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{R}^+}$, нм
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (0.01 М)	0.05	493	460; 485	447	504	455; 485	444
	0.4	494	460; 485	448	502	455; 485	442
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (0.01 М)	0.05	512	465; 495	450	513	455; 485	447
	0.4	512	465; 495	449	514	455; 485	447
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl (0.01 М)	0.05	515	465; 495	449	513	455; 485	447
	0.4	515	465; 495	449	516	450; 515	449
Твин 80 (0.01 М)	0.05	493	465; 490	448	510	460; 490	448
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻ (0.001 М)	0.05	517	465; 495	446	514	460; 490	446
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (0.01 М)	4.0 (KCl)	512	435; 465	448	517	460; 490	448
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na (0.01 М)	0.05	494	455; 475	447	505	455; 485	445
ДСН-бензол-пентанол-1-вода, $\varphi_{\text{орг. фазы}} = 1 \%$	0.05	492	445; 495	447	505	450; 495	445
ЦПХ-бензол-пентанол-1-вода, $\varphi_{\text{орг. фазы}} = 0.5 \%$	0.05	513	450; 515	450	515	450; 500	450

Таблица 1.45

Значения pK_a^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и прямых микроэмульсиях, 25°C

Мицеллярная система	I (NaCl), М	<i>n</i> -гексадецилфлуоресцеин				<i>n</i> -децилфлуоресцеин			
		pK_{a0}^{ac}	pK_{a1}^{ac}	$pK_{a1}^{ac} - pK_{a0}^{ac}$	$\Delta pK_{a1}^{ac} + \Delta pK_{a0}^{ac}$	pK_{a0}^{ac}	pK_{a1}^{ac}	$pK_{a1}^{ac} - pK_{a0}^{ac}$	$\Delta pK_{a1}^{ac} + \Delta pK_{a0}^{ac}$
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (0.01 М)	0.05	4.30 ± 0.05	8.52 ± 0.07	4.22	3.57	5.17 ± 0.01	8.96 ± 0.04	3.79	4.88
	0.4	3.32 ± 0.06	7.77 ± 0.04	4.45	1.84	4.55 ± 0.03	8.18 ± 0.04	3.63	3.48
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na (0.01 М) ¹	0.05	3.76 ± 0.07	8.08 ± 0.15	4.32	2.59	5.03 ± 0.05	8.78 ± 0.08	3.75	4.56
ДСН-бензол-пентанол-1-вода, $\varphi_{орг.фазы} = 1 \%$	0.05	3.85 ± 0.01	8.22 ± 0.04	4.37	2.82	4.69 ± 0.11 ²	8.52 ± 0.04 ²	3.83	3.96
ЦПХ-бензол-пентанол-1-вода, $\varphi_{орг.фазы} = 0.5 \%$	0.05	0.90 ± 0.09	4.90 ± 0.03	4.0	−3.45	0.94 ± 0.02 ²	5.28 ± 0.20 ²	4.34	−3.03
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl (0.01 М)	0.05	0.98 ± 0.09	5.06 ± 0.05	4.08	−3.21	0.79 ± 0.10	4.92 ± 0.07	4.13	−3.54
	0.4	0.90 ± 0.06	5.45 ± 0.06	4.55	−2.90	1.32 ± 0.01	5.52 ± 0.02	4.20	−2.41
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (0.01 М)	0.05	0.63 ± 0.06	4.86 ± 0.02	4.23	−3.76	0.82 ± 0.02	4.94 ± 0.02	4.12	−3.49
	0.4	0.83 ± 0.03	5.67 ± 0.08	4.84	−2.75	1.62 ± 0.08	5.43 ± 0.01	3.81	−2.20
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (0.01 М)	4.0 (KCl)	1.58 ± 0.04	7.06 ± 0.09	5.48	−0.61	2.13 ± 0.01 ³	6.61 ± 0.07 ³	4.48	−0.51
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ [−] (0.001 М)	0.05	1.33 ± 0.08	6.05 ± 0.03	4.72	−1.87	1.63 ± 0.05	6.07 ± 0.02	4.44	−1.52
Твин 80 (0.01 М)	0.05	1.48 ± 0.07	7.39 ± 0.09	5.91	−0.38	2.12 ± 0.05	7.20 ± 0.04	5.08	0.07

¹ 50°C; ² $\varphi_{орг.фазы} = 1.3 \%$; ³ $c_{ПАВ} = 0.003$ М.

Такой же эффект наблюдается в случае красителя *n*-децилфлуоресцеина: несмотря на то, что при концентрации фонового электролита 0.05 М значения pK_{a0}^{ac} в мицеллярных растворах указанных катионных ПАВ практически совпадают, повышение ионной силы объемной фазы до 0.4 М приводит к увеличению значения pK_{a0}^{ac} на 0.53 и 0.80 ед. в мицеллярных растворах ЦПХ и ЦТАБ соответственно.

Следует также отметить чрезвычайную близость значений pK_{a0}^{ac} и pK_{a1}^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина в мицеллярных системах ЦПХ и прямых микроэмульсиях на основе ЦПХ при концентрации солевого фона 0.05 М, что свидетельствует о незначительном влиянии добавок органических растворителей (пентанола-1) на положение равновесий в мицеллах катионных ПАВ. Известно, что эффекты мицелл неионных ПАВ в условиях полного связывания в целом напоминают влияние водно-органических смесей. Поэтому следует ожидать снижения значений pK_{a0}^{ac} и повышения pK_{a1}^{ac} гидроксиксантовых красителей при переходе от воды к мицеллам. Так как растворимость в воде *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина крайне низка, в качестве pK_{a0}^w и pK_{a1}^w можно использовать соответствующие значения *n*-этилфлуоресцеина ($pK_{a0}^w = 2.94$ и $pK_{a1}^w = 6.31$). Значения pK_{a1}^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина, действительно, превышают pK_{a1}^w на 1.08 и 0.89 ед., а величины pK_{a0}^{ac} снижаются относительно pK_{a0}^w на 1.46 и 0.82 ед. соответственно. В мицеллах неионных ПАВ наблюдается симбатность эффектов среды и общей гидрофобности реагентов: чем выше размеры заместителей, тем глубже погружаются реагенты в область оксиэтиленовых цепочек мицелл неионных ПАВ [1, 45, 128].

Нечто подобное наблюдается в системе ЦТА⁺ при концентрации противоиона 4 М КСl. Эффекты среды для *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина составляют: $\Delta pK_{a0}^{ac} = -1.36$ и -0.81 , $\Delta pK_{a1}^{ac} = 0.75$ и 0.3 единиц соответственно.

В микроэмульсиях на основе ДСН и в мицеллярных растворах цетилсульфата натрия значения pK_{a0}^{ac} и pK_{a1}^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина

практически совпадают, что, вероятно, свидетельствует о сходных сольватационных свойствах данных ультрамикрорегетерогенных систем.

Значения pK_a^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина в анионной микроэмульсии в среднем на 0.4 ед. ниже значений в мицеллярных растворах ДСН. Поверхности микрокапель в данном случае более корректно сравнивать с поверхностью смешанных мицелл ПАВ + пентанол-1, а не с поверхностью мицелл соответствующего ПАВ. Известно, что добавки органических неионных соединений, в том числе пентанола-1, сильнее влияют на значения pK_a^a в мицеллах анионных ПАВ, чем в случае ПАВ катионных [1].

Длина радикала индикатора существенно влияет на характер связывания красителя дисперсионной средой, поэтому значения pK_a^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина в ультрамикрорегетерогенных системах на основе ДСН значительно различаются между собой (более чем на 0.5 ед.). Видимо, изменяется конформация углеводородного радикала большего по размеру *n*-гексадецилфлуоресцеина, что позволяет красителю «внедриться» в мицеллы ДСН.

Анионные ПАВ ведут себя в общем сходным образом по отношению к исследуемым гидроксиксантоновым индикаторам ($\Delta pK_{a0}^{ac} < \Delta pK_{a1}^{ac}$), но особенности строения мицелл анионных ПАВ, в частности длина углеводородного радикала, приводят к значимым различиям pK_a^{ac} , что совершенно нехарактерно для катионных ПАВ [1, 45]. В данном случае следует учитывать не только особенности влияния мицелл на поведение кислотно-основных красителей, но и «возмущающее» действие молекулы индикатора на собственное мицеллярное микроокружение. Из табл. 1.43 видно, что при переходе от *n*-додецилсульфата натрия к цетилсульфату натрия в равных условиях значения pK_{a0}^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина снижаются на 0.54 и 0.14 ед. соответственно, а pK_{a1}^{ac} на 0.44 и 0.18 ед.

Рост концентрации противоионов в мицеллярных растворах ДСН приводит к практически синхронному снижению значений pK_{a1}^{ac} *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина на 0.75 и 0.78 ед.

соответственно. Величины pK_{a0}^{ac} в данном случае уменьшаются на 0.98 и 0.62 ед. соответственно.

Таким образом, дифференцирующее действие по отношению к кислотной силе гидроксиксантеновых красителей проявляется в большей мере в мицеллярных системах катионного ПАВ (ЦТАБ) при высокой ионной силе объемной фазы, неионного и анионных ПАВ (в том числе и при варьировании концентрации фонового электролита). В последнем случае наблюдается новая разновидность дифференцирующего действия на примере двух гидрофобных индикаторов с различной длиной радикала: размеры *n*-гексадецилфлуоресцеина таковы, что либо способствуют изгибанию гидрофобного радикала красителя при внедрении в мицеллу ДСН, либо искажают структуру последней (что менее вероятно).

Оценка значений электростатического потенциала поверхности мицелл с помощью гидроксиксантеновых красителей. Преимущество бифункционального индикатора перед монофункциональным заключается в возможности оценки разности ($pK_{a1}^i - pK_{a0}^i$) и получении соотношения между поверхностным электростатическим потенциалом и показателями «кажущихся» констант ступенчатой ионизации, в котором сокращаются значения ${}^w\gamma_{HR}^m$:

$$0.8686\psi F/RT = \lg {}^w\gamma_{R^-}^m - \lg {}^w\gamma_{H_2R^+}^m - (\Delta pK_{a1}^{ac} + \Delta pK_{a0}^{ac}). \quad (1.66)$$

Если можно допустить, по аналогии с тетрафенилборатной гипотезой [297], что ${}^w\gamma_{R^-}^m = {}^w\gamma_{H_2R^+}^m$, то можно оценить значения ψ [80]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.46. Значения ψ для мицелл ЦТАБ и ЦПХ, а также капель микроэмульсии на основе ЦПХ, полученные в одинаковых условиях с помощью *n*-гексадецилфлуоресцеина и *n*-децилфлуоресцеина, отличаются между собой на 8–16 мВ. В случае анионных ПАВ и анионной микроэмульсии разница составляет 34–59 мВ, что объясняется взаимным влиянием размеров ультрамикрорегетерогенных частиц и исследуемых кислотно-основных индикаторов.

Таблица 1.46

Оценка значений ψ ионных мицелл и микроэмульсий с помощью *n*-гексадецилфлуоресцеина (I) и *n*-децилфлуоресцеина (II)

Мицеллярная система	<i>I</i> , М	ψ , мВ	
		I	II
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na (0.01 М)	0.05	–105	–144
	0.4	–54	–103
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na (0.01 М)	0.05	–76	–135
ДСН-бензол-пентанол-1-вода, $\phi_{орг. фазы} = 1 \%$	0.05	–83	–117
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (0.01 М)	0.05	111	103
	0.4	81	65
	4.0	29	15
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ Cl (0.01 М)	0.05	95	104
	0.4	86	71
ЦПХ-бензол-пентанол-1-вода, $\phi_{орг. фазы} = 0.5 \%$	0.05	102	89

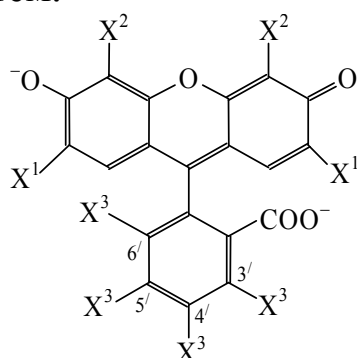
Рост концентрации противоионов вызывает экранирование поверхностного заряда и снижение абсолютного значения ψ в случае ДСН на 40–50 мВ, а катионных ПАВ – на 30–40 мВ.

Если сравнивать значения ψ , полученные с помощью гидроксиксантовых красителей, с величинами, определенными с помощью родаминовых индикаторов (см. в разделе 1.2.6.3), то можно констатировать совпадение результатов оценки электростатического потенциала для катионных мицелл. Так как эффективный отрицательный заряд аниона *n*-гексадецилфлуоресцеина сильно делокализован в сопряженной системе, чего не наблюдается в случае с *N,N'*-диокта-децилродамином, то характер связывания этих индикаторов мицеллами анионных ПАВ будет различным, что, в свою очередь, вносит вклад в различия значений ψ , полученных с помощью указанных индикаторов.

Равновесия флуоресцеина, эозина и эритрозина в прямых микроэмульсиях на основе катионных, анионного и неионного ПАВ.* Значения pK_a^a флуоресцеина, эозина и эритрозина (схема 1.9) были определены в прямых микроэмульсиях на основе катионных, анионного и неионного ПАВ. На

* Исследование проведено совместно с к.х.н. Н. В. Саламановой.

рис. 1.57 представлена зависимость поглощения от рН для некоторых систем.



Краситель	X ¹	X ²	X ³
Флуоресцеин	H	H	H
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин)	Br	Br	H
2,4,5,7-Тетрайодфлуоресцеин (эритрозин)	I	I	H

Схема 1.9. Общая структурная формула дианиона флуоресцеиновых красителей

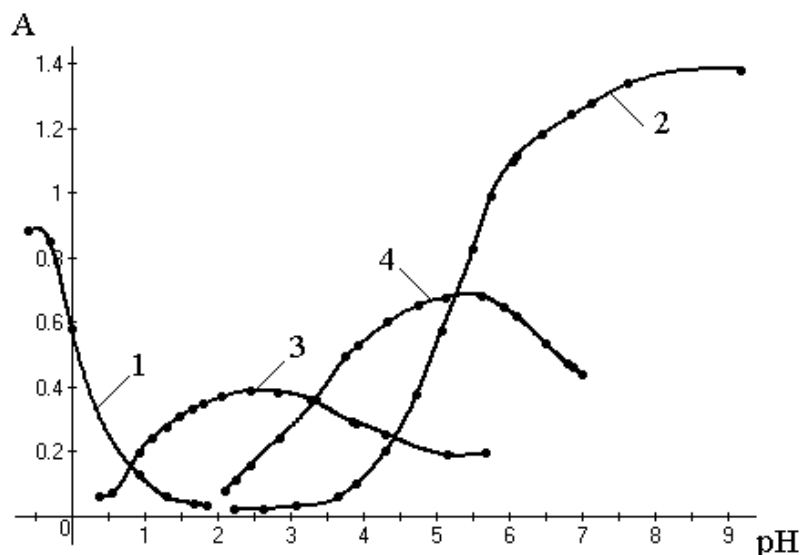


Рис. 1.57. Зависимость поглощения растворов флуоресцеиновых красителей от рН в микроэмульсиях на основе катионного и неионного ПАВ ($\varphi = 1.3\%$; $I = 0.05\text{ M}$). 1 – флуоресцеин в МЭ на основе ЦТАБ, $\lambda = 440\text{ нм}$; 2 – флуоресцеин в МЭ на основе ЦТАБ, $\lambda = 490\text{ нм}$; 3 – эозин в МЭ на основе ЦТАБ, $\lambda = 540\text{ нм}$; 4 – эритрозин в МЭ на основе Твин 80, $\lambda = 550\text{ нм}$

Значения pK_a^a представлены в табл. 1.47. Спектры молекулярной и ионных форм красителей приведены на рис. 1.58–1.60; значения λ_{\max} всех форм гидроксиксантенов в микроэмульсиях при $\varphi = 1.3\%$ представлены в табл. 1.48.

Наличие таутомерных равновесий в системе приводит к тому, что при переходе от воды к микроэмульсиям их положение может смещаться. Для изучения таутомерии красителей за основу берется основное экстратермодинамическое допущение [197], согласно которому спектры форм **III** и **V** (схема 1.4) являются подобными и

значения E_{\max} этих частиц могут использоваться как равные друг другу. То же самое относится и к частицам **I** и **II**.

Таблица 1.47

Значения pK_a^a ($\pm 0.01 \div 0.10$) гидроксиксантеновых красителей в микроэмульсиях, $\varphi = 1.3 \%$, $I = 0.05 \text{ M}$, 25°C

МЭ	Флуоресцеин			Эозин		Эритрозин	
	pK_{a0}^a	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a
Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – ЦТАБ	–0.03	4.49	5.62	1.14	3.69	1.60	4.03
Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – ЦПХ	0.19	4.34	5.51	–	–	–	–
Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – ДСН	2.61	5.53	6.62	3.57	5.15	4.41	5.48
Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – Твин 80	0.31	6.46	7.08	3.64	6.17	3.47	6.44
Вода, $I = 0.05 \text{ M}$	2.22	4.37	6.55	2.73	3.50	3.83	4.75

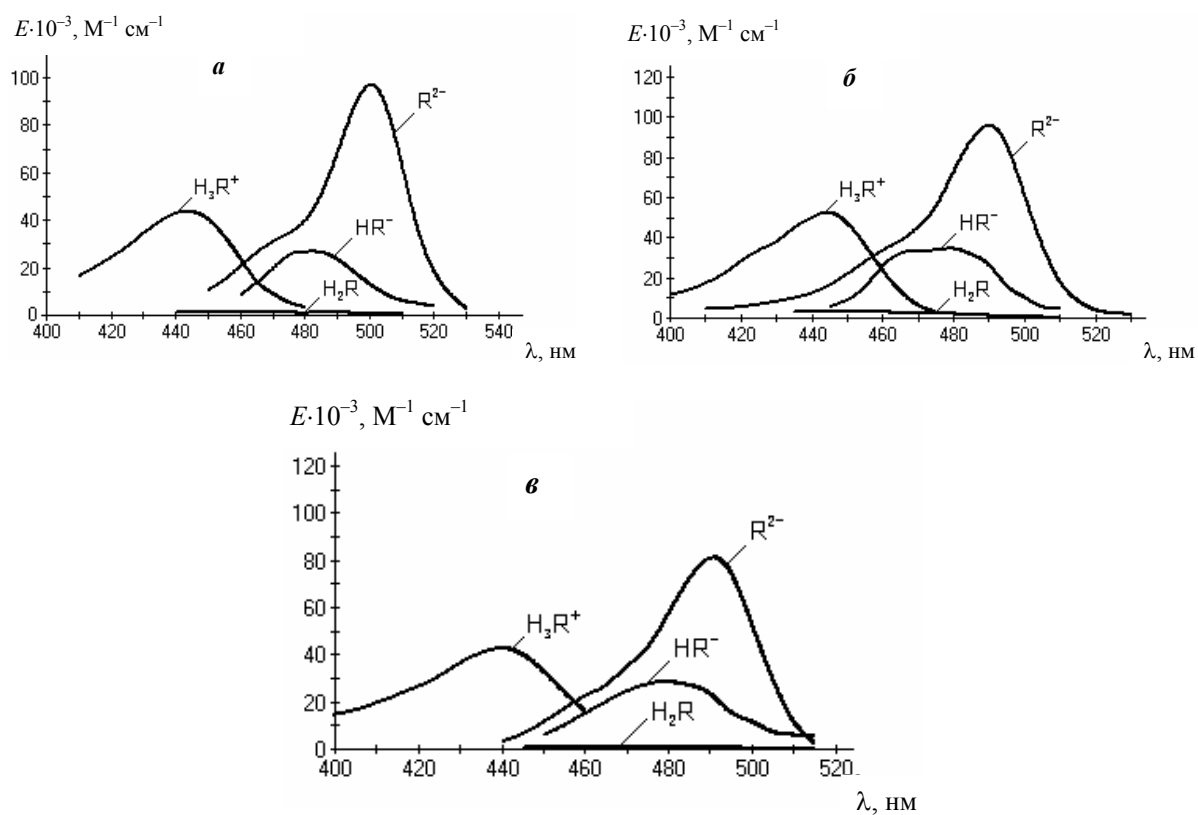


Рис. 1.58. Спектры поглощения сопряженных форм флуоресцеина в микроэмульсиях: (**а**) на основе ЦТАБ; (**б**) на основе ДСН; (**в**) на основе Твин 80

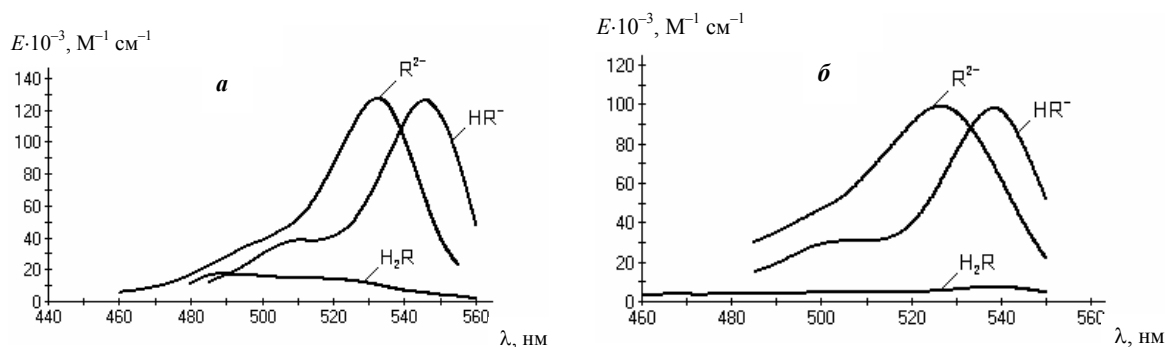


Рис. 1.59. Спектры поглощения молекулярной и ионных форм эритрозина в микроэмульсии на основе ЦТАБ (**а**) и эозина в микроэмульсии на основе Твин 80 (**б**)

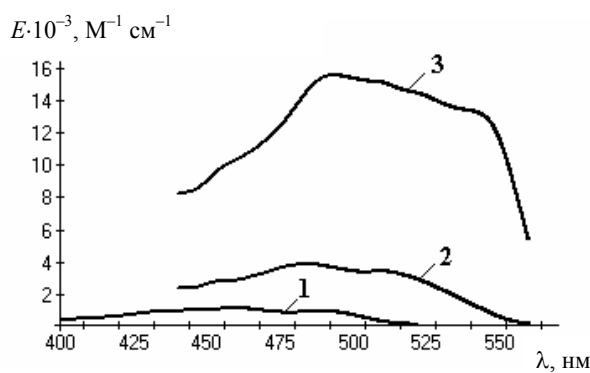


Рис. 1.60. Спектры поглощения молекулярных форм H_2R флуоресцеина (1), эозина (2) и эритрозина (3) в микроэмульсии на основе ЦТАБ ($\varphi = 1.3\%$, $c_{HCl} = 2-4\text{ M}$)

Диссоциация карбоксильной группы в положении 2' ($COOH \rightarrow COO^-$, схема 1.9) приводит к гипсохромному смещению полосы формы **VIII** относительно полосы таутомера **VI** (схема 1.4).

Структура **IV** является бесцветной из-за sp^3 -гибридизации центрального атома углерода. Эти предположения позволяют оценивать доли различных таутомеров нейтральной формы и моноаниона.

Из полученных спектров (рис. 1.58, 1.59) можно заключить, что в исследованных микроэмульсиях, как и в других жидких средах, изученных ранее [1, 197], ион HR^- флуоресцеина существует в виде «карбоксилатного» таутомера **V**, а эозина и эритрозина – в виде «фенолятной» формы **VI**. Это связано с резким увеличением кислотности гидроксильных групп в присутствии двух галогенов-заместителей в *орто*-положениях. Во всех изученных системах полоса HR^- эозина и эритрозина смещена батохромно в среднем на 5–15 нм по

сравнению с полосой дианиона R^{2-} , что является доказательством недиссоциированного состояния карбоксильной группы моноаниона. Из схемы 1.4 следует, что $K_{Tx} = k_{1,OH} / k_{1,COOH}$. Для незамещенного флуоресцеина в воде значения $pk_{1,OH} = 6.3$, а $pk_{1,COOH} = 3.5$ [197] и, следовательно, $K_{Tx} = 0.0016$. В случае же эозина в воде значения $pk_{1,OH}$ и $pk_{1,COOH}$ равны 2.4 и 3.5 соответственно [197], и $K_{Tx} = 12$.

Таблица 1.48

Значения λ_{max} сопряженных форм флуоресцеиновых красителей в микроэмульсиях, $\varphi = 1.3 \%$, $I = 0.05 \text{ M}$, 25°C

Форма	Вода	Микроэмульсии			
		Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – ЦТАБ	Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – ЦПХ	Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – ДСН	Бензол – <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН – Твин 80
Флуоресцеин					
H ₃ R ⁺	437	440	440	445	440
H ₂ R	437	460, 490	460, 490	455, 475	455
HR [–]	455, 475	480	460, 485	480	480
R ^{2–}	490	500	503	490	490
Эозин					
H ₂ R	480- 485	485	–	480	500, 540
HR [–]	517- 519	540	–	525	540
R ^{2–}	514- 515	525	–	515	525
Эритрозин					
H ₂ R	500	495	–	490	510, 545
HR [–]	530	545	–	530	545
R ^{2–}	525	532	–	525	533

Поскольку нейтральные формы H₂R флуоресцеиновых индикаторов плохо растворимы в воде, то в микроэмульсиях они связываются микрокаплями. При этом общее понижение интенсивности поглощения и исчезновение полосы с $\lambda_{max} \approx 440 \text{ нм}$ для молекул флуоресцеина указывает на явный сдвиг таутомерного равновесия в сторону бесцветного лактона **IV** (рис. 1.60). Причем, в отличие от водных

растворов, в спектре формы H_2R явных признаков цвиттер-иона **II** не наблюдалось, что ранее уже было показано в других неводных системах: в мицеллярных растворах [197] и в органических растворителях [197]. Принимая значения E_{\max} таутомера **III** равными значениям E_{\max} иона HR^- (**V**), можно оценить доли таутомеров α . Например, нами были рассчитаны доли таутомеров нейтральной формы H_2R для флуоресцеина в катионной микроэмульсии на основе ЦПХ. Расчет проводился по уравнению (1.51). Получены следующие значения: α (**II**) = 0.008, α (**III**) = 0.037 и α (**IV**) = 0.955. Так как доля таутомера **II** статистически незначима, то повторный расчет по уравнению (1.51) долей таутомеров **III** и **IV** дает значения 0.039 и 0.961.

Для эозина и тем более для эритрозина переход от воды к органическому микроокружению не приводит к такому резкому уменьшению долей хиноидных таутомеров **III**, как для флуоресцеина, в то время как цвиттер-ионные таутомеры являются нетипичными для 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных из-за повышенной кислотности гидроксильных групп.

Таким образом, из спектров нейтральных форм H_2R красителей в катионной микроэмульсии (рис. 1.60) следует, что по величине доли лактонной формы в равновесной смеси таутомеров красители располагаются в ряд: флуоресцеин > эозин > эритрозин. Такая же закономерность обычно наблюдается в органических растворителях [197].

Очевидно, что смещение таутомерных равновесий происходит вследствие связывания молекулярных форм красителей микрокаплями. Однако такое связывание может быть неполным. Например, коэффициенты молярного поглощения форм H_2R флуоресцеина в неионной микроэмульсии на основе Твин 80 и в анионной – на основе ДСН при объемной доле органической фазы $\varphi = 2.6\%$ являются, соответственно, в 1.57 и 1.96 раз меньшими, чем при $\varphi = 1.3\%$. В случае же микроэмульсии на основе ЦТАБ значения E_{H_2R} остаются постоянными при различных значениях объемной доли φ . В данной ситуации логично предположить, что только в случае катионной микроэмульсии связывание практически полное, в то время как в неионной и анионной микроэмульсиях молекулярные формы все еще присутствуют в некоторой степени в объемной (водной) фазе. С другой

стороны, как известно, различия в значениях φ приводят в некоторых случаях к изменениям размеров микрокапель [43], что, в свою очередь, затрудняет объяснение характера связывания форм реагентов.

Оценка характера связывания различных форм красителей проводилась с использованием как спектров поглощения, так и спектров флуоресценции. При этом сдвиги максимумов полос поглощения при переходе от воды к микроэмульсии по знаку были такими же, как при переходе от воды к органическим растворителям.

Из данных табл. 1.47 следует, что по сравнению с водными растворами для форм R^{2-} и HR^- гидроксиксантенов в микроэмульсии на основе ЦТАБ значения λ_{\max} увеличились в среднем на 10–20 нм. Это является признаком связывания этих форм красителей положительно заряженной поверхностью микрокапель благодаря электростатическому притяжению. Нейтральные формы, как уже упоминалось выше, связываются за счет их низкой растворимости в воде. Только в случае катионной формы H_3R^+ флуоресцеина электростатическое отталкивание препятствует полному связыванию.

В анионной и неионной микроэмульсиях спектр поглощения иона R^{2-} флуоресцеина остается без изменений по сравнению с водным раствором. Следовательно, дианионы **VIII** практически полностью остаются в водной фазе. Моноанион HR^- флуоресцеина в анионной микроэмульсии также практически не связывается псевдофазой, о чем говорит полученное значение pK_{a2}^a (6.62), которое довольно близко к значению pK_{a2}^w в воде (6.55). Значение pK_{a2}^a флуоресцеина в неионной микроэмульсии (7.08) несколько выше значения pK_{a2}^w , что может говорить о связывании небольшой доли ионов **V** микрокаплями.

Спектр поглощения иона R^{2-} эозина в присутствии анионных микрокапель изменяется незначительно по сравнению с водой (табл. 1.48). Однако спектр моноаниона HR^- (**VI**) как в анионной, так и в неионной микроэмульсиях изменяется существенно. Следовательно, выраженное различие значений pK_{a2}^a эозина в этих системах и в воде является следствием перехода форм **VI** в псевдофазу.

Полнота связывания формы R^{2-} эозина в неионной микроэмульсии была проверена нами с помощью спектров флуоресценции при объемных долях органической фазы 1.3 % и 2.6 %. Характер спектров

дианиона в микроэмульсиях и заметное их отличие от спектра в воде позволяет считать, что при $\varphi = 1.3 \%$ форма R^{2-} уже в значительной мере (хотя и не полностью) связана микрокаплями.

Уравнения 1.40–1.42, вытекающие из схемы 1.4, могут быть упрощены, принимая во внимание, что значение K_{T_x} крайне мало для флуоресцеина и велико для эозина и эритрозина, а также что сумма $(1 + K_T + K_T')$ эквивалентна значению $[\alpha(\text{III})]^{-1}$. Для флуоресцеина будет удобно выразить значения pK_a^a следующим образом: $pK_{a0} = pk_{0,OH} + \lg \alpha(\text{III})$, $pK_{a1} = pk_{1,COOH} - \lg \alpha(\text{III})$, $pK_{a2} = pk_{2,OH}$. Тогда для эозина и эритрозина значения pK_a^a равны: $pK_{a1} = pk_{1,OH} - \lg \alpha(\text{III})$, $pK_{a2} = pk_{2,COOH}$. Для расчета доли таутомера (III) соотношение $E_{\max}(\text{III}) / E_{\max}(\text{VIII})$ для эозина и эритрозина в микроэмульсиях принимается равным аналогичному соотношению для сложного этилового эфира эозина (этилэозина) в мицеллярных растворах, не способного образовывать лактонные структуры. В результате найдено, что в микроэмульсии на основе ЦТАБ значение $pk_{1,COOH}$ флуоресцеина равно 2.93, а значение $pk_{2,OH} = pK_{a2}$; значения $pk_{1,OH}$ эозина и эритрозина составляют 0.64 и 1.39 соответственно, а значения $pk_{2,COOH}$ обоих красителей совпадает с pK_{a2} .

При сравнении полученных значений $pk_{1,COOH}$ флуоресцеина и $pk_{1,OH}$ эозина в микроэмульсии на основе ЦТАБ с таковыми в воде (флуоресцеин: $pk_{1,COOH} = 3.49$; эозин: $pk_{1,OH} = 2.40$ [197]) видно явное уменьшение этих значений, обусловленное положительным зарядом поверхности микрокапель.

Значения pk , отвечающие диссоциации гидроксигрупп, необходимо сопоставить со значениями pK_a других гидроксиксантеновых красителей, которые можно рассматривать в качестве модельных соединений. Например, найденное нами значение $pk_{1,OH}$ эозина в микроэмульсии на основе ЦТАБ (0.64) практически совпадает с pK_a этилэозина (0.61) [103], что вполне естественно, так как речь идет о диссоциации гидроксигрупп идентичных ксантеновых фрагментов.

Электростатическая модель в классической редакции предполагает постоянство значений pK_a^i для данного индикатора в любой микроэмульсионной псевдофазе (ур. 1.13). Однако в большинстве случаев это положение выполняется лишь ориентировочно. В работах последних лет [1, 45, 80] было показано, что основной причиной невыполнения данного допущения является дифференцирующее действие организованных растворов рассматриваемого типа, обусловленное их значительной неоднородностью, по отношению к кислотной диссоциации связанных реагентов.

При сравнении полученных значений pK_a^a (табл. 1.45) для полностью связанных псевдофазой красителей со значениями pK_a^w в воде наглядно видно неодинаковое изменение значений pK_a^a . Так, если для флуоресцеина значение pK_{a1}^a в микроэмульсии на основе катионных ПАВ почти не отличается от pK_a^w в воде, значение pK_{a2}^a понижается примерно на единицу. В то же время, в случае эозина наблюдается противоположная картина. Дифференцирование силы кислот в микроэмульсиях может быть обусловлено различной глубиной погружения реагентов в микрокапли, а также избирательным связыванием различных ионов и молекул индикаторов. В микроэмульсии на основе катионного ПАВ это проявляется по отношению к катионной форме флуоресцеина; в микроэмульсии на основе анионного ПАВ – по отношению к анионам этого красителя. Например, в случае флуоресцеина в анионной микроэмульсии значение pK_{a2}^a близко к pK_a^w , что, по всей видимости, говорит о несвязывании анионов красителя псевдофазой. В то же время, значение pK_{a2}^a эозина в аналогичной системе существенно отличается от pK_a^w , что является доказательством связывания анионов красителя вследствие их большей гидрофобности по сравнению с анионами флуоресцеина. В неионной микроэмульсии также проявляется дифференцирующее действие поверхности микрокапель, отражающее влияние общей гидрофобности связанных реагентов, ввиду различной глубины их погружения в оксиэтиленовую область.

1.3.2. Прямая микроэмульсия на основе катионного ПАВ при высокой ионной силе объемной фазы как особая разновидность лиофильной дисперсной системы для проведения протолитических реакций: равновесия флуоресцеиновых индикаторов различного строения и гидрофобности*

Возможности целенаправленного управления свойствами мицеллярной псевдофазы при помощи неорганических электролитов также далеко еще не исчерпаны. В частности, в целом ряде случаев ценными свойствами обладают мицеллярные растворы катионных ПАВ при высокой, близкой к предельной, ионной силе водной фазы, создаваемой хлоридом калия (натрия).

Нами изучена ионизация и таутомерия ряда гидроксиксантеновых красителей, галоген- и нитропроизводных флуоресцеина, их тио- и азааналогов и некоторых других реагентов. Для исследования мы выбрали систему ЦТАБ (0.003 М) – 4 М КСl. Подобный выбор объясняется следующим:

- 1) ионообменные процессы с участием буферных растворов несущественны;
- 2) создается возможность работы с достаточно концентрированными растворами НСl при постоянной ионной силе объемной фазы (НСl + КСl);
- 3) склонность мицелл к приобретению анизометрической формы [23, 94] и к образованию пересыщенных растворов [20, 94] выражена, по всей видимости, не так сильно, как в бромидных системах;
- 4) дифференцирующее действие КПАВ на кислотно-основные свойства реагентов, локализованных в области Штерна, сохраняется при увеличении концентрации противоионов [1];
- 5) происходит выравнивание концентраций ионов Cl^- в объемной фазе и в области Штерна;
- 6) значение электрического потенциала, ψ , сводится к минимуму;

* Исследование проведено совместно с к.х.н. Н. В. Саламановой и к.х.н. Ю. А. Клещевой.

7) в отличие от мицелл традиционных неионогенных ПАВ (для которых в первом приближении $\psi \rightarrow 0$), где соединения различной гидрофобности могут более или менее глубоко погружаться в полиоксиэтиленовую «мантию», в данной среде соединения локализованы в компактной области Штерна, находясь тем самым в более или менее идентичных условиях;

8) для нитрофлуоресцеинов значения pK_a^w весьма малы (даже в 50 %-ном этаноле некоторые из значений pK_a возрастают не так сильно [214]), и при исследовании в растворах КПАВ при ионной силе 0.05 М объемной фазы значения pK_a^a были бы чрезмерно низкими;

9) обеспечивается практически полное связывание всех нейтральных и анионных форм красителей.

Применение ксантеновых соединений для различных целей часто связано с использованием растворов ПАВ, полимеров или органических растворителей. Поэтому представляется важным дальнейшее изучение влияния неводных сред на превращения различных прототропных форм сложных многофункциональных реагентов типа гидроксиксантенов. Наиболее широко изученными и используемыми являются флуоресцеин и его галогенпроизводные [197, 239, 240, 250]. Гораздо меньше исследованы нитропроизводные флуоресцеина и его тиааналоги. Так, лишь недавно были обнаружены некоторые новые оптические свойства нитропроизводных в растворах [197] и на границе раздела воздух / вода [197], а также тиааналогов флуоресцеина [203]. В 2000 году был обнаружен новый вид таутомерии для нитропроизводных: кольчато-цепная таутомерия анионов [197]. Ранее превращение «хинон-фенолятных» анионов гидроксиксантенов в лактоны считалось невозможным [1, 197]. Это явление наблюдалось только для анионов HR^- и R^{2-} фенолфталейна и некоторых его производных, содержащих атомы галогена или группы NO_2 в фенолятном остатке [197].

На схеме 1.4 представлена общая схема протолитических равновесий флуоресцеиновых красителей с учетом новейших исследований (где $M = O, S, NEt$). Исследование этих реагентов в мицеллярных растворах позволяет наблюдать влияние этой среды на ионизацию и таутомерию. Уравнения (1.40–1.42) связывают константы таутомерного равновесия и микроконстанты с константами K_a .

В случае алкилфлуоресцеина и алкилэозина, а также других модельных соединений ионизация происходит лишь в две ступени (схема 1.10):

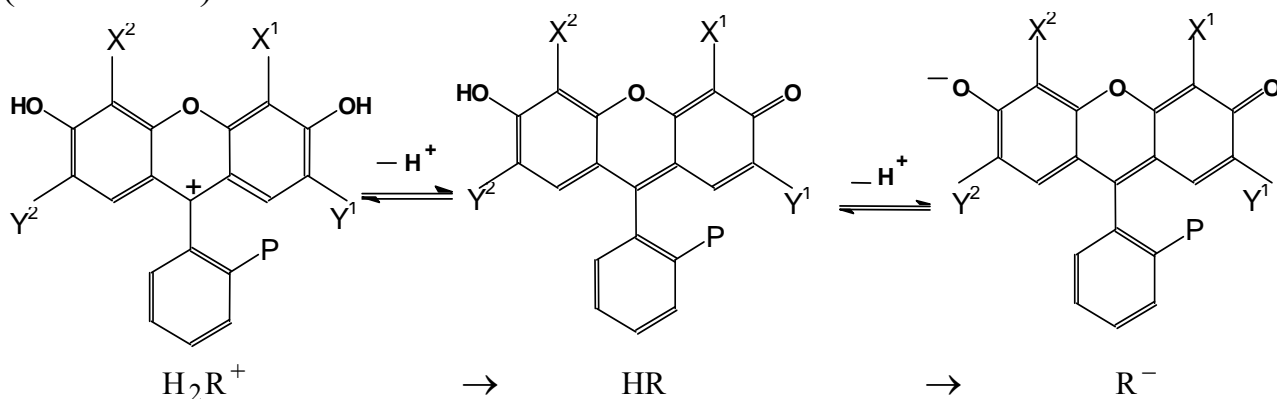


Схема 1.10. $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^2 = \text{H}$ (флуоресцеин); $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^2 = \text{Br}$ (эозин); $X^1 = X^2 = Y^1 = Y^2 = \text{P} = \text{H}$ (6-гидрокси-9-фенилфлуорон); $\text{P} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (этиловый эфир флуоресцеина); $\text{P} = \text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (*n*-дециловый эфир флуоресцеина); $\text{P} = \text{SO}_3^-$ (сульфофлуоресцеин). В случае сульфофлуоресцеина все три формы имеют на один положительный заряд меньше, а протонирование сульфонатной группы возможно лишь в очень кислой среде.

Равновесия флуоресцеиновых красителей и их аналогов в мицеллярных растворах цетилтриметиламмоний хлорида при высокой ионной силе объемной фазы и классификация реагентов по характеру таутомерии. Константы ступенчатой диссоциации флуоресцеиновых красителей и их аналогов в системе ЦТА⁺ (0.003 М) – 4 М КСl были рассчитаны из зависимостей поглощения от рН при фиксированной длине волны, постоянной общей концентрации красителя и длине поглощающего слоя (табл. 1.49) по уравнению (1.44), в этом случае вместо K_a вычисляли значение K_a^a .

Значения A_{HR^-} и, в некоторых случаях, значения $A_{\text{H}_2\text{R}^+}$ не поддаются прямым измерениям, поэтому они были рассчитаны вместе со значениями pK_a^a . Значение $A_{\text{R}^{2-}}$ и в первом приближении $A_{\text{H}_2\text{R}^+}$ были получены непосредственно при соответствующем значении рН. Для большинства красителей расчеты упрощены с учетом незначительности равновесных концентраций ионов H_3R^+ при рабочих значениях рН. Использовали, как правило, 15 рабочих растворов с различными значениями рН и 20 аналитических длин волн для определения

значений pK_a . Значения A_{HR^-} и A_{H_2R} рассчитывали по уравнениям (1.47) и (1.48), соответственно. В табл. 1.50 приведены значения λ_{max} анионов (HR^- и R^{2-}) гидроксиксантовых красителей и их аналогов в мицеллярных растворах ЦТАБ (4 М KCl).

Таблица 1.49

Значения pK_a гидроксиксантовых красителей и их аналогов в мицеллярных растворах ЦТАБ (4 М KCl), 25°C

№	Краситель	pK_{a0}^a	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a
1	Флуоресцеин [103]	0.60 ± 0.10	6.41 ± 0.10	7.17 ± 0.06
2	Тиофлуоресцеин	0.55 ± 0.09	7.67 ± 0.06	7.77 ± 0.12
3	Сульфифлуоресцеин [103]	—	2.33 ± 0.05	7.00 ± 0.01
4	6-Гидрокси-9-фенилфлуорон	1.98 ± 0.04	6.67 ± 0.03	—
5	Этилфлуоресцеин	1.86 ± 0.02	6.59 ± 0.03	—
6	Децилфлуоресцеин	2.13 ± 0.01	6.61 ± 0.07	—
7	2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин) [103]	—	1.83 ± 0.07	5.76 ± 0.06
8	2,4,5,7-Тетрабромтиофлуоресцеин	—	1.69 ± 0.02	6.07 ± 0.03
9	Этилэозин [103]	—	1.11 ± 0.03	—
10	Децилэозин	—	1.18 ± 0.05	—
11	3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	— ¹	6.66 ± 0.03	7.27 ± 0.02
12	2,4,5,7,3',4',5',6'-Октабромфлуоресцеин	—	3.76 ± 0.16	3.20 ± 0.09
13	2,7-Дихлорфлуоресцеин [103]	< -0.50 ²	5.50 ± 0.05	5.79 ± 0.06
14	4,5-Дибромфлуоресцеин	—	5.34 ± 0.05	6.00 ± 0.04
15	4,5-Динитрофлуоресцеин	—	4.04 ± 0.02	4.92 ± 0.03
16	4,5-Динитро-N-этилазафлуоресцеин	—	3.10 ± 0.01	5.21 ± 0.02
17	4,5-Динитротифлуоресцеин	—	4.88 ± 0.02	4.91 ± 0.04
18	4-Нитротифлуоресцеин	—	5.74 ± 0.04	6.56 ± 0.02
19	4,5-Динитро-2,7-дибромфлуоресцеин	—	-0.4 ± 0.2 ²	4.63 ± 0.06
20	4,5-Дибром-2,7-динитрофлуоресцеин	—	1.83 ± 0.02	4.35 ± 0.02
21	4,5-Дибром-2-нитрофлуоресцеин	—	3.92 ± 0.02	5.50 ± 0.02
22	2,4,5,7-Тетранитрофлуоресцеин	—	0.16 ± 0.03	1.45 ± 0.02
23	Бромфеноловый синий [1, 266]	—	—	3.86 ± 0.03
24	2,6-Динитрофенол	—	2.81 ± 0.06	—
25	Стандартный сольватохромный индикатор Райхардта	8.60 ± 0.02	—	—

¹ В спектрах даже при 2 М HCl нет признаков катиона (H_3R^+) красителя;

² концентрационная шкала pH.

Таблица 1.50

Значения λ_{\max} анионов гидроксиксантеновых красителей и их аналогов в мицеллярных растворах ЦТАБ (4 М KCl), 25°C

№	Краситель	λ_{\max} , нм	
		HR ⁻	R ²⁻
1	Сульфифлуоресцеин [103]	460, 490	512
2	6-Гидрокси-9-фенилфлуорон	460, 495	517
3	Этилфлуоресцеин	465, 495	517
4	Децилфлуоресцеин	465, 490–495	516–517
5	Этилэозин [103]	485.5	542.5
6	Децилэозин		544
7	Флуоресцеин [103]	455, 480	500
8	Тиофлуоресцеин	500, 520	524
9	3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	470, 495–500	526–527
10	2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин) [103]	538–540	526.5
11	2,4,5,7-Тетрабромтиофлуоресцеин	555	543
12	2,4,5,7,3',4',5',6'-Октабромфлуоресцеин	570	554–555
13	4,5-Динитро-2,7-дибромфлуоресцеин	525	511
14	2,7-Дихлорфлуоресцеин [103]	525	515
15	4,5-Дибромфлуоресцеин	495–500, 530	517
16	4-Нитротиофлуоресцеин		529
17	4,5-Динитрофлуоресцеин	510	502
18	4,5-Динитро-N-этилазафлуоресцеин	495	483–484
19	4,5-Динитротиофлуоресцеин	535	522–523
20	4,5-Дибром-2,7-динитрофлуоресцеин	555	546–548
21	4,5-Дибром-2-динитрофлуоресцеин	535	527
22	2,4,5,7-Тетранитрофлуоресцеин	525	≈520

Полученный материал позволяет сделать следующие общие выводы относительно свойств исследованных реагентов. Прежде всего, таутомерное равновесие нейтральной формы H_2R практически полностью смещено в сторону бесцветного лактона по сравнению с водным раствором. В этом отношении подтверждаются результаты исследований отдельных представителей гидроксиксантенов в этой же системе, выполненные ранее [103, 197, 266].

Далее, характер спектров ионов HR^- и R^{2-} позволяет оценить таутомерный состав этих форм и дать общую классификацию всей совокупности рассмотренных красителей по характеру таутомерии ионов. В частности, диссоциация по последней ступени, отвечающая значению pK_{a2}^a , протекает следующим образом (см. схему 1.4):

1) тиофлуоресцеин и 3',4',5',6'-тетрабромфлуоресцеин диссоциируют подобно флуоресцеину: **V**→**VIII**;

2) тизозин и 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеин диссоциируют подобно эозину [197], эритрозину и бенгальскому розовому [197]: **VI**→**VIII**;

3) для 4,5-дибромфлуоресцеина и для 2,7-дихлорфлуоресцеина наблюдается сдвиг равновесия (**V**⇌**VI**) вправо по сравнению с флуоресцеином и влево – по сравнению с эозином. Наблюдается равновесие: (**V**⇌**VI**)→**VIII**;

4) 4,5-динитрофлуоресцеин, 4,5-динитротифлуоресцеин, 4,5-динитроазафлуоресцеин: **VI**→**VIII**;

5) 4-нитротифлуоресцеин: вероятно, **V**→**VIII** (таутомерное равновесие **V**⇌**VI** практически полностью смещено влево);

6) 4,5-динитро-2,7-дибромфлуоресцеин диссоциирует подобно эозину: **VI**→**VIII**;

7) 4,5-дибром-2,7-динитрофлуоресцеин: (**VI**⇌**VII**)→(**VIII**⇌**IX**);

8) 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеин: (**VI**⇌**VII**)→**IX** (таутомер **VIII** практически отсутствует);

9) 4,5-дибром-2-нитрофлуоресцеин: (**VI**⇌**VII**)→**VIII** (доля таутомера **IX** мала);

Особый интерес представляет анализ данных о диссоциации индикаторов, не содержащих свободной карбоксильной группы в положении 2'. В самом деле, поскольку равновесия этих соединений не осложнены образованием лактонных циклов, сопоставление значений

pK_a^a позволяет в этом случае делать непосредственные выводы о влиянии длины углеводородного радикала в молекуле индикатора на эффекты мицеллярного микроокружения. При этом необходимо учесть, что катионные формы 6-гидрокси-9-фенилфлуорона и, возможно, этилфлуоресцеина являются единственными частицами в рассмотренной серии индикаторов, которые могут быть неполностью связанными мицеллярной псевдофазой. Значения pK_{a2}^a флуоресцеина и сульфифлуоресцеина (7.17 и 7.00, соответственно) и совпадающие со значением $pK_{2,OH}^a$, в среднем на 0.46 единиц превышают значения pK_{a1}^a 6-гидрокси-9-фенилфлуорона, этил- и децилфлуоресцеина, отвечающие значению $pK_{1,OH}^a$. Тем самым можно считать доказанным, что наличие дополнительного отрицательного заряда в молекуле столь же сильно влияет на pK гидроксильной группы в данной системе, как и в водном растворе. Таким образом, опровергаются представления Драммонда и Гризера [88] о нейтрализации SO_3^- -группы сульфифталеинов вследствие ионной ассоциации с катионными головными группами мицелл.

Близость значений pK_{a1}^a всех трех «модельных» соединений может рассматриваться как свидетельство одинакового характера локализации сопряженных систем в области Штерна мицелл, невзирая на различную гидрофобность 9-арильных заместителей.

Тот же вывод может быть сделан при сравнении pK_{a1}^a децилэозина и этилэозина (табл. 1.49). С другой стороны, эти значения на 0.7 единиц ниже, чем значения pK_{a1}^a эозина. Причиной этого бесспорно является превращение примерно 60–80 % нейтральных молекул эозина в лактон.

Значение pK_{a1}^a сульфифлуоресцеина, нейтральная форма которого существует в виде цвиттериона, на 0.3 единицы выше, чем pK_{a0}^a прочих модельных соединений. Это подтверждает наши представления о том, что группу SO_3^- , входящую в состав связанного мицеллами красителя, нельзя считать нейтрализованной тетраалкиламмониевыми группами ПАВ, и ее влияние на диссоциацию гидроксильной группы (по индукционному механизму и / или через пространство) сохраняется. Вероятно, ассоциаты SO_3^- с $-N(CH_3)_3^+$ следует рассматривать как гидратно-разделенные.

Сравнение значений pK_a^{ac} при высокой ионной силе объемной фазы с pK_a в других средах. Ранее [103] на примере флуоресцеина было показано, что при переходе от мицеллярных растворов ЦПХ при 0.05 М Cl^- к мицеллярным растворам ЦТАБ при 4 М Cl^- , значения pK_{a0}^a , pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , а также соответствующие значения микроконстант изменяются неодинаково. На этом основании был сделан вывод о том, что область Штерна мицелл КПАВ претерпевает дальнейшую гидрофобизацию («обезвоживание») при увеличении ионной силы объемной фазы.

Важно было провести аналогичное сопоставление на примере тиюфлуоресцеина. Значения pK_a^a тиюфлуоресцеина в растворах ЦПХ, 0.05 М Cl^- представлены в табл. 1.51. Там же имеются значения ΔpK^a при переходе от воды к мицеллярным системам и $\Delta \Delta pK^a$ при переходе от ЦПХ, 0.05 М Cl^- к ЦТАБ, 4 М Cl^- . При этом на основании спектральных данных по ранее описанной методике [197] значения K_T тиюфлуоресцеина были найдены равными 24 и 65 в системах ЦПХ, 0.05 М Cl^- и ЦТАБ, 4 М Cl^- , соответственно. Как и в 50 %-ном водном этаноле, доля цвиттерионного таутомера пренебрежимо мала, и приходится считаться лишь с лактонной и хиноидной структурами.

Таблица 1.51

Значения pK_a^w , pK_a^a и ΔpK_a^a тиюфлуоресцеина
в мицеллярных растворах ЦПХ (0.003 М), 0.05 М Cl^- , 25°C

Система	pK_{a0}	pK_{a1}	$pK_{a2} = pK_{2,OH}$	$pK_{1,COOH}$	$pK_{0,OH}$
Вода	2.07	4.63	6.34	3.58	3.11
Вода с содержанием 3 масс. % EtOH	2.05	4.83	6.38	4.10	2.78
ЦПХ, 0.05 М Cl^-	0.37	4.80	5.60	3.40	1.77
ЦТАБ, 4 М Cl^-	0.55	7.67	7.77	5.85	2.37
$\Delta pK_a^a = pK_a^a$ (ЦПХ, 0.05 М Cl^-) – pK_a^w	–1.70	+0.17	–0.74	–0.18	–1.34
$\Delta \Delta pK_a^{a\ 1}$	0.18	2.87	2.17	2.45	0.60
ΔpK_a^a для флуоресцеина [197]	–1.16	–0.85	0.37	1.10	–0.65
$\Delta \Delta pK_a^a$ для флуоресцеина [197]	–0.38	2.81	1.63	2.4	0.1 ²

¹ $\Delta \Delta pK_a^a = pK_a^a$ (ЦТАБ, 4 М Cl^-) – pK_a^a (ЦПХ, 0.05 М Cl^-); ² вероятно, неполное связывание катиона.

Полученные результаты полностью подтверждают представления, развитые ранее на примере флуоресцеина [197]. Значения $\Delta pK_{0,OH}^a$, $\Delta pK_{1,OH}^a$ и $\Delta pK_{2,COOH}^a$ при переходе от воды к ЦПХ, 0.05 М Cl^- располагаются в ряд в соответствии с типом заряда и природой функциональных групп: значения ΔpK^a наименьшее для катионной кислоты, а для карбоновой кислоты выше, чем для фенола. Все значения ΔpK^a в данном случае отрицательны, что отражает влияние члена $(-\psi/59)$. Однако в случае $pK_{1,COOH}^a$ значение pK^i возрастает настолько сильно, что компенсирует влияние положительного заряда поверхности мицелл.

При переходе от концентрации 0.05 М Cl^- к концентрации 4 М Cl^- в мицеллярных растворах КПАВ наблюдается не только увеличение абсолютных значений pK_a^a (что бесспорно связано с экранированием поверхностного заряда), но и усиление всех отмеченных выше тенденций. Таким образом, становится очевидным непостоянство значений pK^i при переходе от одной мицеллярной системы КПАВ к другой, вследствие известного факта перерождения области Штерна в результате резкого увеличения ионной силы объемной фазы [1, 18, 80]. Интересно отметить, что значения λ_{max} красителя $E_T(30)$ (562 нм) в системе ЦТАБ – 4 М Cl^- существенно выше, чем в растворах КПАВ при низкой ионной силе (≈ 540 нм) и чем в растворах додецилтриметиламмоний бромида при $I = 4$ М (Cl^-) (537 нм [52]). Поскольку мицеллы додецилтриметиламмоний бромида остаются сферическими даже при высокой концентрации противоионов, полученные данные подтверждают факт мицеллярных перестроек и связанной с ними дегидратации поверхности мицелл ЦТАБ при высокой ионной силе объемной фазы.

На рис. 1.61 сопоставлены значения pK_a различных красителей в 50 % водном этаноле со значениями pK_a^{ac} в мицеллярных растворах ЦТАБ, 4 М Cl^- . Характер полученной зависимости свидетельствует о том, что по отношению к 50 % водному этанолу изученная система практически не проявляет дифференцирующего действия:

$$pK_a^{ac} = -1.46 + 1.17 pK_a \quad (n = 32, r = 0.982) \quad . \quad (1.67)$$

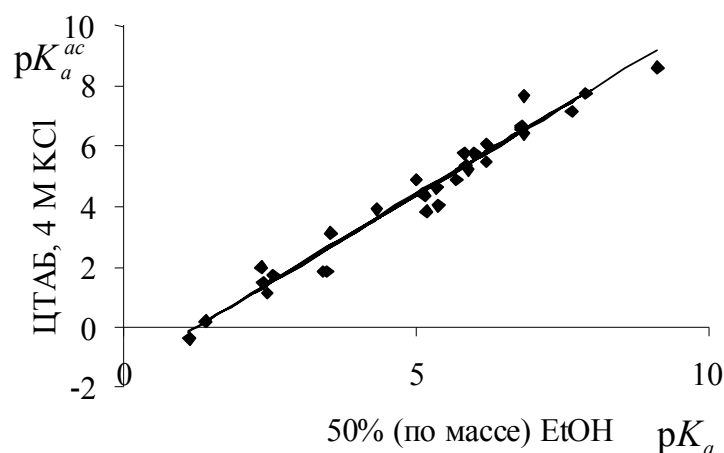
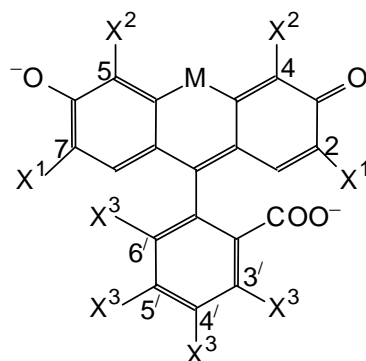


Рис. 1.61. Зависимость значений pK_a различных красителей в 50 % (по массе) этаноле от значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах ЦТАБ, 4 МКСІ

Другими словами, эти две сравниваемые среды характеризуются одинаковым дифференцирующим действием по отношению к диссоциации большой группы красителей.

Выбранная в качестве среды для изучения протолитических реакций ряда гидроксиксантовых красителей прямая микроэмульсия цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) – пентанол-1 – бензол – вода с объемной долей органической фазы $\varphi = 1.3\%$ и при высокой ионной силе 1 М КСІ (максимально возможное значение для данной системы) – это особая разновидность лиофильных дисперсных систем. Здесь имеет место сильное экранирование поверхностного заряда и уменьшение электростатического потенциала до его минимального значения. В этих условиях в связи со значительным уменьшением вклада, вносимого электростатической составляющей (см. ур. 1.13), аналогия между микроэмульсионными эффектами и эффектами среды в водно-органических смесях становится еще более очевидной. Причем, в отличие от микроэмульсий на основе неионного ПАВ, в которых красители способны погружаться на различную глубину в полиоксиэтиленовую «мантию», в данной системе индикаторы находятся преимущественно в поверхностной области Штерна. Также здесь возможна перестройка микрокапель и дегидратация поверхности. Структура дианиона всех изученных гидроксиксантовых индикаторов представлена на схеме 1.11.



Краситель	X ¹	X ²	X ³	M
Флуоресцеин	H	H	H	O
2,7-Дихлорфлуоресцеин	Cl	H	H	O
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин)	Br	Br	H	O
2,4,5,7-Тетрайодфлуоресцеин (эритрозин)	I	I	H	O
2,4,5,7-Тетрабромтиофлуоресцеин	Br	Br	H	S
2,4,5,7-Тетранитрофлуоресцеин	NO ₂	NO ₂	H	O
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	H	H	Cl	O
3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	H	H	Br	O
2,7-Динитро-4,5-дибромфлуоресцеин	NO ₂	Br	H	O
2,7-Дибром-4,5-динитрофлуоресцеин	Br	NO ₂	H	O
2,4,5,7,3',4',5',6'-Октабромфлуоресцеин	Br	Br	Br	O
Бенгальский розовый Б (3',4',5',6'-Тетрахлорэритрозин)	I	I	Cl	O
2,7-Дифторфлуоресцеин	F	H	H	O
2,4,5,7-Тетрафторфлуоресцеин	F	F	H	O
3',4',5',6'-Тетрафторфлуоресцеин	H	H	F	O
2,7,3',4',5',6'-Гексафторфлуоресцеин	F	H	F	O

Схема 1.11. Структурная формула дианиона флуоресцеина и его производных

Исходный раствор прямой микроэмульсии бензола в воде, стабилизированной катионным ПАВ – ЦТАБ, был приготовлен следующим образом: 2.3 мл пентанола-1 добавлены к 1.64 г катионного ПАВ; 0.43 мл углеводорода растворены в полученной смеси, и затем добавлено 5.42 мл воды. После смешения всех компонентов получается прозрачная микроэмульсия. Молярное отношение компонентов следующее: ЦТАБ : пентанол-1 : бензол = 1 : 4 : 1.

Расчет pK_a^a проводился на основе зависимостей поглощения от pH, приведенных на рис. 1.62.

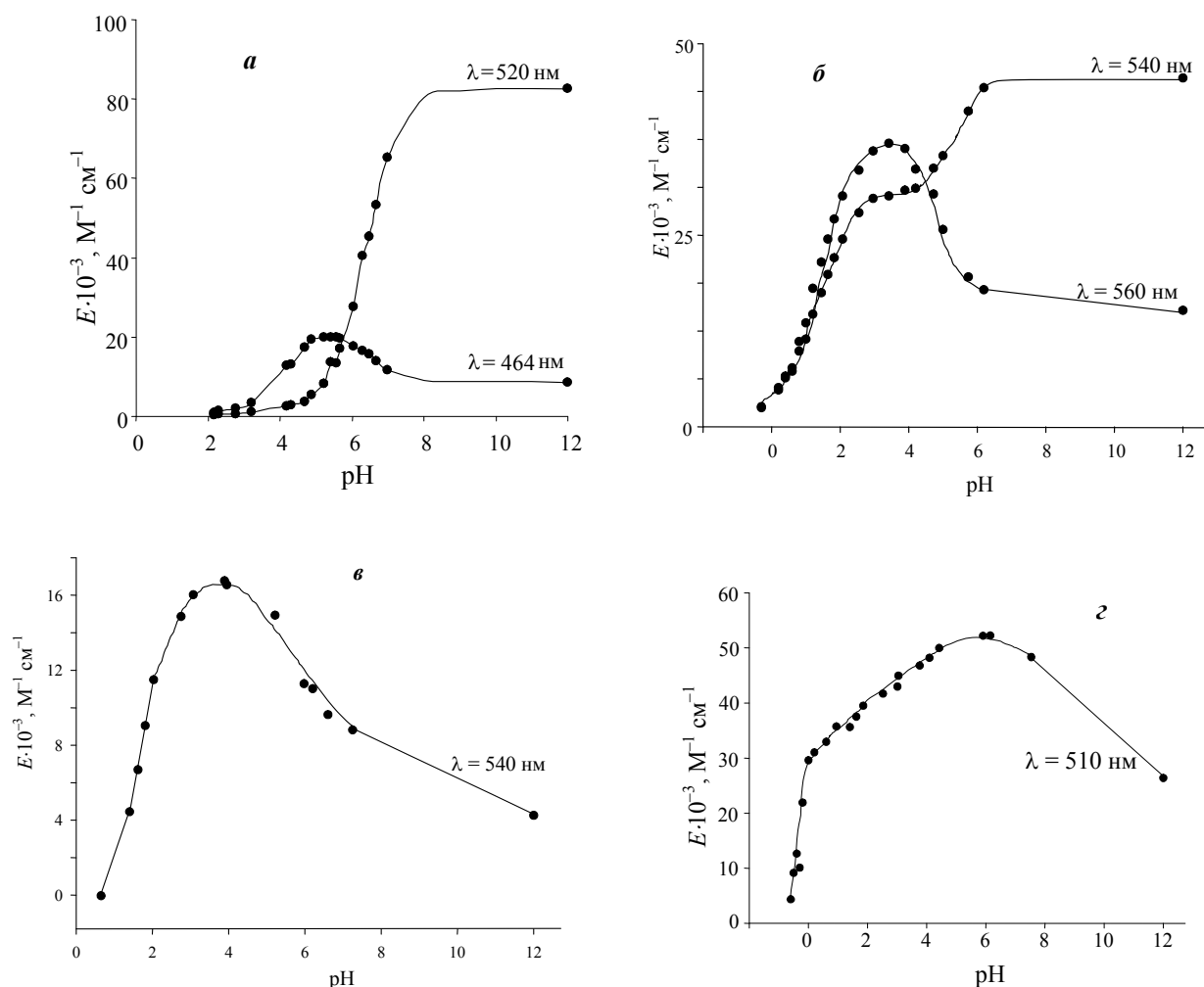


Рис. 1.62. Зависимость коэффициента молярного поглощения от pH в прямой микроэмульсии ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода, $I = 1$ М KCl, $\varphi = 1.3$ %; в кислых средах ($\text{pH} \leq 1$) использовалась шкала $\text{pH}_c = -\lg c_{\text{HCl}}$. (а) 3/,4/,5/,6/-тетрафторфлуоресцеин; (б) 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин; (в) 2,7-динитро-4,5-дибромфлуоресцеин; (г) 2,7-дибром-4,5-динитрофлуоресцеин [А39]

На рис. 1.63 приведены спектры поглощения некоторых изученных гидроксиксантенов при варьировании pH. На рис. 1.64 даны спектры поглощения нейтральной и ионных форм различных флуоресцеиновых красителей в прямой микроэмульсии ЦТАБ–пентанол-1–бензол–вода, $I = 1$ М KCl. Результаты исследований представлены в табл. 1.52 и 1.53.

Локализация сопряженных форм красителей в микроэмульсионной системе. Полученные спектральные данные подтверждают допущение о полном связывании форм гидроксиксантеновых красителей микрокаплями (табл. 1.52).

Зафиксированы батохромные сдвиги ($310\text{--}490\text{ см}^{-1}$) полос поглощения дианиона по сравнению с водными растворами. Например, в водных щелочных растворах значения λ_{max} составляют 491, 502, 515 и 509 нм для флуоресцеина, 2,7-дихлорфлуоресцеина, эозина и 3',4',5',6'-тетрабромфлуоресцеина соответственно. Такие спектральные эффекты типичны для этих красителей при переходе от воды к органическому микроокружению [197]; единственным исключением является 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеин (см. ниже). Для ионов HR^- изученных индикаторов также наблюдаются сольватохромные сдвиги.

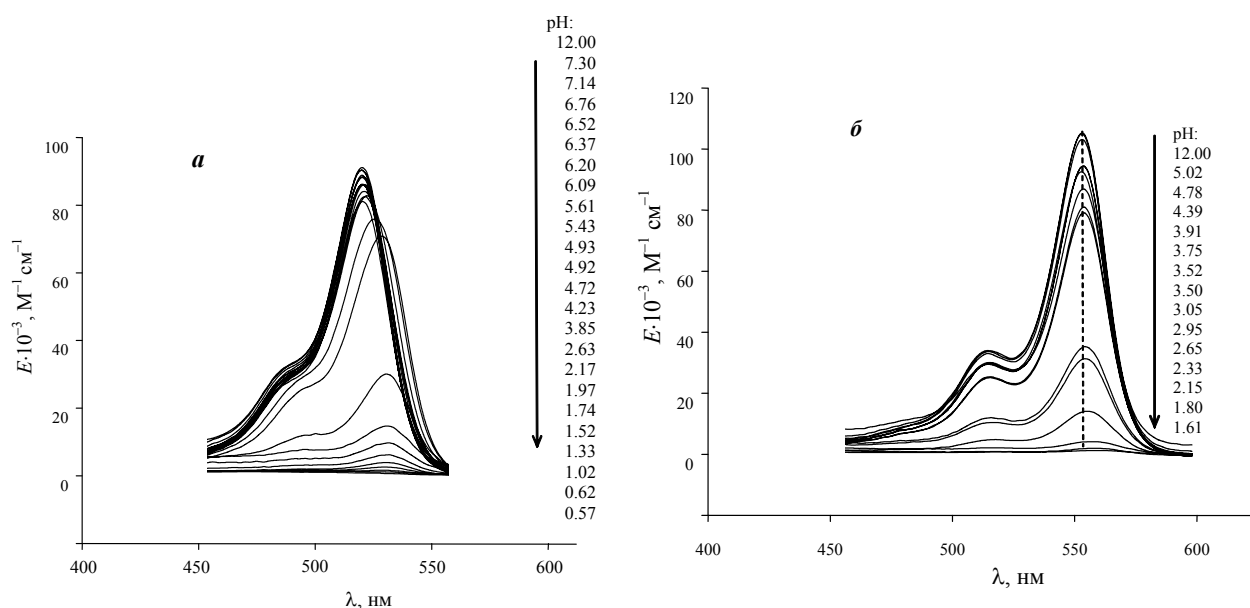


Рис. 1.63. Спектры поглощения 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеина (**a**) и 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеина (**б**) в прямой микроэмульсии ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода при варьировании pH, $I = 1\text{ М КСl}$, $\phi = 1.3\%$ [A38] (с разрешения ACS, номер лицензии 500807450)

Здесь были зарегистрированы подобные эффекты, как и в случае дианионных форм, при переходе от воды к катионным микроэмульсиям. Повышение интенсивности спектра нейтральной формы для всех изученных гидроксиксантенов по сравнению с водной средой обусловлено сдвигом таутомерного равновесия в сторону бесцветного лактона (**IV**) (схема 1.4). Растворимость нейтральных форм данных красителей в воде очень низкая (порядка $10^{-6}\text{--}10^{-5}\text{ М}$), поэтому устойчивые растворы красителей в микроэмульсии в области преобладания нейтральных форм также свидетельствуют о связывании красителей микрокаплями.

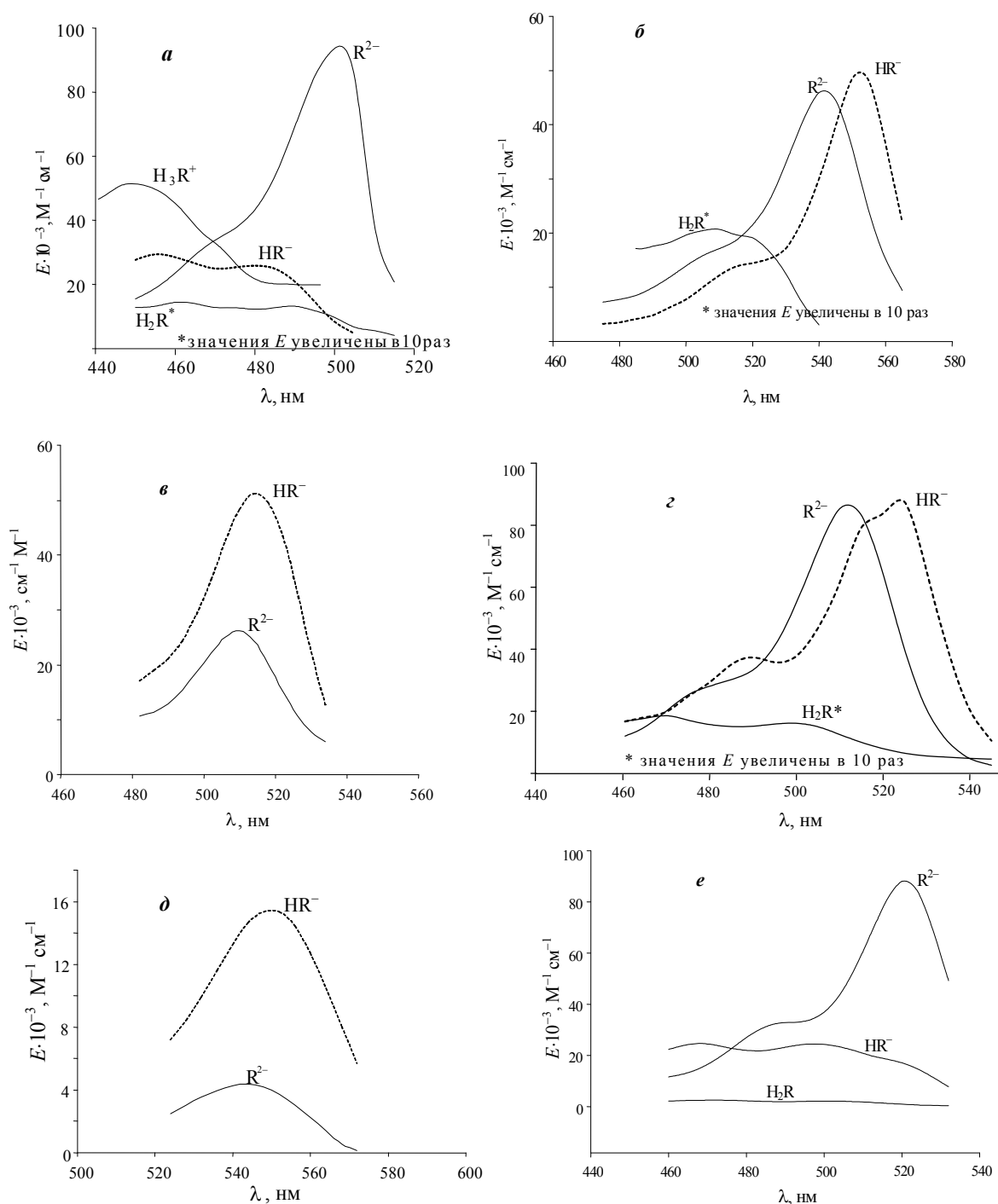


Рис. 1.64. Спектры поглощения сопряженных форм флуоресцеиновых красителей в прямой микроэмульсии ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода, $I = 1 \text{ М КСl}$, $\varphi = 1.3 \%$. (а) флуоресцеин; (б) 2,4,5,7-тетрабром-тиофлуоресцеин; (в) 2,7-дибром-4,5-динитрофлуоресцеин (окрашенная форма H_2R находится в незначительных количествах, чтобы точно определить значения коэффициентов экстинкции); (г) 2,7-дихлорфлуоресцеин; (д) 2,7-динитро-4,5-дибромфлуоресцеин (окрашенная форма H_2R находится в незначительных количествах, чтобы точно определить значения коэффициентов экстинкции); (е) 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеин. Значения E моноаниона красителей рассчитаны по уравнению (1.47) [A39]

Таблица 1.52

Спектральные характеристики флуоресцеиновых красителей в
прямой микроэмульсии ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода,
 $I = 1 \text{ М КСl}$, $\varphi = 1.3 \%$

Краситель	λ_{max} , нм ($E_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$, $\text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$)		
	H_2R	HR^-	R^{2-}
Флуоресцеин ¹	460 (1.58); 485 (1.33)	455 (29.40); 480 (25.88)	500 (93.66)
2,7-Дихлорфлуоресцеин	470 (1.80); 500 (1.66)	490 _{плечо} (37.34); 520 (91.63)	510 (85.38)
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин)	480 (7.46)	505 _{плечо} (38.16); 540 (99.4)	525 (115.66)
2,4,5,7-Тетрайодфлуоресцеин (эритрозин)	490 (14.76)	545 (94.60)	535 (106.46)
2,4,5,7-Тетрабромтиофлуоресцеин	510 (2.56); 540 (1.91)	550 (48.56)	540 (45.94)
2,4,5,7-Тетранитрофлуоресцеин	— ²	525 (63.84)	405 (34.62) ³
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	470 (2.88)	470 (39.61); 498 (33.08)	522 (87.13)
3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	468 (0.99); 496 (0.86)	468 (16.19); 500 (13.33)	492 _{плечо} (22.11); 524 (60.25)
2,7-Динитро-4,5-дибромфлуоресцеин	— ⁴	548 (15.36)	544 (4.38)
2,7-Дибром-4,5-динитрофлуоресцеин	— ⁴	514 (51.13)	510 (26.16)
2,4,5,7,3',4',5',6'-Октабромфлуоресцеин	— ²	516 _{плечо} (41.66); 556 (120.35)	516 _{плечо} (29.37); 552 (92.32)
Бенгальский розовый Б (3',4',5',6'-Тетрахлорэритрозин)	514 (1.03); 546 (3.22)	522 _{плечо} (43.57); 566 (113.50)	522 _{плечо} (46.83); 562 (126.76)
2,7-Дифторфлуоресцеин	460 (5.83); 492 (5.37)	510 (62.32)	502 (95.29)
2,4,5,7-Тетрафторфлуоресцеин	484 (1.23)	528 (80.62)	520 (91.13)
3',4',5',6'-Тетрафторфлуоресцеин	460 (0.83); 500 (0.40)	464 (23.05); 496 (19.12)	520 (82.57)
2,7,3',4',5',6'-Гексафторфлуоресцеин	472 (2.55); 500 (2.15)	468 (24.72); 496 (24.50)	520 (88.02)

¹ H_3R^+ : 445 ($48.53 \cdot 10^3$) при $c(\text{HCl}) = 1\text{--}3 \text{ М}$; ² нейтральная форма практически полностью превращается в бесцветный лактон; ³ лактонная структура дианиона R^{2-} желтая из-за нитрофенольного поглощения; ⁴ окрашенная форма H_2R находится в незначительных количествах, что точно определить значения коэффициентов экстинкции затруднительно.

Таблица 1.53

Значения pK_a^a (± 0.05) флуоресцеиновых красителей в прямой микроэмульсии ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода,
 $I = 1 \text{ М КСl}$, $\varphi = 1.3 \%$, 25°C

Краситель ¹	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	K_{a1}^a/K_{a2}^a
Флуоресцеин ²	5.84	6.50	4.6
2,7-Дихлорфлуоресцеин	5.21	5.12	0.8
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин)	1.74	5.27	$3.4 \cdot 10^3$
2,4,5,7-Тетрайодфлуоресцеин (эритрозин)	1.68	5.04	$2.3 \cdot 10^3$
2,4,5,7-Тетрабромтиофлуоресцеин	1.28	5.21	$8.5 \cdot 10^3$
2,4,5,7-Тетранитрофлуоресцеин	0.07	0.87	6.3
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	5.30	6.47	14.8
3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	5.64	6.49	7.1
2,7-Динитро-4,5-дибромфлуоресцеин	1.73	5.88	$1.4 \cdot 10^4$
2,7-Дибром-4,5-динитрофлуоресцеин	0.50	6.52	$1.0 \cdot 10^6$
2,4,5,7,3',4',5',6'-Октабромфлуоресцеин	3.45	4.33	7.6
Бенгальский розовый Б (3',4',5',6'-Тетрахлорэритрозин)	2.80	3.48	4.8
2,7-Дифторфлуоресцеин	4.65	5.22	3.7
2,4,5,7-Тетрафторфлуоресцеин	2.85	4.33	30.2
3',4',5',6'-Тетрафторфлуоресцеин	4.20	6.45	177.8
2,7,3',4',5',6'-Гексафторфлуоресцеин	2.88	4.33	28.2

¹ Концентрация красителей лежит в области $(0.8-2.0) \cdot 10^{-5} \text{ М}$; ² $pK_{a0}^a = -0.07$ (в концентрационной шкале, $pH_c = -\lg c_{HCl}$).

Анионные и нейтральные частицы индикаторов связываются псевдофазой благодаря электростатическим и гидрофобным взаимодействиям. Возможно, даже катионная форма флуоресцеина связывается катионными микроэмульсиями, так как поверхностный заряд сильно экранирован; наблюдается полоса поглощения катионной формы с $\lambda_{\max} = 445 \text{ нм}$, которая смещена в красную область относительно водного раствора с $\lambda_{\max} = 437 \text{ нм}$. Хотя индикаторы локализируются в области Штерна микроэмульсий, глубина погружения сопряженных форм может различаться. Это вносит дополнительный вклад в неодинаковый характер изменений pK_a гидроксиксантенов по сравнению со значениями в воде, pK_a^w .

Таутомерия и кислотно-основные равновесия флуоресцеиновых красителей в прямой микроэмульсии на основе катионного ПАВ при высокой ионной силе объемной фазы. Исходя из полученных спектральных характеристик индикаторов в прямой микроэмульсии на основе катионного ПАВ (табл. 1.52) можно сделать следующие выводы о таутомерии сопряженных форм гидроксиксантенов. Как уже упоминалось выше, нейтральная форма находится в виде частиц **III** и **IV**, но равновесие сильно смещено в сторону бесцветного лактона (**IV**). Таутомерные превращения моноанионной формы исследованных красителей в микроэмульсии можно описать следующим образом (см. схему 1.4).

(1) Для флуоресцеина, 3',4',5',6'-тетрахлор-, 3',4',5',6'-тетрабром-, 3',4',5',6'-тетрафтор- и 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина преобладает частица **V** (рис. 1.64). Диссоциация происходит согласно схеме $\mathbf{V} \rightleftharpoons \mathbf{VIII} + \text{H}^+$. Следовательно, значения pK_{a2}^a соответствуют $pK_{2,\text{OH}}$, и поэтому становится понятным их практически полное совпадение (табл. 1.53), за исключением $pK_{2,\text{OH}} = 4.33$ для 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина, содержащего атомы галогена в ксантеновой части молекулы. Труднее сравнивать значения pK_{a1}^a , так как они представляют собой величину, зависящую от константы таутомерного равновесия: $pK_{a1}^a = pK_{1,\text{COOH}} + \log(1 + K_T)$. Так, например, уменьшение значения $pK_{1,\text{COOH}}$ при введении атомов галогенов в молекулу красителя может быть скомпенсировано увеличением K_T и т. д.

(2) Таутомерное равновесие для 2,7-дихлорфлуоресцеина, эозина, эритрозина, 2,4,5,7-тетрабромтиофлуоресцеина, 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеина, бенгальского розового Б, 2,7-дифторфлуоресцеина и 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеина смещено в сторону фенолятного таутомера (**VI**) (рис. 1.63, 1.64). Стоит отметить, что значения $E_{\text{max}}(\text{R}^{2-})$ для серусодержащего красителя ниже в 2.5 раза, чем для его кислородсодержащего аналога (табл. 1.52) [197]. Вероятно, снижение значений E_{max} дианионов тиоаналогов при замене кислорода на серу можно объяснить искажением валентных углов в тиопирановом цикле и планарности ксантенового ядра при увеличении атомного радиуса гетероатома, что нарушает сопряжение в нем. Диссоциация

происходит согласно схеме: $\text{VI} \rightleftharpoons \text{VIII} + \text{H}^+$. Значение pK_{a2}^a для большинства красителей этой группы варьирует в пределах 5.04–5.27, что соответствуют $pk_{2,\text{OH}}$. Введение атомов галогена в остаток фталевой кислоты приводит к заметному уменьшению pK_{a2}^a 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеина и бенгальского розового Б, кроме того, для 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеина $pK_{a2}^a = 4.33$, что может быть связано с особенностями влияния атомов фтора на кислотную диссоциацию данного красителя по сравнению с бромпроизводным флуоресцеина. Значение pK_{a1}^a в данном случае представляет собой сумму $\{pk_{1,\text{OH}} + \log(1 + K_T)\}$. Величины $pk_{1,\text{OH}}$ намного ниже для эозина, эритрозина, 2,4,5,7-тетрабромтиофлуоресцеина по сравнению с 2,7-дихлор- и 2,7-дифторфлуоресцеином, которые обладают только двумя атомами галогенов в ксантеновой части молекулы.

(3) Анионы ксантеновых красителей с нитрогруппами подвергаются частичной лактонизации, что приводит к понижению интенсивности поглощающих частиц. При переходе от воды к неводным или мицеллярным средам наблюдается подвижность равновесий ($\text{VI} \rightleftharpoons \text{VII}$) и ($\text{VIII} \rightleftharpoons \text{IX}$) для этих соединений (рис. 1.64, табл. 1.52).

(4) В случае 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина для дианиона преобладающей является лактонная структура (**IX**). Моноанион этого красителя находится преимущественно в виде интенсивно окрашенной фенолятной структуры (**VI**) (рис. 1.65). Диссоциация происходит согласно схеме: $\text{VI} \rightleftharpoons \text{IX} + \text{H}^+$. Лактонная структура дианиона преобладает для 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в растворителях различной природы: в воде, водном этаноле, водном ацетоне, ацетоне, ацетонитриле, ДМСО, трихлорметане, мицеллярных растворах катионных ПАВ [1].

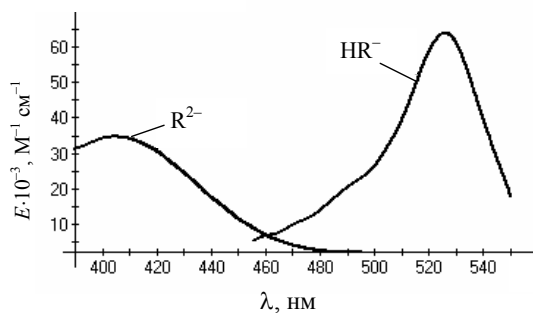


Рис. 1.65. Спектры поглощения ионных форм 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в прямой микроэмульсии ЦТАБ–пентанол-1 – бензол–вода, $I = 1 \text{ М КСl}$, $\varphi = 1.3 \%$

Как видно из данных табл. 1.53, отношение значений ступенчатых констант диссоциации для изученных гидроксиксантонов варьирует в достаточно широких пределах. Это свидетельствует о дифференцирующем действии микроэмульсии на основе катионного ПАВ по отношению к кислотной диссоциации реагентов.

Такая же тенденция в изменении ступенчатых констант диссоциации этих же индикаторов наблюдается и в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50 % [66, 298]. Для сравнения влияния микроэмульсионной системы и водно-этанольной среды на состояние данных электролитов была построена зависимость величин pK_a^a гидроксиксантонов в микроэмульсии от pK_a этих реагентов в смеси вода-этанол [1]. Угловым коэффициентом полученной зависимости указывает на практически одинаковое дифференцирующее действие этих двух систем (рис. 1.66).

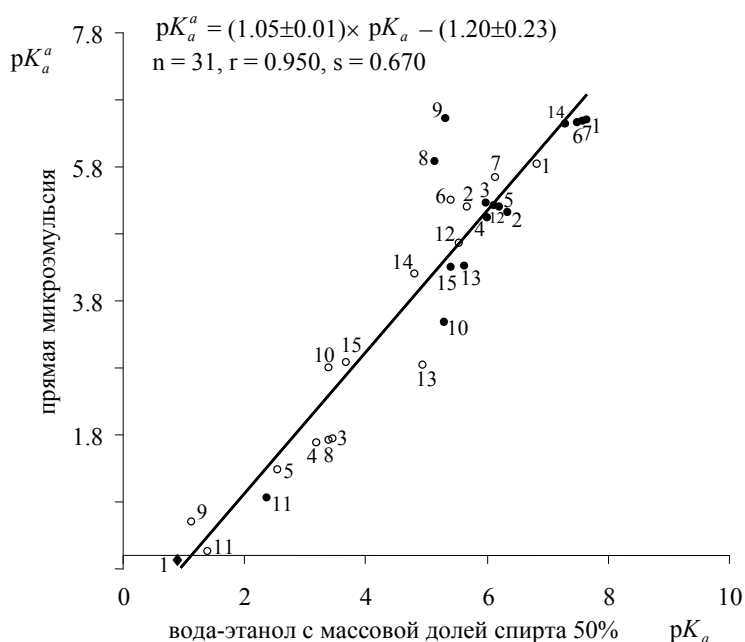


Рис. 1.66. Зависимость pK_a^a флуоресцеиновых красителей в прямой микроэмульсии ЦТАБ–пентанол-1–бензол–вода при $I = 1 \text{ M}$ (KCl) от pK_a в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50 %: \blacklozenge pK_{a0} , \circ pK_{a1} , \bullet pK_{a2} . 1 – флуоресцеин; 2 – 2,7-дихлорфлуоресцеин; 3 – 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин; 4 – 2,4,5,7-тетрайодфлуоресцеин; 5 – 2,4,5,7-тетрабромтиофлуоресцеин; 6 – 3/,4/,5/,6/-тетрахлорфлуоресцеин; 7 – 3/,4/,5/,6/-тетрабромфлуоресцеин; 8 – 2,7-динитро-4,5-дибромфлуоресцеин; 9 – 2,7-дибром-4,5-динитрофлуоресцеин; 10 – бенгальский розовый Б; 11 – 2,4,5,7-тетра-нитрофлуоресцеин; 12 – 2,7-дифторфлуоресцеин; 13 – 2,4,5,7-тетра-фторфлуоресцеин; 14 – 3/,4/,5/,6/-тетрафторфлуоресцеин; 15 – 2,7,3/,4/,5/,6/-гексафторфлуоресцеин

Коэффициент корреляции этой зависимости увеличивается, если из нее исключить значения pK_{a2} 2,7-динитро-4,5-дибромфлуоресцеина и 2,7-дибром-4,5-динитрофлуоресцеина (рис. 1.67), поскольку таутомерные равновесия моно- и дианионов этих красителей имеют более сложный характер по сравнению с другими исследованными флуоресцеиновыми индикаторами.

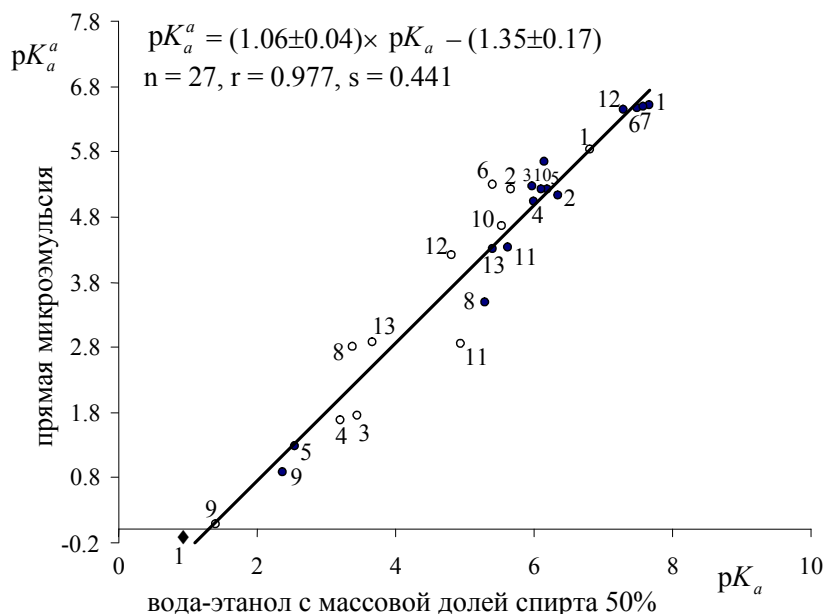


Рис. 1.67. Зависимость pK_a^a флуоресцеиновых красителей в прямой микроэмульсии ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода при $I = 1$ М (KCl) от pK_a в смеси вода-этанол с массовой долей спирта 50 %: ♦ pK_{a0} , ○ pK_{a1} , ● pK_{a2} . 1 – флуоресцеин; 2 – 2,7-дихлорфлуоресцеин; 3 – 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин; 4 – 2,4,5,7-тетрайодфлуоресцеин; 5 – 2,4,5,7-тетрабромтиофлуоресцеин; 6 – 3/,4/,5/,6/-тетра-хлорфлуоресцеин; 7 – 3/,4/,5/,6/-тетрабромфлуоресцеин; 8 – бенгальский розовый Б, 9 – 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеин; 10 – 2,7-дифторфлуоресцеин; 11 – 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеин; 12 – 3/,4/,5/,6/-тетрафторфлуоресцеин; 13 – 2,7,3/,4/,5/,6/-гексафтор-флуоресцеин

Таким образом, причинами дифференцирующего действия организованных растворов на кислотную силу органических кислот являются исключительная неоднородность (сочетание гидрофильных частей и α -метиленовых групп, молекул воды и высокой концентрации электролита) как мицелл ПАВ, так и других наносистем, а также избирательное связывание различных форм реагентов псевдофазой и особенности локализации проб в наноагрегатах, влияние поверхностного заряда, солевые эффекты и различия в строении слоя Штерна.^{14), 15)}

Итоги главы 1

1. Исследования мицеллярных растворов анионного (ДСН), катионного (ЦПХ) и неионного (НФ-12) ПАВ с помощью сольватохромных бетаиновых индикаторов Райхардта различного строения и гидрофобности показали, что в мицеллах ЦПХ и НФ-12 значения λ_{\max} сравнительно близких по гидрофобности красителей различаются примерно так же, как в диполярных апротонных растворителях (~70 нм), а в сильно гидратированных мицеллах ДСН различие несколько меньше (~60 нм). В целом, судя по значениям λ_{\max} , микроокружение более гидрофильных сольватохромных индикаторов во всех типах мицелл ПАВ является более полярным, что обусловлено их большей экспонированностью в область водной фазы.

2. Новый сольватохромный и кислотно-основный бетаиновый индикатор $E_T(13)$ исследован в смеси вода-этанол (50 % масс.) и в мицеллах ДСН. Мицеллярная псевдофаза оказывает сильное дифференцирующее действие на спектральные и кислотно-основные свойства красителя. Кроме того, в воде и во всех изученных системах для данного красителя обнаружено дополнительное кислотно-основное равновесие по сравнению с другими сольватохромными индикаторами, которое обусловлено протонированием атомов азота в 3-пиридинильных заместителях в более кислой области и образованием бесцветного дикатиона. Предложена схема протолитических равновесий индикатора $E_T(13)$, рассчитаны микроконстанты диссоциации и константы таутомерных превращений.

3. Впервые на широком круге объектов (как красителей, так и модифицированных различными ионами мицелл трех катионных ПАВ) установлено, что при добавлении гидрофобных противоионов происходит усиление анизотричности мицелл. Это отражается на значениях pK_a^{ac} бромфенолового синего, а также проявляется в особом эффекте для сольватохромных бетаиновых индикаторов. Последний заключается в вытеснении крупных по размеру дипольных молекул на периферию мицелл катионных ПАВ, которые перестраиваются под действием добавок тозилата, гидросалицилата, бензоата и многих других органических и неорганических ионов (исследовано более двадцати анионов). Это явление было зафиксировано на основании

существенных (в некоторых случаях до 70 нм) гипсохромных сдвигов полос поглощения девяти бетаинов, связанных мицеллами катионных ПАВ, вместо ожидавшегося небольшого батохромного сдвига, отражающего общую гидрофобизацию мицелл, при введении 10-кратного избытка противоионов.

4. Модификация поверхности мицелл анионных ПАВ небольшими добавками гидрофобных органических катионов ($0.003 \text{ M } n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ и $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$) приводит к сильной дегидратации слоя Штерна. Значения эффектов среды достигают 0.6 ед. и вызваны изменением значений как pK_a^i , так и ψ , поскольку укрупнение противоиона приводит к изменению режима мицелл и снижает поверхностную плотность заряда. Такие значения ΔpK_a^a наблюдаются и в системах с высоким содержанием неорганического электролита (до 0.5 M), однако в этом случае изменение значений кислотной диссоциации происходит только за счет экранирования поверхностного заряда. Батохромное смещение спектров поглощения стандартного сольватохромного индикатора в этих системах также свидетельствует о значительной гидрофобизации модифицированной поверхности анионных мицелл.

5. Показана недостаточность (в общем случае) общепринятого в настоящее время подхода к оценке значений электростатического потенциала заряженных поверхностей наноагрегатов индикаторным методом, который основан на моделировании значений показателя внутренней константы, pK_a^i , при помощи кажущихся величин pK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ. Предложено в качестве pK_a^i использовать: (1) значения pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ, (2) значения pK_a^{ac} индикаторов в катионных мицеллах / микроэмульсиях при максимальном экранировании поверхностного заряда, (3) значения pK_a^{ac} гидрофобного красителя N,N' -диоктадецилпродамина (тип заряда $+\pm$, т. е. значения pK_a^i не различаются сильно в ионных и неионных мицеллах ПАВ), который связывается всеми типами мицелл и капель микроэмульсий, а наличие двух длинных углеводородных радикалов обуславливает

фиксированное и одинаковое расположение обеих форм индикатора в мицеллах различных ПАВ и родственных им объектах.

6. Мицеллы катионного ПАВ (ЦПХ) и смешанные мицеллярные растворы (ЦПХ + Твин 80) обладают ярко выраженным и отличным от влияния наноагрегатов других типов ПАВ дифференцирующим действием по отношению к ступенчатой кислотной диссоциации флуоресцеиновых индикаторов.

7. Исследование кислотно-основных равновесий и таутомерных превращений флуоресцеина и одиннадцати его производных в мицеллярных растворах цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ (ЦДАПС) показало сильное дифференцирующее действие этой среды, отличное от такового в мицеллах катионных ПАВ как при низкой, так и при высокой ионной силе. В данном случае эффекты среды подобны значениям ΔpK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ. Равновесие нейтральной формы всех красителей смещается в сторону бесцветного лактона, характерного для исследования соединений в водно-органических средах и мицеллярных системах.

8. В смешанных мицеллах катионного (ЦТАБ) и цвиттерионного (ЦДАПС) ПАВ значения pK_a^{ac} ступенчатой диссоциации флуоресцеина увеличиваются при добавках цвиттергента, хотя и в меньшей степени, чем в катион-неионных мицеллярных системах. Это свидетельствует о том, что мономеры ЦДАПС ведут себя как нейтральные молекулы и, встраиваясь в слой Штерна катионных мицелл, снижают поверхностную плотность заряда и значение ψ .

9. С помощью различных молекулярных зондов обнаружено, что мицеллы ЦДАПС влияют на спектральные свойства так же, как мицеллы катионных ПАВ, и оказывают дифференцирующее действие, сходное с действием мицелл катионных ПАВ, при локализации реагентов в области аммониевого центра молекулы ПАВ. В некоторых случаях, при фиксировании зонда возле сульфонатных групп или между заряженными центрами мономеров ПАВ, мицеллярные растворы ЦДАПС оказывают дифференцирующее действие, сходное с действием анионных либо неионных мицелл соответственно. Модификация мицелл этого ПАВ легко поляризуемыми ионами, в частности перхлорат-, иодид- и др. ионами (всего их испытано более десяти), приводит к отрицательному зарядению мицеллярной поверхности, и

значения ΔpK_a^{ac} индикаторов различного зарядного типа по знаку становятся такими же, как в анионных мицеллах. При этом солевые эффекты при добавках ионов Cl^- вплоть до 0.5 М сходны с эффектами в мицеллярных растворах неионных ПАВ.

10. Ионные равновесия и фотофизические свойства родамина Б изучены в мицеллярных растворах анионного ПАВ (ДСН) с различными добавками (NaCl, пентанол-1, краун-эфир, $(n-C_4H_9)_4N^+$), а также в мицеллах пяти различных неионных ПАВ. Влияние как на фотофизические свойства, так и на протолитические равновесия оказывают неполнота связывания сопряженных форм красителя, природа мицеллярного раствора и модификация мицеллярных поверхностей органическими и неорганическими молекулами / ионами. Времена жизни возбужденного состояния как катионной, так и цвиттерионной форм достигают максимального значения в мицеллах ДСН без гидрофобных добавок и возрастают по сравнению с водными растворами примерно в 2 раза. Появление бесцветного лактона родамина Б, существование которого характерно для водно-органических сред и неводных растворителей, в изученных средах не зафиксировано.

11. Кисотно-основные свойства флуоресцентного красителя N,N' -диоктадецилродамина исследованы в мицеллах катионного, анионного, неионного и цвиттерионного ПАВ, а также в мицеллярных растворах анионного ПАВ при различной концентрации поддерживающего электролита органической либо неорганической природы. На основании анализа данных о pK_a^{ac} предполагается, что наличие у красителя двух длинных углеводородных радикалов обеспечивает примерно одинаковую локализацию как катионной, так и цвиттерионной форм на границе раздела мицелла / вода, при этом диссоциирующая карбоксильная группа находится в области Штерна всех изученных систем, а зарядный тип кислотно-основной пары ($+/\pm$) обеспечивает одинаковый вклад внутренней константы (K_a^i) в кажущиеся значения константы диссоциации, полученные в мицеллах различного типа. Эти факторы делают возможным применение данного индикатора для оценки электростатического потенциала заряженных поверхностей. Кроме того, отчетливая зависимость интенсивности флуоресценции связанного мицеллами N,N' -диоктадецилродамина от pH водной фазы

дает возможность использования этого красителя в качестве флуоресцентного кислотно-основного зонда.

12. Сравнительный анализ спектральных характеристик и значений pK_a^{ac} родамина 19, N,N' -дибутилродамина, N,N' -дигексаметиленродамина, N,N' -дипиперидилродамина в мицеллярных растворах анионного и неионных ПАВ показал, что кислотно-основные свойства исследуемых индикаторов в условиях практически полного связывания псевдофазой сходны со свойствами родамина Б. Это предполагает однотипную локализацию хромофорной части родаминов в соответствующих мицеллах.

13. Влияние добавок неионного ПАВ на характер изменений значений pK_a^{ac} родаминовых красителей (N,N' -диоктадецилродамина и родамина 19) в мицеллярных растворах ДСН показало следующее: при значениях мольной доли ДСН от 1 до 0.5 наблюдается незначительное возрастание величин показателей кажущихся констант, характерное только для индикаторов зарядного типа $(+/\pm)$, а затем резкое уменьшение величин pK_a^{ac} вследствие дегидратации локального окружения красителей, при этом разница pK_a^{ac} в предельных точках зависимости не превышает единицы.

14. Кислотно-основная диссоциация пяти родаминлактамов различного строения в мицеллярных растворах анионного и неионного ПАВ проходит в две ступени в области pH 0.5–5.5, при этом в мицеллах неионных ПАВ показатели констант ступенчатой диссоциации сильно сближаются, а в анионных мицеллах – расходятся более чем на два порядка, что обусловлено типом заряда сопряженных кислотно-основных пар красителей ($2+/\pm$ и $+/0$) и влиянием заряда поверхности наноагрегатов. Дикатион наравне с нейтральной лактамной формой является бесцветным в отличие от структур других аминоксантеновых красителей, для которых протонирование моноаниона происходит в сильно кислых областях и все сопряженные формы индикатора являются окрашенными. При помощи ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано преобладание таутомера дикатионной формы с замкнутым лактамным циклом и двумя протонированными аминогруппами для всех изученных родаминлактамов.

15. Показано, что кислотно-основная диссоциация катионов HR^+ одиннадцати родаминовых красителей в мицеллярных растворах

анионного ПАВ (ДСН) мало зависит от особенностей строения ксантеновой части индикаторов. Полученные значения pK_a^{ac} родаминов находятся в диапазоне 5.07–5.55. При этом наблюдается ярко выраженная зависимость флуоресценции от pH для всех изученных красителей, что дает возможность использовать их в качестве флуоресцентных зондов для мониторинга кислотности жидких сред.

16. Анализ ступенчатой диссоциации тимолфталейна в мицеллярных растворах анионного (ДСН), катионного (ЦТАБ) и неионного (НФ-12) ПАВ показал, что связывание одной из сопряженных форм индикатора является кардинальным способом изменения соотношения констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения. Так, в мицеллярных растворах ДСН нейтральная форма красителя связывается сильно, а моно- и дианион практически не связываются псевдофазой, при этом раздельное определение pK_{a1}^a и pK_{a2}^a невозможно, а оценочные значения этих величин показывают сильную инверсию констант, когда значение pK_{a1}^a на 3 ед. превышает pK_{a2}^a . Это приводит к практически полному исчезновению моноаниона. В мицеллах ЦТАБ и НФ-12 удастся определить обе константы, причем $K_{a1}^a > K_{a2}^a$.

17. Значения pK_a^a α -, β - и γ -динитрофенолов в мицеллярных растворах катионного, неионного и цвиттерионного ПАВ в условиях полного связывания сопряженных форм псевдофазой оценены из концентрационных зависимостей кажущихся констант; рассчитаны также константы связывания молекул и ионов динитрофенолов мицеллами. Судя по величинам эффектов среды, мицеллы катионного, неионного и цвиттерионного ПАВ проявляют сильное и отличное друг от друга дифференцирующее действие по отношению к кислотной диссоциации сравнительно близких по строению динитрофенолов.

18. Значения электростатического потенциала мицелл ЦТАБ оценены с помощью значений pK_a^{ac} динитрофенолов. Так, величины pK_a^i моделировались показателями кажущихся констант диссоциации этих индикаторов в мицеллярных растворах ЦТАБ при высокой концентрации фонового электролита (4 М KCl), в мицеллах неионного и цвиттерионного ПАВ. В двух последних случаях результаты расчетов

показывают довольно большой разброс значений ψ , несмотря на сходство в строении всех трех индикаторов и малый размер их молекул, вследствие неодинакового дифференцирующего действия мицелл ЦТАБ и мицелл неионного и цвиттерионного ПАВ по отношению к кислотной диссоциации исследованных динитрофенолов. Использование в качестве pK_a^i значения pK_a^{ac} в системе ЦТА⁺, 4 М КСl дает меньший разброс значений ψ , из-за локализации индикаторов в слое Штерна одних и тех же мицелл. Теоретически рассчитанные по уравнению Ошимы-Хили-Уайта величины ψ для сферических мицелл ЦТАБ и оцененные с помощью pK_a^a динитрофенолов совпадают лишь ориентировочно.

19. Мицеллярная система (ЦТАБ + 4 М КСl), обладающая приблизительно таким же дифференцирующим действием, как 50 %-ный (по массе) водный этанол, оказалась средой, во многих отношениях ценной для исследования протолитических равновесий сложных многофункциональных реагентов, ограниченно растворимых в воде и склонных к таутомерным превращениям. Сопоставление значений микроконстант ионизации со значениями, найденными в мицеллярных растворах катионного ПАВ при низкой ионной силе, показало, что высокая ионная сила объемной фазы (4 М КСl) способствует ослаблению гидратации мицеллярной поверхности.

20. Прямые микроэмульсии (бензол – пентанол-1 – ПАВ – вода) оказывают сильное дифференцирующее действие по отношению к ступенчатой диссоциации красителей, что определяется как типом заряда соответствующей кислотно-основной пары, так и смещением положения таутомерных равновесий в псевдофазе и избирательным связыванием ею различных ионных и молекулярных форм. Спектральные характеристики и параметры протолитических равновесий в микроэмульсиях близки по значениям к таковым в мицеллах соответствующих ПАВ.

21. Как показал анализ значений pK_a для 31 равновесия диссоциации, прямая микроэмульсия ЦТАБ – пентанол-1 – бензол – вода при высокой ионной силе (1 М КСl) оказывает сильное дифференцирующее действие на кислотную диссоциацию гидроксиксантовых красителей различного строения, которое примерно соответствует влиянию 50%-ного (по массе) водного этанола.

Несмотря на то, что значения pK_a реагентов при переходе от воды к микроэмульсии на основе ЦТАБ при $I = 1$ М КСl изменяются сравнительно мало, значения ΔpK_{ai}^a ($= pK_{ai}^a - pK_{ai}^w$) варьируют в достаточно широком интервале от -2.2 до $+1.65$ единиц.

22. Впервые показана возможность осуществления холинэстеразного гидролиза флуорогенных субстратов диацетил- и дибутирилфлуоресцеина с использованием мицелл цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ в качестве оптимальной среды для протекания реакции. В мицеллярных растворах неионного и анионного ПАВ ингибируется как самопроизвольный, так и ферментативный гидролиз субстратов, а в мицеллярных растворах катионных ПАВ доля скорости самопроизвольного гидролиза слишком велика.

23. В присутствии цвиттерионных мицелл повышение температуры до 60°C и увеличение pH до 11 не приводит к снижению каталитической активности фермента вследствие того, что агрегаты ПАВ, возможно, предохраняют биологически активную конформацию полипептидной цепи от денатурации, при этом сохраняется подвижность активной поверхности фермента в районе каталитического центра. Изучена кинетика гидролиза флуорогенных субстратов, получены значения максимальной скорости ферментативной реакции и константы Михаэлиса, K_M . Так, для дибутирилфлуоресцеина при pH 8.4 – 9.1 и температуре 37°C $K_M = (1.86 \pm 0.07) \cdot 10^{-6}$ М. Предложенная методика может использоваться для определения активности холинэстеразы.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 1

¹⁾ По-видимому, существование мицелл ПАВ было окончательно установлено 100 лет тому назад: в 1913 году было опубликовано подробное исследование Райхлера [Reychler A. Z. Chem. Ind. Koll. – 1913. – Bd. 12. – №. 5. – S. 277–283] и краткое сообщение МакБэна [McBain J. W. Trans. Faraday Soc. – 1913. – V. 9. – P. 99–101].

²⁾ Оценки значения межфазного натяжения на границе раздела мицелла ПАВ / вода, даваемые разными авторами, колеблются в достаточно широких пределах. Так, Булавин с соавторами приходят к оценке 0.5 мДж/м² [Bulavin L. A., Garamus V. M., Karmazina T. V. [et al.] Colloids Surf. A. – 1998. – V. 131. – P. 137–144]. Македж [Mukerjee P. In: Solution Chemistry of Surfactants. V. 1. Ed. K. L. Mittal. N.Y. : Plenum Publ. Corp., 1979. P. 153–174] и

Русанов [19] приравнивают обсуждаемое значение значению на границе раздела вода / масло ($20\text{--}40 \text{ мДж/м}^2$). Наконец, сопоставив различные литературные данные (от 17 до 50 мДж/м^2) и проведя собственные вычисления, Зана приходит к значению 20 мДж/м^2 [Zana R. *Langmuir*. – 1996. – V. 11. – №. 6. – P. 2314–2315]. В то же время, согласно критерию Ребиндера-Щукина, это значение должно соответствовать энергии, соизмеримой с энергией теплового движения молекул воды, и составлять порядка $0.01\text{--}0.001 \text{ мДж/м}^2$. Этот критерий отвечает условию лиофильности, т. е. термодинамической устойчивости мицеллярного раствора ПАВ. Разумеется, от выбора значения обсуждаемой величины межфазного натяжения зависит правильность оценки лапласовского давления в наноразмерном объекте, в данном случае – в мицелле ПАВ.

³⁾ Вообще, число публикаций, посвященных описанию размера, формы и других характеристик мицелл ПАВ чрезвычайно велико и постоянно возрастает. В качестве примера можно привести недавнее исследование водных растворов ЦТАБ методом динамического рассеяния света [Movchan T. G., Soboleva I. V., Plotnikova E. V. [et al.] *Colloid J.* – 2012. – V. 74. – P. 239–247].

⁴⁾ В известной монографии Сердюка и Кучера описано множество примеров превращений сферических мицелл в анизометрические [Сердюк А. И., Кучер Р. В. *Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ*. К.: Наукова думка, 1987. 204 с.]. Некоторые авторы сообщают о наличии целой серии мицеллярных переходов в растворах катионных ПАВ при концентрациях, достаточно близких к KKM (которая, следовательно, обозначается как KKM_1), и даже приводят значения KKM_2 , KKM_3 и KKM_4 , найденные из кондуктометрических измерений [Korotkikh O. P., Kochurova N. N., Hong P.-D. *Mendelev Commun.* – 2008. – V. 18. – P. 347–349].

⁵⁾ Разумеется, понятие «полное связывание» псевдофазой мицелл подразумевает лишь отсутствие субстрата в непрерывной (водной) фазе в концентрациях, обнаружимых используемыми экспериментальными методами, например, спектрофотометрией.

⁶⁾ Как показали кристаллографические исследования, проведенные на примере 2,6-ди-трет-бутил-4-(2,4,6-трифенилпириний)фенолята, протонирование фенольной группы лишь незначительно изменяет геометрию молекулы, по крайней мере в твердом состоянии [Shekhovtsov S. V., Omelchenko I. V., Dyakononko V. V. [et al.] *Dyes and Pigments*. – 2012. – V. 92. – №. 1. – P. 1394–1399].

⁷⁾ Подробному исследованию водных растворов додецилсульфатов тетраалкиламмониев посвящены работы Балес и соавторов [Bales B. L., Tiguida K., Zana R. *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108. – P. 14948–14955; Bales B. L., Zana R. *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – P. 1579–1581].

⁸⁾ Как известно, введение тетраалкиламмониевых катионов в мицеллы ДСН существенно изменяет структуру последних [Szajdzinska-Pietek E., Gebicki J. L. J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – № 36. – P. 13500–13504; Bonilha J. B. S., Zumstein Georgetto R. M., Abuin E. [et al.] J. Colloid Interface Sci. – 1990. – V. 135. – № 1. – P. 238–245].

⁹⁾ Согласно измерениям ζ -потенциала, выполненным Сайто и сотрудниками, степень диссоциации мицелл додецилсульфата, модифицированных органическими катионами, уменьшается в ряду $N(CH_3)_4^+ \div N(C_4H_9)_4^+$ [Saito S., Taniguchi T., Kitamura K. J. Colloid Interface Sci. – 1971. – V. 37. – № 1. – P. 154–164].

¹⁰⁾ Ионы ПАВ принято изображать в виде заряженной группы и электронейтрального углеводородного радикала, но это может не соответствовать реальной ситуации. Так, квантово-химические расчеты, проведенные как полуэмпирическими методами [Huibers P. D. T. Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 7546–7550], так и *ab initio* [Yan P., Xiao J.-X. Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 244. – P. 39–44.], показали, что хотя основная часть заряда и локализована на головной группе иона, но определенная его доля сосредоточена на α -CH₂-группе и частично – даже на алкильном «хвосте». При этом в ионе *n*-додецилсульфата заряд на головной группе составляет –1.13, а на α -CH₂-группе: +0.18; оставшаяся часть заряда аниона, –0.05, приходится на углеводородную цепь, но в случае схожего аниона – *n*-додецилсульфоната – на концевой группе сосредоточен заряд, равный –0.66, на соседнем атоме углерода: –0.40, а на остальной части полиметиленовой цепи: + 0.06 [Huibers P. D. T. Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 7546–7550]. Наконец, в случае иона *n*-додецилтриметиламмония заряды на соответствующих трех фрагментах найдены следующими: +0.73, +0.16 и +0.11 [Huibers P. D. T. Langmuir. – 1999. – V. 15. – P. 7546–7550.]. Расчеты относятся к вакууму, но возможно, что тенденции сохраняются и в водной среде, что может, к примеру, ослабить когезию углеводородных цепочек в мицелле и усилить гидратацию области Штерна, включая и α -метиленовую группу.

¹¹⁾ Ион тозилата существенно модифицирует свойства мицелл катионных ПАВ, вытесняя с их поверхности ионы Cl[–] и Br[–]. Исследование заполненного адсорбционного монослоя тозилата цетилтриметиламмония на границе раздела вода/воздух проливает дополнительный свет на систему, образованную этой парой ионов [Bell G. R., Bain C. D., Li Z. X. [et al.] J. Amer. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – № 42. – P. 10227–10228; Li Z. X., Bain C. D., Thomas R. K. [et al.] J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – № 47. – P. 9473–9480]. Применение метода отражения нейтронов и других подходов показало, что наиболее вероятна позиция иона C₇H₇SO₃[–] над молекулами воды, выше погруженной в воду триметиламмониевой группы. В то же время, в случае раствора бромид цетилтриметиламмония анионы адсорбционного слоя находятся в контакте с молекулами воды.

Новые данные о поведении кислотно-основных индикаторов в растворах катионного ПАВ в присутствии аниона тозилата имеются в нашей недавней работе [Mchedlov-Petrosyan N. O., Kamneva N. N., Kharchenko A. Yu. [et al.] Вестник Харьковского университета. Химия. – 2013. – № 1085. – Вып. 22(45). С. 67–77].

¹²⁾ В литературе можно найти информацию о характере локализации как органических противоионов, так и молекул (ионов) индикаторов в мицеллах ПАВ, полученную методом ЯМР. Так, Бахофер и др. показали, в мицеллах бромида *n*-тетрадецилтриметиламмония группа COO^- нафтоатов и бензоатов локализована вблизи групп $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ПАВ, в то время как ароматические фрагменты аниона окружены углеводородными цепочками [Bachofer S. J., Turbitt R. M. J. Coll. Int. Sci. – 1990. – V. 135. – P. 325–334; Bachofer S. J., Simonis U., Nowicki T. A. J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 480–488]. Сепулведа еще раньше предположил аналогичную локализацию для тозилата в мицеллах ЦТАБ [Sepúlveda L. J. Coll. Int. Sci. – 1974. – V. 46. – P. 372–379], а Бантон и Минч – для бензойных кислот в мицеллах катионного ПАВ [Bunton C. A., Minch M. J. J. Phys. Chem. – 1974. – V. 78. – P. 1490–1498].

В недавней работе методом ^1H ЯМР с использованием техники NOESY было исследовано расположение фенола и фенолята в мицеллах ЦТАБ [Sabatino P., Szczygiel A., Sinnaeve D. [et al.] Colloids Surf. A. – 2010. – V. 370. – P. 42–48]. Локализация фенолята найдена такой же, как для вышеупомянутых анионов нафтоатов и бензоатов [Bachofer S. J., Turbitt R. M. J. Coll. Int. Sci. – 1990. – V. 135. – P. 325–334; Bachofer S. J., Simonis U., Nowicki T. A. J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 480–488]. В то же время, группа OH молекулы фенола в большей степени выдвинута в водную фазу, а фенильное кольцо расположено между катионными головными группами ПАВ [Sabatino P., Szczygiel A., Sinnaeve D. [et al.] Colloids Surf. A. – 2010. – V. 370. – P. 42–48].

Другой важный аспект: характер локализации ионизирующейся группы кислотно-основного индикатора. В соответствии с данными спектроскопии ^1H ЯМР, группа COOH 4-*n*-октадецилокси-1-нафтойной кислоты локализована главным образом в области головных групп в мицеллах как ЦТАБ, так и ДСН, и в области первого эфирного звена неионного ПАВ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$ [Lovelock B., Grieser F., Healy T. W. J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – P. 501–507]. Сходный характер расположения индикатора *n*-гептадецил-гидроксикумарина представляется правдоподобным исходя из электронных спектров поглощения [Drummond C. J., Grieser F. J. Photochem. Photobiol. – 1987. – V. 45. – P. 19–34]. На основании спектров ^1H ЯМР Минч и др. сделали вывод о тесном взаимодействии исследованных ими ароматических карбанионов с головными группами ПАВ в мицеллах ЦТАБ [Minch M. J., Giaccio M., Wolff R. J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – P. 3766–3772]. Стандартный сольватохромный индикатор Райхардта ориентирован фенолятной группой (или фенольной – в

прото-нированном виде) в сторону границы раздела вода/мицелла [Zachariasse K., Van Phuc N., Kozankiewicz B. – J. Phys. Chem. – 1981. – V. 85. – P. 2676–2683; Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W. – Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1986. – V. 81. – P. 95–106].

¹³⁾ Многочисленные данные, полученные Бантоном, Номе и их сотрудниками, согласуются с предположением о том, что в области четвертичных атомов азота в мицеллах цвиттерионных алкилдиметил-аммонийпропансульфонатов имеет место адсорбция сравнительно гидрофобных неорганических анионов [Frescura V. L. A., Marconi D. M. O., Zanette D. [et al.] J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 11494–11500; Profio P. Di., Germani R., Savelli G. [et al.] Langmuir. – 1998. – V. 14. – P. 2662–2669; Beber R. C., Bunton C., Savelli G. [et al.] Progr. Coll. Polym. Sci. – 2004. – V. 128. – P. 249–254; Tondo D. W., Priebe J. M., Souza B. S. [et al.] J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 11867–11869; Farrukh M. A., Beber R. C., Priebe J. P. [et al.] Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 12995–13000; Priebe J. P., Satnami M. L., Tondo D. W. [et al.] J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 14373–14378; Priebe J. P., Souza B. S., Micke G. A. [et al.] Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 1008–1012; Priebe J. P., Souza B. S., Silva M. [et al.] Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 1758–1746; Pedro J. A., Mora J. R., Silva M. [et al.] Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 17623–17631]. Об этом, в частности, говорят и электрокинетические данные [Frescura V. L. A., Marconi D. M. O., Zanette D. [et al.] J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – P. 11494–11500; Profio P. Di., Germani R., Savelli G. [et al.] Langmuir. – 1998. – V. 14. – P. 2662–2669; Beber R. C., Bunton C., Savelli G. [et al.] Progr. Coll. Polym. Sci. – 2004. – V. 128. – P. 249–254].

¹⁴⁾ В последнее время для тестирования водных растворов ПАВ наряду с применением новых флуоресцентных индикаторов, таких, например, как семикарбазидные и тиосемикарбазидные производные пирена [Maity A., Das S., Mandal S. [et al.] RSC Advances. – 2013. – V. 3. – P. 12384–12389.], по-прежнему широко используются красители ксантенового ряда [Pellosi D. S., Estevão B. M., Semensato J. [et al.] J. Photochem. Photobiol. A. – 2012. – V. 247. – P. 8–15; Pellosi D. S., Estevão B. M., Freitas C. F. [et al.] Dyes and Pigments. – 2013. – V. 99. – P. 705–712].

¹⁵⁾ Анализ проблемы дифференцирования кислотно-основных свойств реагентов в мицеллярных растворах ПАВ с более широким привлечением данных других авторов можно найти в работе, содержащейся в выходящей одновременно монографии [Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Kamneva N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In: Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage, N. Y.: Nova Publishers, 2013].

ГЛАВА 2

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ*

2.1. Селективное связывание реагентов макроциклическими молекулами в водных растворах

2.1.1. Взаимодействия «гость-хозяин» в водных растворах циклодекстринов. Циклодекстрины (ЦД) – циклические олигосахариды *D*-глюкопиранозы, соединенной α -1,4-гликозидными связями. Благодаря межмолекулярным водородным связям они образуют усеченные конусоподобные структуры с большими внутренними гидрофобными полостями и гидрофильной внешней поверхностью в водных растворах [299–327]. Циклодекстрины могут включать от шести и более *D*-глюкопиранозных единиц и, следовательно, различаться диаметром полостей. Так, наиболее распространенными и часто используемыми циклическими олигосахаридами являются соединения, включающие шесть, семь и восемь глюкопиранозных единиц – α -, β - и γ - ЦД соответственно (рис. 2.1) [299–302, 318, 324]. На рис. 2.2 представлено объемное схематическое изображение полостной молекулы β -ЦД. Диаметры α - и γ - ЦД составляют 5.7 и 9.5 Å соответственно [299–302, 318, 324]. Известно несколько других, менее распространенных циклодекстринов, включая δ -ЦД и ε -ЦД (девять и десять глюкопиранозных единиц соответственно), а также пятичленный пре- α -циклодекстрин [299, 201].

Наличие полостей в молекулах ЦД делает их так называемыми «молекулярными корзинами», которые являются подходящими рецепторами или «хозяевами» для широкой выборки включаемых в них нейтральных и ионных субстратов («гостей») [299–327]. Наличие трех гидроксильных групп у каждой глюкопиранозной единицы (рис. 2.1) в молекуле ЦД позволяет химически их модифицировать [299–302, 318, 324]. Относительно легкое получение модифицированных циклодекстринов со специфическими свойствами, которые задаются целенаправленно, определяет их большую популярность как молекул-«хозяев».

* Большая часть результатов данной главы опубликована в наших работах [A24, A25]. См. список авторских публикаций.

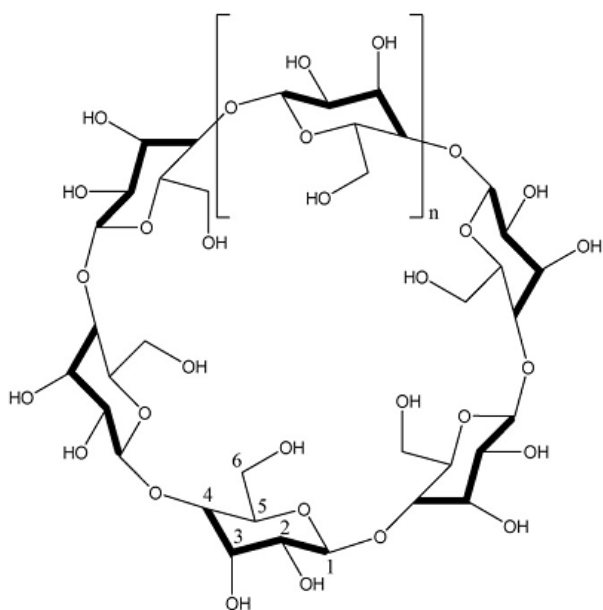


Рис. 2.1. *D*-глюкопиранозные единицы, соединенные α -1,4-гликозидными связями, в циклодекстринах ($n = 1$ α -ЦД; $n = 2$ β -ЦД и $n = 3$ γ -ЦД). Первичные гидроксильные группы в положении C(6) и две вторичных гидроксильных группы в положениях C(2) и C(3) [324]

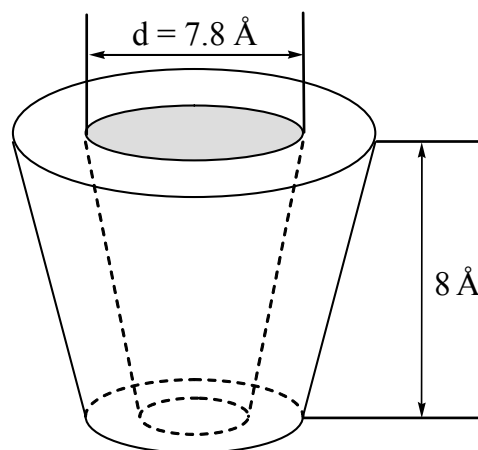


Рис. 2.2. Объемное схематическое изображение полостной молекулы β -ЦД

В табл. 2.1 представлены некоторые физико-химические свойства циклодекстринов различного размера цикла. В целом, свойства циклических олигосахаридов относительно равномерно изменяются в ряду от α - к γ -циклодекстрину. Однако такое монотонное изменение свойств нарушается при рассмотрении растворимости циклодекстринов в воде, которая значительно меньше у соединения с нечетным числом глюкопиранозных единиц. Данный факт имеет несколько интерпретаций, например, нарушение водородных связей структуры воды агрегированным β -ЦД, образование внутримолекулярных водородных связей и др. [300].

В работе Г. М. Павловой с сотрудниками [312] приведены исследования гидродинамических свойств α -, β - и γ - циклодекстринов в разбавленных растворах (в качестве растворителей использовалась вода, диметилформамид и диметилсульфоксид). На основании полученных экспериментальных данных и теоретических расчетов

авторами была оценена толщина сольватной оболочки молекул циклодекстринов в различных растворителях. Эти результаты являются ценными для эффективного проведения различных реакций в растворах полостных молекул циклодекстринов, так как взаимодействие субстратов может происходить не только внутри полости, но и на поверхности молекулы ЦД.

Таблица 2.1

Физико-химические характеристики α -, β - и γ -циклодекстринов [299, 324]

Характеристика	α -ЦД	β -ЦД	γ -ЦД
Молекулярная масса безводного соединения	973	1135	1297
Число глюкопиранозных единиц	6	7	8
Число молекул воды, находящихся в устойчивых гидратах ЦД:			
Общее количество	6.4	9.6	14.2
Внутри полости	2	6	8.8
Диаметр внутренней полости, Å	5.7	7.8	9.5
Внешний диаметр молекулы, Å	14.6	15.4	17.5
Высота, Å	8	8	8
Растворимость в воде, мг/мл (25°C)	130	18.5	249
ΔH образования раствора, кДж/моль	32.1	34.7	32.3
ΔS образования раствора, Дж/К·моль	57.7	48.9	61.4
pK_a (25°C, по данным потенциометрии) ¹⁾	12.33	12.20	12.08

Обычно взаимодействие ЦД с неполярной молекулой-«гостем» приводит к образованию молекулярных соединений включения состава 1:1, в которых субстрат находится в полости циклодекстрина. Существуют также равновесные процессы более высокого порядка: образование комплексов 1:2 или кратных агрегатов с участием более одного циклодекстрина, часто существующих одновременно [299].

Движущей силой включения «гостя» в молекулу ЦД является стерическое соответствие; высвобождение высокоэнергетической воды, гидрофобные эффекты, взаимодействия ван-дер-Ваальса, в том числе дисперсионные и диполь-дипольные взаимодействия, взаимодействия с переносом заряда, электростатические взаимодействия и водородные связи [299–302].

¹⁾ См. примечание в конце главы 2.

Месснер и соавторы [324] отмечают способность немодифицированных молекул циклодекстринов к самоассоциации с образованием агрегатов. Об образовании агрегатов циклическими олигосахаридами с различными ковалентно пришитыми функциональными группами (например, пертиолированный β -ЦД, карбоксиметил- β -ЦД, ди- и триметилованный β -ЦД) также упоминается в литературе [315, 324]. Самые большие агрегаты наблюдаются для β -ЦД: в диаметре они достигают несколько микрометров. Аномально низкая растворимость β -ЦД объясняется также интенсивным образованием агрегатов при его концентрации выше 3 мМ. В табл. 2.2 приведены характеристики агрегатов циклодекстринов.

Таблица 2.2

Характеристики агрегатов циклодекстринов [324]

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

Циклодекстрины образуют комплексы с огромным количеством соединений: фуллеренами [328], красителями [303, 307–310, 313, 314, 316–318, 322, 329, 330], аминокислотами [321, 331], производными адамантана [332], различными спиртами, аминами и ароматическими соединениями [305, 306, 333], всевозможными лекарственными средствами [334, 335].

В работе [336] изучали возможность хроматографического разделения флуоресцеина, эозина, эритрозина и бенгальского розового, используя подвижную фазу, модифицированную циклодекстринами. Полученные результаты указывают на то, что связывание красителя лучше проходит в растворе γ -ЦД, который характеризуется большим размером полости. Это позволило авторам предположить, что связывание реагентов полостью циклодекстринов происходит преимущественно по ксантеновому фрагменту молекул флуоресцеиновых красителей.

К аналогичным результатам пришли авторы работы [239], получив значения констант связывания циклодекстринами галогенпроизводных флуоресцеина – эритрозина и бенгальского розового, исходя из различных спектральных свойств красителей. Константы связывания возрастают с увеличением размера полости молекулы-«хозяина». Впрочем, величины констант невелики (порядка $10 \div 50 \text{ M}^{-1}$), что говорит об отсутствии стабильных комплексов. Такое поведение флуоресцеинов отлично от характера взаимодействия с циклодекстринами азотсодержащих аналогов ксантеновых красителей – родаминов. Так, константа ассоциации комплекса родамина Б (формы R^{\pm}) и β -циклодекстрина достигает 2900 M^{-1} , что говорит о существовании достаточно устойчивых комплексов состава 1:1 [239].

В последнее время в литературе появились статьи, где рассматриваются взаимодействия в более сложных системах, содержащих ПАВ и циклодекстрины [304, 323, 325, 326]. Так, добавление β -ЦД к мицеллярному раствору неионного ПАВ Тритона X-165, в мицеллах которого солюбилизирован флуоресцентный зонд феносафранин, приводит к разрушению мицеллярных агрегатов, переходу субстрата в водную фазу и образованию комплекса «мономер ПАВ – β -ЦД» состава 1:1 [323, 326].

При этом наблюдается увеличение значения KKM для неионного ПАВ в данной системе, и при больших концентрациях ПАВ в этой смешанной системе вновь образуются мицеллы, существующие наряду с комплексами полостных молекул с ПАВ. В работах других авторов [304, 325] также рассматриваются смешанные системы «циклодекстрин–ПАВ» и отмечается, что при высоких концентрациях ПАВ существуют три вида частиц: молекулы ЦД, комплекс молекул ЦД

и ПАВ или субстрата, мицеллы ПАВ. Следует также отметить интересную работу Сильвы с сотрудниками [305], где рассматриваются два модифицированных β -ЦД различной гидрофобности и молекулы β -ЦД, которые вводились в обращенную микроэмульсию на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ. В качестве зондов использовали красители – *n*-нитроанилин, ферроцен, метиловый оранжевый. Отмечено, что два модифицированных β -ЦД локализуются различным образом в обращенной микроэмульсии: в углеводородной (объемной) фазе, а более водорастворимый аналог локализуется в водной капле, тогда как обычная молекула β -ЦД вообще не солюбилизирована в обращенной микроэмульсии. При этом константа ассоциации метилового оранжевого с молекулой модифицированного β -ЦД, находящегося в полярном ядре микрокапли, в десять раз меньше, чем в водном растворе. Авторы предлагают использование таких систем в качестве нанореакторов для асимметричного синтеза.

Циклодекстрины находят широкое применение во всевозможных реакциях, в частности, для изменения спектральных и протолитических свойств индикаторных красителей [303, 307–310, 313, 314, 316–318, 322, 329, 330]. Например, достаточно изученными являются взаимодействия «гость-хозяин» фенолфталеина и β -ЦД, для данного процесса включения имеются константы ассоциации [303, 337–339]. Однако протолитические равновесия флуоресцеина, относящегося к числу наиболее популярных люминофоров и подобного по химическому строению фенолфталеину, в растворах β -ЦД изучены крайне отрывочно. При этом известно, что как нейтральная форма, так и дианион красителя связываются полостной молекулой [239, 337]. Кроме того, ковалентная привязка флуоресцеина к молекулам β - и γ -ЦД позволяет получить ценный водорастворимый реагент, используемый в супрамолекулярной химии [340, 341]. Взаимодействия «гость–хозяин» между акридиновым оранжевым и β -ЦД с точки зрения влияния последнего на фотофизические характеристики, спектры поглощения и кислотно-основные равновесия красителя подробно исследованы в работе Шейха и др. [309]. На основании спектров поглощения и флуоресценции было показано, что нейтральная форма индикатора достаточно сильно связывается полостью ЦД по сравнению с катионной формой. При этом наблюдается понижение значения pK_a

акридинового оранжевого по сравнению с водой примерно на одну единицу, что связано с избирательным связыванием сопряженных форм красителя.

Далее излагаются результаты нашей экспериментальной работы по изучению протолитических равновесий индикаторов в водных растворах циклодекстринов.

2.2. Влияние циклогептаамилозы (β -циклодекстрина) на кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых красителей в водных растворах*

Как известно, введение супрамолекул в водные растворы может оказывать заметное влияние на положение химических равновесий [234, 337, 342–346]. Удобными объектами для исследования свойств таких организованных растворов являются различные индикаторные красители, спектральные и кислотно-основные свойства которых чувствительны к природе микроокружения. Поскольку гидроксиксантенные красители обладают ценными фотофизическими и фотохимическими свойствами и достаточно хорошо исследованы в воде, водно-органических смесях, мицеллярных растворах ПАВ, а также в прямых и обращенных микроэмульсиях [1, 197], нами изучено влияние β -циклодекстрина на протолитические равновесия флуоресцеина и 2,7-дихлорфлуоресцеина в водном растворе. Влияние β -ЦД на кислотно-основные свойства и таутомерные превращения гидроксиксантенных красителей можно охарактеризовать в терминах взаимодействия «гость-хозяин» с образованием супрамолекулярных комплексов. Связывание некоторых форм этих красителей ведет к смещению таутомерных равновесий и изменению констант диссоциации по сравнению с водой.

Протолитические равновесия флуоресцеина.

Ступенчатая диссоциация флуоресцеина происходит согласно уравнениям (1.38–1.40), а протолитические равновесия красителя описываются схемой 1.4. Спектры поглощения при варьировании pH растворов флуоресцеина в присутствии 0.01 М β -ЦД представлены на рис. 2.3. В табл. 2.3 приведены значения λ_{\max} и E_{\max} флуоресцеина в воде и с добавкой β -ЦД.

* Исследование выполнено совместно с к.х.н. Л. Н. Богдановой.

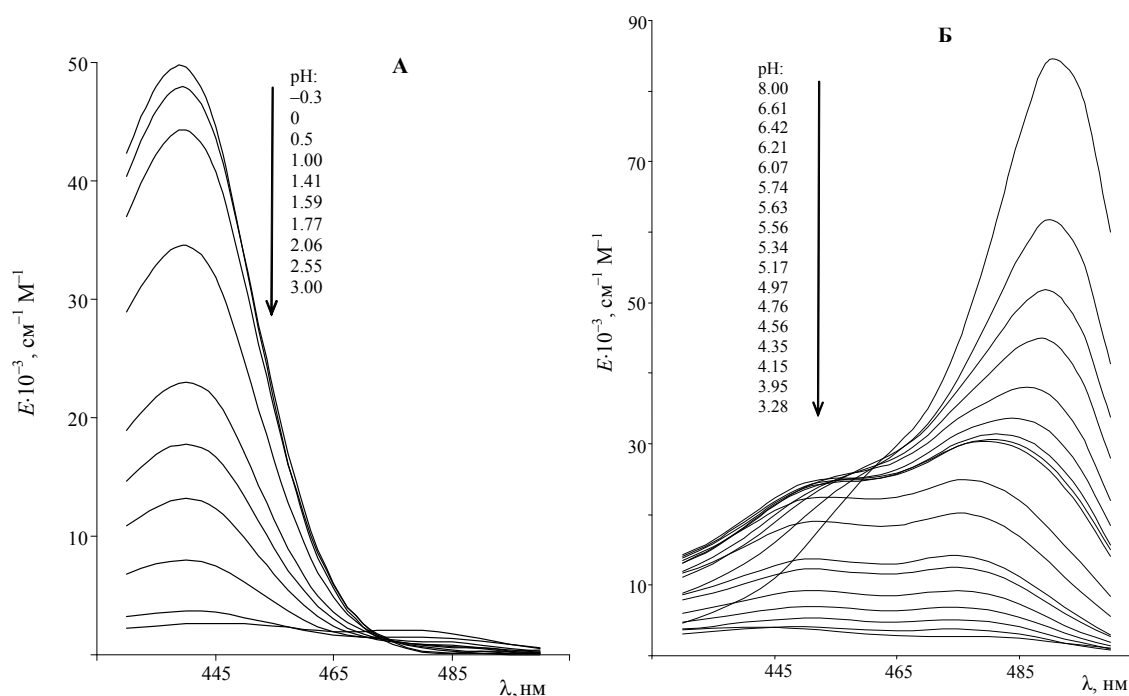


Рис. 2.3. Спектры поглощения флуоресцеина в 0.01 М водном растворе β -ЦД при различных значениях pH, 25°C. При pH < 1.3 ионная сила переменная, а значения pH выражены в концентрационной шкале

Таблица 2.3

Значения λ_{\max} и E_{\max} флуоресцеина в воде и с добавкой β -ЦД, 25°C

Равновесные формы	$\lambda_{\max} / \text{нм} (E_{\max} \cdot 10^{-3} / \text{см}^{-1} \text{М}^{-1})$	
	0.01 М β -ЦД	Вода [197]
H_3R^+	439 (52.3)	437 (54.3)
H_2R	445 (3.1); 475 (2.4)	437 (13.9); 470 (4.0)
HR^-	455 (29.8); 475 (32.3)	454 (32.7); 474 (33.8)
R^{2-}	491 (85.1)	491 (88.0)

В табл. 2.4 приведены значения показателей констант диссоциации флуоресцеина в растворах β -ЦД.

Все значения pK_a^a и $E_{\max} (\lambda_{\max})$, определенные в присутствии β -ЦД, отличаются в большей или меньшей степени от значений в воде при той же ионной силе. Это отражает связывание равновесных форм флуоресцеина гептаамилозной полостью. Так, взаимодействие нейтральной формы флуоресцеина с β -ЦД приводит к появлению бесцветного лактона (IV, схема 1.4) по сравнению с водными растворами.

Таблица 2.4

Значения pK_a^a (± 0.02 – 0.12) флуоресцеина в воде и с добавкой β -ЦД, $I = 0.05$ М, 25°C

Константа	0.01 М β -ЦД	Вода	ΔpK_a^a
pK_{a0}^a	1.21	2.22	– 1.01
pK_{a1}^a	5.08	4.37	0.71
$pK_{a2}^a = pK_{2,\text{OH}}$	6.35	6.55	– 0.20
$pK_{0,\text{OH}}$	2.32	3.07	–0.75
$pK_{1,\text{COOH}}$	3.97	3.52	0.45

Наиболее выраженные отличия наблюдаются для величины E_{max} нейтральной формы (табл. 2.3) и для отношений K_{a0}/K_{a1} и K_{a1}/K_{a2} , которые составляют 141 и 151 в воде, и $7.4 \cdot 10^3$ и 18.6 с добавкой β -ЦД.

Таким образом, избирательное связывание сопряженных форм флуоресцеина и смещение таутомерного равновесия нейтральной формы приводит к дифференцированию кислотной силы ступенчато диссоциирующего индикатора.

Спектр поглощения дианионной формы изменяется незначительно по сравнению с водным раствором (табл. 2.3). Значение константы ассоциации дианиона с полостью β -ЦД, определенное в работах Фламигни [239], составляет 360 M^{-1} . Это означает, что в условиях определения pK_a по крайней мере порядка 90 % нейтральных молекул и 75 % дианионной формы находится в полости β -ЦД. Поэтому не вызывает сомнения, что и моноанионная форма также существенно связывается молекулой β -ЦД.

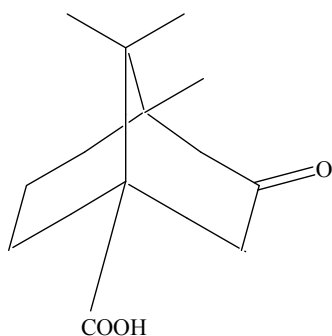
Исходя из значений E_{max} (λ_{max}) флуоресцеина (табл. 2.3) можно утверждать, что в растворах β -ЦД равновесие нейтральной формы сильно смещено к лактону **IV** (схема 1.4), доля хиноида **III** незначительна, тогда как отсутствие полосы с λ_{max} (H_3R^+) позволяет заключить, что цвиттерионная форма **II** практически отсутствует. Такое исчезновение высокополярного таутомера является типичным при переходе от воды к органическим растворителям [197], мицеллам ПАВ [197] и растворам дендримеров [79] и объясняется типом заряда кислотно-основной пары [105].

Для расчета долей таутомера нейтральной формы флуоресцеина используется соотношение (1.52). Для исследованной системы получено: $\alpha(\text{II}) \approx 0$, $\alpha(\text{III}) \approx 0.078$, $\alpha(\text{IV}) \approx 0.922$, $K'_T \ll K_T = 11.8 \pm 0.7$.

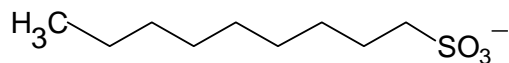
Таким образом, следующие частицы существуют в растворах β -ЦД при различных pH (схема 1.4):



Связь брутто-констант, микроконстант и констант таутомерного равновесия выражается соотношениями (1.41–1.43). Значения pK легко



камфора-4-карбоксильная
кислота



n-нонилсульфонат натрия

Рис. 2.4. Структурные формулы органических реагентов, добавленных к раствору β -ЦД

рассчитать из этих соотношений; соответствующие величины приведены в табл. 2.4. Анализ этих значений позволяет заключить, что именно уменьшение в $pK_{0,\text{OH}}$ и увеличение в $pK_{1,\text{COOH}}$ составляет основной вклад в экспериментально регистрируемое уменьшение величины pK_{a0}^a и увеличение pK_{a1}^a . Сдвиг таутомерного равновесия (увеличение доли лактона IV) вносит дополнительный вклад в расхождение K_{a0}^a и K_{a1}^a .

Эффект вытеснения флуоресцеина из полости β -ЦД.

Взаимодействие катионной, нейтральной и анионной форм флуоресцеина, ковалентно привязанных к молекуле β -ЦД, описано в литературе [340, 341]. Однако такой метод фиксирования ксантеновых красителей основывается на этерификации карбоксильной группы [340, 341, 347], что приводит к невозможности образования лактона, в противоположность ковалентно привязанному фенолфталеину [303]. Понятно, что в этом случае включение красителя в полость ЦД не может приводить к обесцвечиванию флуоресцеина. Нами изучено взаимодействие различных форм флуоресцеина, которые не привязаны ковалентно к полости, в растворах β -ЦД. При добавлении камфора-4-карбоксильной кислоты или *n*-нонилсульфоната натрия (рис 2.4) к

0.01 М раствору β -ЦД спектры поглощения нейтральной формы флуоресцеина становятся более интенсивными, что свидетельствует об уменьшении доли лактонного таутомера.

При концентрациях *n*-нонилсульфоната натрия $4.6 \cdot 10^{-4}$ М и даже 0.001 М *n*-додецилсульфата натрия эффекта вытеснения формы H_2R флуоресцеина отмечено не было.

Спектры поглощения на рис. 2.5 отражают конкуренцию между молекулой флуоресцеина и другими молекулами-«гостями». Наблюдаемые эффекты обусловлены включением органических субстратов в полость ЦД и вытеснением красителя в водную фазу. Другой вид взаимодействий при конкуренции наблюдается в тройной системе «краситель + β -ЦД + ПАВ».

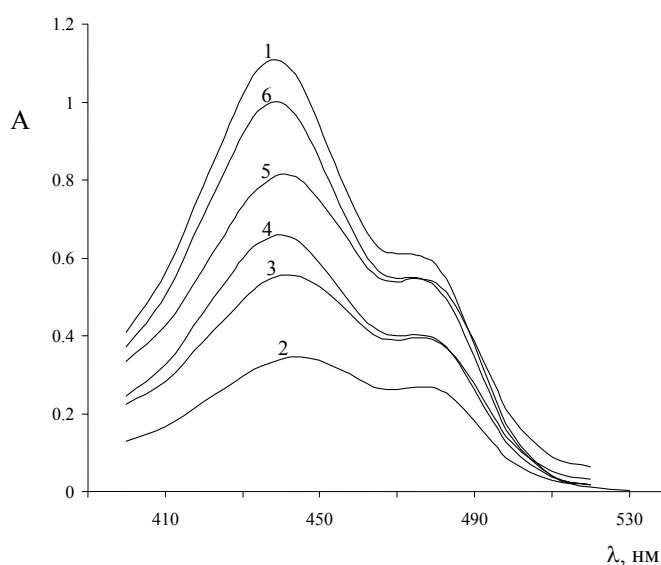


Рис. 2.5. Вытеснение нейтральной формы флуоресцеина из полости β -ЦД при рН = 3.50 (бифталат калия + HCl): 1 – водный раствор; 2 – 0.01 М β -ЦД; 3 – 0.01 М β -ЦД + 0.01 М камфора-4-карбоксильная кислота (10 % об. этанола); 4 – 0.01 М β -ЦД + 0.01 М *n*-нонилсульфонат натрия; 5 – 0.01 М камфора-4-карбоксильная кислота (10 % об. этанола) без β -ЦД; 6 – 0.01 М *n*-нонилсульфонат натрия без β -ЦД. Концентрация флуоресцеина $8.0 \cdot 10^{-5}$ М, длина поглощающего слоя 1 см

В табл. 2.5 приведены спектральные характеристики и времена жизни возбужденного состояния флуоресцеина в различных средах при рН = 3.8 без добавок ЦД или ПАВ, также как с добавками β -ЦД и ЦПХ (или ЦТАБ) или с одним из реагентов.

Эффекты, регистрируемые в условиях преобладания нейтральной формы флуоресцеина в водных средах, четко показывают хорошо известный эффект ассоциации длинноцепочечного катиона с полостью ЦД [348], что препятствует взаимодействию «краситель + ЦД» в случае добавок ЦПХ. Действительно, спектры поглощения и времена жизни возбужденного состояния флуоресцеина практически совпадают в мицеллярном растворе ЦПХ с добавкой ЦД и без него (табл. 2.5). Более того, здесь наблюдается эффект двойной конкуренции, потому что без добавок ЦД флуоресцеин взаимодействует с мицеллами ЦПХ [103], и протолитическое равновесие сдвигается от нейтральной формы к моноаниону и дианиону. Значения pK_{a0}^a , pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , определенные в растворе ЦПХ при $I = 0.05$ М (KCl), составляют 0.98, 3.60 и 5.54 соответственно [103].

Увеличение коэффициента молярного поглощения (табл. 2.5) подтверждает эту особенность. В случае ЦТАБ спектры поглощения с добавкой β -ЦД и без него не совпадают, хотя времена жизни практически одинаковые (табл. 2.5). Возможная причина этого эффекта – во взаимодействии β -ЦД с мицеллами катионного ПАВ [348].

Сдвиг равновесия к анионной форме, которая обладает более высоким коэффициентом экстинкции, является менее выраженным, что соответствует значениям $pK_{a1}^a = 4.48$ и $pK_{a2}^a = 5.81$ в мицеллярной среде ЦТАБ ($I = 0.03$ М NaCl) [79].

Таблица 2.5

Спектральные данные и времена жизни возбужденного состояния флуоресцеина ($1.46 \cdot 10^{-4}$ М) в различных средах при pH = 3.8, $I = 0.05$ М (NaCl + ацетатный буферный раствор), 25 °С

β -ЦД, М	c (ПАВ), М	λ_{\max}^{abs} , нм	$E_{\max} \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹ ·М ⁻¹	τ , нс
0	0	475	10.47	2.80
0.01	0	450; 475	3.28; 2.88	4.02
0	ЦПХ, 0.01	460; 485	6.40; 6.06	3.58
0.01	ЦПХ, 0.01	455; 480	6.07; 6.00	3.46
0	ЦТАБ, 0.01	460; 485	3.82; 3.62	2.96
0.01	ЦТАБ, 0.01	460; 485	2.64; 2.46	2.83

Клонис и Сэвайер в своей работе [349] получили значения τ : 2.97 и 3.37 нс для форм H_2R и HR^- соответственно в водных растворах флуоресцеина при pH = 1.6 и 4.5. Значение $\tau = 3.0$ нс, сообщенное Кубистой и соавторами [350] для формы HR^- флуоресцеина, в

некоторой степени ниже. Увеличение значения τ при $\text{pH} = 3.8$, наблюдаемое нами при добавках β -ЦД (табл. 2.5), может быть объяснено взаимодействием некоторой доли таутомера **III** с полостной молекулой.

Фламигни [239] предполагает два различных типа связывания дианиона флуоресцеина полостью β -ЦД: через взаимодействие ксантеновой части индикатора или остатка фталевой кислоты флуоресцеина. Проведенные нами полуэмпирическим методом AM1 [351] расчеты показали возможность связывания карбоксифенильной или ксантеновой частей дианиона, а также нейтральной формы в виде лактонного таутомера красителя макромолекулой β -ЦД (рис. 2.6 и 2.7).

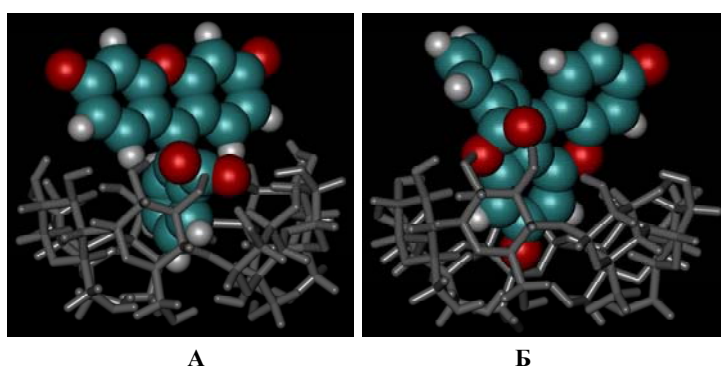


Рис. 2.6. Комплексы ($\text{R}^{2-} + \beta$ -ЦД) (**A**) карбоксифенильной части и (**B**) ксантеновой части флуоресцеина, связанных полостью макромолекулы [351]

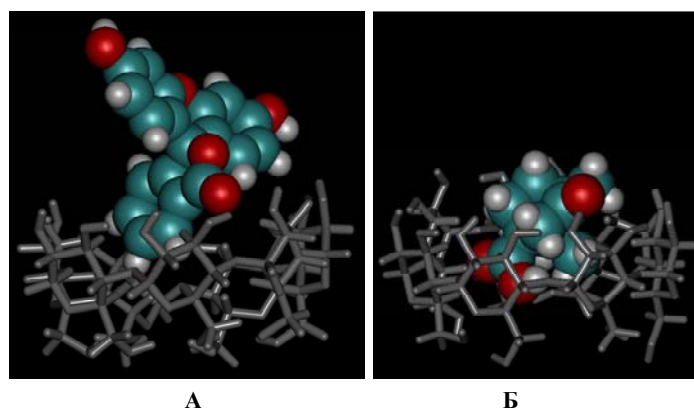


Рис. 2.7. Комплексы β -ЦД с нейтральной молекулой флуоресцеина в виде лактонного таутомера (**A**) и камфора-4-карбоксильной кислотой (**B**) [351]

Эти структуры (рис. 2.6 и 2.7) подтверждают возможность образования комплекса «гость–хозяин» (показано геометрическое соответствие), даже не принимая во внимание гидрофобное взаимодействие, которое, конечно, определяет значительный вклад при образовании комплекса субстрата с полостью β -ЦД в водных растворах.

Протолитические равновесия 2,7-дихлорфлуоресцеина. Диссоциация 2,7-дихлорфлуоресцеина в водном растворе происходит, как и в случае флуоресцеина, в три ступени (ур. 1.38–1.40).

Значения параметров ионных равновесий 2,7-дихлорфлуоресцеина в воде и в растворах β -циклодекстрина представлены в табл. 2.6. В табл. 2.7 приведены значения спектральных характеристик ионов и молекул 2,7-дихлорфлуоресцеина в воде и в водном растворе β -циклодекстрина.

Таблица 2.6

Значения pK_a^a (± 0.05 – 0.12) 2,7-дихлорфлуоресцеина в воде и с добавкой β -ЦД, $I = 0.05$ М, 25°C

Константа	0.01 М β -ЦД	Вода	ΔpK_a^a
pK_{a0}^a	– 0.33	0.44	– 0.77
pK_{a1}^a	4.40	3.91	0.49
pK_{a2}^a	4.91	4.93	– 0.02
$pK_{0,\text{OH}}$	0.62	0.92	– 0.30
$pK_{1,\text{COOH}}$	3.45	3.43	0.02
$pK_{2,\text{OH}}$	4.91	4.93	– 0.02

Таблица 2.7

Значения λ_{max} и E_{max} 2,7-дихлорфлуоресцеина в воде и с добавкой β -ЦД, 25°C

Равновесные формы	$\lambda_{\text{max}} / \text{нм} (E_{\text{max}} \cdot 10^{-3} / \text{см}^{-1} \text{М}^{-1})$	
	0.01 М β -ЦД	Вода [197]
H_3R^+	450 (44.95)	450 (44.95)
H_2R	460 (3.00); 490 (2.98)	460 (8.96); 485 (8.70)
HR^-	490 (26.75); 504 (27.02)	465 – 470 (24.1); 490 (28.3)
R^{2-}	504 (72.62)	502 (75.02)

Значения pK_{a0}^a , pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , характеризующие ступенчатое равновесие, изменяются различным образом при введении 0.01 М β -ЦД в водный раствор красителя. Значение pK_{a2} 2,7-дихлорфлуоресцеина практически не изменяется. По-видимому, из этого можно сделать

вывод о том, что если связывание сопряженных форм R^{2-} и HR^- 2,7-дихлорфлуоресцеина полостью β -ЦД и имеет место, то происходит оно не с фрагментом, включающим диссоциирующую гидроксильную группу, а с кольцом, содержащим карбоксильную группу.

Повышение значения pK_{a1} на 0.5 ед. и понижение pK_{a0} на 0.8 ед. по сравнению с таковыми в воде свидетельствуют о преимущественном связывании и дополнительной стабилизации нейтральной формы 2,7-дихлорфлуоресцеина гептаамилозной полостью. Избирательное связывание сопряженных форм 2,7-дихлорфлуоресцеина и смещение таутомерного равновесия нейтральной формы, как и в случае флуоресцеина, приводит к дифференцированию кислотной силы индикатора: отношения K_{a0}/K_{a1} и K_{a1}/K_{a2} в воде равно $3.0 \cdot 10^3$ и 10.5, с добавкой β -ЦД – $5.4 \cdot 10^4$ и 3.2 соответственно.

Изменения спектральных характеристик индикатора в присутствии 0.01 М β -ЦД по сравнению с водой наблюдаются для форм R^{2-} , HR^- и H_2R красителя. Это указывает на вероятное связывание этих форм полостью β -ЦД и согласуется с параметрами ионных равновесий 2,7-дихлорфлуоресцеина в изученной системе. В работе [240] при рассмотрении взаимодействия ионов R^{2-} ряда гидроксиксантеновых красителей с α -, β - и γ -циклодекстринами предлагаются два различных типа связывания этих индикаторов полостью супрамолекулы: 1) связывание ксантеновой части и 2) связывание фрагмента, содержащего карбоксильную группу.

Обнаружено, что переход от воды к средам, содержащим супрамолекулы, приводит к заметному гипохромному эффекту лишь для нейтральной формы H_2R (табл. 2.7), как и в случае водно-органических смесей, мицеллярных растворов ПАВ и микроэмульсий [197]. Аналогичный эффект наблюдается для флуоресцеина в водных растворах β -ЦД. Возможность существования бесцветной лактонной структуры для молекулярной формы флуоресцеиновых красителей бесспорна [197], и речь идет, следовательно, о сдвиге положения таутомерного равновесия.

Судя по полученным спектральным характеристикам молекулярной и ионных форм 2,7-дихлорфлуоресцеина в растворах β -ЦД (табл. 2.7), можно предположить существование катиона в растворе в виде структуры I (схема 1.4), нейтральной формы – в виде равновесной

смеси хиноида **III** и бесцветного лактона **IV**, причем характер спектра H_2R не дает оснований предполагать наличие в растворах β -ЦД цвиттерионной частицы **II**, ввиду отсутствия дополнительного поглощения в области λ_{\max} (H_3R^+). В случае производных флуоресцеина, содержащих атомы галогенов в положениях 2, 4, 5, 7, существование цвиттериона маловероятно, так как кислотность групп OH существенно усиливается. Спектр формы HR^- близок по форме спектру H_2R , следовательно, для 2,7-дихлорфлуоресцеина в растворах β -ЦД, как и в воде [197], структура **V** преобладает над структурой **VI**.

Расчет долей таутомеров формы H_2R 2,7-дихлорфлуоресцеина для растворов β -ЦД дает следующее: $\alpha(III) = 0.112$ и $\alpha(IV) = 0.888$, при условии, что доля таутомера **II** пренебрежимо мала. Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме 1.4 констант таутомерного равновесия и микроконстант диссоциации. Связь этих параметров с константами K_a выражается соотношениями (1.53 – 1.55) при ($K_T' \ll K_T$).

Значение K_T для 2,7-дихлорфлуоресцеина в β -ЦД составляет 8.1 ± 0.2 , а в воде – 2.0 [197]. Значения микроконстант, полученные с помощью уравнений (1.53–1.55), представлены в табл. 2.6. Понижение значения $pk_{0,OH}$ 2,7-дихлорфлуоресцеина в растворе, содержащем β -ЦД, доказывает связывание и стабилизацию хиноидного таутомера нейтральной формы (**III**) полостью β -ЦД, а повышение значения K_T примерно в 4 раза по сравнению с величиной K_T в воде свидетельствует о сдвиге таутомерного равновесия в сторону лактонной структуры (**IV**).

Таким образом, в ходе ступенчатой диссоциации в водном растворе 2,7-дихлорфлуоресцеина с добавкой β -ЦД реально существуют следующие частицы:



2.3. Протолитические равновесия тимолфталейна и фенолфталейна в растворах β -циклодекстрина

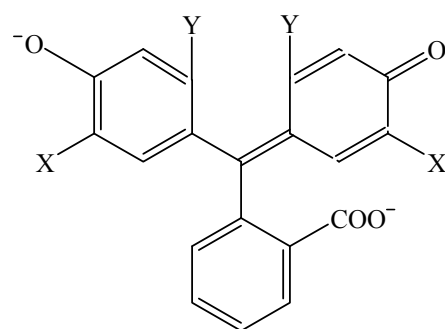
Фталейновые красители часто применяют в качестве зондов для изучения ультрамикрорегетерогенных систем, так как их спектральные и кислотно-основные свойства изменяются в зависимости от микроокружения. К настоящему времени проведены исследования протолитических равновесий данных индикаторов в воде, водно-органических смесях, а также в мицеллярных растворах ПАВ [1, 266, 352]. Однако влияние макроциклических соединений, способных

образовывать супрамолекулярные комплексы типа «гость–хозяин», на кислотно-основные свойства и таутомерные превращения фталеинов изучено недостаточно [303, 337–339].

Нами исследованы протолитические равновесия фенолфталеина и тимолфталеина в растворах β -циклодекстрина. Структурные формулы дианионов красителей представлены на рис. 2.8.

Ступенчатая схема диссоциации для фенолфталеина ($H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-} \rightleftharpoons ROH^{3-}$) и тимолфталеина ($H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$) в растворах имеет более сложный характер, чем в случае гидроксиксантенов.

Равновесие $R^{2-} + OH^- \rightleftharpoons ROH^{3-}$ фенолфталеина устанавливается в течение нескольких суток и смещено вследствие введения β -ЦД в сильнощелочную область. На рис. 2.9 приведена зависимость поглощения от pH фенолфталеина в растворах β -ЦД, из которой были рассчитаны значения pK_a^a . Таутомерное равновесие формы R^{2-} фенолфталеина в растворах β -ЦД по сравнению с водным раствором смещается в сторону бесцветного лактона, стабилизированного в комплексе с макромолекулой (рис. 2.10).



X = Y = H – фенолфталеин
X = CH(CH₃)₂, Y = CH₃ – тимолфталеин

Рис. 2.8. Структурные формулы фталеинов

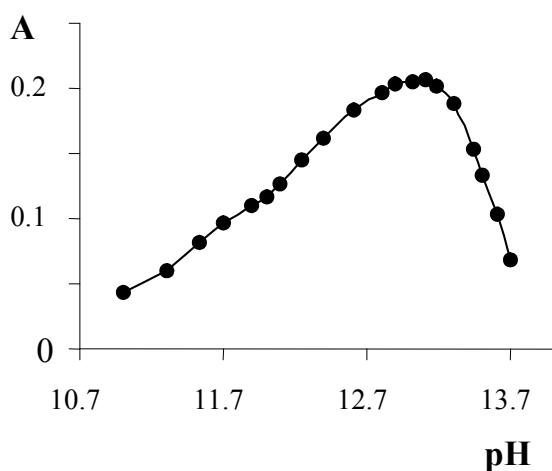


Рис. 2.9. Зависимость поглощения фенолфталеина от pH в 0.01 М растворе β -ЦД после установления равновесия

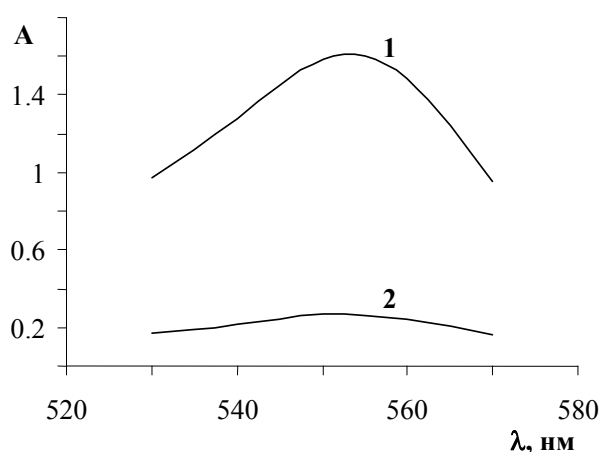


Рис. 2.10. Спектры поглощения формы R^{2-} фенолфталеина в воде (1), pH=12.0 и в 0.01 М растворе β -ЦД (2), pH=12.8

В табл. 2.8 приведены полученные значения констант диссоциации изученных фталеиновых красителей в воде и в растворах β -ЦД. Дополнительная стабилизация нейтральной формы фталеинов при ее полном связывании полостью β -ЦД приводит к малому выходу моноаниона HR^- , при этом происходит сильное сближение pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , и даже их инверсия ($pK_{a1}^a > pK_{a2}^a$), как в случае мицелл *n*-додецилсульфата натрия и липосом фосфолипидов [1, 352], и рассчитать константы ступенчатой диссоциации отдельно не удастся (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Значения pK_a фталеинов в воде и с добавкой β -ЦД, 25°C

Индикатор (содержание этанола 8 масс. %)	Вода ($I \rightarrow 0$)			0.01 М β -ЦД	
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	$pK_{a1}^a + pK_{a2}^a$ $I = 0.05$ М (NaCl)	pK_{a3}^a $I = 0.25 \div 0.50$ М (NaOH)
Фенолфталеин	8.97	9.73	12.40	24.11 ± 0.12	13.64 ± 0.09
Тимолфталеин	10.27	10.19	—	21.02 ± 0.07	—

Причиной дифференцирования кислотной силы реагентов в растворах этого типа является неодинаковое связывание различных ионов и молекул — участников протолитических равновесий — молекулами-рецепторами, аналогично избирательному связыванию псевдофазой мицелл ПАВ, микроэмульсий и липосом фосфолипидов, что является своеобразной моделью избирательной сольватации в водно-органических смесях.

Такое избирательное связывание одной из сопряженных форм индикатора молекулами-рецепторами или другими видами наночастиц — кардинальный способ изменения соотношения констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения.

Нами также были проведены дополнительные исследования смещения равновесия дианиона R^{2-} фенолфталеина и тимолфталеина от окрашенной структуры в сторону бесцветного лактона. Как было сказано выше, в растворах β -ЦД при связывании формы R^{2-} этих красителей с макромолекулой начинает преобладать бесцветный лактон, тогда как в воде обнаруживается приблизительно 50 % дианиона в таком виде. Мы предположили, что в ДМСО дианион будет

полностью находиться в виде окрашенной структуры. К тому же напрашивается вопрос: возможно ли сместить равновесие формы R^{2-} этих красителей, если к раствору индикаторов в ДМСО добавить β -ЦД?

Так, при концентрации красителей $1 \cdot 10^{-5}$ М и гидроксида натрия – $3 \cdot 10^{-3}$ М в ДМСО были получены интенсивно окрашенные растворы с $\lambda_{\max} = 577$ нм и $E_{\max} \sim 116 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для фенолфталеина и $\lambda_{\max} = 618$ нм и $E_{\max} \sim 69 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для тимолфталеина. Это свидетельствует о том, что форма R^{2-} фенолфталеина и тимолфталеина находится преимущественно в виде окрашенного таутомера, а доля лактона незначительна. При добавлении к щелочному раствору фенолфталеина в ДМСО 0.01 М β -ЦД наблюдается полное обесцвечивание – превращение дианиона красителя в лактонный таутомер при его связывании полостью молекулы β -ЦД. Добавка к такому же раствору 5 об. % метанола к эффекту смещения равновесия форма R^{2-} в сторону лактона не приводит.

Итоги главы 2

1. Влияние макроциклического соединения β -циклодекстрина на кислотно-основные свойства и таутомерные превращения флуоресцеиновых, а также фенолфталеиновых красителей можно охарактеризовать в терминах взаимодействия «гость – хозяин» с образованием супрамолекулярных комплексов.

2. Связывание некоторых сопряженных форм этих красителей ведет к смещению таутомерных равновесий и изменению констант диссоциации по сравнению с водой. Так, взаимодействие нейтральной формы ряда флуоресцеиновых индикаторов и дианионной формы фенолфталеина с полостью β -ЦД приводит к появлению бесцветных лактонов соответствующих форм по сравнению с водными растворами.

3. Избирательное связывание сопряженных форм флуоресцеиновых индикаторов и смещение таутомерного равновесия нейтральной формы приводит к дифференцированию кислотной силы ступенчато диссоциирующих красителей: отношения K_{a0}/K_{a1} и K_{a1}/K_{a2} в воде составляют 141 и 151, с добавкой β -ЦД $7.4 \cdot 10^3$ и 18.6 соответственно для флуоресцеина; $3.0 \cdot 10^3$ и 10.5 в воде и $5.4 \cdot 10^4$ и 3.2 с добавкой β -ЦД для 2,7-дихлорфлуоресцеина соответственно.

4. Добавление камфора-4-карбоксильной кислоты и *n*-нонилсульфонат-иона к раствору, содержащему супрамолекулярный комплекс β -ЦД и нейтральной формы флуоресцеина в виде бесцветного лактона, приводит к вытеснению красителя из полостной молекулы и повышению интенсивности поглощения раствора.

5. Протолитические равновесия фенолфталеина ($\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} \rightleftharpoons \text{RON}^{3-}$) и тимолфталеина ($\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-}$) в растворах β -ЦД имеют еще более сложный характер, чем флуоресцеиновые индикаторы. Равновесие $\text{R}^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RON}^{3-}$ фенолфталеина устанавливается в течение нескольких суток и смещено в сильнощелочную область. Рассчитать константы ступенчатой диссоциации K_{a1}^a и K_{a2}^a обоих фталеинов отдельно не удастся, так как слишком мал выход формы HR^- , вследствие чего происходит сильное сближение констант.

ПРИМЕЧАНИЕ К ГЛАВЕ 2

¹⁾ В более поздней работе методом ЯМР-спектроскопии в водно-щелочных средах для β -циклодекстрина найдено заметно более высокое значение: $\text{p}K_a = 13.5 \pm 0.2$ при 22.5 °C [Gaidamauskas E., Norkus E., Butkus E. [et al.] Carbohydr. Res. – 2009. – V. 344. – P. 250–254].

ГЛАВА 3

ПРИРОДА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАЛИКСАРЕНОВ И ДЕНДРИМЕРОВ: СРАВНЕНИЕ ВЗАМОДЕЙСТВИЙ КРАСИТЕЛЬ – КАЛИКСАРЕН (ДЕНДРИМЕР) И КРАСИТЕЛЬ – МИЦЕЛЛА ПАВ*

3.1. Протекание протолитических реакций в водных растворах каликсаренов и дендримеров

3.1.1. Структура и свойства молекул каликсаренов и дендримеров. *Каликсарены* (от греческого «*calix*» – чаша, кубок; «*arene*» – указывает на наличие ароматических циклов) – макроциклические соединения, состоящие из фенольных остатков, соединенных мостиками [353–356]. Последние расположены в *орто*-положении относительно гидроксильных групп, вследствие чего молекула по форме напоминает греческую чашу (рис. 3.1). Широкая часть молекулы называется *верхним кольцом* и обычно изображается вверху, узкая – *нижним кольцом*. Для немодифицированных каликсаренов характерно наличие четко структурированной полости, обладающей как полярными, так и неполярными свойствами. В макромолекулу возможно вводить различные функциональные группы и синтезировать соединения, способные селективно образовывать комплексы включения с определенными молекулами или ионами. Это обуславливает повышенный интерес к данным соединениям, прежде всего, как аналогам ферментативных комплексов [356].

Впервые эти молекулы были синтезированы Байером в результате взаимодействия фенолов с альдегидами в присутствии сильных кислот. Сегодня существует множество модификаций данного метода [356, 357]. Среди других важных методов синтеза каликсаренов следует отметить конденсацию резорцинов или мезитилена с альдегидами в кислой среде, взаимодействие *пара*-алкилфенолов с формальдегидом в присутствии гидроксида натрия. В настоящее время наиболее распространены индуцируемый основанием одностадийный и постадийный метод схождения. Последний метод, по сравнению с

* Бóльшая часть результатов данной главы опубликована в наших работах [A26, A27, A28, A29]; см. список авторских публикаций.

одностадийным, позволяет получать каликсарены с разными заместителями в *пара*-положении [356].

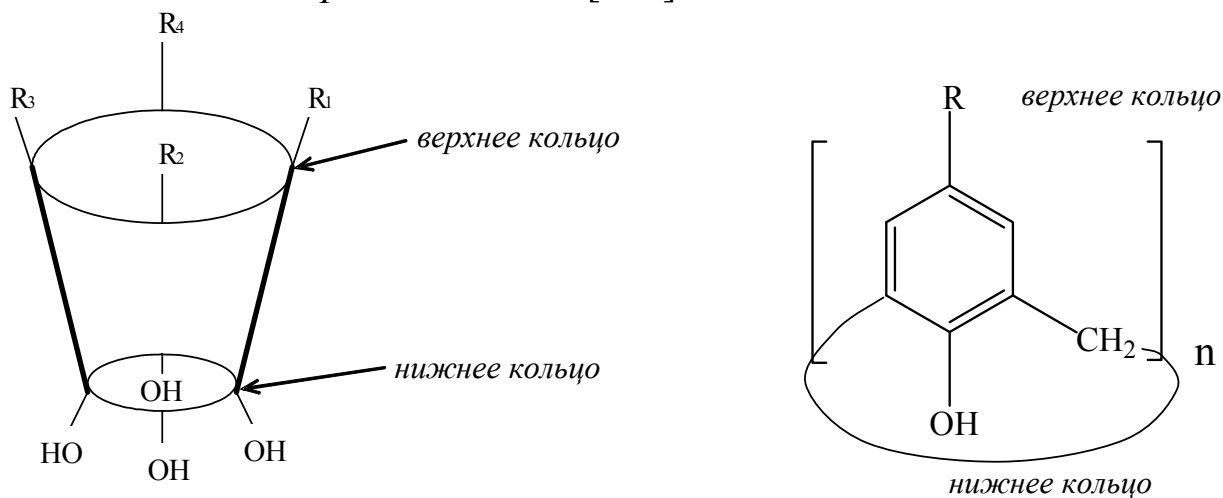


Рис. 3.1. Схематическое изображение структуры молекулы каликсарена

Для всех каликсаренов характерна общая структура, представленная повторяющимися фенольными фрагментами, соединенными метиленовыми (реже — сульфидными) мостиками, формирующими определенную цилиндрическую полость. Размеры полости для четырех-, шести- и восьмичленных каликсаренов составляют 3.0, 7.6 и 11.7 Å соответственно [357].

Вследствие относительной сложности строения молекул каликсаренов названия по номенклатуре ИЮПАК громоздки и неудобны, поэтому предложены альтернативные номенклатуры. Чаще всего для обозначения данных соединений используют их название «каликсарен», размер цикла указывается числом в квадратных скобках между корнями «каликс» и «арен», а природа и положение заместителей в ароматических циклах уточняются соответствующими цифрами и дескрипторами [353–357].

Взаимная ориентация фенольных фрагментов определяется условиями проведения реакции, размером цикла, степени их замещенности, а также длиной соединяющих их мостиков. Для четырехчленного каликсарена возможны четыре вида конформации, представленные на рис. 3.2. Гибкость каликсаренов уменьшается в результате кристаллизации, что позволяет зафиксировать требуемую конформацию, переводя вещество в твердое состояние. Дальнейший контроль конформации можно осуществлять посредством введения в

верхнее или нижнее кольцо объемистых заместителей или мостиков, которые ограничивают вращение вокруг соединительных метиленовых групп.

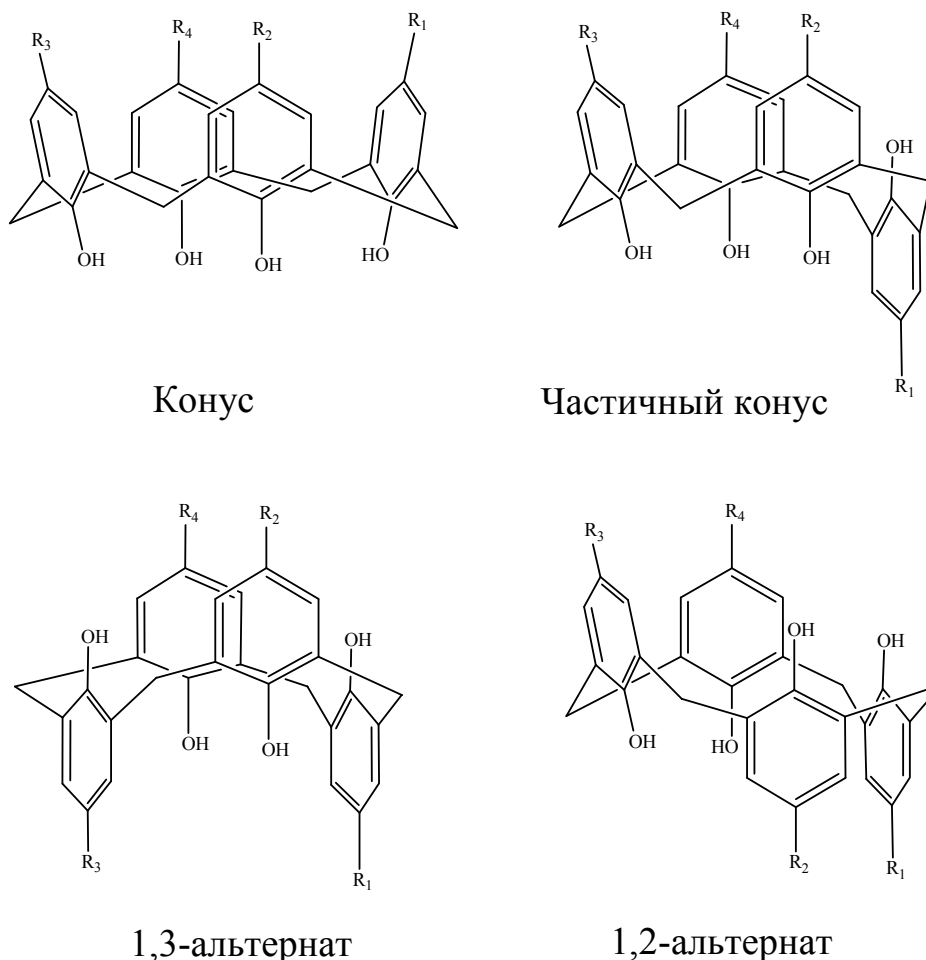


Рис. 3.2. Конформации каликс[4]арена

В ряду большинства производных тетрагидроксикаликс[4]аренов конформация «1,3-альтернат» является довольно редкой, а преобладают конформации «конус» и «частичный конус» [357].

Большинство каликсаренов практически нерастворимы в воде, однако, путем введения в молекулу полярных групп можно добиться значительного увеличения растворимости. Такие соединения особенно важны, так как большинство биологических процессов протекает именно в водной среде.

Каликсарены способны образовывать соединения включения с различными объектами: катионами металлов (главных подгрупп, d-элементами, актинидами, лантанидами), органическими ионами, нейтральными молекулами. Это может служить ключом к пониманию

факторов, определяющих селективное молекулярное распознавание и, следовательно, позволит моделировать молекулярные системы для различных химических, физических и биологических целей.

Давно известно, что многие каликсарены удерживают растворитель, из которого они кристаллизуются. Например, *пара*-трет-бутилкаликс[4]арен образует твердые комплексы с хлороформом, бензолом, толуолом, ксилолом и анизолом [357]. При этом, в зависимости от строения каликсарена, могут образовываться «эндо-комплексы» (молекула-«гость» расположена внутри чаши) состава 1:1, либо «канальные комплексы» состава 1:2, в которых одна молекула находится внутри чаши, а другая вне ее.

Так как в нашей работе исследованы водорастворимые каликсарены, имеет смысл подробнее остановиться на свойствах именно этих соединений.

Важным свойством водорастворимых анионных каликсаренов, исследованию которых посвящено множество работ [356, 358–362], является их высокая селективность по отношению к катионам металлов. Синтезированы каликсарены, обладающие свойством селективно связывать ионы уранила и другие ионы радиоактивных металлов, при этом установлено, что образуются комплексы состава 1:1 и 1:2 [356]. Одним из определяющих факторов, как и во всех взаимодействиях типа «гость – хозяин», является соответствие размеров «гостя» и полости «хозяина», а также способность катионов образовывать комплексы с определенными координационными числами. Существуют также перспективные методы повышения селективности связывания ионов, основанные, например, на объединении свойств каликсаренов и краун-эфиров [363].

Во взаимодействии органических молекул с каликсаренами и в молекулярном распознавании играют роль многие факторы: слабые π -взаимодействия между катионом и молекулой каликсарена, что может быть проиллюстрировано фактом связывания четвертичных аммониевых катионов [356]. Селективность включения «гостя» определяется пространственной организацией «хозяина».

Кроме структурного соответствия, большое значение при взаимодействии с каликсареном имеет электростатическое взаимодействие, гидрофобность органической молекулы, образование водородных связей и ван-дер-ваальсовы взаимодействия [364–369].

Учитывая огромный материал, накопленный в данной области, ниже в качестве примеров приводятся результаты лишь некоторых исследований, имеющих в литературе. В работе [370] получены термодинамические характеристики комплексообразования анионных водорастворимых каликсаренов с некоторыми диазациклоалканами. Установлено, что определяющей является энтальпийная составляющая, уменьшение значений рН в растворах благоприятствует комплексообразованию.

В работе [371] рассматривается поведение катионных аминаликалкс[4]аренов в водных растворах и механизм солюбилизации лекарственных препаратов в них. Установлено, что данный каликсарен обладает более выраженной солюбилизирующей способностью к ряду фармпрепаратов по сравнению с циклодекстринами и максимальная растворимость наблюдается для стероидных соединений. Методом динамического рассеяния света и трансмиссионной электронной микроскопии показано, что в выбранной области концентраций, аминаликалксарены существуют в виде агрегатов, преимущественно везикул двух различных размеров [371]. Корреляционный анализ между физико-химическими свойствами лекарственных препаратов и солюбилизирующей способностью каликсаренов показал, что механизм солюбилизации основывается на взаимодействии реагентов с агрегатами каликсаренов, а не на образовании комплекса включения «реагент – аминаликалксарен» [371].

В настоящее время хорошо известно, что ионные каликсарены в воде способны образовывать агрегаты [78, 371–374].

Дендримеры (от греческих слов «*dendron*» – дерево и «*meros*» – часть) – особый тип макромолекул, для которых характерна упорядоченная, разветвленная трехмерная структура [375–380]. Подобно всем полимерам, они состоят из большого количества мономеров, химически связанных между собой. В отличие от обычных полимерных молекул, состоящих из длинных свернутых цепей, дендримеры характеризуются наличием цепей, выходящих из единого центра и не переплетающихся друг с другом. Эти молекулы состоят из ядра, ответвлений и концевых групп (рис. 3.3).

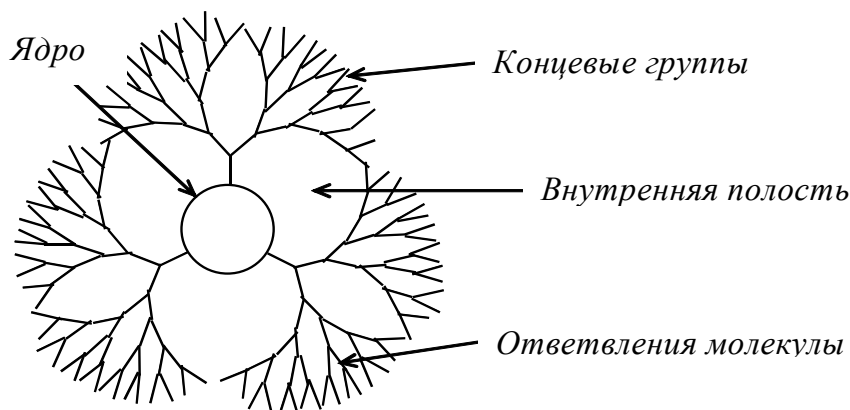


Рис. 3.3. Схематическое изображение дендримерной макромолекулы

Дендримеры впервые были синтезированы в 1978 году Ф. Фёгтле (F. Vögtle) и сотрудниками взаимодействием ацетонитрила с первичными аминами. В настоящее время существует большое число дендримерных макромолекул, среди которых различают собственно дендримеры, дендример-привитые (dendrigrraft) полимеры и гиперразветвленные полимеры. Между собой они различаются степенью упорядоченности и симметричности структуры. Дендримеры являются наиболее структурно «совершенными» макромолекулами среди перечисленных групп. Они представляют собой высокосимметричные, монодисперсные по размерам соединения, молекулы которых при определенных степенях полимеризации принимают форму, близкую к сферической [376, 379–385].

Для синтеза дендримеров наиболее часто применяют два подхода [379–381, 385]:

(1) метод расхождения («от ядра к периферии»), который заключается в постепенном, послойном наращивании ответвлений («поколений», слоев) на ядре, содержащем многочисленные реакционные центры. Несмотря на некоторые недостатки (необходимость сложной очистки продуктов реакции, дефектность структуры образующихся дендримеров высоких поколений), именно этот метод в настоящее время применяют для промышленного получения дендримеров;

(2) метод схождения («от периферии к ядру»), который основан на соединении вокруг ядра предварительно синтезированных дендронов – клинообразных разветвленных фрагментов. Данный метод позволяет получить различные модифицированные дендримерные структуры, однако ограничивает размеры продуктов вследствие стерических препятствий.

Основой для синтеза модифицированных дендримерных макромолекул служат два их класса – поли(амидоамины) и поли(пропиленимины). Дендримеры последнего семейства были использованы для исследований в данной работе. Их синтезируют путем последовательного проведения реакции взаимодействия акрилонитрила с первичными аминогруппами различных диаминов по Михаэлю с последующей гидрогенизацией нитрильных групп под давлением в присутствии кобальта (или никеля) Ренея. В качестве ядра для молекулы чаще всего используется 1,4-диаминобутан или 1,2-диаминоэтан [378, 384, 386].

Мономеры, присоединенные непосредственно к ядру, формируют первые ответвления (первое поколение) [387]. При образовании последующих поколений на один мономер предыдущего прививают еще две молекулы. По мере прибавления ответвлений число концевых групп удваивается. Соответственно поколениям 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют поли(пропиленимины) с 4, 8, 16, 32 и 64-мя концевыми группами [384].

Химические свойства того или иного дендримера зависят от строения внешней части его молекулы. Размер этих частиц может достигать десятков нанометров, а молекулярная масса находится, как правило, в пределах от $5 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$ г/моль [379–385, 387]. Площадь внешней поверхности зависит от поколения дендримера. Внутри молекулы имеются пустоты, представляющие собой полости и каналы (рис. 3.3). Такая уникальная структура сообщает дендримерам способность связывать различные молекулы или ионы, то есть быть молекулами-«хозяевами» [376, 380, 388–400], как и в случае полостных молекул каликсаренов, циклодекстринов и т. д. Дендримеры обладают большим количеством реакционных центров, что позволяет легко получать производные с желаемыми свойствами и характеристиками. В дополнение к этому, данные макромолекулы монодисперсны, термически стабильны, малотоксичны, что открывает широкие перспективы для их применения в медицине, фармации, биологии, а также в электронике и различных других отраслях промышленности [378, 380, 398, 401].

Дендримеры низких поколений, включая второе, асимметричны и имеют более открытую структуру по сравнению с дендримерами высоких поколений. С увеличением поколения количество концевых групп растет экспоненциально по направлению от центра к периферии

до тех пор, пока из-за дефицита пространства не прекратится рост молекулы, при этом её форма приближается к сферической. Так как объем сферы возрастает пропорционально кубу расстояния, у дендримеров высоких поколений можно предположить увеличение плотности от периферии к ядру вплоть до формирования плотной мембраноподобной структуры [379, 380].

Так как дендримеры имеют сложное строение, применение в этом случае номенклатуры ИЮПАК весьма затруднительно. Существует несколько альтернативных схем. Чаще всего названия дендримерам дают следующим образом [404, 403]: ЯДРО-*dendr*-(концевые группы)_n. Здесь «ЯДРО» – 1,4-диаминобутан или 1,2-диаминоэтан, слово «*dendr*» обозначает наличие разветвленных цепей, т. е. принадлежность молекул к классу дендримеров, в скобках указываются концевые группы, содержащиеся в количестве *n*.

Теоретические расчеты конформации молекул дендримеров с использованием различных модельных представлений приводят к несколько противоречивым результатам. Так, были предсказаны структуры, для которых от периферии к ядру плотность монотонно уменьшается, в то время как другие исследователи пришли к выводу, что плотность в этом направлении увеличивается, и предсказали наличие полостей [404].

Молекулы дендримеров высокого поколения могут сворачиваться, и на этот процесс существенное влияние оказывает полярность растворителя; сильные конформационные изменения происходят также и при варьировании ионной силы раствора [380, 405]. Действительно, при низких значениях pH и малых концентрациях электролита, третичные аминогруппы, входящие в состав внутренней части молекулы, протонируются, и это приводит к отталкиванию положительных зарядов. Конформация дендримеров поли(пропиленимин)ового ряда становится вытянутой. При высоких значениях pH и концентрациях солей аминогруппы не протонированы, и это приводит к коллапсу структуры дендримерной молекулы [405]. На рис. 3.4 приведены конформации amino-функционализированного поли(пропиленимин)дендримера при различных pH.

Важным свойством дендримерных макромолекул является их способность к самоассоциации [385, 403, 406, 407]. Так, известны соединения, образующие в водных растворах, подобно молекулам ПАВ

и каликсаренов, агрегаты при определенной концентрации (критической концентрации агрегации, *ККА*) [408]. Дендримеры также могут формировать пленки Ленгмюра-Блоджетт и слои на твердых поверхностях различной природы [403, 409].

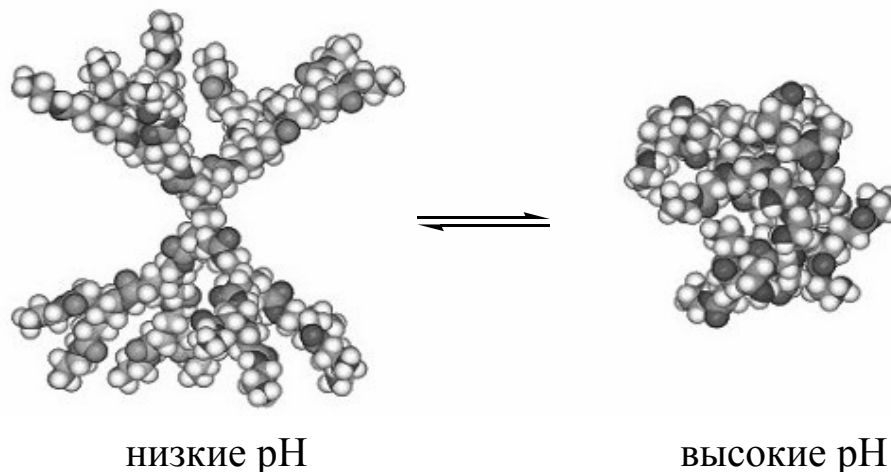


Рис. 3.4. Конформации amino-функционализированного поли(пропиленимин)дендримера при различных pH [411]

Водным растворам дендримеров присущи важные и во многом уникальные свойства, особенно при использовании их в качестве сред для проведения различного рода процессов, в частности, специфические взаимодействия типа «гость–хозяин». В то же время, наличие полярных концевых групп и гидрофобной внутренней части позволяет иногда рассматривать дендримеры как «мономолекулярные мицеллы».

Действительно, в наших работах [79, 410] отмечено сходство в поведении дендримеров и мицелл катионных ПАВ, прежде всего в отношении солюбилизации гидрофобных молекул, а также их влияния на скорости реакций.

3.1.2. Системы: краситель + каликсарен (или дендример). В последнее десятилетие много публикаций посвящено взаимодействиям «каликсарен – краситель», так как образующиеся при этом системы имеют большое практическое значение [1, 78, 360, 361, 374, 412]. В таких исследованиях, как правило, определяют константы ассоциации, основываясь на изменении электронных спектров поглощения индикаторов и рассматривая эти взаимодействия в терминах «гость – хозяин». Некоторые авторы считают ионные каликсарены в воде мономолекулярными мицеллами [371–373]. Протолитические равновесия красителей в растворах каликсаренов

также могут заметно отличаться по сравнению с водными растворами и в какой-то мере напоминают системы «циклодекстрин + краситель» [342, 346].

Так как каликсарены способны образовывать в растворах агрегаты, то можно предположить, что изменения в значениях pK_a индикаторов вызваны «мицеллярным эффектом», а не только взаимодействиями красителя с полостью каликсарена [78, 374, 412]. Так, Морозова с соавторами [360] рассматривает взаимодействие pH-индикаторов (метилового желтого и метилового оранжевого) с неагрегированным метилзамещенным тетраметиленсульфонированным каликс[4]-резорцинареном и с агрегатами пентилзамещенного тетраметиленсульфонированного каликс[4]резорцин-арена. Обнаружено, что pH растворов зависит от концентрации каликс[4]резорцинаренов. Кроме того, варьирование концентрации макромолекул приводит к изменению положения полос поглощения красителей, а также к сдвигу их кислотно-основных равновесий. Значения pK_a индикаторов в растворах каликс[4]резорцинаренов повышаются по сравнению с величинами в воде. Авторы объясняют это кулоновскими взаимодействиями красителей с сульфогруппами верхнего кольца каликс[4]-резорцинаренов.

Взаимодействие катионных и анионных каликс[4]аренов с рядом нейтральных ароматических субстратов рассматривается в работе [364] методом спектроскопии ^1H ЯМР. Полученные константы ассоциации лежат в диапазоне от 10 до 1000 л·моль $^{-1}$. Во всех случаях наблюдается включение ароматической части молекул-«гостей» в гидрофобную полость каликсаренов, при этом усиливается гидрофобное взаимодействие. Кроме того, такие заместители в ароматических соединениях, как метил и хлор, способствуют включению в полость макромолекул благодаря взаимодействиям CH/π или Cl/π . Также обнаружено, что самоагрегация изученных каликсаренов происходит при концентрациях порядка $(1\div 9)\cdot 10^{-3}$ М.

Связывание ароматических и алифатических анионов катионным каликс[4]ареном в кислых и нейтральных водных растворах рассматривается в терминах стехиометрии и термодинамики авторами работы [365]. Электростатические и гидрофобные (CH/π или π/π) взаимодействия наблюдаются между макромолекулой и субстратом.

Метод спектроскопии ^1H ЯМР и потенциометрические данные показывают, что гибкость молекулы-«хозяина» изменяется в зависимости от pH. В процессе включения преобладает энтальпийная составляющая, независимо от природы молекулы-«гостя». Показано также, что с увеличением pH жесткость макромолекулы усиливается.

Методом лазерного импульсного фотолиза и с помощью спектров поглощения / флуоресценции было исследовано комплексообразование метиленового голубого с каликс[n]аренсульфонатами (где $n = 4, 6, 8$) в водных растворах при различной ионной силе [361]. Полученные константы равновесий достаточно высоки ($10^5 - 10^7$), а их зависимость от ионной силы описывается уравнением Дебая–Хюккеля. В исследованных системах наблюдается сильная агрегация молекул красителя.

В растворах *дендримеры* могут, как и каликсарены, образовывать комплексы «гость – хозяин» [376, 380, 388–400]. Чтобы оценить роль дендримеров в супрамолекулярной химии, нужно рассмотреть весь спектр специфических взаимодействий, которыми обусловлена их роль как «хозяев». Здесь важную роль играет не только дендримерная структура как таковая, то есть ее динамика, конформационные превращения или способность к ассоциации с другими молекулами, но и то, что дендримеры каждого типа имеют уникальные свойства, обусловленные типом мономера и природой концевых групп. Для описания формирования комплексов «гость – хозяин» с участием дендримерных соединений требуется учитывать четыре типа взаимодействий – *образование клатратов, электростатические взаимодействия, водородные связи и, наконец, гидрофобные взаимодействия* [376, 380, 384]. Сама морфология дендримерной молекулы исключительно важна во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. Ее трехмерная структура делает макромолекулы этого вида исключительно полезными для капсулирования (или растворения) различных реагентов. Дендримеры, сочетающие в себе неполярное ядро и полярные периферические группы, в водных растворах могут выступать, как было упомянуто выше, в качестве мономолекулярных мицелл, способных связывать гидрофобные реагенты [413–416]. В случае дендримеров поли(пропиленмин)ового ряда на ответвлениях молекулы имеются третичные аминогруппы, что

позволяет регулировать их свойства с помощью изменения рН раствора [380].

В роли «гостей» могут выступать разнообразные молекулы, прежде всего, молекулы растворителя. Известны очень стабильные клатраты некоторых дендримеров и CCl_4 , 1,4-диоксана, этилацетата и воды [380].

Дендримеры могут связывать молекулы «гостей» по двум механизмам – *статическому* и *динамическому* [380, 384]. При статическом связывании субстраты жестко закреплены в дендримерах, что достигается, например, модификацией концевых групп путем введения объемистых, взаимодействующих друг с другом заместителей, с одновременным включением молекул-«гостей», в результате чего образуется «дендримерная коробка». Следует отметить, что статическое связывание возможно только для дендримеров высоких поколений (больше 5), так как лишь в этом случае образуется достаточно плотная внешняя оболочка, способная удержать молекулу «гостя». В качестве последних наиболее удачным оказалось применение таких красителей, как бенгальский розовый и эриохром черный [380].

Динамическое связывание подразумевает способность молекул, включенных в структуру дендримера, относительно свободно перемещаться между молекулами-«хозяевами». Есть все основания утверждать, что при взаимодействии красителей с дендримерами, которые исследовались нами, имеет место именно этот вид связывания.

Такер с сотрудниками [399] использовали индикатор феноловый синий для изучения свойств внутренней части молекул дендримеров различных поколений. Как известно, этот краситель обладает положительной сольватохромией, то есть при уменьшении полярности среды наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения. Измерив спектры поглощения и флуоресценции этого красителя, авторы показали, что при добавлении поли(пропиленимин)ового дендримера в водный раствор микроокружение красителя становится все менее полярным. При этом дендримеры низких поколений не связывают краситель, что объясняется отсутствием выраженных полостей в их молекулах. Судя по характеру спектров поглощения, краситель локализуется среди ответвлений и в полостях, практически не взаимодействуя с поверхностными аминогруппами. Дендримеры достаточно высоких поколений (4 или 5) тушат флуоресценцию фенолового синего, что авторы объясняют плотной упаковкой молекул-«гостей» внутри полостей.

Уоткинс [417] исследовала дендримеры поли(амидоамин)ового ряда с точки зрения их взаимодействия с красителем нильским красным. Показано, что в водном растворе имеет место связывание индикатора молекулой дендримера. Эти же дендримерные молекулы способны взаимодействовать с анионными ПАВ с образованием супрамолекулярных ассоциатов, которые способствуют дополнительному связыванию гидрофобного красителя. В целом взаимодействие дендримеров с поверхностно-активными веществами также представляет интерес [418].

В работе [414] показано, что дендример с карбоксильными концевыми группами может иметь мономолекулярную мицеллярную структуру и способен солюбилизировать гидрофобные молекулы. В водном растворе такие дендримеры существуют в виде мономеров в широком интервале концентраций. Для изучения этого аспекта их свойств в качестве проб были использованы пинацианол, феноловый синий и нафталин.

Стевелманс [415] и сотрудники получили дендримеры, модифицированные остатками жирных кислот. Эти макромолекулы состоят из полярной внутренней части, а периферия молекулы неполярна. Таким образом, получаются молекулы, по своим свойствам напоминающие обращенные мицеллы ПАВ.

В работе [419] изучалось взаимодействие флуоресцеиновых красителей с дендримерами, содержащими на периферии флуоресцирующие дансильные группы. Будучи растворенными в дихлорэтаноле, такие дендритные макромолекулы способны экстрагировать эозин из водных растворов. При этом число молекул красителя, приходящееся на одну молекулу дендримера тем выше, чем выше поколение последнего. Флуоресценция дансильных групп на периферии полностью тушится вследствие процесса переноса энергии молекулами-«гостями». В свою очередь, флуоресценция молекул эозина также частично тушится. Сравнив поведение бенгальского розового, флуоресцеина и нафтилфлуоресцеина, авторы пришли к выводу о том, что образование комплексов «гость – хозяин» обусловлено в большей степени электронными свойствами молекул красителей, нежели соответствием размеров частиц.

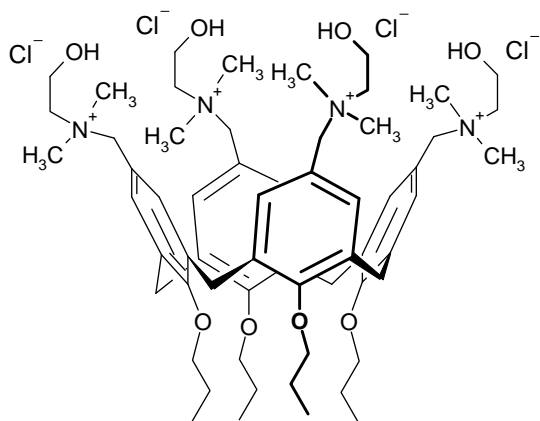
Как видно из проведенного обзора литературы, взаимодействию катионных дендримеров различного поколения и строения, также как и взаимодействию каликсаренов, с индикаторными красителями посвящено достаточно большое число работ, однако сведения о систематическом изучении протолитических равновесий индикаторов в присутствии этих полостных молекул практически отсутствуют. Кроме того, большинство исследований в растворах дендримеров различных поколений и каликсаренов направлено на изучение взаимодействий «гость – хозяин». Однако, как уже было отмечено, представляет интерес изучение этих полостных молекул как мономолекулярных аналогов мицелл и их агрегатов. Далее излагаются результаты наших экспериментальных исследований протолитических равновесий индикаторов в водных растворах катионных дендримеров второго поколения и различных каликсаренов.

3.2. Кислотно-основные равновесия индикаторов в водных растворах каликсаренов*

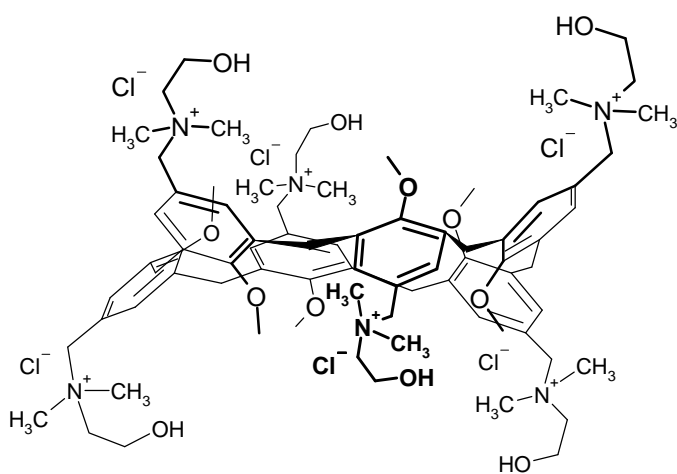
3.2.1. Влияние катионных, анионных и неионных каликсаренов на протолитические равновесия индикаторов в водных растворах. С помощью самых разнообразных по строению, зарядному типу и гидрофобности индикаторных красителей была исследована природа водных растворов четырехчленных катионных каликсаренов, а также для сравнения проведены некоторые эксперименты с неионным и анионным каликсаренами. Структурные формулы изученных каликсаренов представлены на рис. 3.5.

На рис. 3.6 приведены спектры поглощения двух красителей в воде и в растворе катионного каликсарена. Сдвиги полос поглощения сопряженных форм индикаторов относительно водных растворов указывают на взаимодействие сопряженных форм фенолового красного и метилового оранжевого с каликсареном. Для выяснения полноты связывания индикаторных красителей катионным каликсареном варьировали его концентрацию.

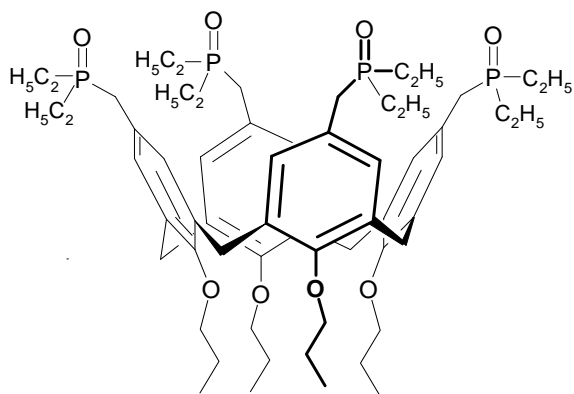
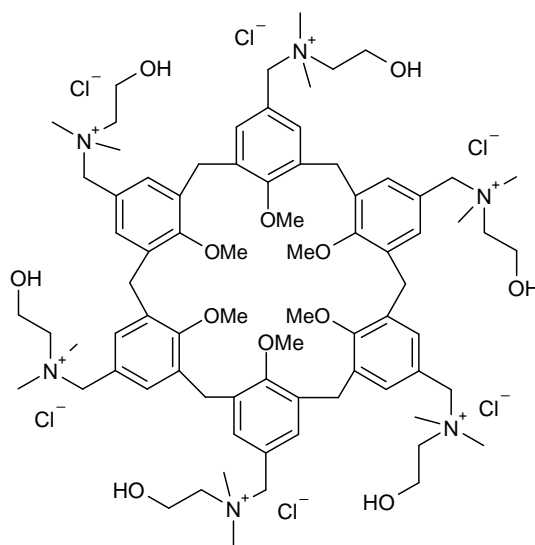
* Исследование выполнено совместно с к.х.н. Л. Н. Богдановой.



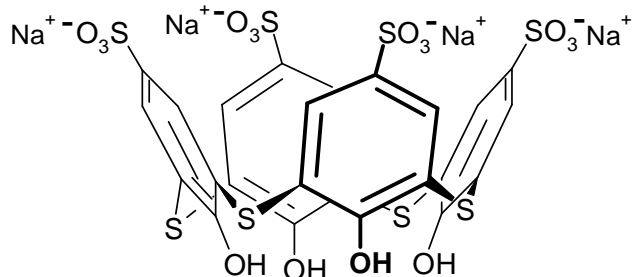
Тетрахлорид 5,11,17,23-тетракис(*N,N*-диметил-*N*-гидроксиэтиламмоний)-метилен-25,26,27,28-тетрапропокси-каликс[4]арена



Гексахлорид 5,11,17,23,29,35-гексакис(*N,N*-диметил-*N*-гидроксиэтиламмоний)-метилен-37,38,39,40,41,42-гексаметокси-каликс[6]арена



5,11,17,23-Тетракис-(диэтилфосфинил)-25,26,27,28-тетрапропокси-каликс[4]арен



Тетрасульфонируемый тиакаликс[4]арен

Рис. 3.5. Структурные формулы изученных четырех- и шестичленного катионных каликсаренов, а также неионного и анионного

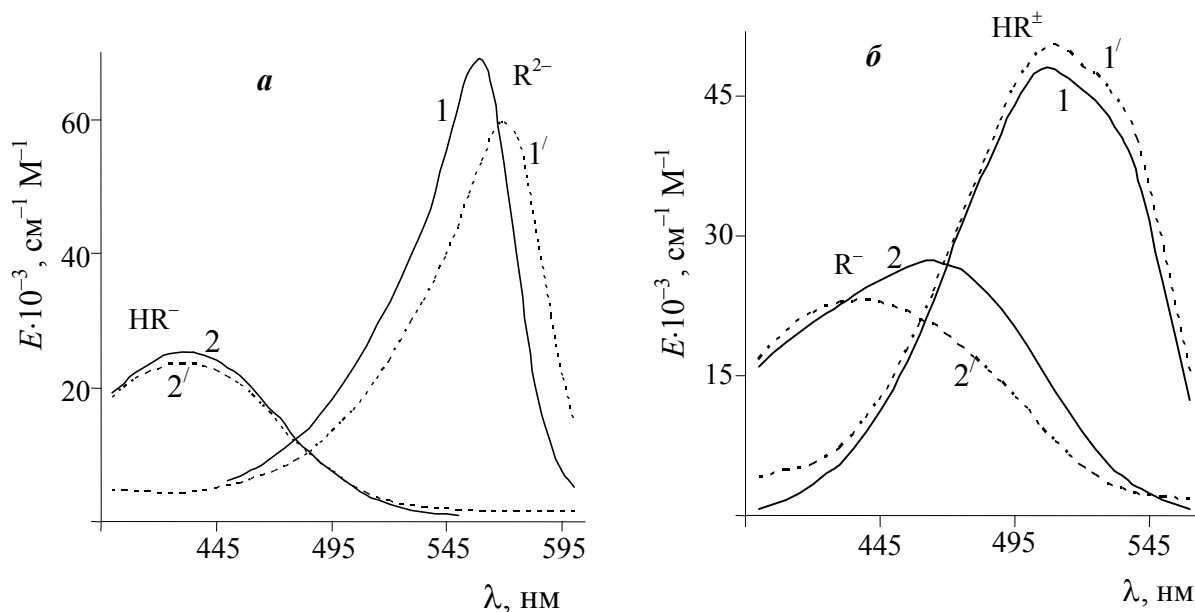


Рис. 3.6. Спектры поглощения сопряженных форм фенолового красного, $1.25 \cdot 10^{-5}$ М (**а**) и метилового оранжевого, $2.0 \cdot 10^{-5}$ М (**б**) в воде (1, 2) и в растворе катионного каликс[4]арена, $2.5 \cdot 10^{-3}$ М, (1', 2')

При концентрации каликсарена в водных растворах $2.5 \cdot 10^{-3}$ М для большинства красителей наблюдается постоянство значений констант диссоциации и спектральных характеристик, что свидетельствует о практически полном связывании красителей молекулами каликсарена. Однако последующее увеличение концентрации макромолекулы, приводящее к изменениям как кислотно-основных характеристик, так и спектральных, обусловлено *агрегацией каликсарена*. Поэтому все исследования, приведенные в данной главе, относятся к концентрации катионного каликсарена $2.5 \cdot 10^{-3}$ М (если специально не оговорено).

Методом динамического светорассеяния было изучено состояние катионного каликс[4]арена в разбавленных водных растворах (от $5 \cdot 10^{-4}$ М до 0.01 М) [374]. Агрегация каликсарена зарегистрирована в области концентраций $(2.5\text{--}2.6) \cdot 10^{-3}$ М. Начиная с $6 \cdot 10^{-3}$ М, появляются агрегаты каликс[4]арена диаметром 3–4 нм и средним значением электрокинетического потенциала +70 мВ. В присутствии 0.05 М NaCl появляются агрегаты со средним диаметром 3.9 нм при концентрации каликсарена $2.5 \cdot 10^{-4}$ М.

Кривые распределения по значениям как диаметра, так и дзета-потенциала являются уширенными; агрегация происходит, видимо, по ступенчатому механизму. Интересно отметить, что Шинкай и др. [420] определили наличие агрегатов диаметром 2–4 нм в 0.01 М водном

растворе подобного катионного каликсарена с триметиламмониевой группой вместо диметилгидроксиэтиламмониевой, однако в их исследованиях агрегаты появляются уже при концентрации каликсарена $1 \cdot 10^{-5}$ М.

Значения pK_a^a индикаторных красителей в растворе катионного каликс[4]арена, $2.5 \cdot 10^{-3}$ М, при ионной силе 0.05 М (буферный раствор + NaCl) представлены в табл. 3.1. Как и в случае мицеллярных растворов ПАВ, полученные константы относятся к категории кажущихся, K_a^a (ур. 1.6). Значения λ_{\max} красителей в присутствии каликсарена и в водных растворах собраны в табл. 3.2.

Положительный заряд агрегатов каликсаренов возникает из-за частичной диссоциации ионных групп верхнего кольца молекулы каликсарена. Это также согласуется с уменьшением значений pK_a^a многочисленных кислотно-основных индикаторов в присутствии катионного каликсарена (табл. 3.1). Такие эффекты зарегистрированы и для мицеллярных растворов катионных коллоидных ПАВ [1].

В случае нейтрального красного наблюдаются лишь незначительные изменения в pK_a^a , прежде всего из-за слабых взаимодействий этого катионного красителя с положительно заряженным каликсареном. В случае индикатора метилового желтого с таким же зарядом кислотно-основной пары $A^+ B^0$, как и у нейтрального красного, уменьшение pK_a^a по сравнению со значением в воде выражено в большей степени, возможно, по причине связывания нейтральной формы, плохо растворимой в воде, агрегатами каликсарена.

Изменения в pK_a^a красителей, т. е. значения ΔpK_a^a , зафиксированные для тимолового синего и метилового оранжевого (индикаторы с типом заряда $A^\pm B^-$), подобны таковым в мицеллах катионных ПАВ (табл. 3.1). Значения pK_a^a для трех динитрофенолов (тип заряда $A^0 B^-$) ниже в растворах катионных каликсаренов, чем в водных растворах, и значения ΔpK_a^a лежат в диапазоне от 0.34 до 0.93 ед., однако в мицеллах катионного ПАВ значения ΔpK_a^a для этих красителей составляют от 0.59 до 1.93. Неполное связывание этих индикаторов агрегатами катионного каликсарена, по-видимому, и есть главная причина таких расхождений в значениях эффектов среды в растворах, содержащих полостные молекулы и мицеллы ПАВ.

Таблица 3.1

Значения pK_a индикаторов в $2.5 \cdot 10^{-3}$ М водном растворе катионного каликс[4]арена, $I = 0.05$ М (NaCl), 25°C

Индикатор / тип заряда	pK_a^{w*1} ($pK_a^w I \rightarrow 0$)	pK_a^a в мицеллах ЦПХ (0.003 М) [204]	pK_a^a в растворе каликс[4]арена	ΔpK_a^a
Нейтральный красный / $A^+ B^0$	6.47 (6.50)	—	6.41 ± 0.05	≈ 0
Тимоловый синий / $A^\pm B^-$	1.49 (1.70)	≈ 0.3	0.29 ± 0.13^2	-1.41
Метилоранж / $A^\pm B^-$	3.21 (3.40)	/1.00/ ³	1.88 ± 0.05^4	-1.52 [-2.18] ⁴
Метилловый желтый / $A^+ B^0$	3.06 (3.25)	—	2.57 ± 0.04	-0.68
2,4-Динитрофенол / $A^0 B^-$	3.81 (4.11)	/2.29/ ³	2.88 ± 0.05	-1.23 [-1.46]
2,6-Динитрофенол / $A^0 B^-$	3.58 (3.71)	/1.31/ ³	3.24 ± 0.01	-0.47
2,5-Динитрофенол / $A^0 B^-$	5.08 (5.15)	/3.56/ ³	4.52 ± 0.05	-0.63
4-Нитрофенол / $A^0 B^-$	7.07 (7.15)	{6.27} ⁵	7.08 ± 0.12^6	-0.07 [-0.81] ⁶
Бромфеноловый синий / $A^- B^{2-}$	4.05 (4.20)	2.04 /2.83/ ³	2.59 ± 0.06^7	-1.61 [-1.59] ⁷
Бромкрезоловый зеленый / $A^- B^{2-}$	4.85 (4.90)	3.22 /4.06/ ³	4.14 ± 0.05	-0.76
Бромкрезоловый зеленый / $A^- B^{2-}$	6.30 (6.40)	5.08	5.51 ± 0.10	-0.89
Бромтимоловый синий / $A^- B^{2-}$	7.26 (7.30)	6.36 /6.95/ ³	6.82 ± 0.03	-0.48
Феноловый красный / $A^- B^{2-}$	7.97 (8.00)	7.08	7.40 ± 0.06^8	-0.60 [-0.93] ⁸
орто-Крезоловый красный / $A^- B^{2-}$	8.25 (8.46)	7.52	7.58 ± 0.04	-0.88
мета-Крезоловый пурпурный / $A^- B^{2-}$	8.55 (8.70)	8.00	8.28 ± 0.05	-0.42
Тимоловый синий / $A^- B^{2-}$	9.07 (9.20)	8.83 /9.30/ ³	9.14 ± 0.02	-0.06

¹ Значения pK_a^{w*} индикаторов при $I = 0.05$ М; ² $I > 0.05$ М; ³ значение pK_a^a метилоранжа в растворах ЦТАБ определено при ионной силе 0.126 М (HBr + KBr) [104] для динитрофенолов в условиях полного связывания мицеллами, при концентрации NaBr 0.05 М и 20°C [421], для сульфоталеинов: 0.003 М ЦТАБ + 0.05 М (KBr + буферный раствор) [104];

⁴ при концентрации каликс[4]арена 0.01 М pK_a^a метилоранжа = 1.22 ± 0.05 ; ⁵ значение pK_a^a 4-нитрофенола в мицеллярной среде относится к 2 масс. % *n*-додецилтриметиламмоний бромида [87]; ⁶ при концентрации каликс[4]арена 0.01 М pK_a^a 4-нитрофенола = 6.34 ± 0.17 ;

⁷ при концентрации каликс[4]арена 0.01 М pK_a^a бромфенолового синего = 2.61 ± 0.05 ;

⁸ при концентрации каликс[4]арена 0.01 М pK_a^a фенолового красного = 7.07 ± 0.01 .

Таблица 3.2

Значения λ_{\max} (нм) спектров поглощения сопряженных форм различных красителей в $2.5 \cdot 10^{-3}$ М водном растворе катионного каликс[4]арена, $I = 0.05$ М (NaCl + буферный раствор), 25°C

Индикатор / тип заряда	λ_{\max} в воде		λ_{\max} в растворе каликс[4]арена	
	Кислая форма	Основная форма	Кислая форма	Основная форма
Нейтральный красный/ A^+B^0	523	450	524	455
Тимоловый синий/ $A^\pm B^-$	546	435	554	437
Метилоранж/ $A^\pm B^-$	507	462	511	439
Метилловый желтый/ A^+B^0	514	447	515	515
2,4-Динитрофенол/ A^0B^-	—	359	—	360
2,6- Динитрофенол / A^0B^-	—	431	—	438
2,5- Динитрофенол / A^0B^-	—	437	—	450
4-Нитрофенол/ A^0B^-	—	398	—	400
Бромфеноловый синий/ A^-B^{2-}	438	591	434	603
Бромкрезоловый зеленый/ A^-B^{2-}	444	616	435	628
Бромкрезоловый зеленый/ A^-B^{2-}	430	588	420	602
Бромтимоловый синий/ A^-B^{2-}	433	615	420	626
Феноловый красный/ A^-B^{2-}	430	558	425	570
орто-Крезоловый красный/ A^-B^{2-}	435	573	430	585
мета-Крезоловый пурпурный/ A^-B^{2-}	434	578	429	590
Тимоловый синий/ A^-B^{2-}	435	596	440	604

Действительно, значение pK_a^a более гидрофильного по сравнению с динитрофенолами индикатора 4-нитрофенола в растворе каликсарена совпадает со значением в воде (табл. 3.1). Однако в 0.01 М растворе катионного каликсарена значение pK_a^a 4-нитрофенола равно 6.34, как в мицеллярном растворе катионных ПАВ в условиях полного связывания.

Принимая во внимание достаточно различающееся строение агрегатов / молекул каликсарена и мицелл коллоидных ПАВ, с которыми взаимодействуют красители, точного совпадения значений pK_a^a в этих двух средах ожидать трудно, как это и показывает

эксперимент. Более того, такого совпадения величин pK_a^a индикаторов не наблюдается даже в мицеллах разных по строению катионных ПАВ.

Однако как в мицеллах катионного ПАВ, так и в агрегатах каликсаренов величина ΔpK_a^a более отрицательна для бромфенолового синего и менее отрицательна для тимолового синего (табл. 3.1). Эта закономерность наблюдается для сульфоталеинов также при переходе от воды к ДМСО, ацетонитрилу, ацетону, т.е. к полярным растворителям, которые не являются донорами водородных связей, или к их смесям с водой [80, 191].

Таким образом, судя по значениям эффектов среды индикаторов, растворы катионного каликсарена проявляют дифференцирующее действие к кислотной силе органических кислот в условиях полного связывания последних подобно мицеллам катионных ПАВ, а также органическим растворителям.

Зависимость значений pK_a^a в $2.5 \cdot 10^{-3}$ М растворе катионного каликсарена от концентрации поддерживающего электролита была изучена на примере бромфенолового синего. По мере возрастания ионной силы раствора, создаваемой NaCl, наблюдается увеличение значений pK_a^a бромфенолового синего. Так, при I от 0.001 до 0.01 М в растворах HCl $pK_a^a = 2.07$; при $I = 0.05$ М $pK_a^a = 2.59$; при $I = 0.10$ М $pK_a^a = 2.84$; при $I = 0.50$ М $pK_a^a = 3.12$ и при $I = 1.00$ М $pK_a^a = 3.15$. Такая же тенденция к увеличению значений pK_a^a бромфенолового синего при увеличении ионной силы наблюдается в мицеллярных растворах катионных ПАВ [80, 104]; очевидно, это обусловлено экранированием заряда поверхности мицелл (ур. 1.13). Добавки ацетона и этанола до 10 % об. оказывают незначительное влияние на состояние равновесия бромфенолового синего.

Ранее нами было показано, что добавки таких органических анионов, как *n*-алкилсульфонаты и *пара*-толуолсульфонат, к мицеллам катионного ПАВ вызывают увеличение pK_a^a сульфоталеинов более чем на единицу по сравнению со значением в мицеллярном растворе ПАВ без подобных добавок [251]. Поэтому нами изучено влияние гидрофобных анионов на систему «каликсарен + краситель». Эксперимент выполнялся при концентрации каликсарена, равной $2.5 \cdot 10^{-3}$ М, без добавок NaCl, при pH = 3.0 (HCl). Введение в систему

0.01 М *n*-алкилсульфонатов (*n*-алкил: нонил-, децил-, додецил-, тетрадецил-), а также анионов BF_4^- и ClO_4^- вызывает осаждение системы с образованием белого осадка, содержащего каликсарен. При более высоких значениях pH в растворах катионного каликсарена влияние анионов ClO_4^- , BF_4^- , бензоат-иона, а также *пара*-толуолсульфоната на положение равновесие бромфенолового синего заметно не отличается от влияния хлорид-ионов. Так, значение $\text{p}K_a^a$ бромфенолового синего в растворах катионного каликсарена при добавках *пара*-толуолсульфоната от 0.001 до 0.01 М составляет 2.45, что лишь на 0.38 ед. выше, чем в растворах без добавок каких-либо анионов. Возможно, в растворах катионного каликсарена при добавках гидрофобных анионов происходят не столь сильные изменения в строении агрегатов, как в сферических мицеллах ЦТАБ или ЦПХ, которые, как известно [1], претерпевают в этих условиях перестройки «сфера \rightarrow цилиндр».

Кисотно-основные равновесия индикаторов в присутствии анионного и неионного каликсаренов.

Водные растворы анионного каликсарена с концентрацией $(2.5 \div 5.0) \cdot 10^{-3}$ М сдвигают протолитическое равновесие катионных индикаторов (метилловый желтый A^+B^0 , нейтральный красный A^+B^0 , хинальдиновый красный A^{2+}B^+) в том же направлении, что и мицеллы анионных ПАВ либо микроэмульсии на их основе [1, 80]. В растворах метилового оранжевого (A^+B^-) с добавкой анионного каликсарена из спектров поглощения обнаружено связывание только красной цвиттерионной формы красителя; значение $\text{p}K_a^a = 4.11 \pm 0.04$ ($c_{\text{каликсарена}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ М, ацетатный буферный раствор, без добавок NaCl) на 0.7 ед. выше, чем в воде.

Добавки неионного каликсарена ($5.0 \cdot 10^{-3}$ М) к водному раствору бромфенолового синего смещают максимумы полос поглощения сопряженных форм относительно воды, как и неионные мицеллы (максимум полосы поглощения форм HR^- и R^{2-} гипсохромно на 31 нм и батохромно на 11 нм соответственно) [80], что свидетельствует о полноте связывания обеих форм индикатора неионным каликсареном. Однако значение $\text{p}K_a^a$ повышается не слишком сильно (только на 0.5 ед.) по сравнению с мицеллами, имеющими полиоксиэтиленовую

гидрофильную часть (возрастание показателя константы ионизации индикаторов в таких мицеллярных растворах может достигать 2 ед.). Локализация сопряженных форм индикатора в ареновой части агрегатов неионных каликсаренов сильно отражается на спектральных характеристиках анионов, тогда как отсутствие оксиэтиленовой «мантии», как в мицеллах / микроэмульсиях, приводит к незначительному изменению в pK_a^a . Добавки 5 об. % ацетона не оказывают влияния на спектры поглощения красителя в растворах неионных каликсаренов.

Итак, изменения в значениях pK_a^a индикаторов при переходе от воды к водным растворам каликсаренов могут объясняться в терминах как включения реагентов внутрь полости макромолекул (даже если они образуют агрегат) так и взаимодействием с агрегатами каликсаренов. Однако некоторые эксперименты все же не подтверждают характер взаимодействий «гость – хозяин» в рассмотренных выше кислотно-основных равновесиях. Действительно, ни добавки *пара*-толуолсульфоната, ни ацетона и этанола не вытесняют индикатор в водную фазу, что регистрируется по спектрам поглощения и кислотно-основным характеристикам, хотя эти добавки могут взаимодействовать с полостью каликсаренов и конкурировать с молекулами красителя.

Поэтому нами предложена более общая модель взаимодействий «каликсарен – краситель», а именно адсорбция индикаторных красителей на границе раздела агрегат / вода; при этом включение какой-то части этих молекул / ионов в агрегаты каликсаренов также возможно. Гидрофобное взаимодействие «краситель – каликсарен» также не исключается, что показано нами на примере с катионным красителем диоктадецилпроламином (структурная формула которого приведена в главе 1, разделе 1.2.6) [412]. Этот краситель не растворим в воде даже в присутствии 0.01 М β -циклодекстрина. В $2.5 \cdot 10^{-3}$ М растворе катионного каликсарена при ионной силе 0.05 М (буферный раствор + NaCl) нами получено значение pK_a^a диоктадецилпроламина 2.58 ± 0.03 (в присутствии 7.8 % об. этанола); в мицеллах ЦТАБ значение $pK_a^a = 2.49 \pm 0.07$. Таким образом, эффекты среды для этого красителя в двух средах подобны. Полученные нами спектры флуоресценции обеих форм диоктадецилпроламина в растворах катионного каликсарена также аналогичны таковым в мицеллах ЦТАБ [412].

Следовательно, из полученных спектральных данных и кислотно-основных характеристик видно, что имеет место солюбилизация этого нерастворимого в воде красителя в растворах, содержащих катионный каликсарен.

3.2.2. Агрегация катионных четырех- и шестичленных каликсаренов в водном растворе и влияние агрегатов на кислотно-основное равновесие индикаторов. В данном разделе приводятся данные, характеризующие водные растворы катионных каликс[4]- и каликс[6]аренов, структурные формулы которых приведены на рис. 3.5. В воде каликс[6]арен образует большие полидисперсные агрегаты диаметром $10^2 \div 10^3$ нм даже в разбавленных растворах, в то время как каликс[4]арен образует небольшие агрегаты диаметром $3 \div 4$ нм при концентрации выше $(4 \div 5.5) \cdot 10^{-3}$ М. Такие различия в коллоидных свойствах этих двух соединений возможно объяснить их различной структурой. Для четырехчленного каликсарена типичной конформацией является усеченный конус, тогда как в случае каликс[6]арена – 1,3,5-альтернат. Об образовании агрегатов в водных растворах каликс[4]арена свидетельствуют данные динамического рассеяния света (рис. 3.7). Так, для четырехчленного каликсарена после пороговой концентрации $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ М в воде зафиксировано появление ассоциатов полостных молекул, при этом добавки индифферентных электролитов, таких как NaCl, снижают пороговую концентрацию, как и в случае ионных ПАВ, что объяснимо в рамках квазихимической модели [1].

Электрокинетический потенциал больших агрегатов каликс[6]арена в области концентраций $1 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-3}$ М находится в пределах $+(41 \div 50)$ мВ и немного уменьшается при концентрации 0.01 М. В случае небольших агрегатов каликс[4]арена дзета-потенциал выше: $+(60 \div 80)$ мВ. Положительный заряд агрегатов объясняется диссоциацией ионных групп и переходом значительной части ионов Cl^- в диффузную часть двойного электрического слоя.

В качестве индикаторов были выбраны красители метилоранж, бромфеноловый синий, феноловый красный и 4-нитрофенол. Значения pK_a^a были определены при концентрациях красителей $(5 \div 0.05) \cdot 10^{-4}$ М и ионной силе 0.05 М (буферная смесь + NaCl).

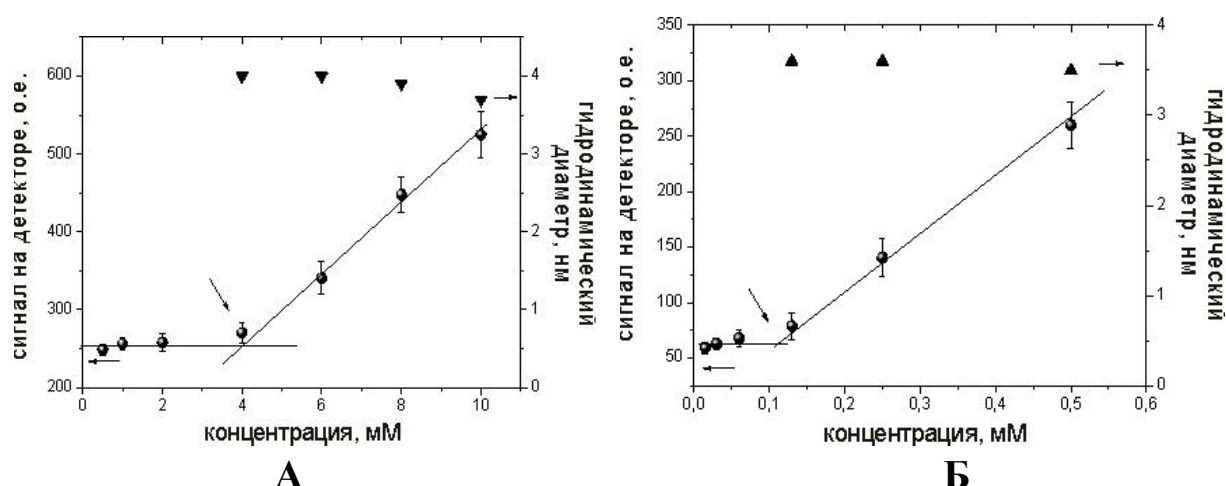


Рис. 3.7. Концентрационные зависимости числа фотонов, регистрируемого на детекторе, в системе каликс[4]арен – вода (**A**) и каликс[4]арен – вода – 0.05 M NaCl (**B**)

Значения pK_a индикаторов в воде и в водных растворах каликс[4]- и каликс[6]аренов приведены в табл. 3.3. При концентрациях свыше пороговой значения pK_a^a индикаторов в растворах каликс[4]- и каликс[6]арена снижаются на 0.7÷2.0 ед. В этих условиях, судя по смещению полос поглощения равновесных форм и характеру изменения констант диссоциации красителей по сравнению с водными растворами, в большинстве случаев достигается практически полное связывание реагентов агрегатами. Примерно такие же эффекты наблюдаются для рассмотренных индикаторов в мицеллярных растворах катионных ПАВ (табл. 3.3).

Причиной снижения pK_a^a в присутствии агрегатов каликсаренов является наличие эффективного положительного заряда в области широкого обода и, следовательно, положительного значения поверхностного потенциала ψ , который всегда несколько выше электрокинетического. Вместе с тем, по абсолютной величине изменения pK_a^a по сравнению с водным раствором при той же ионной силе индикаторы располагаются в ряд: метилоранж > бромфеноловый синий > феноловый красный > 4-нитрофенол, совпадающий с последовательностью, которая наблюдается в мицеллярных растворах катионных ПАВ. Таким образом, дифференцирующее действие агрегатов двух катионных каликсаренов и мицеллярной псевдофазы катионных ПАВ аналогично.

Таблица 3.3

Значения pK_a индикаторов в воде и в водных растворах каликс[4]- и каликс[6]аренов, а также в мицеллярных растворах катионных ПАВ, $I = 0.05$ М (NaCl + буферный раствор)¹, 25°C

Среда	pK_a			
	Метилоранж	Бромфеноловый синий	Феноловый красный	4-Нитрофенол
Вода	3.21 ± 0.02	4.05 ± 0.02	7.97 ± 0.01	7.07 ± 0.04
0.001 М каликс[4]арен	2.03 ± 0.07	2.64 ± 0.05	7.48 ± 0.05	7.11 ± 0.10
0.01 М каликс[4]арен	1.22 ± 0.05	2.61 ± 0.05	7.07 ± 0.01	6.34 ± 0.17
0.001 М каликс[6]арен	2.77 ± 0.05	2.99 ± 0.05	7.79 ± 0.05	—
0.001 М каликс[6]арен	2.77 ± 0.05	—	7.63 ± 0.04	—
ЦПХ [358]	—	2.04	7.08	—
ЦТАБ	1.00 [104] ²	2.83 [104]	—	6.27 [87] ³

¹ В растворах ЦПХ и ЦТАБ для создания ионной силы вместо хлорида натрия использованы соответственно хлорид и бромид калия; ² значение pK_a метилоранжа в растворах ЦТАБ определено при ионной силе 0.126 М (HBr + KBr); ³ значение pK_a 4-нитрофенола в мицеллярной среде относится к 2 масс. % *n*-додецилтриметиламмоний бромида.

Интересно, что все значения pK_a в растворе каликс[4]арена ниже соответствующих значений, полученных в растворах каликс[6]арена, что находится в соответствии с более низким (примерно на 20 мВ) значением дзета-потенциала во втором случае (табл. 3.3). Кроме того, агрегаты каликс[6]арена более крупные, чем в случае каликс[4]арена. Вероятной первопричиной некоторых различий в поведении двух каликсаренов являются особенности их конформаций.

Для каликс[4]арена характерна структура конуса, представленного на рис. 3.5, в то время как шестичленный каликсарен конформационно мобилен, и в растворах происходит свободное вращение колец макроцикла вокруг связей с метиленовыми группами, что приводит к образованию равновесной смеси 1,3,5- и 2,4,6-альтернатив (рис. 3.2 на примере каликс[4]арена). На это указывает один уширенный сигнал протонов в спектрах ¹H ЯМР в ДМСО в области 3.95 м.д. Рентгеноструктурные исследования других производных

каликс[6]аренов свидетельствуют о том, что и в кристаллическом состоянии эти соединения часто существуют в конформации «1,3,5-альтернат», являющейся энергетически более выгодной, чем конформации «конус» или «частичный конус» (рис. 3.2 на примере каликс[4]арена) [422, 423]. Эти особенности могут отразиться на степени диссоциации анионов хлора и, следовательно, на поверхностной плотности заряда, на значениях дзета-потенциала и электростатического потенциала. Однако во всех случаях параллелизм между значением Ψ наноразмерных образований и сдвигом pK_a^a говорит о большой вероятности влияния на индикаторы не столько изолированных ионов каликсаренов, сколько их агрегатов.¹⁾

По данным молекулярного моделирования геометрии каликс[4]арена размеру частиц 3–4 нм соответствует агрегат из шести молекул каликсарена (рис. 3.8).

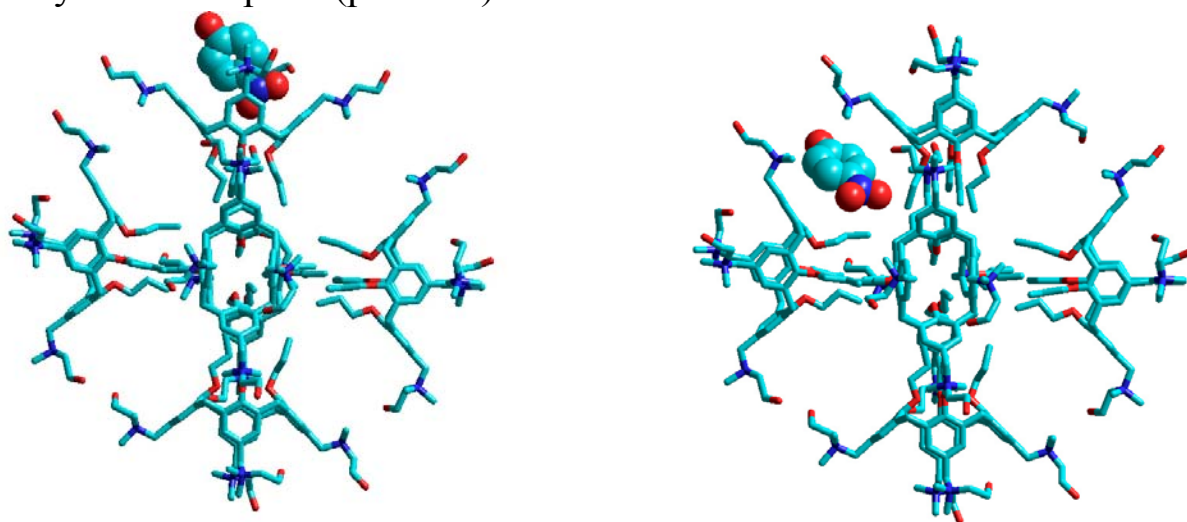


Рис. 3.8. Комплексы агрегата каликс[4]арена с анионом 4-нитрофенола. (Структуры получены Р.В. Родиком с помощью программы HyperChem 7.5 Evaluation) [78]

В таком агрегате молекулярные чаши каликсарена, декорированного холиновыми группировками, находятся в поверхностном слое и открыты для включения молекул индикатора. Поскольку концентрация индикатора в исследуемых растворах ($5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-6}$ М) значительно меньше концентрации каликсарена, статистически вероятным является состав комплекса «каликсареновый агрегат – краситель» 1:1. Как свидетельствует моделирование,

¹⁾ См. примечания в конце главы 3.

индикатор может не только частично включаться в молекулярную полость каликсарена (эндо-комплекс), но также находиться в нишах между его молекулами (экзо-комплекс), как это показано на рис. 3.8.

Таким образом, полученные данные подтверждают, что характер влияния катионных каликсаренов на состояние индикаторных красителей в водных растворах в целом аналогичен влиянию мицелл катионных ПАВ. Становится очевидным, что «мицеллярная» составляющая должна учитываться и в случае взаимодействия водорастворимых каликсаренов с другими субстратами, наряду с комплексообразованием по механизму «гость – хозяин». ^{2), 3), 4)}

3.3. Изучение поведения катионных поли(пропиленимин)овых дендримеров в водном растворе с помощью кислотно-основных индикаторов*

Взаимодействие «краситель – дендример» было изучено нами в растворах четырех различных по строению и гидрофобности катионных водорастворимых дендримеров второго поколения (генерации) на основе поли(пропиленимина) с различной степенью кватернизации аммониевых групп. Препараты дендримеров были любезно предоставлены профессором У.Т. Фордом из университета штата Оклахома, США. Строение изученных в данной работе дендримеров приведено на рис. 3.9. Дендримеры **1** и **2** модифицированы группами n - $C_{12}H_{25}$, соединение **3** содержит только четвертичные аммониевые центры, а **4** несет в себе гидрофильные оксиэтилированные группы. Значения критической концентрации агрегации для дендримеров **1** и **2** составляет $9 \cdot 10^{-5}$ М и $3.8 \cdot 10^{-4}$ М соответственно. Так как конформация молекул дендримеров зависит от pH и ионной силы раствора, то исследования проводили в области $pH = 2 \div 10$ и $I = 0.01$ М. В этих условиях растворы были прозрачными и стабильными.

Методом динамического светорассеяния определены размеры агрегатов дендримеров **1** и **2** в кислой и щелочной средах (табл. 3.4) [79]. Эти исследования показали, что при концентрациях, превышающих ККА, дендример **1** существует в виде больших агрегатов, диаметр которых превышает 300 нм, тогда как дендример **2**

* Исследование выполнено совместно с к.х.н. Е. Ю. Брылевой.

представлен преимущественно в виде мономерных или димерных частиц диаметром 4.5 нм.

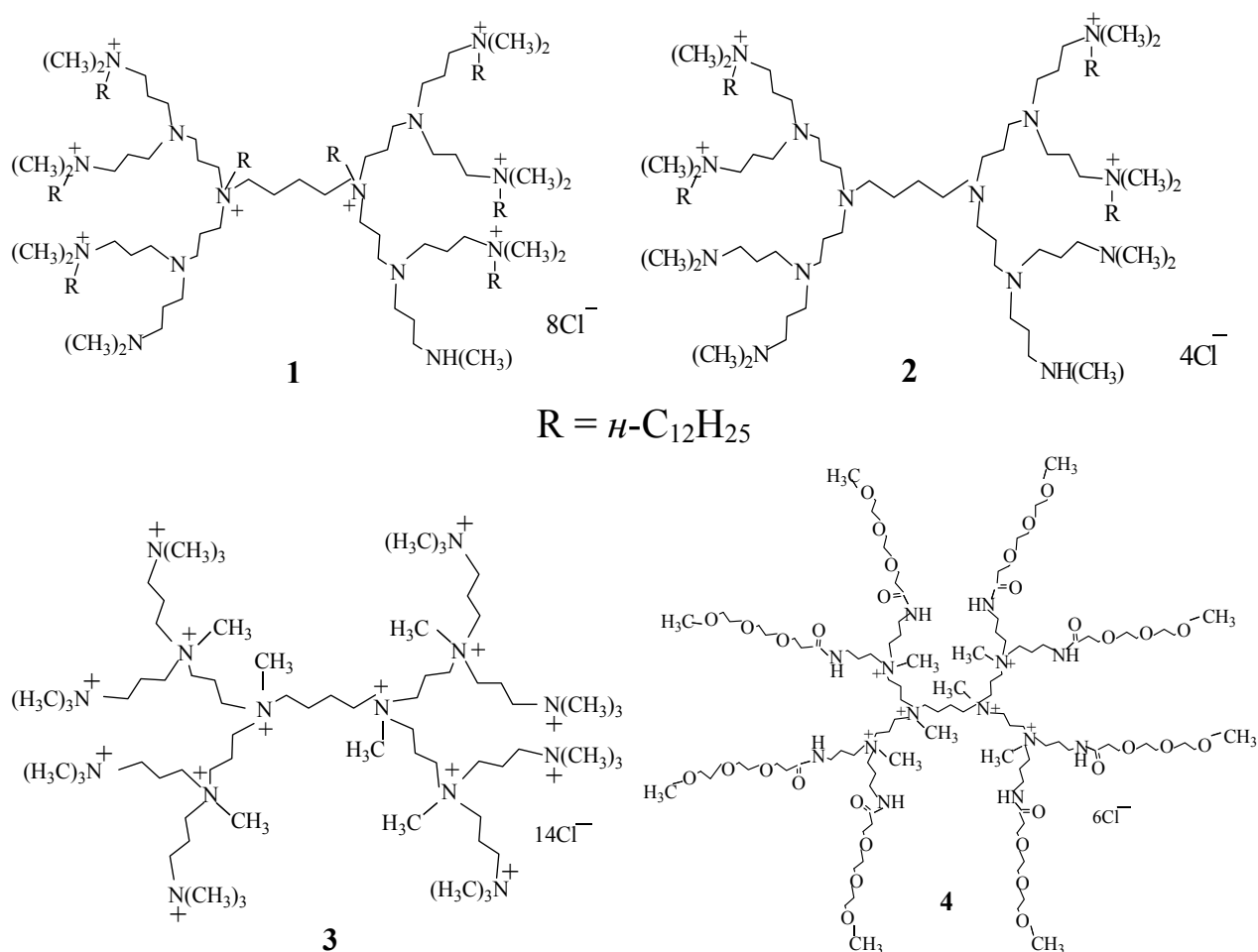


Рис. 3.9. Структурные формулы изученных катионных поли(пропиленимин)овых дендримеров второго поколения

Таблица 3.4

Размеры агрегатов дендримеров в воде по данным динамического рассеяния света, 25°C

Дендример	Концентрация, М	pH	Диаметр, нм ¹
1	$1.20 \cdot 10^{-4}$	2.0	293 (88 %), 4900 (11 %)
1	$1.20 \cdot 10^{-4}$	10.0	64 (32 %), 302 (32 %), 3700 (35 %)
2	$5.09 \cdot 10^{-4}$	2.0	5 (преобладает), 196 (незначительный вклад)
2	$5.09 \cdot 10^{-4}$	10.0	4.5 (преобладает), 290 (незначительный вклад)

¹ Распределение по размерам, об. %.

Наиболее детальные исследования проводились с дендримером **1**, самым гидрофобным из всех четырех исследованных соединений.

В табл. 3.5 представлены значения pK_a^a анионных красителей в растворах дендримера **1** и в мицеллах ЦТАБ. Как и в случае мицеллярных растворов ПАВ, полученные константы относятся к категории кажущихся, K_a^a (ур. 1.6). Полученные значения ΔpK_a^a для различных красителей в растворах дендримера и мицеллах катионного ПАВ (табл. 3.5) позволяют заключить, что красители полностью связываются макромолекулами, и влияние агрегатов дендримера на кислотно-основные равновесия реагентов подобно влиянию катионных мицелл. В растворах дендримера **1** максимумы полос поглощения дианионов бромфенолового синего (рис 3.10), бромтимолового синего и тимолового синего претерпевают bathochromic сдвиг на 10, 13 и 20 нм соответственно по сравнению с водными растворами. В растворах ЦТАБ и других катионных ПАВ наблюдается похожая ситуация – например, для бромфенолового синего наблюдается сдвиг полосы дианиона в красную область спектра на 15 нм.

Таблица 3.5

Значения pK_a^a ($\pm 0.03 \div 0.16$) различных индикаторов в $1.2 \cdot 10^{-4}$ М растворах дендримера **1**, 25°C

Индикатор	pK_a^a	$\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w$	
		Раствор дендримера 1	Мицеллы ЦТАБ, $I = 0.05$ М
Бромфеноловый синий	2.19	– 2.00	– 1.94
Бромтимоловый синий	6.42	– 0.88	– 0.71
Тимоловый синий	8.50	– 0.70	– 0.30
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин	4.92	– 1.39	– 1.37
2,6-Дихлорбетаин	5.09	+0.33	– 1.01
Метиловый оранжевый	2.40	– 1.07	– 2.40

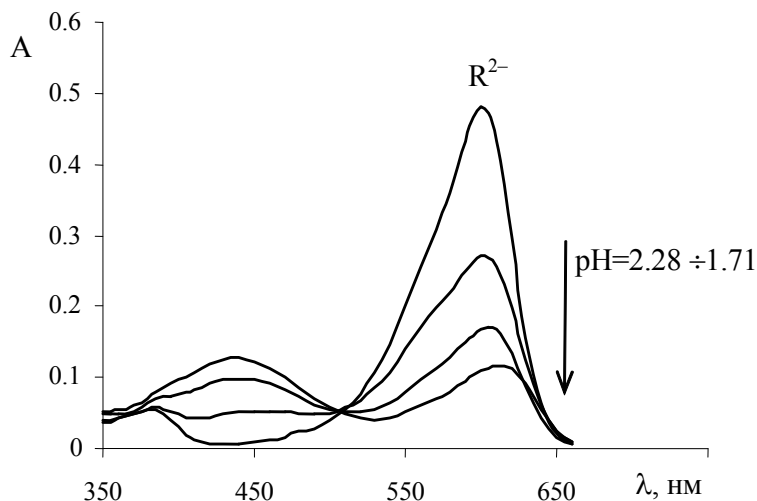


Рис. 3.10. Спектры поглощения бромфенолового синего ($5.0 \cdot 10^{-6}$ M) в растворе дендримера **1** ($1.2 \cdot 10^{-4}$ M)

Однако в некоторых случаях спектральные характеристики этих индикаторов в растворах дендримеров существенно отличаются от полученных в мицеллярных растворах. Так, отсутствует существенный гипсохромный сдвиг полосы формы HR^- сульфопфталеинов по сравнению с водными растворами, что свидетельствует о более полярном локальном окружении зондов в агрегатах дендримера **1**. Это подтверждает и спектральный отклик стандартного бетаинового индикатора Райхардта, который не проявляет максимума поглощения в видимой области в присутствии дендримера **1**, а в мицеллах ЦТАБ имеет четко выраженную полосу поглощения с максимумом в области 540 нм.

Сольватохромный индикатор метиловый оранжевый также проявляет заметные отличия в своем спектральном и кислотно-основном поведении. Наблюдается меньшее смещение протолитического равновесия (табл. 3.5) в растворах дендримера **1** по сравнению с мицеллярными растворами катионного ПАВ. Спектр поглощения желтой формы R^- метилоранжа проявляет высокую чувствительность к природе микроокружения. Так, в воде $\lambda_{\max} = 463$ нм, а в мицеллярных средах катионных ПАВ – около 420 нм. Уширенная полоса поглощения желтой формы R^- (с максимумом в районе 440–445 нм) может быть объяснена множественностью мест локализации молекул красителя внутри дендримерного каркаса (рис. 3.11).

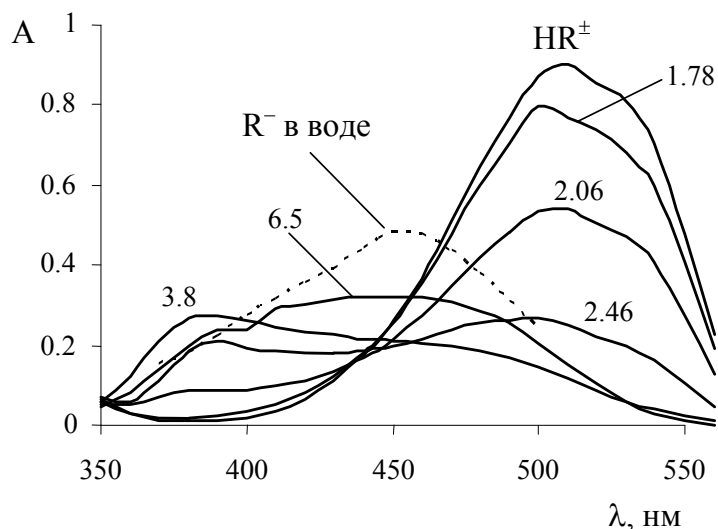


Рис. 3.11. Спектры поглощения сопряженных форм метилового оранжевого ($1.8 \cdot 10^{-5}$ М) при различных рН (величины указаны возле соответствующих спектров) в растворе дендримера **1** ($1.2 \cdot 10^{-4}$ М). Форма HR^{\pm} получена в 1 М растворе HCl без добавок дендримера, из-за его осаждения при этих условиях

В частности, к гипсохромному сдвигу полосы поглощения аниона метилоранжа в растворах дендримеров может приводить образование Н-агрегатов молекул красителя [424]. Как видно из рис. 3.11, спектр аниона при более низком значении рН сильно сдвинут в коротковолновую область, что типично для систем «метилоранж + ПАВ» при концентрации последних ниже *ККМ* [425, 426]. Подобная полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 360$ нм наблюдалась в водно-солевых растворах метилового оранжевого, например, при $I = 10$ М ($CaCl_2$) при рН = 8–10 [427]. В целом, такие неоднократно воспроизведенные эффекты указывают на изменения в структуре и / или числах агрегации дендримера **1** при изменении рН.

Поведение флуоресцеина в растворах дендримеров и в мицеллах ЦТАБ также различается (табл. 3.6). Спектр поглощения флуоресцеина при рН = 3.4 соответствует максимальному выходу формы H_2R . Так, нейтральная форма, которая в мицеллярном окружении и водно-органических средах находится в виде преобладающего бесцветного лактонного таутомера (**IV**, схема 1.4), в растворах дендримера сохраняет достаточно высокую интенсивность, как и в водных растворах, что подтверждает наличие сильно гидратированного микроокружения зонда в агрегатах дендримера.

Таблица 3.6

Значения pK_a^a и спектральные характеристики флуоресцеина в воде, в растворах дендримеров и мицеллярных растворах ЦТАБ, 25°C

Система	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	λ_{\max} , нм ($E_{\max} \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^{-1} \text{M}^{-1}$)		
			H_2R	HR^-	R^{2-}
Вода, $I \rightarrow 0$	4.45	6.80	437 (13.9); 470-485 (4-3)	454-474; (32.7-33.8)	491 (88.0)
Дендример 1 ($1.20 \cdot 10^{-4}$ М), $I = 0.01$ М	—	—	440 (9.73); 480 (6.58) ²	—	495 (60.0)
Дендример 2 ($5.1 \cdot 10^{-4}$ М), $I = 0.01$ М	3.07 ± 0.17	4.85 ± 0.07	455 (3.497); 480 (3.30)	460 (25.41); 490 (29.75)	505 (93.6)
Дендример 3 ($2 \cdot 10^{-4}$ М), $I \leq 0.01$ М	—	—	437 (18.8) ²	—	491 (85.3)
Дендример 4 ($1 \cdot 10^{-4}$ М), $I \leq 0.01$ М	—	—	437 (16.7) ²	—	491 (86.5)
0.003 М ЦПХ, $I = 0.05$ М	3.60	5.54	439 (1.14); 460 (1.18); 490 (0.958)	460 (26.2), 490 (30.2)	504.5 (86.4)
0.001 М СТАВ, $I = 0.03$ М	4.48	5.81	440 (1.103); 460 (1.140)	460 (26.03); 485 (28.20)	501 (90.9)

¹ Измерено в разбавленных растворах NaOH; ² измерено в разбавленных растворах HCl, pH 3.4–3.5.

Например, в мицеллах ЦТАБ спектр при $\text{pH} \approx 3.3$ характеризуется низким значением коэффициента экстинкции ($E = 1.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) благодаря превращению таутомеров II и III в бесцветный лактон IV (схема 1.4). Полоса при $\text{pH} = 2.30$ ($\lambda_{\max} = 437 \text{ нм}$) может быть приписана катиону H_3R^+ (I), сосуществующему с нейтральными частицами. Кисотно-основное равновесие $\text{HR}^- (\text{V}) \rightleftharpoons \text{R}^{2-} (\text{VIII}) + \text{H}^+$ сдвинуто вправо, как и в мицеллах катионных ПАВ. В отличие от водных растворов, полоса дианиона флуоресцеина в растворах дендримера 1 появляется уже при $\text{pH} = 6.5$, и даже в спектре красителя при $\text{pH} = 4.4$ обнаруживаются следы формы R^{2-} .

Для получения дополнительных сведений о свойствах микроокружения, сообщаемого дендримером **1**, нами были зарегистрированы спектры возбуждения и флуоресценции дианиона флуоресцеина [79]. Судя по снижению интенсивности спектров при переходе от воды к растворам дендримера, можно говорить о связывании красителя макромолекулами. Системы «катионный краситель + ПАВ» характеризуются такими же эффектами [79].

3.3.1. Протолитические равновесия индикаторов в растворах дендримеров различной гидрофобности.

Протолитические равновесия флуоресцеина были исследованы в растворе дендримера **2**. Результаты приведены в табл. 3.6, а на рис. 3.12 представлены спектры поглощения сопряженных форм флуоресцеина.

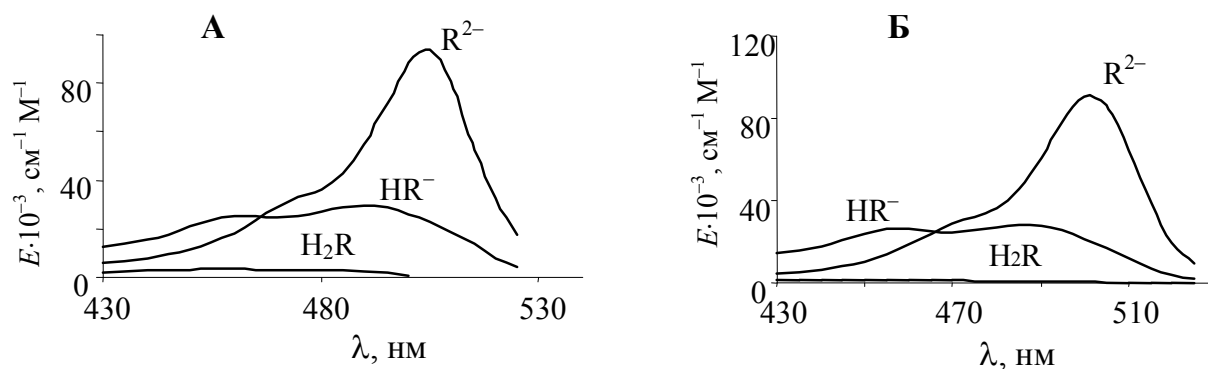


Рис. 3.12. Спектры поглощения сопряженных форм флуоресцеина в растворе дендримера **2**, $5.09 \cdot 10^{-4}$ М, (А) и мицеллярном растворе ЦТАБ (Б)

Присутствие дендримера **2** в растворе флуоресцеина способствует существенному сдвигу кислотно-основного равновесия красителя по сравнению с водными растворами, причем в данном случае эффект выражен гораздо сильнее, чем в растворах дендримера **1**, хотя соединение **2** более гидрофильно. Таким образом, несмотря на меньшее количество углеводородных радикалов и малый размер агрегатов дендримера **2**, микроокружение флуоресцеина при связывании ее данным дендримером более гидрофобно по сравнению с дендримером **1**, имеющего больший размер агрегатов.

Нами оценена константа таутомеризации для превращения формы III в бесцветный лактон IV, K_T , в растворах дендримера **2**, которая составляет 6.3, в то время как в мицеллярном растворе ЦТАБ $K_T = 23.7$.

Эффекты среды (величины ΔpK_a) для флуоресцеина в присутствии дендримера **2** имеют значения: -1.38 и -1.95 соответственно (табл. 3.6). В мицеллах ЦТАБ, как видно из табл. 3.6, $\Delta pK_{a1}^a = 0.03$ и $\Delta pK_{a2}^a = -0.99$. Пользуясь уравнением (1.52) находим, что $pK_{1,COOH}^a$ в растворах дендримера **2** и в мицеллах ЦТАБ составляет 2.2 и 3.1 соответственно, а $pK_{1,COOH}^w = 3.49$. Таким образом, величины $\Delta pK_{1,COOH}^a$ в двух сравниваемых системах равны: -1.3 и -0.4 .

Спектр поглощения депротонированной формы метилового оранжевого, R^- , в растворах всех дендримеров измерялся при $pH = 6.5$. В случае дендримера **2** наблюдается полоса поглощения с $\lambda_{max} = 430$ нм, что указывает на поведение агрегатов дендримера, подобное мицеллярному. Однако спектры поглощения метилоранжа в растворах **3** и **4** имеют максимумы при 463 нм, как и в водном растворе.

Значения λ_{max} спектров поглощения дианиона бромфенолового синего в растворах дендримеров **1** и **2** близки к значениям в мицеллярных растворах катионных ПАВ, а в присутствии соединений **3** и **4** полосы незначительно сдвигаются относительно спектра в воде в сторону больших длин волн (табл. 3.7).

Дендримеры **1** и **2** оказывают большее воздействие на кислотно-основное равновесие индикатора, чем соединения **3** и **4**, что можно объяснить склонностью первых двух соединений образовывать агрегаты, подобные мицеллам катионных ПАВ.

Дендример **3** содержит только четвертичные аммониевые группы; вероятно, поэтому величина показателя константы протолитического равновесия бромфенолового синего выше, чем в растворах гидрофобных дендримеров **1** и **2**. Различия в величинах pK_a для дендримеров **1–4** (табл. 3.7), обусловлены несомненно спецификой поведения макромолекул.

Сдвиг таутомерного равновесия нейтральной формы флуоресцеина в сторону бесцветного лактона, как уже было неоднократно сказано выше, является специфической чертой поведения этого красителя в мицеллярных средах. При исследовании свойств дендримера **1** это явление обнаружено не было. В спектрах поглощения раствора индикатора в присутствии **2** наблюдаются существенные изменения, а соединения **3** и **4** практически на них не влияют, то есть не обеспечивают полноценного неводного микроокружения.

Взаимодействие дендримера **2** с эозином в водных растворах при $pH \approx 7$ приводит к батохромному сдвигу полосы дианиона на 14 нм. Для сравнения, в растворах соединения **1** $\Delta\lambda_{\max} = 12$ нм. В присутствии же дендримеров **3** и **4** сдвига полосы не наблюдается вовсе.

Таблица 3.7

Значения pK_a^a и λ_{\max} (R^{2-}) бромфенолового синего в воде, в растворах дендримеров **1** – **4**¹ и в мицеллярных растворах катионного ПАВ

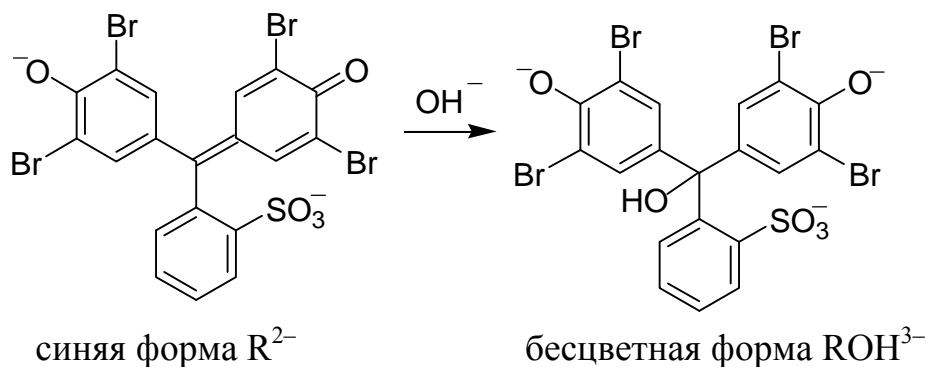
Система	Концентрация, М	pK_a^a	λ_{\max} (R^{2-}), нм
Вода	0	4.20 ²	591
Дендример 1	$1.2 \cdot 10^{-4}$	2.19 ± 0.04 ³	601
Дендример 2	$5.1 \cdot 10^{-4}$	1.81 ± 0.06 ³	605
Дендример 3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	2.86 ± 0.18 ³	595
Дендример 4	$1.1 \cdot 10^{-4}$	2.79 ± 0.05 ³	593
ЦПХ	0.003	2.04 ⁴	606
ЦТАБ	0.001	2.26 ⁵	603
ЦТАБ + Твин 80 (молярное отношение 3 : 4)	0.003	2.77	603

¹ Критическая концентрация агрегации дендримеров **1** и **2** $9.0 \cdot 10^{-5}$ и $3.8 \cdot 10^{-4}$ М; ² термодинамическое значение; ³ в разбавленных растворах HCl, ионная сила 0.001 – 0.01 М; ⁴ 0.05 М (HCl + KCl), 20 °С, ККМ для ЦПХ $8 \cdot 10^{-5}$ М; ⁵ 0.01 М (HBr + KBr), ККМ для ЦТАБ $2 \cdot 10^{-4}$ М; 0.05 М Br⁻.

3.3.2. Сравнение кинетики обесцвечивания бромфенолового синего в растворе дендримера и в мицеллах катионного ПАВ. Для кинетических исследований в растворах дендримера **1** нами использованы две реакции, на скорость которых мицеллы катионных ПАВ оказывают весьма существенное влияние.

Первой из них является нуклеофильное присоединение иона OH⁻ к аниону бромфенолового синего в щелочной среде, приводящее к образованию неокрашенной формы индикатора [428, 429].

Во втором случае исследовалась кинетика омыления диацетилфлуоресцеина (глава 1, раздел 1.2.9). Как известно, присутствие в растворе мицелл ЦТАБ существенно увеличивает константу скорости этого процесса [292, 430].



Взаимодействие аниона бромфенолового синего (концентрация красителя $8.37 \cdot 10^{-6}$ М) с гидроксильными ионами проходило в присутствии $1.2 \cdot 10^{-4}$ М дендримера **1**. Реакция обесцвечивания дианиона бромфенолового синего в растворах дендримера в сильнощелочной области не замедляется, как в мицеллах ЦТАБ, а протекает практически так же, как в воде (отношение констант скоростей в растворе дендримера и в воде равно 1.0 ± 0.4).

Гидролиз диацетилфлуоресцеина в водных растворах при $pH = 8.0$ проходит относительно медленно, в то время как в присутствии мицелл катионного ПАВ зеленая флуоресценция появляется практически сразу [292, 430]. В растворах дендримера **1** реакция по сравнению с водой проходит быстрее (отношение констант скоростей в растворе дендримера и в воде равно 5.0 ± 0.1), однако скорость все равно достаточно мала по сравнению с мицеллярным раствором катионного ПАВ, где реакция протекает мгновенно.

Полученные данные указывают на то, что дендример **1** не может влиять на скорость реакции таким же образом, как и мицеллы ЦТАБ (т. е. замедлять реакцию обесцвечивания дианиона бромфенолового синего в сильнощелочной среде). Можно говорить о том, что все эффекты, характерные для мицеллярных сред и в меньшей степени выраженные или невыраженные вовсе в растворах дендримера **1**, обусловлены коллективным действием молекул ПАВ.

Таким образом, агрегаты изученных дендримеров в растворах заметно влияют на спектры поглощения, флуоресценции, возбуждения флуоресценции, константы диссоциации и таутомерию. В общем случае влияние на эти характеристики подобно мицеллам катионных ПАВ, однако в некоторых случаях агрегаты дендримеров второго поколения действуют как олигомерные поликатионы, не имеющие мицеллярного гидрофобного ядра, о чем можно судить по спектральным свойствам флуоресцеиновых и сольватохромных индикаторов, а также по результатам исследования кинетики вышеупомянутых реакций.

Итоги главы 3

1. С помощью самых разнообразных по строению, зарядному типу и гидрофобности индикаторных красителей изучена природа водных растворов четырех- и шестичленных катионных, а также неионных и анионных каликсаренов. Взаимодействие «краситель – дендример» исследовано в растворах четырех различных по строению и гидрофобности катионных водорастворимых дендримеров второго поколения на основе поли(пропиленimina), представляющих собой другой вид молекул-рецепторов и образующих мицеллоподобные агрегаты.

2. Анионный каликсарен в водных растворах сдвигает протолитическое равновесие катионных индикаторов в том же направлении, что и анионные мицеллы / микроэмульсии. Добавки неионного каликсарена к водному раствору бромфенолового синего смещают максимум полосы поглощения сопряженных форм относительно воды подобно мицеллам и микроэмульсиям на основе неионных ПАВ (при связывании реагента), однако значение pK_a^a повышается только на 0.5 ед., тогда как в неионных мицеллах с полиоксиэтиленовой гидрофильной частью возрастание показателя константы достигает 2 ед. Локализация сопряженных форм индикатора в ареновой части агрегатов неионных каликсаренов сильно отражается на спектральных характеристиках анионов, тогда как отсутствие оксиэтиленовой «мантии», как в мицеллах и микроэмульсиях, приводит к незначительному изменению значения pK_a^a .

3. Данные динамического рассеяния света свидетельствуют об образовании в водных растворах катионных каликс[4]- и каликс[6]аренов агрегатов, диаметр которых составляет 3÷4 нм и 100÷400 нм, а электрокинетический потенциал находится в пределах +(60÷80) мВ и +(41÷50) мВ соответственно.

4. При концентрациях больше пороговой значения pK_a^a полностью связанных индикаторов в растворах катионных каликс[4]- и каликс[6]аренов снижаются на 0.7–2.0 ед. Такие же эффекты среды наблюдаются для этих индикаторов в мицеллярных растворах катионных ПАВ. Причиной снижения pK_a^a в присутствии ассоциатов

каликсаренов является наличие эффективного положительного заряда в области широкого обода и, следовательно, положительного значения поверхностного потенциала ψ .

5. Полученные значения ΔpK_a для сульфоталеинов и *n*-децилфлуоресцеина в растворах дендримера **1** позволяют заключить, что красители полностью связываются псевдофазой, и влияние агрегатов этого дендримера на кислотно-основные равновесия реагентов имеет все те же характерные особенности, что и катионные мицеллы. Однако спектральные характеристики изученных индикаторов, особенно сольватохромных (бетаина $E_T(30)$ и метилового оранжевого) и склонного к таутомерии флуоресцеина, существенно отличаются от мицеллярного и свидетельствуют о существенной гидратированности локального окружения зондов в растворах дендримера **1**.

6. Судя по изменению кислотно-основных свойств индикаторов, их спектральных характеристик, а также таутомерных превращений мицеллярные эффекты растворов дендримеров **1** и **2** выражены более четко, чем соединений **3** и **4**, не имеющих гидрофобных групп и ведущих себя скорее как положительно заряженные иониты, а не как ансамбли молекул ПАВ. Дендример **2**, содержащий по сравнению с макромолекулой **1** меньшее число углеводородных цепей и имеющий более высокую критическую концентрацию агрегации, демонстрирует более «мицеллоподобное» влияние на протолитические равновесия индикаторов и таутомерию нейтральной формы флуоресцеина.

7. Реакция обесцвечивания аниона бромфенолового синего в растворах дендримера **1** протекает практически так же, как в воде, а константа скорости гидролиза диацетилфлуоресцеина лишь несколько выше, чем в воде, тогда как в мицеллярном растворе катионного ПАВ реакция протекает мгновенно.

8. Агрегаты дендримеров в водных растворах заметно влияют на спектры поглощения, флуоресценции, возбуждения флуоресценции, константы диссоциации и таутомерию индикаторов. В общем случае влияние на эти характеристики подобно влиянию мицелл катионных ПАВ, однако в некоторых случаях агрегаты дендримеров второго поколения действуют как олигомерные поликатионы, не имеющие мицеллярного гидрофобного ядра.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ 3

¹⁾ Некоторые новые результаты, касающиеся ионных равновесий красителей в водных растворах катионных каликсаренов, равно как и более подробная характеристика этих коллоидных систем, включая электрокинетические и электронно-микроскопические данные, а также измерения с хлорид-селективным электродом имеются в наших более поздних работах [Mchedlov-Petrosyan N. O., Vodolazkaya N. A., Rodik R. V. [et al.] J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – № 18. – P. 10245–10259; Мчедлов-Петросян Н. О. Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 82–84. Vodolazkaya N. A., Mchedlov-Petrosyan N. O., Bogdanova L. N. [et al.] The Influence of Aggregates of Calixarenes and Dendrimers on Protolytic Equilibria of Dyes in Aqueous Solution (book chapter). In: From Molecules to Functional Architecture. Supramolecular Interactions. Ed. V. I. Rybachenko. Donetsk: East Publisher House, 2012. 538 p. (Chapter 3, p. 49–69); Чейпеш Т. А., Мчедлов-Петросян Н. О., Загоруйко Е. С. [et al.] Доповіді НАН України. – 2013. – № 12. – С. 131–138].

²⁾ Значительный интерес представляют недавние работы Казаковой, Коновалова и их коллег, посвященные ионным равновесиям и кинетике реакций в водных растворах анионных и катионных каликсаренов [Kazakova E. Kh., Morozova Ju. E., Mironova D. A. [et al.] J Incl Phenom Macrocycl Chem. – 2012. – V. 74. – P. 467–472; [360]; Kazakova E. Kh., Morozova Ju. E., Mironova D. A. [et al.] Supramolecular Chemistry. – DOI: 10.1080/10610278.2013.809085; Mironova D. A., Muslinkina L. A., Syakaev V. V. [et al.] J. Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 407. – P. 148–154].

³⁾ Имеются данные об образовании коллоидных агрегатов анионных каликсаренов [Basilio N., Garcia-Rio L. Chem. Phys. Chem. – 2012. – V. 13. – P. 2368–2376.], дендро-каликсаренов [Kellermann M., Bauer W., Hirsch A. [et al.] Angew. Chem., Int. Ed. – 2004. – V. 43. – P. 2959–2962; Becherer M., Schade B., Böttcher C. [et al.] Chem. Eur. J. – 2009. – V. 15. – P. 1637–1648; Jäger C. M., Hirsch A., Schade B. [et al.] Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 10460–10466], а также смешанных агрегатов каликсаренов [Basilio N., Martin-Pastor M., Garcia-Rio L. Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 6561–6568; Gattuso G., Notti A., Pappalardo A. [et al.] Tetrahedron Lett. – 2013. – V. 54. – P. 188–191].

⁴⁾ Следует также обратить внимание на недавно опубликованную работу, посвященную выяснению движущих сил образования наноразмерных ассоциатов в растворах [Willerich I., Gröhn F. J. Amer. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 20341–20356].

ГЛАВА 4

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ЩЕТКИ, ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ, НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТИОННЫМ ПАВ, В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: СВЯЗЫВАНИЕ РЕАГЕНТОВ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ*

4.1. Разновидности организованных систем: полиэлектролитные щетки, пленки Ленгмюра-Блоджетт, наночастицы кремнезема, модифицированные катионным ПАВ

4.1.1. Полиэлектролитные щетки: строение, свойства, поведение в растворах, способность к связыванию различных молекул и ионов.

Полиэлектролитные щетки, ПЩ, («polyelectrolyte brushes») – это полимерные частицы, на поверхность которых ковалентно привиты заряженные макромолекулы, причем так, чтобы расстояние между ними было мало по сравнению с контурной длиной макромолекулы [431–440]. В этих условиях звенья вытягиваются по направлению от поверхности. Прививание линейных макромолекулярных цепей на коллоидные частицы латекса дает сферические полиэлектролитные щетки (СПЩ) [438, 440]. На рис. 4.1 приведено схематическое изображение сферических полиэлектролитных щеток.

В последние годы синтезу полимерных щеток уделяется все большее внимание в связи с их уникальными свойствами и возможностями применения. В частности, эти сложные по строению частицы широко используются в катализе [441], как нанореакторы для синтеза наноразмерных частиц [442–445], для связывания молекул и ионов различной природы [442–448].

Обычно полимерные щетки синтезируют методами физической сорбции и химического привязывания [438, 439].

* Большая часть результатов данной главы опубликована в наших работах [А21, А30, А31, А32, А33, А34, А35, А36]. См. список авторских публикаций.

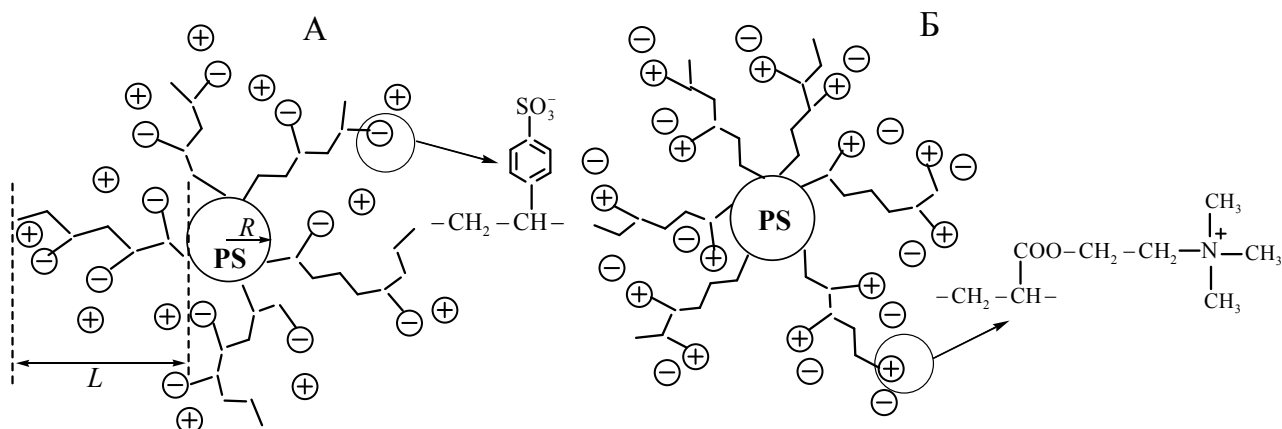


Рис. 4.1. Схематическое изображение анионной (А) и катионной (Б) сферических ПЩ: PS – ядро щетки, состоящее из полистирола; R – радиус полимерного ядра; L – контурная длина полиэлектролитной цепи. По данным динамического рассеяния света для катионных ПЩ: $R = 45$ нм, $L = 71$ нм; для анионных ПЩ: $R = 56$ нм, $L = 300$ нм [453]

Физическая сорбция основана на применении двухкомпонентных полиэлектролитов. Одна часть молекулы адсорбируется на поверхности подложки, остальной участок молекулы вытянут и образует собственно полиэлектролитный слой щетки. Полученные таким образом щетки имеют низкую плотность насадки, величину которой в таких условиях трудно контролировать.

Метод химического привязывания подразделяют на так называемые «насадка на» и «насадка из». В методе «насадка на» используют макромолекулы с соответствующими функциональными группами на концах и активный субстрат. Синтез полимерных цепей осуществляют самыми различными способами, включая анионную, катионную и свободнорадикальную полимеризацию [432]. Метод «насадка из» подразумевает иммобилизацию инициаторов на субстрат с последующей полимеризацией. В этом случае получают щетки с наиболее плотным слоем макромолекулярных звеньев [432].

Полимерные щетки можно разделить на плоские, цилиндрические, сферические и гребневидные по геометрии субстрата, а также на нейтральные и заряженные – по заряду, который несут привитые на поверхность макромолекулы. Так, существуют анионные полимерные щетки (как правило, синтезированные на основе полистирол-сульфонатов или полиакриловой кислоты), катионные – на основе

производных полиарилвинилбензола, и нейтральные, исходным веществом для синтеза которых обычно служит гидрофобный полистирол и гидрофильный полиариламид [440].

Связывание молекулы полиэлектролита твердой фазой уменьшает степени свободы различных макромолекулярных конформаций, что приводит к вытягиванию цепей.

Согласно теории Дауда-Коттона [439, 440], сферические ПЩ описываются как сферы с радиусом R , на которые привиты линейные цепи контурной длины L_c с плотностью насадки σ . Схематическая модель этой сферической щетки представлена на рис. 4.2.

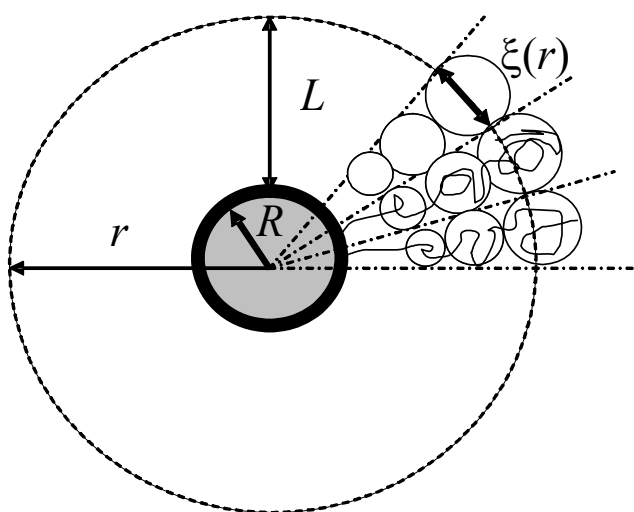


Рис. 4.2. Модель сферической полиэлектролитной щетки с радиусом ядра R и толщиной L [439]

Важное значение также имеют такие параметры, как распределение плотности сегментов, высота полиэлектролитного слоя щетки, молекулярная масса привитых звеньев и тип растворителя. При этом среднее расстояние между цепями гораздо меньше, чем их контурная длина. В терминах данной теории СПЩ описываются с помощью заполняющих объем сфер (volume-filling blobs). Их размер $\xi(r)$ линейно увеличивается с увеличением расстояния от твердой поверхности. Принимая, что N_ξ – число сегментов, получаем выражение:

$$\frac{\xi}{l_k} \approx N_\xi^{3/5} \left(\frac{v}{l_k^3} \right)^{1/5}, \quad (4.1)$$

где l_k – куновская длина сегмента, v – параметр исключенного объема, который характеризует взаимодействие полимера с растворителем.

Для плотности сегментов в сфере, $\rho(r)$, в «хороших» растворителях справедливо уравнение:

$$\rho(r) = \frac{k_0 R^{4/3} \sigma^{2/3}}{l^{2/3} \nu^{1/3} r^{4/3}}. \quad (4.2)$$

Толщина сферической щетки в хорошем растворителе обозначается как L и выражается с помощью уравнения:

$$\left(\frac{L}{R} + 1\right)^{5/3} = 1 + k \frac{L_c}{R} \left(\frac{\sigma \nu}{l_k^3}\right)^{1/3}, \quad (4.3)$$

где k – константа.

Электростатические взаимодействия между полиэлектролитом и противоионами являются дальнедействующими, превышающими длину мономера.

Степень кулоновского отталкивания оценивается в теории Дауда-Коттона с помощью дебаевской длины κ^{-1} , которая для растворов электролитов задается следующим образом:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{2 N_A e^2 I}\right)^{1/2}, \quad (4.4)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость растворителя, ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, N_A – число Авогадро, e – элементарный заряд, I – ионная сила раствора.

Известно, что длина полиэлектролитных звеньев сферической ПЩ в растворе зависит от ионной силы [431, 438–440, 449–452]. При этом дебаевская длина зависит от величины локальной ионной силы внутри щетки, которая может в значительной мере отличаться от значения в объемной фазе. Таким образом, конфигурация полиэлектролитных щеток в растворах в сильной степени зависит от добавок солей.

Электростатическое взаимодействие между соседними полиэлектролитными цепями должно быть весьма сильным для их вытягивания при условии достаточного числа привитых звеньев. Наличие большого числа зарядов, имеющих в такой щетке, приводит к отталкиванию между привитыми макромолекулами при низкой ионной силе раствора. В зависимости от ионной силы раствора полиэлектролитные щетки могут находиться в двух состояниях.

Так, при низких ионных силах существует так называемая осмотическая щетка (osmotic brush). Противоионы в основном

находятся внутри полиэлектролитного слоя щетки, и их большая концентрация там создает исключительно высокое осмотическое давление, что приводит к значительному растяжению цепей (щетка «раздувается»). Однако при повышении концентрации соли в растворе происходит экранирование электростатического взаимодействия между соседними полиэлектролитными цепями, что в конечном итоге приводит к сжатию щетки, то есть уменьшению толщины слоя, образованного макромолекулами. Образуется так называемая высоленная щетка (salted out brush).

На состояние щеток, имеющих поверхностный заряд, существенно влияет природа вводимого в систему противоиона [439]. При низких ионных силах преобладают электростатические взаимодействия, и щетка остается «раздутой». При умеренной концентрации солей происходит частичное экранирование электростатических взаимодействий и сжатие щетки. Однако в случае катионных щеток сжатие проявляется только при ионных силах в области 0.1 М. В некоторых случаях наблюдается даже коллапс поверхностного слоя вследствие специфического взаимодействия полииона с противоионами. В концентрированных солевых растворах катионные щетки могут снова раздуваться. Таким образом, специфическое влияние противоионов различной природы может приводить к эффектам, которые трактуются не только с позиций электростатических взаимодействий, но и, в какой-то мере, с учетом специфической адсорбции.

За последние годы появилось множество публикаций [431, 433–437, 440], посвященных исследованиям способности полиэлектролитных щеток связывать различные вещества, от ионов до молекул белков.

Например, бычий альбумин очень хорошо связывается сферическими полиэлектролитными щетками на основе полиакриловой кислоты [436] с полистирольным ядром, при этом варьирование pH приводит к изменению состояния полиэлектролитного слоя из-за изменения степени ионизации функциональных групп. Несмотря на то, что щетки несут отрицательный заряд, происходит сильная адсорбция одноименно заряженного белка при $\text{pH} = 6.5$. Этот процесс наиболее интенсивно идет при низкой ионной силе. При высоких ионных силах адсорбции практически нет, более того, адсорбированный протеин

может вымываться из щетки. Главной движущей силой процесса адсорбции являются электростатические взаимодействия белка с полиэлектролитным слоем щетки. Таким образом, СПЩ могут служить переносчиками белка, причем процесс легко регулируется с помощью добавок солей. Связывание белков изучалось также методом двухфотонной флукуационной флуоресцентной спектроскопии [435].

Катионные сферические полиэлектролитные щетки могут взаимодействовать с комплексными ионами тяжелых металлов, таких как золото, которые выступают в качестве противоионов [443]. Восстановление этих ионов приводит к образованию наночастиц золота. Таким образом, слой молекул полиэлектролита, находящийся на поверхности полимерного ядра, служит нанореактором, который можно использовать для проведения различных химических превращений. При восстановлении ионов AuCl_4^- , находящихся внутри ПЩ, образуются монодисперсные наночастицы золота, связанные щеткой. Так можно получить сложные частицы, сочетающие органические и неорганические вещества [458, 459].

Методами рассеяния нейтронов и инфракрасной спектроскопии [431] установлено, что при нейтрализации щеток на основе полистиролсульфоната добавками солей противоионы малых размеров распределены по всему слою привитых макромолекул и могут легко замещаться на другие ионы. В то же время, макромолекулы и некоторые белки, добавленные к растворам ПЩ, необратимо связываются ими и локализуются на периферии полиэлектролитного слоя.

Растворы анионных сферических ПЩ влияют на активность связанных энзимов [437]. Протеины легко адсорбируются из водного раствора при небольшой ионной силе ($7 \cdot 10^{-3}$ М), при этом отмечено, что адсорбция больших количеств белка не влияет на стабильность коллоидной системы. Таким образом, можно добиваться сохранения свойств фермента там, где обычным путем этого достичь не удастся.

Взаимодействие анионных полиэлектролитных щеток с катионными ПАВ. Связывание ионов ПАВ полиионами противоположного знака (растворы полимеров, полиэлектролитные гели) к настоящему моменту достаточно изучено [460, 461]. В общем случае закономерности их поведения обусловлены тем, что связывание является процессом ионного обмена, который

начинается при концентрациях ПАВ, в десятки раз меньших ККМ. При стехиометрическом связывании в соотношении 1:1 образуются нерастворимые комплексы, при избытке ПАВ – растворимые комплексы. Характер взаимодействий в этом случае носит кооперативный характер.

Сравнительно немного публикаций к настоящему времени, посвящено адсорбции ПАВ на полиэлектролитных щетках [434, 462–464]. Описаны изотермы адсорбции, полученные с помощью отражательной спектроскопии, трех катионных ПАВ в полиэлектролитном слое щеток на основе полиакриловой кислоты [434]. Адсорбция в этом случае происходит обратимо. Форма изотерм и степень связывания ПАВ сильно зависят от плотности насадки щетки. Например, щетки с большей плотностью полиэлектролитного слоя обменивают только 40 % противоионов на катионы ПАВ, а изотермы, полученные с такими образцами, можно интерпретировать с помощью теории Ленгмюра. Для щеток с низкой степенью насадки оказалось, что ПАВ можно добавлять в систему вплоть до полного обмена. Эти специфические различия объясняются тем, что дифильные молекулы довольно объемисты, и требуется достаточно большое пространство для их размещения в слое полиэлектролита, благодаря чему полимерные звенья сильно вытягиваются. Что касается структур, образуемых ПАВ внутри щетки, то предполагают наличие так называемых ламеллярных образований, подобных мицеллам.

Теоретическое исследование, проведенное Кури и сотрудниками [462], рассматривает образование мицелл ПАВ в незаряженных полиэлектролитных щетках. В этой работе показано, что мицеллы модифицируют свойства исключенного объема таким образом, что благодаря взаимодействиям привитых звеньев между собой агрегаты «выдавливаются» из щетки при повышении плотности насадки.

Эксперименты по адсорбции солей алкилтриметиламмония с различной длиной радикала на полиэлектролитном слое щеток на основе полиметакриловой кислоты с различной плотностью насадки описаны в работе Конради [463]. Такие щетки чувствительны как к ионной силе раствора, так и к значениям pH. Исследования проводились в нейтральных растворах при условиях, когда щетки полностью протонированы. С помощью ИК-спектроскопии показана

закономерность изменения степени диссоциации карбоксильных групп по мере связывания ПАВ, при этом проводится сравнение с величинами степени связывания ПАВ на основе данных о толщине полиэлектролитного слоя щетки. Кроме того, в этой работе методом эллипсометрии изучали состояние щетки с одновременным измерением изотерм адсорбции. Отмечено, что, чем длиннее углеводородный радикал ПАВ, тем интенсивнее идет процесс связывания. Показано, что при добавлении очень малых количеств катионного ПАВ происходит коллапс поверхностного полиэлектролитного слоя. Это приводит к разрушению суспензии, так как щетки по мере ионного обмена с длинноцепочечными катионами становятся гидрофобными. По мере увеличения концентрации ПАВ происходит изменение природы взаимодействий в этой сложной системе. Имеет место усиление гидрофобных взаимодействий в системе «анионная щетка – катионное ПАВ», что вызывает реорганизацию полимерных звеньев и вытеснение воды из щетки. Изучалось также взаимодействие в растворах щеток с различными плотностями насадки и ПАВ при варьировании концентраций последних. Степень связывания ПАВ увеличивалась с ростом концентрации, при этом на всем интервале концентраций степень связывания ПАВ превышает степень диссоциации карбоксильных групп. Это свидетельствует о том, что часть дифильных молекул (приблизительно 50 %) связывается не за счет электростатических взаимодействий, а скорее благодаря взаимодействиям гидрофобным.

Исследован процесс взаимодействия анионных щеток с цетилтриметиламмоний бромидом [464]. Использовались щетки на основе полистиролсульфоната с ядром радиуса 56 нм, ионная сила дисперсии поддерживалась постоянной. Эти комплексы изучались методом динамического светорассеяния, электрофоретического рассеяния света и криогенной трансмиссионной микроскопии. Согласно полученным данным, формирование комплекса «анионная щетка – ЦТАБ» сопровождается сжатием поверхностного слоя при малых добавках катионного ПАВ и снижением эффективного заряда комплексов. Отмечается, что комплексы образуются при концентрации ЦТАБ намного ниже *ККМ*, приведены количественные соотношения компонентов. Если отношение концентрации зарядов полистиролсульфоната к концентрации ЦТАБ выше единицы, то

происходит флоккуляция. При отношении, равном 0.6, в растворе без добавок соли часть поверхностного слоя находится в состоянии коллапса, а часть полиэлектролитных звеньев находится в вытянутом состоянии. Если при тех же соотношениях компонентов ионная сила равна 0.05 М, то образуются глобулярные структуры, находящиеся непосредственно у поверхности полимерного ядра. Коллапс полиэлектролитного слоя также объяснен с точки зрения гидрофобных взаимодействий между полиэлектролитными звеньями и адсорбированными на них ионами ЦТАБ.

4.1.2. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт для изучения протолитических реакций. Формирование наноразмерных слоев на границе раздела «вода – воздух» методом Ленгмюра-Блоджетт с последующим перенесением на твердые подложки применяют для конструирования наноразмерных, высокоупорядоченных структур с точно контролируемой толщиной и направленной ориентацией в пространстве [465–469]. Таким образом, пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) – это молекулярные ансамбли монослоев ПАВ, в которых дифильные молекулы обеспечивают организацию на поверхности водной субфазы за счет наличия у них гидрофильной и гидрофобной частей [465–469].

При постоянной температуре состояние монослоя описывается изотермой сжатия ($\pi - A$), отражающей соотношение между величиной поверхностного давления π и удельной молекулярной площадью A (\AA^2). Линейные участки на зависимости ($\pi - A$) (рис. 4.3), отвечающие сжатию монослоя в различных фазовых состояниях, характеризуются величиной A – площадью, приходящейся на молекулу в монослое, полученной экстраполяцией линейного участка на ось A ($\pi = 0$ мН/м).

Фазовое состояние локализованного на границе раздела «вода – воздух» монослоя дифильного вещества определяется адгезионно-когезионным балансом сил в системе «субфаза – монослой» и зависит от природы вещества и строения его молекул, температуры T и состава субфазы. Выделяют газообразные G , жидкие L_1 (A_3 — площадь, приходящаяся на молекулу в монослое в жидком состоянии), жидко-кристаллические L_2 (A_2) и твердо-кристаллические S (A_3) монослои (рис. 4.3) [470–472]. Площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу, зависит от того, в каком агрегатном состоянии находится

монослой. При увеличении давления на монослой со стороны плавучего барьера можно наблюдать последовательность различных двумерных фаз (рис. 4.4).

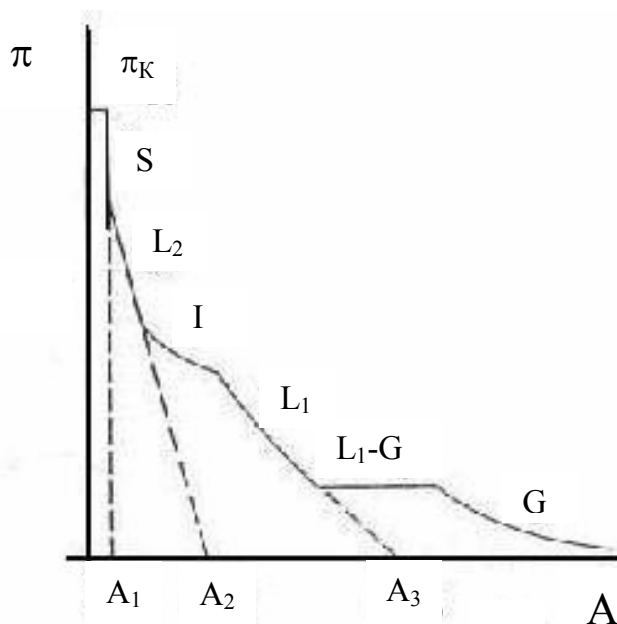


Рис 4.3. Схема фазовых состояний монослоев

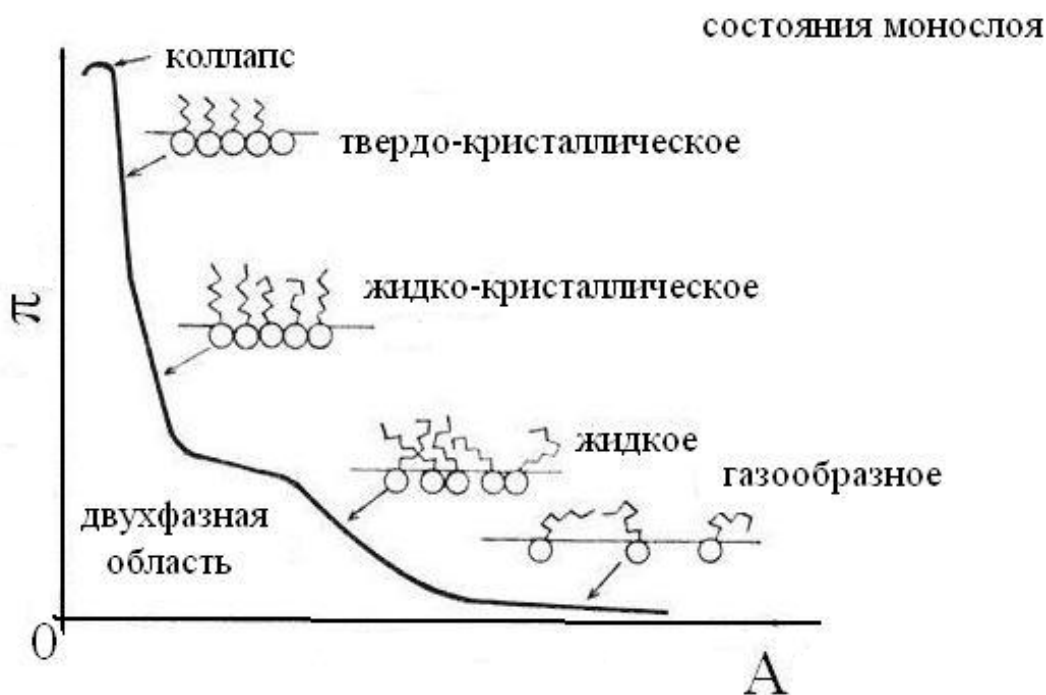


Рис 4.4. Схема фазовых состояний монослоев и варианты расположения ПАВ на границе раздела «вода – воздух»

Значение поверхностного давления π , при котором производится перенос монослоя на подложку, определяется по изотерме сжатия данного дифильного вещества и соответствует состоянию с плотной упаковкой молекул в монослое.

Характеристиками монослоя являются сжимаемость (δ) и модуль сжатия (χ):

$$\delta = -(1/A)(\partial A / \partial \pi)_T, \quad (4.5)$$

где $\partial A = A_n - A_{n-1}$ и $\partial \pi = \pi_n - \pi_{n-1}$. (A_{n-1}, π_{n-1}) и (A_n, π_n) – координаты начала и конца линейного участка соответственно.

Модуль сжатия выражается соотношением:

$$\chi = 1/\delta. \quad (4.6)$$

Значение площади, приходящейся на молекулу одного из компонентов в бинарной смеси, вычисляют по правилу аддитивности для не взаимодействующих двухкомпонентных смесей [598, 600]:

$$A_{12} = x_1 A_1 + x_2 A_2, \quad (4.7)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли, A_1 и A_2 – площади, приходящиеся на молекулу первого и второго компонентов соответственно, A_{12} – средняя площадь, определенная из изотерм сжатия.

В работе [467] фазовые переходы в ленгмюровских монослоях, полученных из больших амфифильных молекул индикатора 5-гексадециламинофлуоресцеина, изучены методом оптической генерации второй гармоники совместно с изотермами сжатия.

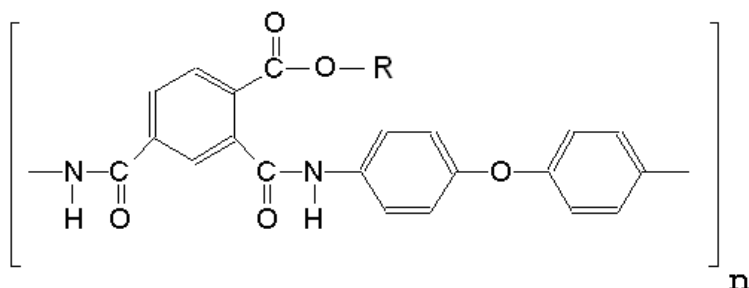
Гибридные монослои [краситель – синтетическая глина (лапонит)] изучались в работе [466] посредством изотерм сжатия, спектров поглощения и флуоресценции. В качестве красителей использовали перхлорат N,N' -диоктадецилтиацианина и хлорид октадецилпродамина Б. Обнаружено агрегирование красителей в пленках ЛБ, а также показано, что эффективность переноса энергии максимальна в ПЛБ с глиной и минимальна без ее добавок. В той же работе изучается спектроскопическими методами влияние синтетической глины лапонита на образование J-агрегатов перхлората N,N' -диоктадецилтиацианина в монослоях ПЛБ [466].

Известно, что пленки на основе полимеров (в частности, полиамидов) обладают высокой механической и химической

устойчивостью, что дает возможность использовать эти системы в различных областях химии и сопредельных наук [474].

В то время как мономеры, образующие монослой, должны быть дифильными и нерастворимыми в воде, для монослоев макромолекул эти требования необязательны. Например, установлено, что макромолекулы таких полимеров, как полиметилметакрилат, не обладающие выраженной дифильностью, а также растворимые в воде производные целлюлозы и поливиниловый спирт образуют монослой на границе раздела «вода – воздух» [474].

Полиамидокислоты часто применяются для получения мультислойных пленок ЛБ [474–477]. Сами по себе эти полимеры слишком гидрофильны для образования устойчивых монослоев на поверхности воды [478], однако для придания макромолекулам ПАК большей гидрофобности в их структуру вводят алкильные цепи ($R = (CH_2)_{17}-CH_3$) [479–481] или добавляют амины с целью образования соли [470, 476, 477, 480, 482]. Ниже дана структурная формула полиамидокислоты (ПАК), поли(4,4'-дифенилоксид)-2-карбоксиизофталамида ($R = H$):



Для удерживания на водной поверхности полимерных монослоев с карбоксильными группами используют субфазы, содержащие ионы металлов [483], образующих с ПАК поверхностную соль. Таким свойством обладают ионы свинца, что особенно ценно в связи с возможностью получения на основе таких монослоев пленок ЛБ, которые приобретают после обработки сульфидами ($Pb^{2+} \rightarrow PbS$) полупроводниковые свойства. Это открывает новые возможности использования этих ПЛБ в электронике.

Особый интерес для микроэлектроники, создания сенсоров (первые сообщения о создании таких устройств относятся к началу 1980-х годов), электропроводников в электрографии, оптических элементов

памяти, многоцветных жидких кристаллов представляют ПЛБ, содержащие молекулы хромофорных органических соединений, способных изменять свои спектральные характеристики под воздействием различных факторов, например, кислотности среды [484, 485]. Чаще всего такие соединения не образуют собственного монослоя на поверхности воды вследствие достаточно высокой растворимости. В таком случае их вводят в пленки с помощью амфифильного вещества – матрицы, удерживающей молекулы хромофора на поверхности раздела фаз [484, 485].

Анализ литературы показал, что имеется чрезвычайно мало данных по кислотно-основным равновесиям индикаторов в пленках Ленгмюра-Блоджетт, несмотря на очевидную ценность этих мультислойных ультрамикрорегетерогенных упорядоченных систем как сред для протекания различных химических реакций, в том числе для изучения протолитических равновесий красителей. Подходящими для этой цели представляются красители ксантенового ряда, обладающие высокими значениями коэффициента молярного поглощения и квантового выхода флуоресценции. Ряд исследований был посвящен изучению монослоев родаминов в стабильных матрицах [473, 481, 486–488]. Родаминовые красители являются одними из важнейших представителей ксантенов, используемых для создания лазеров, в качестве фотосенсибилизаторов и во многих других областях фотофизики и фотохимии [481, 489–491]. К настоящему моменту рассмотрены как общие вопросы формирования моно- и мультислоев красителя N,N' -диоктадецилродамина Б в различных матрицах (арахиновой кислоты и метиларахината [491], дипальмитоилфосфатидной и диолеилфосфатидной кислот [486]), так и способность люминофоров к образованию агрегатов в пленках [486]. Описано получение монослоев N,N' -диоктадецилродамина Б на субфазе, содержащей n -додецилсульфат натрия [492]. Однако информация о применении родаминовых и флуоресцеиновых красителей в качестве поверхностных кислотно-основных индикаторов в таких системах в литературе практически отсутствует.

4.1.3. Свойства поверхности наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ. В эпоху бурного развития нанотехнологий наночастицы различных типов представляют значительный интерес [493–500], в том числе и

наночастицы кремнезема SiO_2 [162, 501–507]. Свойства поверхности наночастиц оксида кремния, в том числе и ее реакционная способность, существенно зависит от способа их синтеза. Так, при осаждении кремниевой кислоты из водного раствора поверхность гидрофильна, так как полностью покрыта силанольными группами ($-\text{SiOH}$). В другом же случае, в результате обжига некоторых веществ (например, тетрахлорида кремния) образуются частицы, поверхность которых представлена смесью силанольных и силоксановых ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) групп (рис. 4.5). Поверхность таких частиц в большей мере гидрофобна [508].

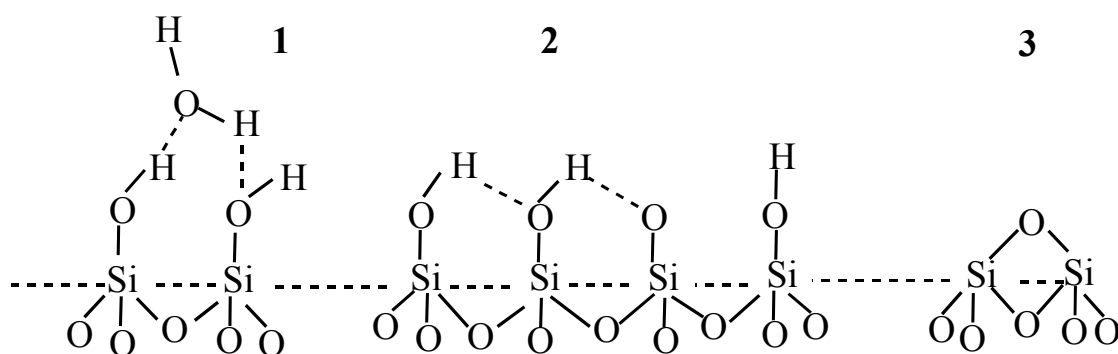


Рис. 4.5. Схематическое изображение поверхности кремнезема: 1 – гидратированная поверхность; 2 – негидратированные парные силанольные группы; 3 – дегидратированная поверхность, состоящая из силоксановых групп [508]

В данной работе использовались наночастицы оксида кремния, полученные в результате синтеза Штобера. В общем случае он представляет собой реакцию тетраалкоксисилана $\text{Si}(\text{OR})_4$ с водой в среде низших спиртов, катализируемую аммиаком. В результате этого процесса получают монодисперсные сферические частицы SiO_2 диаметром 5–2000 нм, размер которых зависит от соотношения концентраций исходных компонентов [501, 502, 504, 509].

Подобно всем неорганическим оксидам, заряд поверхности кремнезема определяется относительными концентрациями ионов H^+ и OH^- , согласно следующим схемам равновесия [162, 508]:



Разницей K_1 и K_2 определяется зарядное состояние поверхности. С повышением pH степень диссоциации силанольных групп увеличивается. Считается, что они полностью диссоциируют при $\text{pH} = 6$ –

7, а точка нулевого заряда (ТНЗ) коллоидного кремнезема находится при $\text{pH} \approx 2$ [162].

На состояние поверхности кремнезема значительное влияние оказывают добавки электролитов. Так, известно, что в кислом растворе суспензия SiO_2 не чувствительна к добавкам солей, однако при $\text{pH} \approx 4\text{--}5$ золи аморфного кремнезема становятся нестабильными, и при pH выше 5 при введении индифферентных электролитов наблюдается коагуляция [162, 510]. Добавки солей, таким образом, понижают электростатический потенциал на частицах как за счет сжатия диффузной части двойного электрического слоя, так и за счет адсорбции. Если преобладает адсорбция катионов, заряд частицы может изменяться с отрицательного на положительный. Это явление особенно выражено в слабощелочных, нейтральных или слабокислых растворах и зависит от природы добавляемого электролита.

Для изменения свойств поверхности частиц кремнезема широко используются коллоидные ПАВ [162, 507, 511–514]. Модифицированные с помощью добавок ПАВ и красителей, наночастицы оксида кремния широко используются для создания различного рода сенсоров и биомаркеров [515], фотонных кристаллов [516], а также находят применение в катализе [517] и стабилизации коллоидных систем [518].

Адсорбция вещества на границе раздела твердое вещество / жидкость сводится к образованию поверхностного избытка вещества [162]. В большинстве случаев этот процесс можно рассматривать просто как взаимодействие частиц, составляющих поверхность, с молекулами субстрата, и интерпретировать в терминах теории Ленгмюра, которая вполне адекватно описывает равновесие адсорбции, приводящее к образованию монослоя, а затем, при избытке ПАВ, би- и / или мультислоев.

Механизм адсорбции ПАВ на заряженной поверхности включает в себя несколько процессов: (1) ионный обмен – вытеснение противоионов, адсорбированных на поверхности, одноименно заряженными ионами ПАВ; (2) образование ионных пар, то есть адсорбция ионов ПАВ на противоположно заряженных участках поверхности, не занятых противоионами; (3) гидрофобные взаимодействия, благодаря которым адсорбция проходит посредством

ассоциации гидрофобных групп молекул, находящихся на поверхности, с углеводородным радикалом молекулы ПАВ в объемной фазе.

Фюрстенау с сотрудниками [519], изучая адсорбцию катионных ПАВ на оксиде алюминия, получили изотерму в логарифмической шкале с четырьмя участками (рис. 4.6).

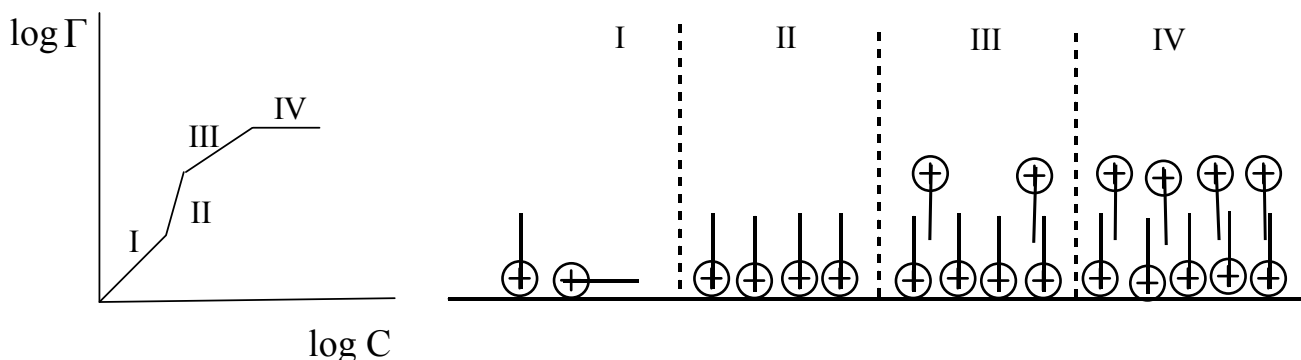


Рис. 4.6. Изотерма адсорбции с четырьмя участками и схема строения слоя адсорбированных молекул катионного ПАВ (противоионы опущены)

Такой вид зависимости адсорбции при варьировании концентрации ПАВ трактуется следующим образом. Область I отвечает адсорбции мономеров ПАВ за счет электростатического взаимодействия. Головные группы при этом ориентированы по направлению к твердой поверхности. Участок II отображает процесс, во время которого имеют место сильные латеральные взаимодействия адсорбированных мономеров, приводящие к образованию агрегатов. Головные группы ПАВ находятся у поверхности, а углеводородные цепи обращены в раствор. Таким образом, на поверхности раздела появляются гидрофобные участки – «гемимицеллы». Область III соответствует росту ранее сформированных структур, однако, без увеличения их количества. На этой стадии процесса адсорбции присутствие головных групп ПАВ, обращенных в раствор, сообщает поверхности гидрофильные свойства. И, наконец, в области IV морфология поверхности, предположительно представляет собой двойной слой ПАВ. Данный подход получил название «модель обратной ориентации» (reverse orientation model) и был признан наиболее подходящим для описания процесса адсорбции молекул ПАВ на заряженных поверхностях [508, 520]. В рамках современных представлений [520] в процессе адсорбции катионного ПАВ на поверхности частиц оксида

кремния также выделяют эти четыре стадии, которые отчетливо проявляются на кривых изотерм адсорбции.

Несмотря на информативность изотерм адсорбции, выяснилось, что при сравнении кривых, полученных с различными ПАВ, противоионами и на различно модифицированных поверхностях, экспериментальные данные трудно объяснять только с позиции формирования моно- или бислоев [508]. Более того, при определении поверхностного избытка ПАВ оказалось, что экспериментально полученные величины сильно отличались от ожидаемых. Это послужило поводом к предположению, что покрытие поверхности молекулами ПАВ происходит только на отдельных ее участках, в связи с чем структура адсорбционного слоя в большей степени дискретна [508].

Весомый вклад в развитие представления о строении поверхностного слоя ПАВ привнесли эксперименты с применением атомно-силовой микроскопии [521, 522]. Согласно этим данным, прямоцепочечные катионные ПАВ на поверхности SiO_2 образуют преимущественно сферические адмицеллы. В частности, для ЦТАБ известно, что при увеличении концентрации от значения $0.9 \times \text{ККМ}$ до $10 \times \text{ККМ}$ морфология адсорбционного слоя изменяется от коротких цепочек до червеобразных ассоциатов, причем вновь подчеркивается факт влияния на этот процесс электролитов, в особенности бромида калия [521].

Исследование процесса отражения нейтронов от поверхности оксида кремния, покрытой молекулами ПАВ [523–525], также позволяет утверждать, что укладка происходит не по всей площади. Модифицированная поверхность имеет структуру, которая может рассматриваться либо как незавершенный бислой, либо как результат адсорбции отдельных мицеллоподобных агрегатов. Они занимают отдельные участки поверхности SiO_2 , образуя «островки». При этом предполагается, что такие ассоциаты имеют сплюсненную форму.

В литературе имеется подробное описание адсорбции катионов ЦТА⁺ на поверхности раздела наночастица SiO_2 /вода [526]. Методом динамического светорассеяния было изучено влияние адсорбции катионного ПАВ на агрегационное поведение суспензий. Отмечено, что

сорбция ПАВ при малых концентрациях приводит к дестабилизации системы и к изменению знака дзета-потенциала.¹⁾

В целом покрытие поверхности кремнезема адслоем молекул катионного ПАВ должно приводить к образованию частиц, близких по своему строению и свойствам к «обычным» мицеллам. Поэтому представляет интерес сравнение влияния микроокружения этих систем на спектральные и кислотно-основные свойства связанных зондов.

Далее излагаются результаты нашей экспериментальной работы диссертации по исследованию связывания реагентов поверхностью полиэлектролитных щеток, пленками Ленгмюра-Блоджетт, модифицированными катионным ПАВ наночастицами кремнезема и их влияния на кислотно-основные равновесия индикаторов.

4.2. Влияние сферических полиэлектролитных щеток на протолитические равновесия в водных растворах*

Сферические ПЩ, в отличие от мицелл ПАВ, не являются, как уже говорилось в разделе 4.1.1, самоассоциированными системами, однако по своему строению имеют некоторое сходство с мицеллярными агрегатами, поэтому целесообразно получить сведения об их воздействии на состояние кислотно-основных красителей.

С помощью различных молекулярных проб изучены растворы катионных ПЩ (рис. 4.1) с низкой плотностью насадки (около 0.033 нм^{-2}). В качестве индикаторов использовали метиловый оранжевый ($\text{HR}^{\pm} \rightleftharpoons \text{R}^{-} + \text{H}^{+}$), пять сульфоталеинов ($\text{HR}^{-} \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^{+}$): бромфеноловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий и тимоловый синий, стандартный сольватохромный индикатор Райхардта $E_T(30)$ ($\text{HR}^{+} \rightleftharpoons \text{R}^{\pm} + \text{H}^{+}$), а также флуоресцеин и *n*-децилфлуоресцеин. Предварительные исследования показали, что красители не взаимодействуют с катионными ПЩ, если ионная сила раствора превышает 0.01 М . Например, значение pK_a^a бромфенолового синего в растворе катионных щеток при ионной силе 0.05 М (буферный раствор + NaCl) такое же, как

¹⁾ См. примечание в конце главы 4.

* Исследование выполнено совместно с к.х.н. Е. Ю. Брылевой.

в воде при той же ионной силе. Возможной причиной этого явления может быть экранирование поверхностного заряда ПЩ ионами поддерживающего электролита и сворачивание макромолекул, привитых на поверхности. Кроме того, как уже отмечалось в разделе 4.1.1, повышение концентрации соли в растворе щеток, имеющих на поверхности заряд, приводит к образованию так называемой высоленной щетки. Поэтому полученные данные относятся к ионной силе 0.01 М, создаваемой компонентами буферных растворов.

В табл. 4.1 приведены значения pK_a^a сульфоталеиновых индикаторов в растворах катионных полиэлектролитных щеток при их массовой концентрации 0.0014 %. Примечательно, что катионные ПЩ в ряде случаев существенно снижают значения pK_a^a красителей, локализованных в области гидратированных цепей, от 0.5 до 2 ед. pK_a^a по сравнению с водой, однако полученные величины pK_a^a все же выше таковых в мицеллярных растворах. При увеличении массовой концентрации щеток в растворе до 0.0042 % наблюдается дальнейшее, хотя и незначительное, снижение величин показателей кажущейся константы индикаторов. Исключение составляет тимоловый синий, в растворах которого в присутствии щеток выпадает осадок, так что величина pK_a^a носит оценочный характер, а также бромтимоловый синий – эта система необратимо коагулирует.

Таблица 4.1

Значения pK_a^a сульфоталеиновых индикаторов в растворах катионных полиэлектролитных щеток при массовой концентрации 0.0014 %, $I \sim 0.01$ М, 25°C

Индикатор	pK_a^a		ΔpK_a^a	
	Катионные ПЩ	Мицеллы ЦТАБ ($I = 0.05$ М) [1]	Катионные ПЩ	Мицеллы ЦТАБ ($I = 0.05$ М)
Бромфеноловый синий	2.78→3.20	2.04	-1.42 → -1.00	-2.16
Бромкрезоловый зеленый	3.94 ± 0.03	3.22	-0.96	-1.68
Тимоловый синий	8.78 ± 0.05	8.83	-0.42	-0.37
Бромтимоловый синий	7.28 ± 0.05	6.36	-0.02	-0.94
Бромкрезоловый пурпурный	6.61→5.23	5.08	0.21 → -1.17	-1.32

Значение pK_a^a стандартного сольватохромного индикатора Райхардта при массовой концентрации щеток 0.0014 % составляет 8.15, в то время как pK_a^w в воде: 8.64, а в мицеллярных растворах катионных ПАВ значение pK_a^a находится в пределах 7.4÷7.6.

Значение pK_a^a метилового оранжевого в растворах катионных полиэлектролитных щеток (0.0014 % масс.) составляет 2.99 ± 0.04 , т. е. $\Delta pK_a^a = -0.47$, тогда как в мицеллах катионного ПАВ величина ΔpK_a^a равна -2.46 .

Судя по значениям ΔpK_a^a для сульфоталеиновых индикаторов в растворах катионных щеток (табл. 4.1), можно говорить о дифференцирующем действии этой среды по отношению к кислотной силе красителей, подобном действию смесей воды с апротонными растворителями [1], а также влиянию мицеллярных растворов катионных ПАВ [1].

В то же время спектры поглощения изученных сульфоталеиновых красителей в растворах катионных щеток изменяются незначительно по сравнению со спектрами в воде (табл. 4.2). Как известно, при переходе от воды к неводному окружению, включая мицеллы катионных ПАВ, спектр поглощения желтой формы HR^- сульфоталеинов смещается гипсохромно, тогда как полоса синей формы дианиона – батохромно [1]. При анализе данных табл. 4.2 такой выраженной тенденции для сопряженных форм сульфоталеинов в суспензии катионных щеток не наблюдается.

Значения λ_{\max} формы R^{\pm} индикатора Райхардта в суспензии катионных щеток и в воде равны 452 и 453 нм соответственно (рис. 4.7), а мицеллах катионных ПАВ регистрируется батохромное смещение полосы поглощения формы R^{\pm} на 85 нм относительно воды. Это свидетельствует о том, что полиэлектролитный слой щеток сильно гидратирован, а влияние на кислотно-основные равновесия индикаторов оказывает в основном электростатическая составляющая.

Анион R^- метилового оранжевого также обладает сольватохромными свойствами: так, полоса поглощения этой формы сдвигается от 463 нм в воде до 420 нм в мицеллах катионных ПАВ [1]. В суспензии же катионных щеток с массовой концентрацией 0.0014 % такого смещения полосы поглощения не наблюдается. Значение λ_{\max} совпадает с величиной в водном растворе, тогда как при концентрации 0.0042 % катионных щеток наблюдается $\lambda_{\max} = 433$ нм. Таким образом, аналогия с мицеллярными растворами катионных ПАВ также далеко не полная.

Таблица 4.2

Значения λ_{\max} (± 1 нм) спектров поглощения сопряженных форм сульфоталеиновых индикаторов в растворах катионных полиэлектролитных щеток при массовой концентрации 0.0014 %, 25°C

Индикатор	Катионные ПЩ		Вода		Мицеллы ЦПХ [1]	
	HR ⁻	R ²⁻	HR ⁻	R ²⁻	HR ⁻	R ²⁻
Бромфеноловый синий	440	600-602	438	591	430	606
Бромкрезоловый зеленый	443	614	444	617	434	627
Тимоловый синий	446	596	438	597	438	611
Бромтимоловый синий	435	616	436	616	426	626
Бромкрезоловый пурпурный	430	588	430	588	418	602

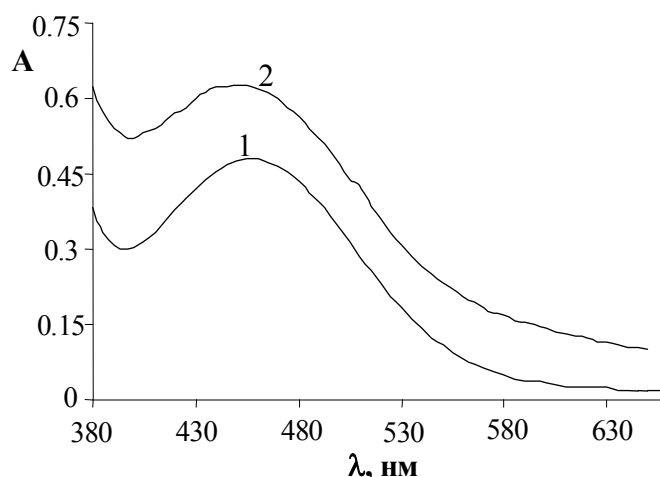


Рис. 4.7. Спектры поглощения формы R[±] индикатора Райхардта в воде (1) и в растворе катионных ПЩ с массовой концентрацией 0.0014 % (2)

При любых концентрациях катионных щеток максимум полосы поглощения дианиона флуоресцеина приходится, как и в воде, на 490 нм. Обесцвечивания растворов при pH = 3.30, которое бы свидетельствовало о характерном для мицеллярных и неводных сред образовании лактона (IV, схема 1.4), также не наблюдается.

Значение λ_{\max} формы H₂R флуоресцеина находится в суспензии катионных щеток при 437 нм. Наряду с этим, *n*-децилфлуоресцеин

катионными щетками не солюбилизируется. Это позволяет в очередной раз заключить, что их полиэлектролитный слой сильно гидратирован и не обеспечивает, в отличие от мицелл ПАВ, неполярного микроокружения.

Таким образом, влияние хорошо гидратированных полиэлектролитных цепей изученных катионных щеток на протолитические равновесия красителей сводится в основном к электростатическому взаимодействию и изменению свойств воды внутри полиэлектролитной области. Изменения в значениях pK_a^a вызваны электростатической составляющей (см. ур. 1.13), хотя при этом наблюдается и дифференцирование кислотной силы хромофорных реагентов, связанных полиэлектролитными щетками. Из полученных спектральных характеристик красителей, в том числе сольватохромных, а также экспериментов с флуоресцеиновыми индикаторами, можно заключить, что в «мантии», состоящей из привитых макромолекул катионных ПЩ, гидрофобные участки отсутствуют.

Исследование влияния анионных ПЩ с высокой плотностью насадки $\sim 0.1 \text{ нм}^{-2}$ на протолитические равновесия реагентов заключалось не только в получении параметров равновесий индикаторов в растворах, содержащих эти наночастицы, но также в изучении природы агрегатов, образующихся при взаимодействии молекул ЦТАБ с полиэлектролитным слоем щетки. В работах, посвященных адсорбции катионных ПАВ на анионных щетках, часто поднимается вопрос о подобии свойств ПЩ, модифицированных таким образом, и мицелл ЦТАБ. Значение электрокинетического потенциала таких агрегатов изменяется от -55 мВ до нуля по мере добавления катионного ПАВ [464].

Для исследования свойств анионных щеток без добавок ПАВ был выбран ряд катионных красителей, часто используемых для изучения мицелл анионных ПАВ и родственных им объектов [1, 80], а также стандартный сольватохромный индикатор Райхардта.

Влияние на кислотно-основные свойства индикаторов анионных ПЩ по знаку напоминает эффекты среды в анионных мицеллах / микроэмульсиях, однако по величине они в среднем в 2 раза меньше, вероятно вследствие сильно гидратированного полиэлектролитного слоя анионных щеток, как и в случае катионных ПЩ (табл. 4.3). Спектральные характеристики индикаторов в суспензии анионных щеток мало изменяются по сравнению с водными растворами (табл. 4.4).

Таблица 4.3

Значения pK_a^a катионных индикаторов в растворах анионных полиэлектролитных щеток при массовой концентрации 0.0028 %, $I \approx 0.01$ М, 25°C

Индикатор	pK_a^a		ΔpK_a^a	
	Анионные ПЩ	Микроэмульсия на основе ДСН [527]	Анионные ПЩ	Микроэмульсия на основе ДСН
Нейтральный красный	7.87 ± 0.08	8.90 ± 0.03	1.37	2.4
Хинальдиновый красный	2.96 ± 0.18	3.02 ± 0.09	0.33	0.39
Гексаметокси красный	3.94 ± 0.13	4.89 ± 0.01	0.84	1.79

Таблица 4.4

Значения λ_{\max} (± 1 нм) спектров поглощения сопряженных форм индикаторов в растворах анионных полиэлектролитных щеток при массовой концентрации 0.0028 %, 25°C

Индикатор / тип заряда	λ_{\max} (± 1 нм)			
	Анионные ПЩ		Вода	
	HR	R	HR	R
Нейтральный красный / +/0	502 – 505	451	532	450
Гексаметокси красный / +/0	–	561 – 562	–	551 – 552
Хинальдиновый красный / 2+/+	–	480	–	500
Сольватохромный индикатор $E_T(30)$ / +/-	–	454	–	453

HR и R – обозначения протонированной и депротонированной форм индикатора соответственно, знаки зарядов опущены, см. тип заряда соответствующего красителя.

Индикатор метиловый желтый анионными щетками не связывается, что проявляется в равенстве pK_a^a и pK_a^w и в идентичности соответствующих спектров поглощения. Это можно объяснить тем, что у исследуемых анионных сферических полиэлектролитных щеток плотность насадки высока, благодаря чему достигается своеобразная селективность связывания.

Ввиду предполагаемого сходства влияния анионных ПЩ и мицелл анионных ПАВ на кислотно-основные равновесия индикаторов нами исследованы распространенные зонды, которые связываются анионными мицеллами / микроэмульсиями только за счет гидрофобности. Это бромтимоловый синий (наиболее гидрофобный индикатор сульфоталеинового ряда), *n*-децилфлуоресцеин и стандартный сольватохромный бетаиновый индикатор Райхардта $E_T(30)$.

Исследования показали, что эти красители не связываются анионными щетками. Так, например, положение максимумов поглощения сопряженных форм индикатора бромтимолового синего остается таким же, как в воде (614–616 нм в суспензии, 615 нм в водном растворе при $pH = 12$; 430 нм в суспензии и 430 нм в воде при $pH = 2$). Нерастворимый в воде *n*-децилфлуоресцеин в этих системах, также как и в присутствии катионных щеток, выпадает в осадок. Стандартный бетаиновый индикатор Райхардта также исключительно чувствителен к природе микроокружения. В мицеллярных средах в большинстве случаев это выражается, как уже было упомянуто, в существенном батохромном сдвиге максимума полосы поглощения при $pH = 12$. В суспензиях же анионных щеток и воде λ_{max} практически совпадают: 454 и 453 нм. Наблюдается только различие в величинах интенсивности светопоглощения, как и в суспензии катионных полиэлектролитных щеток.

Таким образом, очевидно, полиэлектролитный слой исследуемых анионных щеток сильно гидратирован, благодаря чему выраженной неполярной области, доступной для красителей, нет. Взаимодействия же ионов красителя с полианионом обусловлены электростатическими силами, при этом сольватационный вклад в величину pK_a^a (ур. 1.13) во всех случаях незначителен. С этой точки зрения большой интерес представляют комплексы этих анионных щеток с катионным ПАВ – ЦТАБ.

Для изучения этих сложных коллоидных объектов были выбраны сульфоталеиновые красители как одни из самых распространенных и чувствительных зондов. Для бромфенолового синего были определены соответствующие характеристики кислотно-основного равновесия в системе «анионные ПЩ – катионное ПАВ» с различным соотношением концентраций компонентов. Для исследования остальных трех

красителей был выбран такой состав, чтобы, с одной стороны, обеспечить необходимое соотношение между концентрациями зарядов щетки и ПАВ, а, с другой, создать условия, при которых в объемной фазе не существуют мицеллы ЦТАБ.

Результаты представлены в табл. 4.5. Проведено их сопоставление с данными, известными для мицелл ЦТАБ. Наночастицы, полученные модификацией анионных щеток при помощи катионного ПАВ, оказывают заметное воздействие не только на значения pK_a^a реагентов, но также и на спектры адсорбированных индикаторов. Влияние таких ЦТАБ-модифицированных анионных щеток подобно мицеллам катионных ПАВ, однако показатели кажущихся констант диссоциации снижаются в меньшей мере по сравнению с водными растворами.

Таким образом, системы анионных ПЩ, содержащих ЦТАБ, оказывают такое же влияние на протолитическое равновесие сульфоталеиновых красителей, как и мицеллы ЦТАБ, однако структуры, образуемые ПАВ в полиэлектролитном слое щетки, сильно гидратированы и носят, по-видимому, предмицеллярный характер.

4.3. Пленки Ленгмюра–Блоджетт, содержащие кислотно-основные и люминесцентные индикаторы*

В качестве сред для изучения протолитических равновесий органических кислот нами были также выбраны мультислойные упорядоченные системы типа пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты (структурная формула приведена в разделе 4.1.2). Такие полимерные пленки ЛБ с иммобилизованными в них индикаторами представляют, кроме того, большой прикладной интерес с точки зрения создания рН-сенсорных устройств.

Методом Шефера (метод горизонтального лифта) [471] получены мультислойные ПЛБ (число слоев $n = 40 \div 80$), содержащие различные индикаторные красители (бромтимоловый синий, хинальдиновый красный, бенгальский розовый Б, *n*-дециловые эфиры флуоресцеина и эозина, *N,N'*-диоктадецилпродамин) на основе ПАК с добавками *n*-октадецилового спирта или *n*-октадецилпиридиний бромида на свинецсодержащей субфазе ($1 \cdot 10^{-5}$ М $Pb(NO_3)_2$).

* Исследование выполнено совместно с к.х.н. О. Н. Безкровной.

Таблица 4.5

Значения pK_a сульфоталеиновых индикаторов в присутствии ЦТАБ-модифицированных анионных полиэлектролитных щеток, 25°C

Индикатор	pK_a		
	Анионные ПЩ + ЦТАБ ($I = 0.05 \text{ M}$, Br^-)	Мицеллы ЦТАБ ($I = 0.05 \text{ M}$, Br^-) [1]	Вода ($I \rightarrow 0$) [1]
Бромфеноловый синий	2.81 ± 0.02 $w_{\text{ПЩ}} = 0.0007 \%$ $c_{\text{ЦТАБ}} = 1.99 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	2.04 ± 0.08	4.20
Бромфеноловый синий	2.93 ± 0.04 $w_{\text{ПЩ}} = 0.0014 \%$ $c_{\text{ЦТАБ}} = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	2.04 ± 0.08	4.20
Бромфеноловый синий	2.38 ± 0.10 $w_{\text{ПЩ}} = 0.0014 \%$ $c_{\text{ЦТАБ}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	2.04 ± 0.08	4.20
Бромкрезоловый зеленый	4.02 ± 0.04 $w_{\text{ПЩ}} = 0.00035 \%$ $c_{\text{ЦТАБ}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3.22 ± 0.02	4.90
Бромтимоловый синий	7.36 ± 0.02 $w_{\text{ПЩ}} = 0.00035 \%$ $c_{\text{ЦТАБ}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	6.36 ± 0.04	7.30
Тимоловый синий	9.98 ± 0.14 $w_{\text{ПЩ}} = 0.00035 \%$ $c_{\text{ЦТАБ}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	8.83 ± 0.01	9.20

Обнаружено, что добавление ионов Pb^{2+} способствует формированию стабильной жидко-кристаллической пленки вследствие образования поверхностной соли. Двумерное давление, π , оптимальное для получения максимально упорядоченных пленок, составляет 25–30 мН/м, а площадь, приходящаяся на одно полимерное звено в монослое, – в среднем 70 \AA^2 .

Спектральные характеристики и кислотно-основные свойства бромтимолового синего – сульфоталеинового индикатора, хорошо изученного в различных средах, включая организованные растворы [1], были определены нами в ПЛБ на основе полиамидокислоты и *n*-октадецилпиридиний бромида (ОДПБ) (1 : 1), полученных на Pb^{2+} -со-

державшей субфазе. Для получения пленок ЛБ с красителем на поверхность водной субфазы, содержащей ионы свинца, микропипеткой наносили рабочий раствор ПАК с ОДПБ и бромтимоловым синим. В качестве растворителя для внесения ОДПБ и бромтимолового синего использовали предварительно очищенный хлороформ, поскольку он практически не смешивается с водой, быстро испаряется и хорошо растекается по поверхности воды. Раствор ПАК готовили в смеси *N,N*-диметилформамида с хлороформом (1:1). Несмотря на возможность взаимодействия бромид-ионов, вносимых с ОДПБ, с ионами Pb^{2+} и переход последних в водную фазу при обработке пленки ЛБ буферными растворами, дополнительные опыты показали, что это наблюдается лишь для незначительной доли ионов Pb^{2+} . После испарения растворителя устанавливали давление нанесения (25 мН/м), которое выбирали в области прямолинейного участка изотермы сжатия, что отвечает жидкокристаллическому состоянию [471]. На рис. 4.8 приведены изотермы сжатия монослоев с различным содержанием бромтимолового синего. Монослои наносили методом Шефера, после каждого цикла опускания / поднятия, что соответствует нанесению одного монослоя, подложку (стеклянную пластинку) сушили в течение 20 мин. С бромтимоловым синим был получен ряд стабильных окрашенных пленок ЛБ следующего состава: ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ в соотношении компонентов 1:1, с количеством монослоев, n , равным 40; ПАК : ОДПБ (1:1), $n = 40$; ПАК с ионами Pb^{2+} : ОДПБ (1:1), с $n = 60$. Мольная доля красителя в пленках ЛБ составляла 20 %.

Для варьирования кислотности в пленке ЛБ подложку вымачивали 10 минут в буферных растворах с различными значениями pH, условно принимая, что кислотность в исследуемых мультислоях будет такой же, как и в водном буферном растворе [477, 481, 484, 528]. Дополнительные опыты показали стабильность пленки с красителем при вымачивании ее в растворах; перехода компонентов в водную фазу не наблюдалось. Затем пленку высушивали и фотометрировали. Вышеуказанное время вымачивания обеспечивает постоянство значений поглощения.

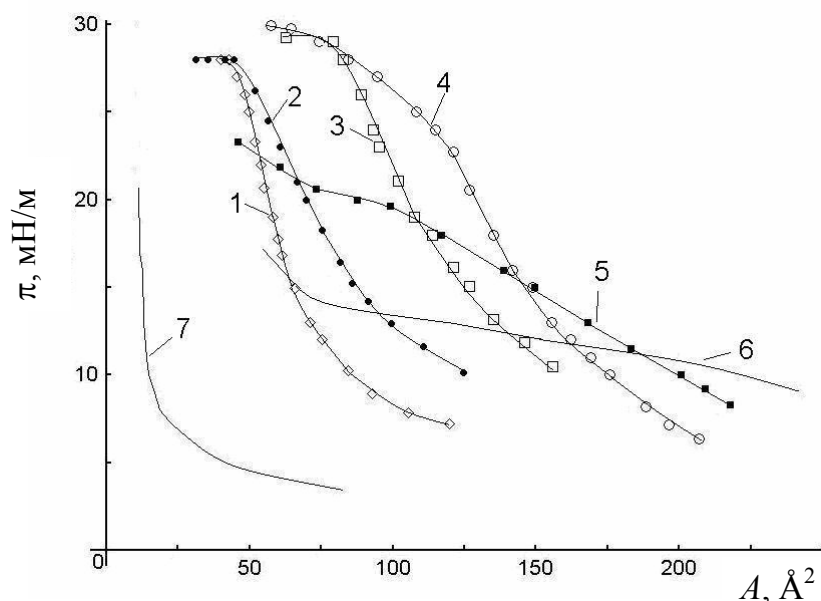


Рис. 4.8. Изотермы сжатия монослоев смеси полиамидокислоты и *n*-октадецилпиридиний бромида (1 : 1), содержащих бромтимоловый синий, концентрации которого: 4.76 мольн. % (1), 9 мольн. % (2), 13 мольн. % (3), 20 мольн. % (4), 26 мольн. % (5), 33 мольн. % (6), 100 мольн. % (7), полученных на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5}$ М

Для описания кислотно-основных равновесий индикаторов в ПЛБ используют подход, применяемый для количественного описания равновесий в различных ультрамикрорегетерогенных системах с использованием кажущейся константы диссоциации, K_a^a , определяемой по стандартной спектрофотометрической методике [1, 80, 529].

Спектры поглощения бромтимолового синего, полученные в одной из изученных систем при варьировании кислотности среды, представлены на рис. 4.9. Полученные спектральные и кислотно-основные характеристики бромтимолового синего в различных пленках ЛБ приведены в табл. 4.6.

Как известно, в подобных пленках ЛБ красители могут находиться в окружении гидрофильных групп ПАК, а также гидрофильной и гидрофобной частей ПАВ катионного типа [477, 481]. Такое окружение напоминает состояние реагента в мицеллах катионных ПАВ. В связи с этим необходимо сравнить влияние катионных ПАВ в водной среде и пленке ЛБ на спектральные и кислотно-основные свойства бромтимолового синего. В водном растворе для этого красителя

$\lambda_{\max}(\text{HR}^-) = 436 \text{ нм}$, $\lambda_{\max}(\text{R}^{2-}) = 616 \text{ нм}$, значение $\text{p}K_a^w$ равно 7.21 [1]. В мицеллярном растворе катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида (0.003 M) $\lambda_{\max}(\text{HR}^-) = 425 \text{ нм}$, $\lambda_{\max}(\text{R}^{2-}) = 634 \text{ нм}$, $\text{p}K_a^a = 6.36$ [1]. Как видно из табл. 4.6, гипсо- и батохромное смещение полос поглощения бромтимолового синего соответственно форм HR^- и R^{2-} , характерное для перехода от воды к мицеллярным растворам катионных ПАВ, в мультислоях выражено даже сильнее.

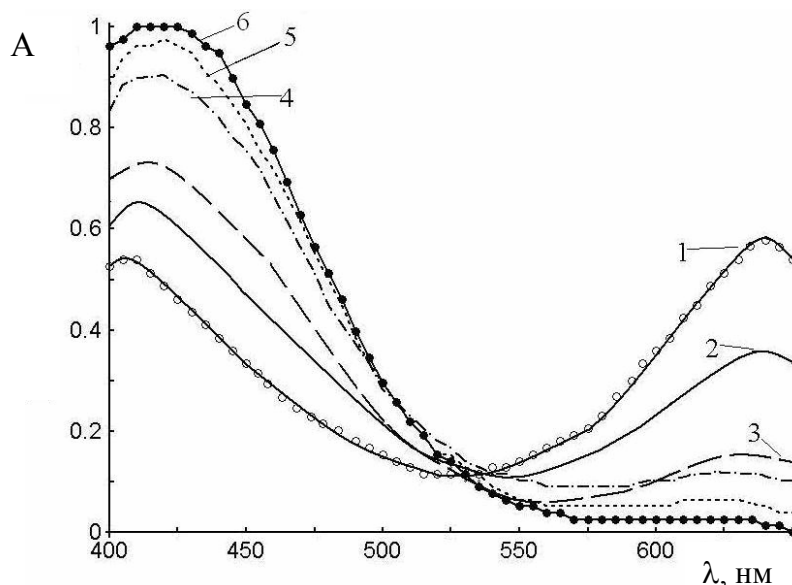


Рис. 4.9. Нормированные спектры поглощения бромтимолового синего (20 мольн. %) в пленке Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты и *n*-октадецилпиридиний бромида (1 : 1), $n = 40$, $\pi = 22 \text{ мН/м}$, на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Пленки погружали в водные и буферные растворы с $\text{pH} = 10$ (1), $\text{pH} = 9.18$ (2), $\text{pH} = 8.0$ (3), $\text{pH} = 6.8$ (4), $\text{pH} = 6.4$ (5) и $\text{pH} = 6.0$ (6)

Понижение значений $\text{p}K_a^a$ бромтимолового синего по сравнению с $\text{p}K_a^w$ объясняется вкладом в константу диссоциации электростатической составляющей (ур. 1.13), поскольку значение $\text{p}K_a^i$ для этого красителя, как известно, выше, чем $\text{p}K_a^w$ [1].

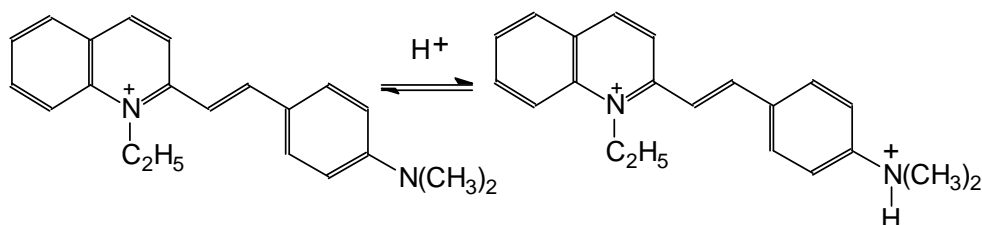
Таким образом, полученные спектральные и кислотно-основные характеристики бромтимолового синего в полимерных пленках ЛБ, модифицированных ионами Pb^{2+} и катионного ПАВ, свидетельствуют о возможности использования данной системы для разработки оптических pH -сенсоров.

Таблица 4.6

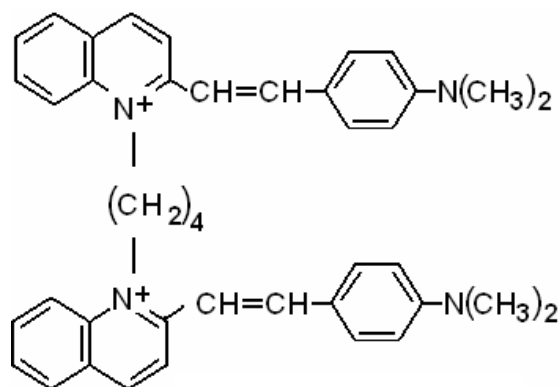
Спектральные характеристики и значения pK_a индикаторов в мультислойных пленках Ленгмюра-Блоджетт различного состава, полученные на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5}$ М, 20 °С

Индикатор	Система	pK_a	λ_{\max} (± 1 нм)	
			поглощение	флуоресценция
N,N' -диоктадецилпродамин ($HR^+ \rightleftharpoons R^{\pm} + H^+$)	ОДПБ, 2-7 мольн. % красителя, $n = 60 \div 80$	2.4 ± 0.2	542 (R^{\pm}); 550 (HR^+)	579 (R^{\pm}); 584 (HR^+)
Бенгальский розовый Б ($HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$, K_{a2})	ПАК + ОДПБ (1:1), 20 мольн. % красителя, $n = 60 \div 80$	~ 7 (интервал перехода pH $6.9 \div 7.5$)	562 (R^{2-})	586 (R^{2-})
	ОДПБ, 28 мольн. % красителя, $n = 60 \div 80$		568 (R^{2-})	592 (R^{2-})
n -Децилфлуоресцеин ($H_2R^+ \rightleftharpoons HR + H^+$, K_{a0}) ($HR \rightleftharpoons R^- + H^+$, K_{a1})	ПАК + ОДПБ (1:1), 13 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	1.63 ± 0.10 6.48 ± 0.16	456 (H_2R^+); 471, 504 (HR); 526 (R^-)	550 (R^-)
	ОДПБ, 23 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	0.9 ± 0.2 4.0 ± 0.3	468 (H_2R^+); 471, 511 (HR); 529 (R^-)	554 (R^-)
n -Децилэозин ($HR \rightleftharpoons R^- + H^+$, K_{a1})	ПАК + ОДПБ (1:1), 10 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	1.36 ± 0.25	488, 520 (HR); 552 (R^-)	584 (R^-)
	ОДПБ, 10 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	1.39 ± 0.08	495, 535 (HR); 555 (R^-)	587 (R^-)
Бромтимоловый синий ($HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$)	ПАК + ОДПБ (1:1), 20 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	5.6 ± 0.2	415 (HR^-); 635 (R^{2-})	—
	ОДПБ, 16 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	6.4 ± 0.3		—
Хинальдиновый красный ($HR^{2+} \rightleftharpoons R^+ + H^+$)	ПАК + ОДС (1:1), 18 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	2.3 ± 0.3	547 (R^+)	—
Сдвоенный хинальдиновый красный ($H_2R_2^{4+} \rightleftharpoons HR_2^{3+} + H^+$, K_{a0}) ($HR_2^{3+} \rightleftharpoons R_2^{2+} + H^+$, K_{a1})	ПАК + ОДС (1:1), 15 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	0.69 ± 0.05 1.22 ± 0.06	547 (R_2^{2+})	—
	ПАК + ОДПБ (1:1), 15 мольн. % красителя, $n = 40 \div 60$	0.35 ± 0.21 1.91 ± 0.12	547 (R_2^{2+})	—

рН-чувствительные пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие хинальдиновые красители. Для индикатора хинальдинового красного в кислой области имеет место переход красной катионной формы (R^+) в бесцветную дикатионную (HR^{2+}) согласно схеме:



Однако, если хинальдиновый красный имеет только одно значение константы диссоциации, то диссоциацию сдвоенного хинальдинового красного:



можно рассматривать как двухступенчатую. Две хромофорных части сдвоенного красителя связаны углеводородной цепочкой и диссоциируют согласно схеме:



При фиксированной длине волны зависимость поглощения от рН описывается уравнением:

$$A = \frac{A_{H_2R_2^{4+}} h^2 + A_{HR_2^{3+}} h K_{a0} + A_{R_2^{2+}} K_{a0} K_{a1}}{h^2 + h K_{a0} + K_{a0} K_{a1}} \quad (4.12)$$

где $A(H_2R_2^{4+})$, $A(HR_2^{3+})$ и $A(R_2^{2+})$ – значения величин поглощения при полном превращении красителя в соответствующую форму; K_{a0} и K_{a1} – константы диссоциации по первой и второй ступеням соответственно; h – концентрация ионов водорода ($h \equiv 10^{-pH}$).

Принимая во внимание, что после присоединения H^+ по второй ступени значение поглощения падает в два раза [$A(HR_2^{3+}) = 0.5 \cdot A(R_2^{2+})$], а вкладом $A(H_2R_2^{4+})$ можно пренебречь из-за бесцветности частиц $H_2R_2^{4+}$, выражение (4.12) преобразовывается к такому виду:

$$\frac{A}{A_{R_2^{2+}}} = \frac{0.5 h K_{a0} + K_{a0} K_{a1}}{h^2 + h K_{a0} + K_{a0} K_{a1}} \quad (4.13)$$

На рис. 4.10 представлены зависимости поглощения сдвоенного хинаяльдинового красного и хинаяльдинового красного от pH водной фазы в пленках Ленгмюра-Блоджетт различного состава, из которых были рассчитаны значения pK_a^a этих красителей (табл. 4.6).

Поскольку пленки ЛБ формировали на субфазе при pH=5.8, введенные в монослои хинаяльдиновые красители находились в формах R^+ (хинаяльдиновый красный) и R_2^{2+} (сдвоенный хинаяльдиновый красный). При переходе от воды к ЛБ пленкам ПАК + ОДС (1 : 1, 18 мольн. % красителя) для хинаяльдинового красного наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения формы R^+ от 492 нм до 547 нм. Такое сильное смещение полосы поглощения (55 нм) отражает переход красителя от водного к органическому окружению. Подобное смещение максимума полосы поглощения при переходе красителя хинаяльдинового красного из водного раствора в пленку описано в работе [530].

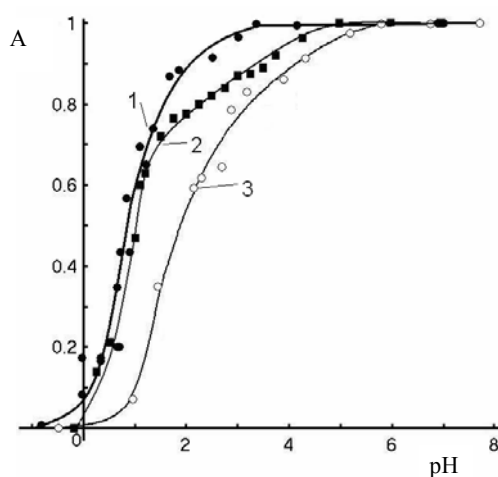


Рис. 4.10. Зависимости поглощения 15 мольн. % сдвоенного хинаяльдинового красного (1, 2) и 18 мольн. % хинаяльдинового красного (3) от pH водной фазы в пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты и *n*-октадецилового спирта (кривые 1, 3) или *n*-октадецилпиридиний бромида (кривая 2) (1 : 1), $n = 60$, на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5}$ М. Пленки погружали в водные и буферные растворы с различными значениями кислотности среды

При этом значение λ_{\max} варьирует для красителя хинальдинового красного ($2 \cdot 10^{-4}$ М) от 513 нм в водном растворе поливинилового спирта (10 %) до 548 нм в пленке этого же полимера. Сдвиг λ_{\max} полосы поглощения хинальдинового красного в микроэмульсии (бензол – пентанол-1 – ДСН, $\phi = 1.3$ %, $I = 0.05$ М) относительно водного раствора составляет ~ 30 нм [260].

В пленках ЛБ, содержащих краситель сдвоенный хинальдиновый красный, состава (ПАК + ОДС) и (ПАК + ОДПБ) с соотношением компонентов 1 : 1 и 15 мольн. % красителя значение λ_{\max} формы R_2^{2+} 547 ± 3 нм, а в мицеллярном растворе ДСН – 533 ± 3 нм. Такое батохромное смещение максимума полосы поглощения хинальдиновых красителей при переходе от водных сред, мицеллярных растворов, микроэмульсий к пленкам ЛБ отражает перенос красителя к органическому микроокружению и уменьшению полярности среды. Поскольку ширина полос поглощения хинальдинового красного и сдвоенного хинальдинового красного в полимерных пленках ЛБ различаются незначительно, то, вероятно, в случае сдвоенного хинальдинового красного агрегирование красителя не наблюдается.

Термодинамическое значение pK_a красителя хинальдинового красного в воде составляет 2.63 [1], поэтому значение эффекта среды $\Delta pK_a^a = -0.3$ в пленке ЛБ на основе ПАК (табл. 4.6). Такое изменение в pK_a при переходе от воды к органическому окружению характерно для катионных и дикатионных кислот. В случае отрицательного локального электростатического потенциала поверхности значение pK_a^a дикатиона ХК увеличивается. Так, в мицеллярных растворах *n*-додецилсульфата натрия и в микроэмульсиях на основе ДСН величина pK_a^a хинальдинового красного больше pK_a^w (3.19) и $\Delta pK_a^a > 0$ (+0.6). Вероятно, в присутствии ионов свинца в пленке ЛБ снижение pK_a^a для хинальдинового красного связано с положительным локальным электростатическим потенциалом поверхности (ур. 1.13). Кроме того, истинные значения рН в пленках ЛБ в области локализации красителя могут отличаться от величин водных буферных растворов, куда помещаются пленки. Действительно значения pK_a^a хинальдинового красного изменяются от 2.59 при рН = 3.30 до 1.82 при рН = 1.55.

Однако зависимость поглощения хинальдинового красного от pH, представленная на рис. 4.10, хорошо воспроизводится и может использоваться как калибровочная кривая в оптических сенсорах.

В мицеллярном растворе ДСН при $I = 0.05$ М значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a для индикатора сдвоенного хинальдинового красного составляют 1.70 ± 0.33 и 2.80 ± 0.33 соответственно, величина $\Delta pK_{a1}^a = +0.2$. В табл. 4.6 приведены значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a сдвоенного хинальдинового красного в пленках ЛБ на основе ПАК с добавками ОДС и катионного ПАВ – ОДПБ. Значение ΔpK_{a1}^a составляют -1.41 и -0.72 с добавками ОДС и ОДПБ соответственно, что свидетельствует о положительном электростатическом потенциале поверхности ПЛБ, даже в случае добавок ОДС.

Проведенные эксперименты показали, что красители хинальдиновый красный и сдвоенный хинальдиновый красный способны удерживаться в пленках ЛБ в результате многократных погружений подложек с мультислоями в водные растворы с различными значениями pH. Таким образом, пленки Ленгмюра-Блоджетт этого вида могут использоваться в оптических сенсорах в кислых средах.

К числу наиболее часто используемых индикаторов, обеспечивающих отклик на изменение значений pH, относятся гидроксиксантовые красители, которые обладают высокими коэффициентами молярного поглощения и квантовым выходом флуоресценции. Так, уже первые сенсорные устройства были основаны на применении флуоресцеинового флуорофора [197]. Нами показана возможность использования флуоресцеиновых люминофоров в пленках ЛБ на основе ПАК. В качестве окрашенных и флуоресцирующих компонентов применяли липоидные гидроксиксантовые красители: *n*-дециловые эфиры флуоресцеина и его 2,4,5,7-тетрабромпроизводного – эозина.

Для регистрации флуоресценции, с целью снижения агрегации красителя и, соответственно, концентрационного тушения, мультислойную структуру получали чередованием слоев АВВВАВВВ (А – слой смеси (ПАК + ОДПБ), который содержит краситель,

полученный на Pb^{2+} -содержащей субфазе; В – слой ОДПБ, который приготовлен на чистой субфазе и не содержит краситель).

Рассматриваемые красители в растворах в зависимости от значения рН существуют в виде трех форм: катионной H_2R^+ , молекулярной HR и анионной R^- . Для *n*-децилфлуоресцеина, находящегося в мультислоях, наблюдаются обе ступени протолитических превращений ($\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{H}^+$; $\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$). При обработке подложки кислыми растворами краситель переходит в форму H_2R^+ , что однозначно подтверждается наличием интенсивной полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 456$ нм (рис. 4.11). При погружении ПЛБ в водные растворы с высокими значениями рН краситель превращается в анион R^- ($\lambda_{\text{max}} = 525$ нм). При обработке раствором с рН от 2.5 до 6.4 возникают спектры, которые указывают на преобладание молекулярной формы HR .

В случае *n*-децилэозина, ввиду усиления кислотных свойств гидроксигрупп, катионная форма H_2R^+ при значениях рН > 0 не образуется (рис. 4.12).

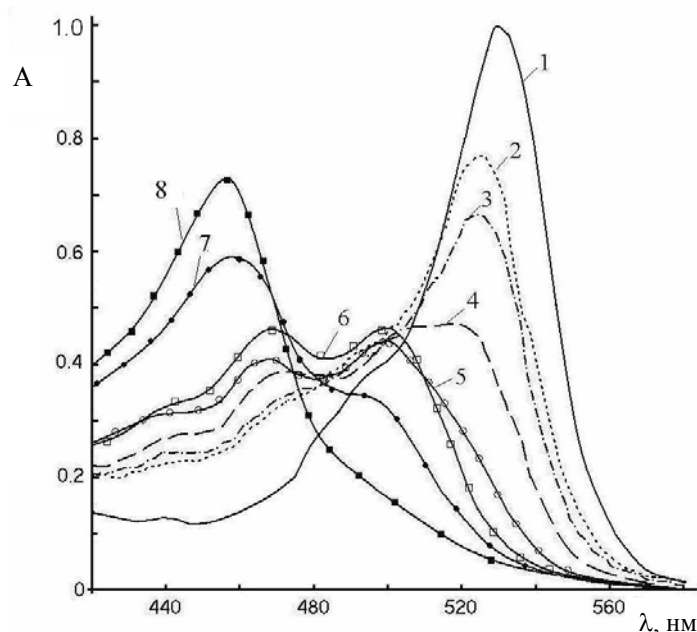


Рис. 4.11. Спектры поглощения *n*-децилового эфира флуоресцеина (13 мольн. %) в пленке Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты и *n*-октадецилпиридиний бромид (1 : 1), $n = 60$, на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5}$ М. Пленки погружали в водные и буферные растворы с рН = 11.2 (1), рН = 8.6 (2), рН = 7.0 (3), рН = 6.1 (4), рН = 4.26 (5), рН = 2.6 (6), рН = 1.4 (7) и рН = 1.1 (8)

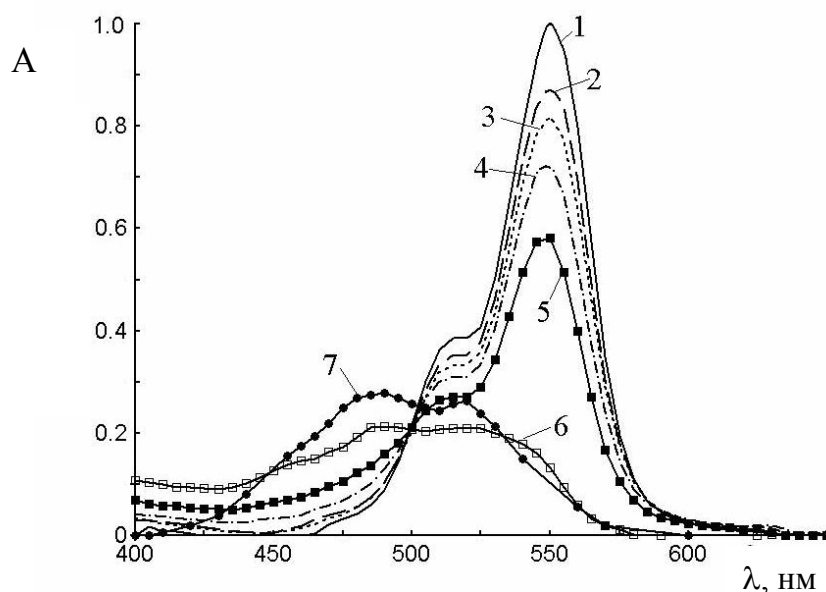


Рис. 4.12. Нормированные спектры поглощения *n*-децилового эфира эозина (10 мольн. %) в пленке Ленгмюра–Блоджетт на основе полиамидокислоты и *n*-октадецилпиридиний бромида (1 : 1), $n = 40$, $\pi = 25$ мН/м на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5}$ М. Пленки погружали в водные и буферные растворы с рН = 5.52 (1), рН = 3.90 (2), рН = 2.38 (3), рН = 1.5 (4), рН = 1.0 (5), рН = 0.3 (6) и 2.5 М HCl (7)

С практической точки зрения важен отклик поглощения и интенсивности флуоресценции ПЛБ на изменение рН водной фазы, в которую погружаются пленки (рис. 4.13). Время погружения в водные буферные растворы – 1 мин при 20 °С. Поглощение и флуоресценцию измеряли при 552 нм. Длина волны возбуждения флуоресценции: 500 нм. В случае децилфлуоресцеина интервал перехода включает в себя физиологическую область рН (4.5÷8.0). Отметим необычную для кислотно-основных индикаторов протяженность интервала перехода. Подобные явления, известные в литературе как «неклассические», типичны для сложных сенсорных устройств [531, 532] и могут быть связаны как со множественностью мест локализации индикатора в ленгмюровской пленке, так и с присутствием островковых участков чистого красителя.²⁾

Структуру пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)*. Результаты измерения среднеквадратической, img.r. MS , R_q , и среднеарифметической, img. , R_s шероховатости иллюстрируют поверхности, приводимые ниже (рис. 4.14 и табл. 4.7).

* Эксперимент выполнен П. М. Литвиным в институте физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, г. Киев.

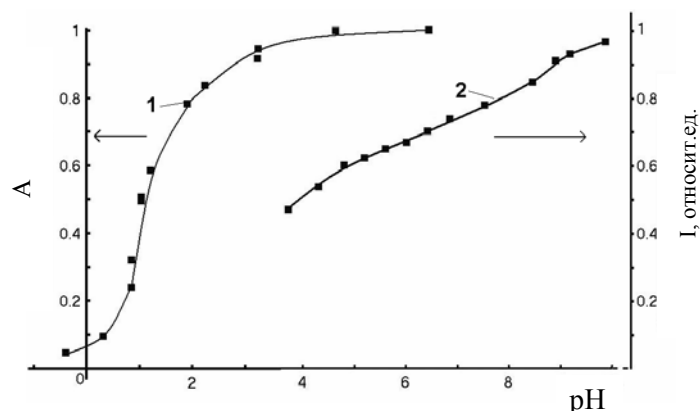


Рис. 4.13. Зависимости поглощения *n*-децилового эфира эозина (1) и флуоресценции *n*-децилового эфира флуоресцеина (2) от pH водной фазы при $\lambda = 552$ нм в пленках Ленгмюра-Блоджетт (полиамидокислота + *n*-октадецилпиридиний бромид, 2 : 1). Мольная доля красителей в пленках равна 20 и 14 мольн. %, соответственно. Время погружения в водные буферные растворы: 1 мин при 20 °С. Для измерения флуоресценции использовали пленку с $n = 60$, при этом общее число монослоев = 240, а для спектров поглощения – $n = 60$

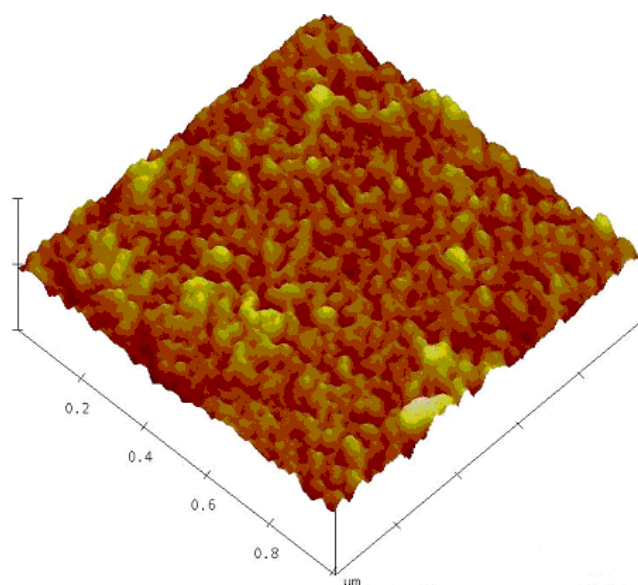


Рис. 4.14. Изображение нанорельефа фрагмента поверхности смешанной пленки ПАК + ОДПБ (1:1) + 5 мольн. % *n*-децилфлуоресцеина ($n = 10$), полученное в атомно-силовом микроскопе. Поле сканирования: 1 мкм², длина вертикальной оси: 80 нм

Действительно, образец пленки (ПАК + ОДПБ) 1:1, не содержащей красителя, достаточно однородный; толщина пленки равномерная, в поле сканирования одинаковая по вязкоупругим свойствам. Размер зерен $10 \div 20$ нм². В образце такой же пленки, но содержащей 5 мольных процентов децилфлуоресцеина, по сравнению с предыдущей пленкой,

«поры» становятся больше, увеличились углубления. Наконец, при увеличении содержания красителя до 14 мольн. % пленка однородная, но сильнее разброс по размерам зерен, есть большие зерна – порядка 150 нм, возможны островки красителя.

Таблица 4.7

Результаты измерений методом АСМ полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих *n*-дециловый эфир флуоресцеина, выполненных на субфазе, содержащей ионы Pb^{2+} ($n = 10$)

Система	Шероховатость поверхности ПЛБ, нм	
	Rq	Rc
ПАК + ОДПБ (1:1)	1.82	1.41
ПАК+ОДПБ (1:1) + 5 мольн. % <i>n</i> -децил-флуоресцеина	2.04	1.62
ПАК+ОДПБ (1:1)+14 мольн. % <i>n</i> -децил-флуоресцеина	2.60	1.82

Зависимости поглощения и интенсивности флуоресценции от pH (рис. 4.13) хорошо воспроизводятся. Пленки остаются неизменными при хранении в темноте при комнатной температуре в течение двух лет и могут быть многократно использованы. Полученные нами ультратонкие наноразмерные окрашенные и флуоресцирующие pH-чувствительные мультислои могут быть применены для создания оптических сенсоров.

В табл. 4.6 приведены спектральные и кислотно-основные характеристики *n*-дециловых эфиров флуоресцеина и эозина. В мицеллярных растворах спектры носят в целом сходный характер, но все значения λ_{\max} заметно ниже, чем в ПЛБ. Этот факт может свидетельствовать о дегидратированности высушенных на воздухе ПЛБ. Как известно, при переходе от водных растворов к мицеллярным растворам катионного ПАВ значения pK_{a0}^a и pK_{a1}^a красителей снижаются, что связано с положительным зарядом мицеллярной поверхности, где локализованы диссоциирующие группы (см. главу 1).

В случае ПЛБ состава (ПАК + ОДПБ) в области низких pH окружение децилфлуоресцеина скорее напоминает таковое в мицеллах катионного ПАВ, в то время как с ростом pH ввиду ионизации карбоксильных групп полимера заряды карбоксилатов и пиридиниевых ионов взаимно нейтрализуются и величина pK_{a1}^a соответствует слабо заряженному или даже нейтральному слою.

Бенгальский розовый Б ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$) – производное флуоресцеина с восемью атомами галогена – гидрофобный индикатор, дианион и моноанион которого, как известно [197], связываются даже отрицательно заряженной поверхностью мицелл *n*-додецилсульфата натрия в водных растворах. Кроме того, эти формы могут внедряться в моно- и мультислой пленок. Спектры флуоресценции бенгальского розового Б, полученные в пленках ЛБ на основе ПАК с добавкой ОДПБ и в пленках ОДПБ, имеют значения λ_{max} (R^{2-}) 586 и 592 нм соответственно (табл. 4.6).

На рис 4.15 представлены многократно воспроизведенные спектры поглощения бенгальского розового Б в пленке Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты и ОДПБ при варьировании pH; величины λ_{max} (R^{2-}) полос поглощения красителя представлены в табл. 4.6. Характер спектра поглощения дианиона бенгальского розового Б в пленках ЛБ и его батохромный сдвиг относительно водного раствора свидетельствует о нахождении красителя в пленках в виде мономеров. Пленки остаются неизменными при хранении в темноте при комнатной температуре в течение года и проявляют точно такую же зависимость поглощения от pH.

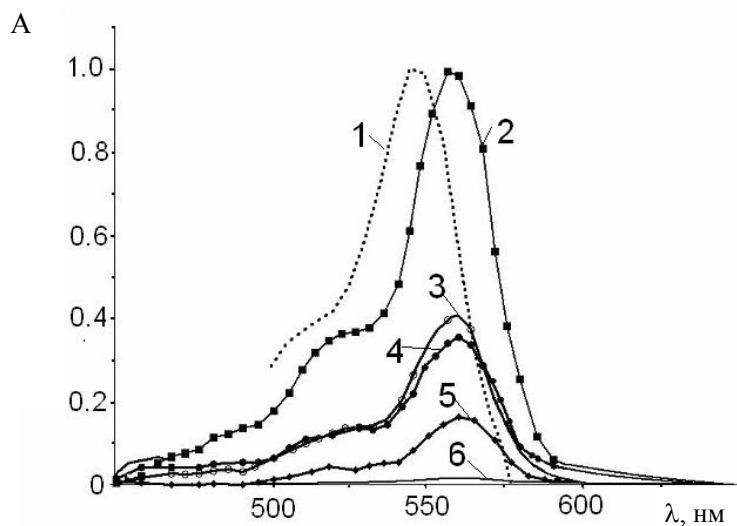


Рис. 4.15. Спектры поглощения бенгальского розового Б в воде при pH = 12 (1) и в пленке Ленгмюра-Блоджетт на основе полиамидокислоты и *n*-октадецилпиридиний бромида (1 : 1), *n* = 80, содержание красителя – 28 мольн. %, π = 25 мН/м, на Pb^{2+} -содержащей субфазе, $1 \cdot 10^{-5}$ М. Пленки погружали в водные и буферные растворы с pH = 9.18 (2), pH = 7.5 (3), pH = 6.86 (4), pH = 4.8 (5), и pH = 1.68 (6)

Так как нейтральная форма бенгальского розового Б плохо растворима в воде, то точные значения pK_a красителя отсутствуют. В 50 %-ном водном этаноле значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a красителя: 3.96 и 4.54 соответственно [197], в 50 %-ном водном 1,4-диоксане $pK_{a1}^a = 4.22$ и $pK_{a2}^a = 5.01$ [197], в 64 %-ном водном 1,4-диоксане $pK_{a1}^a = 5.79$ и $pK_{a2}^a = 6.97$ [197], в 52 %-ном водном ацетоне $pK_{a1}^a = 4.35$ и $pK_{a2}^a = 5.40$ [197], в 90 %-ном ацетоне $pK_{a1}^a = 6.8$ и $pK_{a2}^a = 7.7$ [197] и в 91 %-ном ДМСО $pK_{a1}^a = 3.85$ и $pK_{a2}^a = 5.72$ [197]. С другой стороны, в мицеллярном растворе ДСН при ионной силе 0.05 М NaCl $pK_{a1}^a = 4.55$ и $pK_{a2}^a = 6.80$ [197], тогда как в мицеллярном растворе ЦТАБ, 0.05 М KBr $pK_{a1}^a = 1.88$ и $pK_{a2}^a = 3.14$ [197].

Так как краситель полностью связывается мицеллами как анионного, так и катионного ПАВ, разница в значениях pK_a^a отражает заряд мицеллярной поверхности и величины локальных электростатических потенциалов. В ПЛБ область $pH = 6.9–7.5$ приблизительно соответствует значению pK_{a2}^a (табл. 4.6). Значение $pK_{a2}^a \sim 7$ показывает влияние органического микроокружения на кислотную диссоциацию красителя и отрицательный заряд в области локализации сопряженных форм в полимерной матрице. Точное определение значений pK_a^a для двух равновесий затруднительно, так как протонирование ПАК и, следовательно, изменение локального электростатического потенциала микроокружения сопряженных форм красителя имеет место ниже $pH = 6$.

Родаминовые красители зачастую используются для определения кислотности на границе раздела фаз, электростатических потенциалов, полярности сред благодаря их флуоресцентным свойствам [533–535]. Поведение некоторых гидрофобных родаминов, особенно их фотофизические свойства, описано в мицеллах [536], на поверхностях раздела «вода – воздух» [537, 538] и в пленках ЛБ [600, 604, 611, 612, 616]. Известно, что для исследования мицеллярных растворов используют малую концентрацию красителя ($\sim 10^{-5}$ М), и возможность присутствия двух молекул в одной мицелле маловероятна (число мицелл в 10–100 раз выше, чем молекул красителя) [1]. В то же время, в

пленках ЛБ содержание использованного нами красителя N,N' -диоктадецилпродамина, ДОДР, (структурная формула приведена в разделе 1.2.6.2) значительно больше (2–7 мольн. %), чем в мицеллах ПАВ, следовательно, интерпретация равновесий усложняется по сравнению с мицеллярными растворами и микроэмульсиями. N,N' -диоктадецилпродамин (в форме HR^+Cl^-), имеющий свободную карбоксильную группу, может изменять кислотно-основные свойства в зависимости от pH и находиться в нейтральной (R^\pm) или кислой (HR^+) формах.

N,N' -диоктадецилпродамин из-за своей гидрофобности совершенно нерастворим в воде, и связывание его мицеллами / каплями микроэмульсий, а также вхождение в структуру моно- и мультислоев подтверждается стабильностью как мицеллярных растворов, так и пленок ЛБ (при многочисленных погружениях в водные буферные растворы). N,N' -Диоктадецилпродамин не образует устойчивого мономолекулярного слоя на водной субфазе, однако его можно удерживать на границе раздела «вода – воздух», используя амфифильную матрицу из смешанных монослоев (ДОДР + ПАВ). Эти наблюдения согласуются с данными для красителя N,N' -диоктадецилпродамина Б [491]. В качестве ПАВ нами использованы стеариновая кислота и ОДПБ. Изотермы сжатия монослоев (N,N' -диоктадецилпродамин + стеариновая кислота) представлены на рис. 4.16.

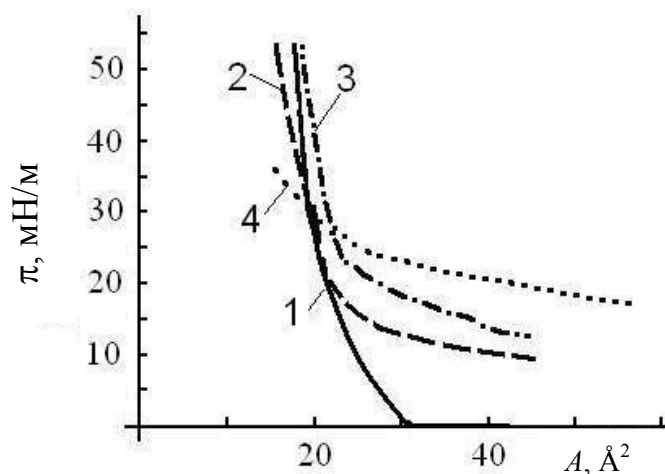


Рис. 4.16. Изотермы сжатия монослоя стеариновой кислоты с содержанием красителя N,N' -диоктадецилпродамина: 0 мольн. % (1), 0.5 мольн. % (2), 1 мольн. % (3), 2 мольн. % (4). Субфаза – бидистиллированная вода, pH = 6.0

Нормированные спектры поглощения и флуоресценции форм R^{\pm} и HR^{+} N,N' -диоктадецилпродамина в пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе стеариновой кислоты представлены на рис. 4.17, а в табл. 4.6 даны значения максимумов поглощения.

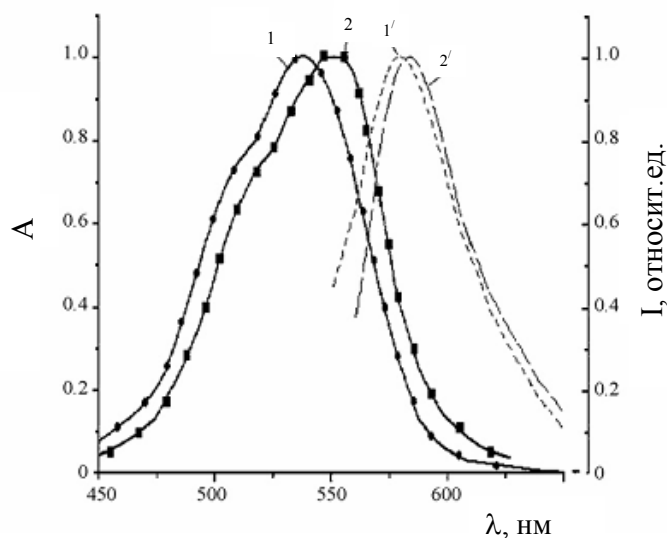


Рис. 4.17. Нормированные спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (1',2') форм R^{\pm} (1,1') и HR^{+} (2,2') N,N' -диоктадецилпродамина в пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе стеариновой кислоты, $n = 60$, $\pi = 30$ мН/м, с содержанием N,N' -диоктадецилпродамина 2 мольн. %. Пленки погружали в водные растворы с рН = 5.8 (1,1') и рН = 0.9 (2,2')

Следует обратить внимание на то, что зарегистрировать спектры флуоресценции ДОДР удалось только в матрице стеариновой кислоты, поскольку в пленке ЛБ на основе ОДПБ наблюдается тушение флуоресценции из-за наличия пиридинового цикла в молекуле ПАВ.

Поскольку карбоксильные группы стеариновой кислоты могут способствовать дополнительному протонированию красителя, для определения pK_a^a нами использован в качестве матрицы октадецилпиридиний бромид (табл. 4.6).

Постепенные и обратимые изменения величины поглощения (измерения производили при $\lambda = 550$ нм) и положения λ_{\max} для пленок (N,N' -диоктадецилпродамин + ОДПБ) в зависимости от кислотности раствора представлены на рис. 4.18.

Следует заметить, что после хранения в темноте в течение одного года пленки ЛБ, содержащие N,N' -диоктадецилпродамин, сохраняют свои свойства, и приведенные зависимости светопоглощения красителя от рН среды воспроизводятся.

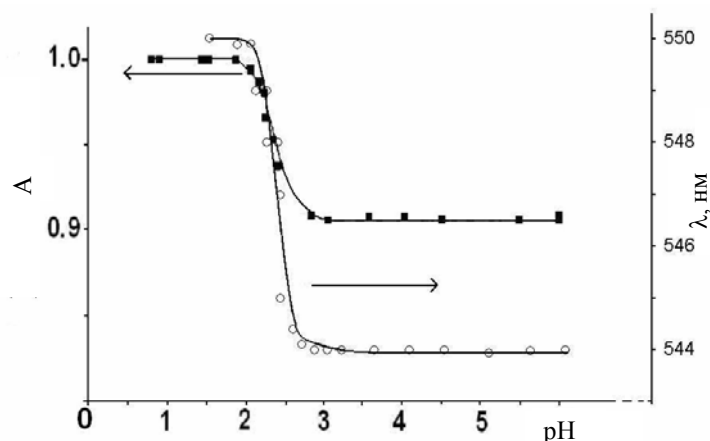


Рис. 4.18. Зависимости поглощения при $\lambda = 550$ нм и λ_{\max} N,N' -диоктадецилпролами́на, 5.6 мольн. %, в пленке Ленгмюра-Блоджетт на основе n -октадецилпиридиний бромида, $n = 80$, $\pi = 25$ мН/м, от pH водной фазы

Значение pK_a^a N,N' -диоктадецилпролами́на сохраняется для пленок ЛБ в диапазоне от 40 до 120 монослоев. Следовательно, в этом интервале толщин ПЛБ растворитель приблизительно одинаково проникает во все слои.

Для оценки локального электростатического потенциала поверхности ПЛБ вычислили значение Ψ по ур. 1.14 с использованием pK_a^a N,N' -диоктадецилпролами́на. В качестве pK_a^i использовали значение pK_a^a N,N' -диоктадецилпролами́на, полученное в неионных мицеллах оксиэтилированного ПАВ $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OH}$ ($c_{\text{ПАВ}} = 0.01$ М, ацетатный буфер, ионная сила раствора $I = 0.05$ М NaCl) и равное 4.15 ± 0.02 .

Таким образом, для пленки (N,N' -диоктадецилпроламин + ОДПБ) с 2–7 мольн. % красителя найдена величина $\Psi = +102$ мВ. Значения pK_a^a и Ψ , полученные для красителя N,N' -диоктадецилпролами́на в ПЛБ на основе ОДПБ, сопоставлены с соответствующими величинами в мицеллах ПАВ ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$ и $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$) и микроэмульсиях на основе $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{Cl}^-$. Значения pK_a^a N,N' -диоктадецилпролами́на равны: 2.4, 2.48 и 2.53 соответственно, при этом значения Ψ составляет +104 мВ, +98 мВ и +96 мВ.

Итак, значения pK_a^a для красителя N,N' -диоктадецилпролами́на в ПЛБ на основе ОДПБ практически совпадают со значениями, полученными для мицелл / микроэмульсий катионных ПАВ. Оценка

поверхностного потенциала Ψ в пленках ЛБ (N,N' -диоктадецилпродамин + ОДПБ) и в мицеллярных растворах / микроэмульсиях на основе катионных ПАВ показывает, что краситель иммобилизуется вблизи положительно заряженных частей ПАВ в ПЛБ на основе ОДПБ.

Для мониторинга поверхностного электрического потенциала и определения pH среды можно использовать как поглощение, так и флуоресценцию N,N' -диоктадецилпродамина. Полученные результаты демонстрируют возможность использования этого красителя для приблизительной оценки значений pH различных сред. Хорошая воспроизводимость зависимости поглощения от pH позволяет рекомендовать гидрофобный N,N' -диоктадецилпродамин, иммобилизованный в такие упорядоченные структуры, как пленки ЛБ, для мониторинга в кислых средах в качестве pH-сенсоров.

Таким образом, исследованные нами ПЛБ оказывают дифференцирующее действие по отношению к кислотной диссоциации всех иммобилизованных индикаторов. При этом эффекты среды и спектральные характеристики напоминают таковые для мицеллярных растворов и микроэмульсий с соответствующим знаком заряда на границе раздела псевдофаза–вода.

Показана возможность многократного использования этих содержащих красители стабильных ультратонких полимерных пленок ЛБ с воспроизводимыми спектральными и кислотно-основными характеристиками для мониторинга кислотности среды в широком диапазоне pH, в том числе в физиологической области (4.5÷8.0).

4.4. Поведение кислотно-основных индикаторов в водной суспензии наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ*

Водные растворы наночастиц кремнезема диаметром 40, 85 и 140 нм, покрытые адслоем ЦТАБ, исследованы нами в качестве среды для протекания протолитических реакций. Важно выяснить, насколько характер связывания реагентов такими модифицированными частицами SiO_2 , а также их влияние на кислотно-основные равновесия подобны эффектам в мицеллах катионных ПАВ. Для сравнения сольватационных

* Исследование выполнено совместно с к.х.н. Е. Ю. Брылевой.

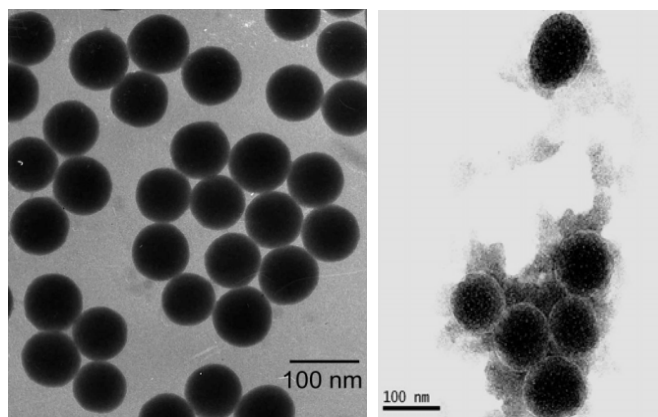
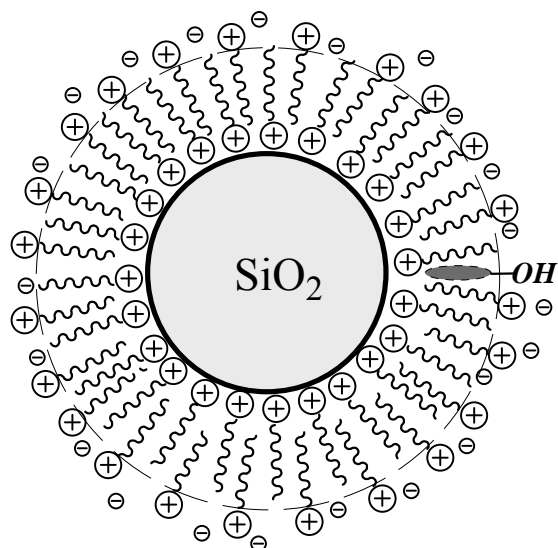
свойств этих двух систем в качестве молекулярных зондов использованы различные кислотно-основные (ряд сульфопталеинов), сольватохромные и флуоресцентные индикаторы.

Суспензии наночастиц были получены Н. А. Матвеевской с помощью синтеза Штобера [501, 504, 509] (см. раздел 4.1.3). Достоинство этого метода заключается в том, что варьирование концентрации аммиака и соотношения концентраций тетраэтоксисилана и воды позволяет получать монодисперсные частицы различного диаметра.

Схематическое изображение наночастицы SiO_2 , модифицированной катионным ПАВ, с локализованной в поверхностном слое молекулярной пробой, представлено на рис. 4.19. Оптимальные концентрации частиц кремнезема различного диаметра и ПАВ для создания стабильных прозрачных суспензий составляли $0.28 \div 0.35 \text{ г/дм}^3$ SiO_2 и $(1 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ЦТАБ при $I = 0.03 \text{ М NaCl}$. Стоит отметить, что когда количества ПАВ недостаточно для формирования бислоя, возможна коагуляция суспензии наночастиц вследствие гидрофобизации поверхности. С другой стороны, следует избегать больших концентраций ЦТАБ, так как при этом становится возможным сосуществование модифицированных частиц SiO_2 и обычных мицелл ПАВ. Результаты трансмиссионной электронной микроскопии исследованных суспензий кремнезема представлены на рис. 4.20. Из снимков видно, что наночастицы монодисперсны и имеют средний диаметр $85 \pm 5 \text{ нм}$. После добавления ПАВ коагуляция не наблюдается, однако следует учесть, что снимки электронной микроскопии делаются на предварительно высушенных образцах.

Еще одной важной деталью, которую необходимо принимать во внимание, является способность оксида кремния растворяться в щелочах [500, 539]. С помощью электронной микроскопии было установлено, что даже при $\text{pH} = 13$ в течение нескольких часов видимых изменений в системе не происходит. Тем не менее, в этих условиях дальнейшие эксперименты не проводились.

При переходе от наночастиц к ЦТАБ-содержащим системам с образованием бислоя (или мультислоя) поверхность SiO_2 перезаряжается: значение ζ -потенциала увеличивается от -34 до $+(37 \div 54) \text{ мВ}$ (рис. 4.21). Методом динамического рассеяния света определен средний диаметр наночастиц SiO_2 (40 и 85 нм), покрытых ЦТАБ. Он оказался равным $\approx 105 \text{ нм}$ (рис. 4.21).



А

Б

Рис. 4.19. Схематическое изображение наночастицы кремнезема, модифицированной бислоем ЦТАБ, с адсорбированным зондом: $\sim\oplus$ — ЦТАБ; \ominus — противоион; $\sim\text{OH}$ — зонд (индикатор)

Рис. 4.20. Фотографии электронной микроскопии суспензии наночастиц кремнезема диаметром 85 нм (А) и в присутствии $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ (Б)

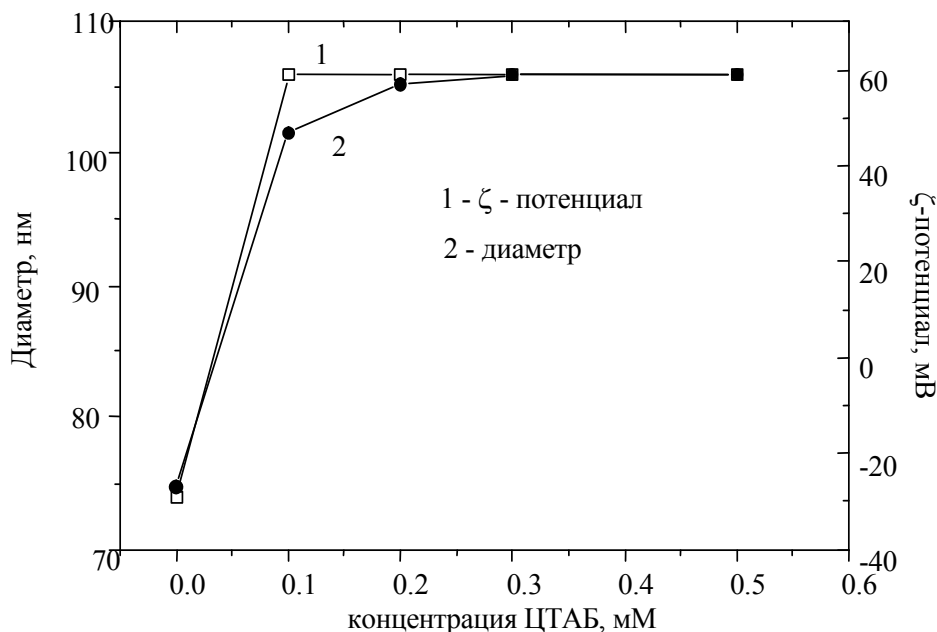


Рис. 4.21. Зависимость диаметра наночастиц кремнезема (диаметр 85 нм) и их электрокинетического потенциала от концентрации ЦТАБ

При изучении диссоциации красителей и определении величин pK_a^a также необходимо учитывать диссоциацию силанольных групп. Как упоминалось в разделе 4.1.3, изоэлектрическая точка поверхности оксида кремния находится при $pH \sim 2$. В более кислых растворах будет происходить перезарядка, вследствие чего морфология поверхностного слоя ПАВ может изменяться. Тем не менее, в присутствии поверхностно-активных веществ можно ожидать смещения изоэлектрической точки в сторону более низких значений вследствие смещения равновесия диссоциации силанольных групп.

В качестве зондов нами использованы индикаторы, ранее неоднократно применявшиеся в исследованиях различных организованных сред. Это позволило выявить как общие тенденции, так и специфические стороны влияния изучаемых систем и мицелл катионных ПАВ на протолитические равновесия красителей.

Значения pK_a^a сульфоталеиновых индикаторов уменьшаются на (0.5–2) ед. в присутствии модифицированных наночастиц кремнезема при переходе от воды к организованной системе (табл. 4.8). Такое влияние на pK_a^a наблюдается в целом и в мицеллярных растворах катионного ПАВ.

На рис. 4.22 представлены спектры поглощения сопряженных форм бромкрезолового пурпурного в присутствии наночастиц кремнезема, модифицированных ЦТАБ, и в водных растворах. Гипсохромное смещение полосы поглощения моноаниона и батохромный сдвиг дианиона сульфоталеинов характерны для мицеллярных растворов катионных ПАВ (см. главу 1). Во всех случаях положения максимумов спектров поглощения сопряженных форм сульфоталеиновых индикаторов в суспензиях модифицированного ПАВ кремнезема совпадают с величинами, полученными для мицеллярных систем катионных ПАВ (см. главу 1). Как видно из табл. 4.8, в системе ($SiO_2 + 1 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ) значения pK_a^a выше, чем в системе ($SiO_2 + 3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ), что, по-видимому, является результатом неполного покрытия поверхности наночастиц молекулами катионного ПАВ. Для бромкрезолового пурпурного и тимолового синего наблюдается «дрейф» pK_a^a в пределах серий рабочих растворов в системе ($SiO_2 +$

$1 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ), что также может быть следствием незавершенности бислоя на поверхности наночастиц.

Таблица 4.8

Значения pK_a^a сульфоталеиновых индикаторов в различных коллоидных системах, $I = 0.03$ М, 25°C

Система	Бромфеноловый синий	Бромкрезоловый зеленый	Бромкрезоловый пурпурный	Тимоловый синий
Вода ($I \rightarrow 0$) [270]	4.20	4.90	6.40	9.20
Мицеллы ЦТАБ, $[Cl^-] = 0.03$ М [104, 266]	2.59	3.81	—	9.10
Мицеллы ЦТАБ, $[Br^-] = 0.05$ М [266]	2.75	3.92	5.08^1	9.05
SiO_2 (0.28 г/дм^3) ²	4.01 ± 0.04	—	—	—
$SiO_2 + 1 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ	2.48 ± 0.03	3.42 ± 0.02	$5.47 \rightarrow 5.07^3$ (5.26 ± 0.11)	$9.07 \rightarrow 8.82^3$ (8.94 ± 0.05)
$SiO_2 + 3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ	2.38 ± 0.07	3.39 ± 0.02	5.10 ± 0.04	8.85 ± 0.01
	ΔpK_a^a (вода \rightarrow SiO_2 /ЦТАБ система)			
	-1.82	-1.51	-1.30	-0.35

¹ Мицеллы ЦПХ, $[Cl^-] = 0.05$ М; ² диаметр наночастиц SiO_2 85 нм; ³ системы с «дрейфом» величин pK_a^a в серии растворов с переменными значениями pH.

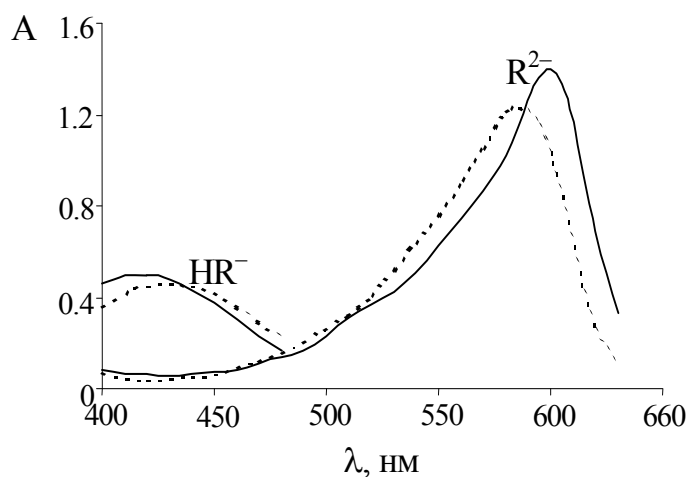


Рис. 4.22. Спектры поглощения сопряженных форм бромкрезолового пурпурного в присутствии наночастиц кремнезема, модифицированных ЦТАБ, (сплошная линия) и в водных растворах (пунктирная линия)

Из полученных значений pK_a^a и λ_{\max} дианиона сульфоталеиновых индикаторов в системах ($SiO_2 + \text{ЦТАБ}$) с различным диаметром наночастиц кремнезема можно заключить, что размер использованных частиц кремнезема кардинально не влияет на изученные свойства

красителей, так как ЦТАБ при подобранных концентрациях образует на поверхности SiO_2 би- или мультислой.

Таким образом, изучаемые системы с точки зрения влияния на протолитические равновесия сульфоталеиновых красителей напоминают мицеллы катионных ПАВ и проявляют заметное дифференцирующее действие по отношению к кислотной силе данной группы индикаторов. Однако некоторые особенности в поведении индикаторов в присутствии наночастиц SiO_2 , покрытых слоем молекул ЦТАБ, указывают на сложную морфологию адслоя.

Ступенчатая кислотная диссоциация сложных многофункциональных флуоресцеиновых индикаторов в системе (SiO_2 + ЦТАБ) несколько усиливается по сравнению с мицеллярными растворами ЦТАБ (табл. 4.9). При этом положение таутомерного равновесия нейтральной формы в мицеллах ЦТАБ сдвинуто в сторону образования бесцветного лактона (IV, схема 1.4) гораздо сильнее, чем в суспензии модифицированных наночастиц кремнезема. Это свидетельствует о менее полярном микроокружении локализованного зонда в мицеллах, чем в адслое ПАВ на поверхности частиц SiO_2 .

Таблица 4.9

Значения параметров протолитических равновесий флуоресцеина в суспензиях наночастиц SiO_2 , модифицированных ЦТАБ, $I = 0.03$ М, 25°C

Система	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{1,\text{COOH}}$	$pK_{2,\text{OH}}$	K_T
Вода ($I \rightarrow 0$) [197]	2.14	4.45	6.80	3.49	6.80	6.04
$1 \cdot 10^{-3}$ М ЦТАБ	<0.8	4.48 ± 0.11	5.81 ± 0.08	3.2	5.81	17.5
SiO_2 ($d = 85$ нм) + $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ	0.94 ± 0.03^1	4.08 ± 0.05	5.68 ± 0.08	3.0	5.68	10.0
SiO_2 ($d = 40$ нм) + $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ	—	4.70 ± 0.08	5.47 ± 0.13	3.9	5.47	5.9

¹ $I > 0.03$ М.

При переходе от воды к мицеллярным растворам ЦТАБ величина pK_{a2} флуоресцеина уменьшается из-за высокого положительного электростатического потенциала слоя Штерна при малой ионной силе объемной фазы (табл. 4.9). Что касается pK_{a1} , то здесь дело обстоит сложнее. Значение $pK_{1,\text{COOH}}$ в мицеллярных средах уменьшается за счет электростатических эффектов, которые обычно наблюдаются при переходе от воды к органическим средам [197]. Поэтому величина $pK_{1,\text{COOH}}$ в системе (SiO_2 + ПАВ) по сравнению со значением в воде

возрастает (табл. 4.9). Уравнения, связывающие константы K_a , микроконстанты, k_a , и K_T , приведены в главе 1, раздел 1.2.5.

Как видно из табл. 4.9, в растворах, содержащих наночастицы оксида кремния диаметром 85 нм и ЦТАБ, величины pK_a^a флуоресцеина несколько отличаются от полученных для суспензий более мелких частиц (40 нм). Кроме того, обесцвечивание нейтральной формы выражено в системе (SiO_2 ($d = 85$ нм) + $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ) несколько сильнее ($E = (1.103 \pm 0.25) \cdot 10^3 < (1.63 \pm 0.20) \cdot 10^3$). Очевидно, в этих условиях морфология поверхностного слоя иная, и модифицированные наночастицы SiO_2 в этой системе по своим свойствам имеют большее сходство с мицеллами ЦТАБ.

Краситель *n*-децилфлуоресцеин представляет собой индикатор, диссоциирующий по двум ступеням: $\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{H}^+$, K_{a0} ; $\text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$, K_{a1} . Можно ожидать, что все сопряженные формы этого «бифункционального» индикатора будут адсорбироваться на поверхности наночастиц благодаря наличию длинного углеводородного радикала $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ -. Необходимо отметить, что *n*-децилфлуоресцеин также может присоединяться к наночастицам без ПАВ исключительно за счет гидрофобных взаимодействий.

В табл. 4.10 приведены результаты спектрофотометрического определения величин pK_a^a *n*-децилфлуоресцеина в различных системах.

Таблица 4.10

Значения pK_a^a *n*-децилового эфира флуоресцеина
в различных коллоидных системах, $I = 0.03$ М, 25 °С

Система	pK_{a0}^a	pK_{a1}^a	λ_{max} (HR), нм	λ_{max} (R^-), нм
SiO_2 (0.28 г/дм ³) ¹	—	8.7→4.4 ³ среднее ≈ 7	475; 510	495
Вода, $I \rightarrow 0$ ²	2.94	6.31	450; 465	572
$1 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ, $I = 0.05$ М (NaCl)	0.82 ± 0.02	4.94 ± 0.02	460	513
SiO_2 + $1 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ	—	5.41→4.79 ³ (5.03±0.12)	465; 500	515
SiO_2 + $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ	0.89 ± 0.02	4.70 ± 0.02	460; 490	515

¹ Диаметр наночастиц SiO_2 85 нм; ² значения pK_a^a этилового эфира флуоресцеина, как водорастворимого аналога; ³ системы с «дрейфом» величин pK_a^a в серии растворов с переменными значениями pH.

В системе, содержащей $0.28 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ и $3 \cdot 10^{-4} \text{ М ЦТАБ}$ ($1.07 \text{ ммоль ЦТАБ/г SiO}_2$), *n*-децилфлуоресцеин ведет себя приблизительно так же, как и в мицеллярных растворах ЦТАБ. Однако как в суспензиях чистого кремнезема, так и с добавлением ПАВ до концентрации $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($0.357 \text{ ммоль ЦТАБ на } 1 \text{ г SiO}_2$) наблюдался существенный «дрейф» значений показателей констант кислотно-основного равновесия (табл. 4.10). В последнем случае этот эффект можно объяснить с точки зрения изменения зарядного состояния поверхности наночастиц оксида кремния по мере снижения pH раствора и в условиях, когда формирование бислоя не завершено. В случае, когда использовались «чистые» наночастицы, происходило осаждение красителя при pH ниже 3.5. Это также говорит о перезарядке поверхности и, как следствие, ее неспособности взаимодействовать с нейтральными и положительно заряженными частицами *n*-децилфлуоресцеина.

Таким образом, можно полагать, что при добавлении ЦТАБ до концентрации $3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ в суспензию наночастиц диаметром $85 \pm 5 \text{ нм}$ (концентрации 0.28 г/дм^3) на поверхности частиц твердой фазы возникают структуры ПАВ, формирующие бислои и в силу этого похожие на мицеллы ЦТАБ по своему влиянию на протолитические равновесия *n*-децилфлуоресцеина.

Таутомерные превращения 2,7-дихлорфлуоресцеина аналогичны таковым для флуоресцеина (схема 1.4). Как и при исследовании *n*-децилфлуоресцеина, рабочие растворы содержали $0.28 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ и $3 \cdot 10^{-4} \text{ М ЦТАБ}$ (то есть, $1.07 \text{ ммоль ЦТАБ на } 1 \text{ г SiO}_2$).

Между системами, содержащими модифицированные наночастицы оксида кремния, и растворами ПАВ существует четкое различие, особенно в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции [86, 540]. Так, спектры возбуждения 2,7-дихлорфлуоресцеина в растворах, содержащих $1 \cdot 10^{-4} \text{ М ЦТАБ}$, имеют меньшую интенсивность по сравнению с исследуемыми системами и мицеллярными растворами. Этот эффект проявляется и в спектрах флуоресценции. Далее, во всех случаях разница между водными растворами и суспензиями наночастиц без добавок ЦТАБ была незначительной. Можно сделать вывод, что именно в условиях соотношения $0.28 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ и $3 \cdot 10^{-4} \text{ М ЦТАБ}$ ($1.07 \text{ ммоль ЦТАБ/г SiO}_2$) на поверхности наночастиц образуется структура, по всей видимости, наиболее близкая к бислою. Однако покрытые ПАВ

наночастицы ведут себя не совсем как мицеллы ЦТАБ. При более низких концентрациях ПАВ, очевидно, поверхностный слой до конца не формируется, и на поверхности SiO_2 происходит адсорбция ассоциатов анионов красителя и катионов ПАВ.

Для подтверждения предположения о подобии суспензий наночастиц SiO_2 , покрытых бислоем ЦТАБ, гомомицеллам этого ПАВ, было проведено изучение протолитических равновесий 2,7-дихлорфлуоресцеина в системе $0.28 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ и $3 \cdot 10^{-4} \text{ М ЦТАБ}$ ($1.07 \text{ ммоль ЦТАБ/г SiO}_2$).

Как и флуоресцеин, 2,7-дихлорфлуоресцеин диссоциирует в три ступени (схема 1.4). Ввиду того, что значение $\text{p}K_{a0}^a$ в мицеллярных растворах катионных ПАВ достаточно мало (~ 0.2) [266], и для его определения требуется создавать растворы с очень низкими рН, первое равновесие нами исследовано не было.

Значения рН рабочих растворов для определения $\text{p}K_{a1}^a$ и $\text{p}K_{a2}^a$ варьировались в интервале от 1.12 до 12.00 (всего 16 растворов). Для расчета был выбран диапазон длин волн 400–550 нм. Результаты представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Значения $\text{p}K_a$ ($\pm 0.01 \div 0.10$) 2,7-дихлорфлуоресцеина
в различных системах, 25°C

$\text{p}K_a$	Вода, $I = 0.05 \text{ М}$ [197, 266]	Вода, $I = 4.0 \text{ М}$ (KCl)	Мицеллы ЦТАБ ($3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$), $I = 4.0 \text{ М}$ (KCl)	Мицеллы ЦПХ, $I =$ 0.05 М (KCl)	0.28 г/дм^3 $\text{SiO}_2 + 3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ^3
$\text{p}K_{a0}$	0.35^1	0.25	$< -0.5^2$	—	—
$\text{p}K_{a1}$	4.00	4.00	5.50	3.58	3.26
$\text{p}K_{a2}$	5.19	5.09	5.79	3.70	4.05

¹ Шкала $\text{pH}_c = -\lg c_{\text{HCl}}$; ² ионная сила превышает 0.05 М ; ³ диаметр наночастиц SiO_2 85 нм.

Как видно, кислотно-основное равновесие красителя сильно сдвигается по сравнению с водой, причем этот эффект практически такой же, как и в мицеллярных растворах катионного ПАВ.

Сдвиги основных полос поглощения 2,7-дихлорфлуоресцеина в изучаемой системе по отношению к спектрам в воде характерны для мицеллярных или органических сред. Величины λ_{max} форм R^{2-} , HR^- и H_2R в присутствии модифицированных наночастиц кремнезема

составляют 510; 505 и 520; 470 и 500 нм соответственно. В то же время, в воде максимумы поглощения сопряженных форм находятся при 500 (R^{2-}), 485 (HR^-), 460 и 485 (H_2R) нм [197].

Сдвиг положения максимума дианиона имеет сольватохромную природу, а изменения в спектрах других форм вызваны таутомерными превращениями иона HR^- и молекулы H_2R . Так, максимум моноаниона по отношению к максимуму дианиона сдвинут в красную область спектра. Такое явление всегда наблюдается при переходе от водных растворов к органическим растворителям или мицеллам ПАВ. Объясняется этот эффект смещением таутомерного равновесия от частицы (V) к частице (VI) (схема 1.4).

При переходе от воды к суспензии наночастиц, модифицированных ПАВ, наблюдается обесцвечивание растворов 2,7-дихлорфлуоресцеина в области pH преобладания нейтральной формы H_2R , вызванное таутомерным превращением окрашенного хиноида (III) в бесцветный лактон (IV) (схема 1.4).

Итак, протолитические равновесия 2,7-дихлорфлуоресцеина в системе, содержащей $0.28 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ и $3 \cdot 10^{-4} \text{ М ЦТАБ}$, характеризуются параметрами, сходными с полученными ранее для мицеллярных растворов катионного ПАВ. Однако некоторые различия в показателях констант равновесия, а также в спектрах поглощения, возбуждения и флуоресценции позволяют говорить о том, что морфология слоя ПАВ на поверхности наночастиц особым образом влияет на связывание красителя.

Спектры поглощения сольватохромных индикаторов метилоранжа и бетаина Райхардта, чувствительные к локальному окружению, отражают бóльшую полярность поверхности модифицированных наночастиц кремнезема, чем мицелл ЦТАБ.

Так, значение λ_{\max} аниона метилового оранжевого в воде, а также в присутствии наночастиц SiO_2 с диаметром $40 \pm 5 \text{ нм}$ приходится на 462 нм. Когда в растворе ПАВ присутствуют наночастицы, то спектры поглощения красителя в этих системах близки к спектрам в мицеллярных растворах ПАВ.

Исходя из полученных данных, можно говорить о том, что при добавлении наночастиц кремнезема в растворы ПАВ с концентрацией ниже KKM образуются мицеллоподобные структуры, связывающие

анион метилового оранжевого и соответствующим образом влияющие на его спектр поглощения в видимой области и ближнем ультрафиолете.

Спектры поглощения сольватохромного бетаина $E_T(30)$ в различных системах представлены на рис. 4.23.

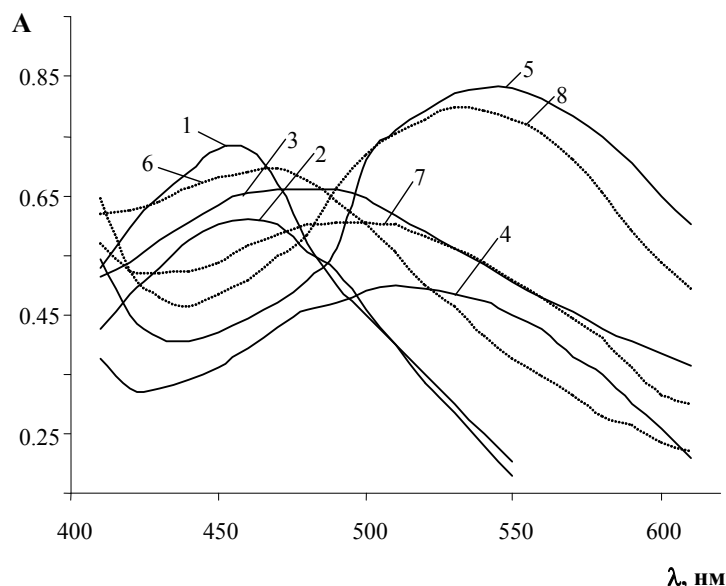


Рис. 4.23. Спектры поглощения сольватохромного бетаина $E_T(30)$ в различных системах, длина поглощающего слоя 1 см, все растворы содержат 4 об. % этанола, так как исходный раствор красителя был растворен в 96 % этаноле, pH=12 (0.01 М NaOH), концентрация $E_T(30)$ в растворах – 7.3×10^{-5} М:

1 – вода ($\lambda_{\max}=455$ нм); 2 – SiO_2 (0.35 г/дм³ или $5.8 \cdot 10^{-3}$ М) ($\lambda_{\max}=460$ нм), диаметр наночастиц кремнезема 40 нм; 3 – $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ ($\lambda_{\max}=457$ нм); 4 – $5.0 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ ($\lambda_{\max}=514$ нм); 5 – $5.0 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ ($\lambda_{\max}=546$ нм); 6 – $3 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ + SiO_2 (0.35 г/дм³) ($\lambda_{\max}=470$ нм); 7 – $5.0 \cdot 10^{-4}$ М ЦТАБ + SiO_2 (0.35 г/дм³) ($\lambda_{\max}=490$ нм); 8 – $1.0 \cdot 10^{-2}$ М ЦТАБ + SiO_2 (0.35 г/дм³) ($\lambda_{\max}=531$ нм)

Как видно из данного рисунка, максимум поглощения индикатора в суспензии кремнезема, не содержащей ПАВ, очень близок к значению λ_{\max} в воде. Небольшие различия в интенсивностях обусловлены, очевидно, особенностью гидратации красителя вблизи поверхности раздела. Что касается систем, содержащих модифицированные наночастицы SiO_2 , то здесь положения максимумов спектральных кривых существенно отличаются от таковых в растворах ПАВ той же концентрации. Примечательно то, что наиболее близкой к спектру красителя в мицеллах ЦТАБ оказалась кривая, полученная в суспензии

с содержанием ПАВ 0.01 М. Это говорит о том, что при выбранных условиях эксперимента в растворах гомомицеллы ПАВ не образуются. Опыты с наночастицами бóльшего диаметра, модифицированными ПАВ, дали аналогичные результаты.

Реакция обесцвечивания бромфенолового синего позволяет провести наиболее четкое различие в сольватационных свойствах наночастиц SiO_2 , модифицированных катионным ПАВ и мицеллами (схема реакции приведена в разделе 3.3.2). Сильное обесцвечивание индикатора при $\text{pH} = 12$ вследствие нуклеофильной атаки гидроксильного иона на узловой атом углерода наблюдается как в водном растворе красителя, так и в системе ($\text{SiO}_2 + \text{ЦТАБ}$), хотя в последнем случае скорость реакции примерно в 1.5 раза меньше, чем в воде, в то время как сферические мицеллы ЦТАБ полностью предотвращают обесцвечивание дианиона бромфенолового синего.

Как видно, характер поверхностного слоя ЦТАБ таков, что не обеспечивает ионам бромфенолового синего, R^{2-} , микроокружения, эквивалентного мицеллярному. Благодаря этому дианион бромфенолового синего легче вступает в реакцию со щелочью. Было проведено сопоставление кинетики обесцвечивания бромфенолового синего в растворах, содержащих сферические мицеллы ЦТАБ ($c_{\text{ЦТАБ}} = 0.01 \text{ М}$, $I = 0.01 \text{ М}$ (KBr)), а также в присутствии модифицированных электролитом мицелл ($c_{\text{ЦТАБ}} = 0.01 \text{ М}$, $c_{\text{KBr}} = 1 \text{ М}$). Выяснилось, что в сферических мицеллах обесцвечивания не происходит, в то время как в цилиндрических (вытянутых) бромфеноловый синий взаимодействует со щелочью, хотя скорость реакции при этом очень мала (изменение оптической плотности составляет менее 10 % в течение семи дней). Это позволяет сделать вывод о том, что свойства сферических мицелл ПАВ и наночастиц кремнезема, покрытых слоем молекул ЦТАБ, которые можно рассматривать как модифицированные мицеллы, различаются.

Итоги главы 4

1. В качестве сред для протекания протолитических реакций изучены растворы, содержащие катионные полиэлектролитные щетки с плотностью насадки около 0.033 нм^{-2} , с помощью сульфоталеиновых индикаторов, флуоресцеина и сольватохромного бетаинового

индикатора $E_T(30)$. Исследовано влияние анионных полиэлектролитных щеток с высокой плотностью насадки $\sim 0.1 \text{ нм}^{-2}$ на кислотно-основные равновесия катионных красителей. Получены параметры равновесий сульфоталеиновых индикаторов в растворах, содержащих агрегаты, образуемые при взаимодействии молекул ЦТАБ с полиэлектролитным слоем анионной щетки.

2. Катионные полиэлектролитные щетки существенно снижают значения pK_a^a красителей, локализованных в области гидратированных цепей, от 0.5 до 2 ед. pK_a по сравнению с водой, практически не влияя на их спектры поглощения. При этом отсутствие сдвигов таутомерного равновесия нейтральной формы флуоресцеина наряду с тем фактом, что *n*-децилфлуоресцеин катионными щетками не солюбилизирован, позволяет заключить, что их полиэлектролитный слой сильно гидратирован и не обеспечивает неполярного микроокружения подобно мицеллам ПАВ, а влияние на кислотно-основные равновесия индикаторов оказывается в основном электростатической составляющей.

3. Влияние на кислотно-основные свойства индикаторов анионных полиэлектролитных щеток подобно по знаку эффектам среды в мицеллах анионных ПАВ и микроэмульсиях на их основе по сравнению с водой, однако, по величине в среднем в 2 раза меньше. Как и в случае катионных щеток, спектральные характеристики индикаторов мало изменяются в растворах анионных щеток по сравнению с водными растворами, вследствие сильной гидратации полиэлектролитного слоя.

4. Наночастицы, полученные модификацией анионных щеток при помощи катионного ПАВ, оказывают заметное воздействие не только на значения pK_a^a реагентов, но также и на спектры адсорбированных индикаторов. Влияние таких агрегатов подобно мицеллам катионных ПАВ, однако показатели кажущихся констант диссоциации снижаются в меньшей мере относительно водных растворов в присутствии ЦТАБ-модифицированных анионных щеток.

5. Получены мультислойные полимерные пленки Ленгмюра-Блоджетт (число слоев 40–80), содержащие различные индикаторные красители (хинальдиновый красный, бромтимоловый синий, бенгальский розовый Б, *n*-дециловые эфиры флуоресцеина и эозина,

N,N' -диоктадецилпродамин) на основе полиамидокислоты, а также с добавками n -октадецилового спирта и n -октадецилпиридиний бромида на свинецсодержащей субфазе. Обнаружено, что добавление ионов Pb^{2+} способствует образованию стабильной жидкокристаллической пленки, вследствие образования поверхностной соли. Давление для получения максимально упорядоченных пленок, π , составляет порядка 25–30 мН/м, площадь, приходящаяся на одну молекулу, S_m , в среднем 70 \AA^2 .

6. Изученные нами пленки ЛБ оказывают мощное дифференцирующее действие по отношению к кислотной диссоциации всех иммобилизованных индикаторов. При этом эффекты среды и спектральные характеристики напоминают таковые для мицелл и микроэмульсий с соответствующим типом заряда поверхности.

7. Показана возможность многократного использования устойчивых ультратонких содержащих красители полимерных пленок ЛБ с воспроизводимыми спектральными и кислотно-основными характеристиками для мониторинга кислотности среды в широком диапазоне рН, в том числе физиологической области ($pH = 4.5 \div 8.0$).

8. Водные растворы наночастиц кремнезема диаметром 40, 85 и 140 нм, покрытые адслоем ЦТАБ, были исследованы в качестве среды для протекания протолитических реакций с помощью различных сульфоталеиновых, сольватохромных и флуоресцеиновых индикаторов. Такие модифицированные катионным ПАВ частицы SiO_2 имеют значение ζ -потенциала $+(37 \div 54) \text{ мВ}$ и средний диаметр $\approx 105 \text{ нм}$.

9. Значения pK_a^a сульфоталеиновых индикаторов уменьшаются на 0.5–2 ед. в присутствии модифицированных наночастиц кремнезема по сравнению с водой, подобно тому, как это происходит в мицеллярных растворах катионного ПАВ. Однако ступенчатая кислотная диссоциация сложных многофункциональных флуоресцеиновых индикаторов в системе ($SiO_2 + \text{ЦТАБ}$) усиливается по сравнению с мицеллярными растворами ЦТАБ и достигает различия в значениях pK_a^a до 0.5 ед. При этом положение таутомерного равновесия нейтральной формы в мицеллах ЦТАБ сдвинуто в сторону образования бесцветного лактона гораздо сильнее по сравнению с таковым в суспензии модифицированных наночастиц кремнезема, что свидетельствует о менее полярном микроокружении локализованного зонда.

10. В водном растворе и в системе ($\text{SiO}_2 + \text{ЦТАБ}$) при $\text{pH} = 12$ наблюдается сильное обесцвечивание бромфенолового синего вследствие нуклеофильной атаки гидроксильного иона на узловой атом углерода, хотя в последнем случае скорость реакции меньше, чем в воде. Так, константа скорости псевдопервого порядка в воде составляет $(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ по сравнению со значением $(6.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ в суспензии модифицированных частиц SiO_2 . В то же время, мицеллы ЦТАБ предотвращают обесцвечивание дианиона бромфенолового синего. Спектры поглощения сольватохромных индикаторов (метилоранжа и бетаина $E_T(30)$), чувствительные к локальному окружению, также показали различия в свойствах поверхности сферических мицелл ПАВ и наночастиц кремнезема, покрытых ЦТАБ, причем в последнем случае бетаин $E_T(30)$ отражает более полярное микроокружение.

ПРИМЕЧАНИЕ К ГЛАВЕ 4

¹⁾ Недавно опубликованы новые данные, касающиеся системы «наночастицы $\text{SiO}_2 + \text{ЦТАБ}$ » [Liu Y., Tourbin M., Lachaize S., Guiraud P. *Chemosphere*. – 2013. – V. 92. – P. 681–687].

²⁾ Сходным оказалось поведение *n*-децилфлуоресцеина, включенного в желатиновые пленки [Nikitina N. A., Reshetnyak E. A., Svetlova N. V. [et al.] *J. Brazil. Chem. Soc.* – 2011. – V. 22. – P. 855–864].

ГЛАВА 5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТОВ С МИКРОЭМУЛЬСИЯМИ ТИПА «ВОДА В МАСЛЕ»: СПЕЦИФИКА ПРОТЕКАНИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОБРАЩЕННЫХ МИКРОКАПЛЯХ НА ОСНОВЕ АЭРОЗОЛЯ ОТ*

5.1. Особенности обращенных микроэмульсий и взаимодействие реагентов с микрокаплями

5.1.1. Структура и свойства обращенных микроэмульсий. В многочисленных публикациях, появившихся в последние десятилетия в области молекулярной агрегации амфифильных соединений в жидких средах, отражено чрезвычайно широкое разнообразие структур наноагрегатов и их динамическим свойствам. Особое место среди них занимают так называемые *обращенные мицеллы* [541–546], образованные дифильными молекулами в неполярных растворителях.

Строение этих глобулярных агрегатов характеризуется наличием мицеллярного ядра, образованного гидрофильными головными группами молекул ПАВ, и окружающим его гидрофобным слоем, состоящим из алкильных цепей, которые простираются в объем органического растворителя. Динамические свойства таких мицелл характеризуются конформационным движением головных групп и алкильных цепей, быстрым обменом мономеров ПАВ между объемной фазой неполярного растворителя и мицеллы, и структурным коллапсом агрегатов, приводящим к их разрушению и последующему образованию [541].

С термодинамической точки зрения при самоагрегации амфифилов в неполярном растворителе преобладает отрицательная энтальпийная составляющая, обусловленная образованием водородных связей и / или диполь-дипольных взаимодействий между головными группами ПАВ; отрицательный энтропийный вклад возникает из-за ассоциации молекул ПАВ и объясняется частичным ослаблением молекулярного движения и вращательных степеней свободы [541].

* Бóльшая часть результатов данной главы опубликована в наших работах [А37, А38, А39]. См. список авторских публикаций.

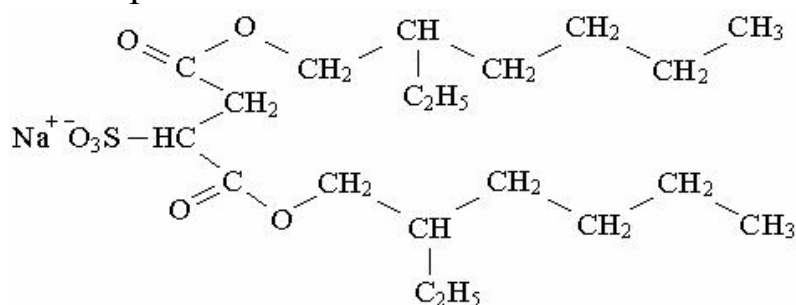
Солюбилизация воды или других гидрофильных веществ внутри мицеллярного ядра обращенных мицелл приводит к сольватации головных групп ПАВ и увеличению их эффективной площади поверхности. Это также обуславливает конформационные изменения ПАВ, «набухание» мицелл, заметное увеличение чисел агрегации ПАВ, изменения в проницаемости и порядке упаковки слоя ПАВ, изменения в межмицеллярных взаимодействиях и, при постоянной концентрации ПАВ, уменьшение плотности упаковки обращенных мицелл [541]. Кроме того, обращенные мицеллы при этом преобразуются из «короткоживущих» агрегатов в более устойчивые молекулярные ансамбли с постоянным размером и формой агрегата [541–546].

Однако для лучшего понимания этих систем следует принимать во внимание значительные и частые флуктуации их локальных свойств. Динамические свойства водосодержащих обращенных мицелл, так называемых *обращенных микроэмульсий*, мэ, (*микроэмульсий «вода в масле»*), действительно, характеризуются широким разнообразием процессов, таких как латеральная диффузия молекул ПАВ на границе раздела вода / ПАВ, конформационная динамика полярных и неполярных частей, быстрый обмен молекул воды между поверхностным слоем и центром гидрофильного ядра, изменение мицеллярной формы и флуктуаций заряда (в случае ионных ПАВ), обмена воды и молекул ПАВ между объемной фазой растворителя и микроэмульсией, диффузия и вращение агрегата, межмицеллярные столкновения, разрушение / создание адгезионных связей между контактирующими мицеллами и межмицеллярный обмен веществом [541–546].

Размер и форма обращенных микроэмульсий и зависимость этих параметров от соотношения концентраций воды и ПАВ являются индивидуальными характеристиками. Мицеллярный размер регулируется, главным образом, тенденцией ПАВ локализоваться между водой и неполярным растворителем, принимая во внимание большую величину границы раздела вода / неполярный растворитель и образующиеся наноразмерные мицеллы. Например, дидодецилдиметиламмоний бромид, нерастворимый ни в воде, ни в алканах, образует термодинамически устойчивые системы в широкой области составов смеси воды и алканов [541].

Сферические обращенные микроэмульсии, которые характеризуются самым маленьким отношением мицеллярной поверхности к объему, образуются, когда взаимодействия вода / ПАВ менее выражены, чем взаимодействия вода / вода и ПАВ / ПАВ. Цилиндрические обращенные мэ, которые характеризуются самым большим отношением мицеллярной поверхности к объему, образуются, когда взаимодействия вода / ПАВ более выражены, чем взаимодействия вода / вода и ПАВ / ПАВ [541].

Для образования обращенных мицелл и микроэмульсий наиболее часто применяемым является анионное ПАВ – Аэрозоль ОТ (АОТ, натриевая соль ди-(2-этилгексилового)



эфира сульфоянтарной кислоты) (рис. 5.1) [305, 541–570]. Это ПАВ удобно тем, что

Рис. 5.1. Структурная формула молекулы Аэрозоля ОТ благодаря наличию в его молекуле двух

углеводородных цепей для образования стабильных агрегатов с минимальным поверхностным натяжением между водой и органической фазой не требуется добавления ко-ПАВ. Длина молекулы АОТ составляет 1.1 нм, а площадь сульфонатной группы – приблизительно 0.55 нм² [541–546]. Обращенные микроэмульсии на основе Аэрозоля ОТ относятся к числу наиболее распространенных разновидностей организованных растворов в химии и сопредельных науках, они широко используются в качестве микрореакторов для осуществления синтеза твердых наночастиц [541, 571] и проведения различных химических процессов, например, переноса энергии от сывороточного альбумина к анионной пробе 1-антрацен сульфонату и их взаимодействия в обращенных мицеллярных нанополостях [572]. Применяются они также для контроля фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса заряда флуоресцентных молекулярных зондов со значительным стоксовым сдвигом, в частности, 6-пропионил-2-(N,N-диметиламино)нафталина [551]. Тернарные системы АОТ / вода / гексан служат «молекулярными ситами» для J-агрегатов цианиновых красителей [561]. Обращенную систему

АОТ / вода / 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат (последний компонент – самая распространенная ионная жидкость) используют для селективной экстракции гемоглобина из цельной крови человека [568].

Мицеллы этого ПАВ в сухих апротонных растворителях являются сферическими и монодисперсными [541]. Числа агрегации АОТ в неполярных растворителях лежат в пределах от 10 до 50, например, в *n*-октане и *n*-додекане по измерениям светопоглощения эти значения составляют 30 и 44 соответственно [541, 573]. Значения ККМ для АОТ в большинстве органических растворителей составляют 0.5 ÷ 2.5 мМ [541–546]. В зависимости от типа растворителя мицеллы Аэрозоля ОТ способны сольбилизовать до (20 – 50) молекул воды на одну молекулу ПАВ [541–546]. Схематическое изображение обращенной микроэмульсии на основе АОТ представлено на рис. 5.2.

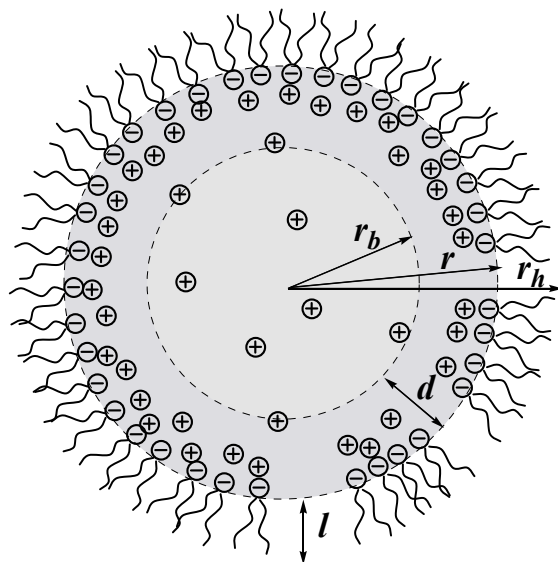


Рис. 5.2. Схематическое изображение АОТ обращенной микроэмульсии: r – радиус водной капли, окруженной монослоем молекул ПАВ; $r_h = r + l$, где r_h – гидродинамический радиус, l – длина углеводородной цепи ПАВ; $r = r_b + d$, где r_b – радиус водной капли; d – область «поверхностной» воды (гидратированных головных групп ПАВ)

Такая микроэмульсия содержит полярное ядро молекул воды, окруженное гидрофильными головными группами молекул ПАВ, две гидрофобные алкильные цепи которых ориентированы в неполярную объемную фазу апротонного растворителя. Вода в мэ образует полярное ядро (в литературе обозначаемое как «pool», т. е. «лужа») [705–710], характеризующееся «соотношением гидратации (числом гидратации)»,

W (где $W = C_{H_2O} / C_{ПАВ}$) [541–546]. Для водосодержащих обращенных мицелл на основе АОТ приблизительная толщина слоя l (рис. 5.2) равна 1.5 нм, слоя d – 0.4 нм, тогда как радиус области r_b рассчитывается по уравнению: $r_b = 0.17 \cdot W$ (в нм) [541].

Размер сферических агрегатов обращенных мэ на основе АОТ увеличивается с ростом содержания воды в мэ [541–546, 573]. Во многих случаях при изменении экспериментальных условий обращенные мэ претерпевают перестройки, изменяя форму на дискообразные, цилиндрические и обращенные везикулы [541–546]. Мономеры бис (2-этилгексил) сульфосукцината никеля и меди и молекула бис (2-этилгексил) фосфата натрия, например, образуют цилиндрические агрегаты при низких содержаниях воды и превращаются в сферические капли, когда содержание воды увеличивается [541].

Многочисленные литературные данные [541–546], полученные при исследовании микроэмульсий, стабилизированных Аэрозолем ОТ, указывают на то, что в *изо*-октане и *n*-гептане при концентрациях АОТ от 0.025 М до 0.5 М и $W = 20$ гидродинамические радиусы микрокапель равны 3.27, 3.4, 3.6, 4.0, 4.5 и 5.0 нм. В работе Мэйтра приводятся значения 4.4 и 4.6 нм в *изо*-октане и циклогексане соответственно [574]. В этих растворителях числа агрегации АОТ равны 302 и 257, в то время как радиусы водного ядра 3.5 и 3.3 нм соответственно [574]. Эти результаты хорошо согласуются с данными Мэнгера, для *n*-октана и *n*-гептана [280].

Система АОТ / неводный растворитель/*n*-гептан изучена методом динамического рассеяния света [549]. В качестве неводных растворителей были выбраны полярные жидкости: формамид, диметилформамид, диметилацетамид, этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин. Показано, что взаимодействие полярный растворитель / Аэрозоль ОТ влияет на размер капли обращенной мэ. Размеры мэ практически совпадают между собой (диаметр порядка 7 нм), если используются растворители, являющиеся донорами водородной связи; диаметр уменьшается, если используют растворители, не способные к образованию водородных связей (приблизительно 3.5 нм). Самый большой диаметр обращенной мэ (12.2 нм) наблюдается при использовании формамида, так как он

взаимодействует с головными группами АОТ, вытесняя противоионы натрия. Такие же системы были исследованы с использованием оптической молекулярной пробы – акридинового оранжевого – для последующего их сравнения со свойствами обращенной мЭ, имеющей водное полярное ядро. Например, обнаруженное значение *ККМ* в таких системах составляет примерно 7 мМ, что намного выше (в некоторых случаях в 15 раз), чем в системе АОТ / вода / *n*-гептан(*n*-гексан).

Взаимодействия, определяющие образование агрегатов ПАВ в неполярных средах, отличны от взаимодействий в водных растворах. Различными экспериментальными методами показано существование предмицеллярных агрегатов, к которым присоединяются мономеры ПАВ [550, 575]. Большая термическая устойчивость (от -85°C до $+85^{\circ}\text{C}$) мЭ на основе АОТ в неполярных средах объясняется образованием сетки водородных связей в полярном ядре [541, 550, 575].

Стоит также отметить недавно опубликованную работу, в которой 3,3'-диэтилоксакарбоцианин иодид используется как проба для определения микровязкости обращенных мЭ на основе АОТ при варьировании *W* [576].

5.1.2. Состояние диспергированной воды, стабилизированной анионным ПАВ, в неполярном растворителе. Число публикаций, посвященных состоянию диспергированной воды в АОТ-стабилизированных микроэмульсиях, в настоящее время достаточно велико [541–546, 548, 552, 566, 577–585]. Согласно общепризнанному мнению, водная капля внутри микроэмульсии имеет неоднородную структуру [541–546, 552, 575, 577, 578, 581–583, 585–587]. Как рамановские, так и ИК-спектры позволяют различить, по крайней мере, два состояния воды в полярном ядре обращенной микроэмульсии, отличающихся по своим свойствам [553, 574, 579, 588].

Так, кажущийся молярный объем поверхностной воды в обращенной мЭ на основе АОТ ниже, а показатель преломления больше по сравнению с такими же величинами в чистой воде. Эти особенности, включая и другие экспериментальные доказательства, показывают, что вода, находящаяся возле головных групп молекул АОТ, является деструктурированной, неподвижной и поляризованной сульфонатными группами АОТ [541, 589]. В частности, характеристическое время

ориентационной релаксации молекул воды при мицеллярной поверхности составляет 2–8 нс. Эта величина для молекул «обычной» воды равна 0.3 пс [541].

Результаты измерения скорости звука показали, что в насыщенных водой обращенных мЭ наблюдается падение значения данной величины по сравнению с чистой водой [541].

Небольшие и положительные значения энтальпии растворения воды в обращенных мЭ на основе АОТ указывает, что ее энергетическое состояние только незначительно изменяется, и что сольubilизация воды (невыгодная с точки зрения изменения энтальпии) происходит, главным образом, благодаря энтропийной составляющей (деструктуризация воды на границе раздела и ее распределение в виде нанокapель является, возможно, главным вкладом в изменение энтропии) [541].

В противовес состоянию поверхностной воды в полярной капле обращенной мЭ на основе АОТ, термодинамические и спектроскопические свойства воды внутри полярного ядра практически совпадают с таковыми для чистой воды. Учет электростатической составляющей при рассмотрении состояния воды полярного ядра позволяет заключить, что проникновение противоионов внутрь водной капли незначительно, и что относительно небольшое количество молекул воды доступно для восстановления типичной расширенной структуры водородных связей объемной воды.¹⁾

Действительно, степень связывания противоионов мицеллярной поверхностью в обращенной мЭ, даже в самом большом мицеллярном ядре, составляет 72 % [541, 556, 557]. Это означает, что большая часть всех противоионов находится в слое возле поверхности (толщиной около 0.4 нм), концентрация ионов в этой области очень высока, и образуется практически упорядоченная бипространственная сферическая структура зарядов на границе раздела вода / ионное ПАВ. Предполагается, что этот сферический слой зарядов эффективно экранирует воду от внутреннего электрического поля, наличие которого приводит к появлению среды с кажущейся диэлектрической проницаемостью более низкой, чем в объемной воде [541].

¹⁾ См. примечание в конце главы 5.

Конформационные изменения, происходящие в обращенных мз на основе АОТ, с изменением соотношения гидратации фиксируются также ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией [541].

В настоящее время наряду с уже упомянутыми двумя различными состояниями воды (локализованной возле головных групп ПАВ и сольватирующей их, – так называемая поверхностная вода, и воды внутри микрокапли), известны модели, которые выделяют три и даже четыре различных состояния воды [541–546] на основании ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии, калориметрии и динамического светорассеяния. Так, например, в работе Мэйтра [574] по данным метода ^1H -ЯМР внутри полярного ядра выделяют «связанную» (water-bound) воду, «стабилизированную» (trapped) и «условно свободную» (apparently free). Оливейра и др. [590] также утверждают, что диспергированная вода может быть представлена тремя видами: стабилизированная («trapped»), которая локализуется на расстоянии приблизительно 0.1 нм от границы головных групп АОТ – вода, промежуточным слоем связанной («bound») воды, который располагается на расстоянии 0.3–0.6 нм от границы раздела, и свободной («free») или объемоподобной («bulk-like») воды, локализованной на расстоянии более чем 0.6 нм от границы раздела. Микрокалориметрические исследования водных капель, стабилизированных АОТ в *n*-октане, также показывают три состояния воды [591]. Четыре типа молекул воды в АОТ-обращенной мз было обнаружено с помощью ИК-спектроскопии в работах Ли и сотрудников [592]. Для системы АОТ – *n*-гептан – вода при $W = 6$ зафиксированы максимумы пиков в диапазоне 3600 см^{-1} , 3520 см^{-1} , 3450 см^{-1} и 3250 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям группы ОН «свободной», «связанной», «объемоподобной» и Na^+ -связанной воды соответственно. Частота колебаний ОН группы при 3600 см^{-1} соответствует так называемой «свободной» воде, диспергированной среди длинных углеводородных цепей молекул ПАВ. Данный тип воды существует в виде мономеров или димеров и не образует водородных связей с микроокружением [593]. Молекулы «объемоподобной» воды, находящейся в ядре агрегата ПАВ (3450 см^{-1}), образуют между собой сильные водородные связи. Некоторая часть воды существует в поверхностной области как «связанная» вода, молекулы которой взаимодействуют как с противоионами Na^+ , так и с

сульфонатными группами ПАВ. Таким образом, ИК-спектр может быть в простейшем случае выражен как сумма вкладов всех сосуществующих типов воды, которые быстро обмениваются в системе.

Каков же объем микрокапли воды в обращенной мэ? Если принять во внимание размер обращенных мэ и их числа агрегации, рассмотренные в разделе 5.1.1, то объем водной капли, рассчитанный нами [298], примерно равен 150 нм^3 , в то время как объем свободной воды приблизительно составляет $80\text{--}100 \text{ нм}^3$. Однако не только «связанная» и «стабилизированная», но также и «условно свободная» вода внутри водных капель проявляет некоторые особенности. Так, использование в качестве зонда многозарядного декаванадат-аниона [586] показывает, что некоторые свойства воды внутри обращенной микроэмульсии отличаются от свойств объемной воды, в частности, существует градиент pH внутри полярного ядра. Ранее было показано, что параметр сжимаемости воды, ограниченной в водной капле, никогда не достигнет значения, характерного для обычной воды [594].

Важно отметить и результаты, полученные методом фемтосекундной ИК-спектроскопии [579]. Авторы изучили динамику колебания молекул воды, заключенных в обращенных мицеллах с диаметром водной капли от 1 до 10 нм. Результаты показали, что в мицеллах с диаметром около 10 нм динамика колебаний связи ОН (270 фс) напоминает обычную объемную воду с развитой сетью водородных связей. В мицеллах с диаметром меньше 5 нм эта сеть водородных связей значительно деформирована, что приводит к увеличению времени жизни колебания связи ОН до 800 фс. Значения времени жизни как в первом, так и во втором случаях существенно отличаются от таковых для обычной воды.

В работе [595] использовали сольватохромный индикатор $E_T(30)$ как зонд для исследования микроокружения в обращенной микроэмульсии АОТ – *n*-гексан – вода при различных W , и оценили как нормализованные параметры полярности E_T^N , так и значения эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} . Так, значения E_T^N в изученной микроэмульсии составляют 0.749, 0.766 и 0.776 при $W = 6.6$, 12.1 и 23.3 соответственно. Значения ϵ_{eff} для этих соотношений W равны 41, 44 и 45 соответственно (как растворитель для сравнения использовали смесь 1,4-диоксан – вода). Полученное значение E_T^N в

обращенной микроэмульсии напоминает величину для чистого метанола ($E_T^N = 0.762$) [39], тогда как относительная диэлектрическая проницаемость для метанола имеет значение 32.66 при 25°C. Таким образом, сольватационные свойства водных капель обращенной микроэмульсии на основе АОТ подобны таковым в метаноле, что еще раз доказывает кардинальное отличие свойств воды, заключенной в обращенной микроэмульсии, от обычного водного окружения. В обращенных мэ на основе катионного ПАВ значение ε_{eff} лежит в пределах 12–15 при варьировании W от 7 до 20, а $E_T^N = 0.576 \div 0.610$ для тех же W [595].

5.1.3. О кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий. Исследование равновесий в микрокаплях обращенной микроэмульсии наталкивается на серьезные затруднения, обусловленные, главным образом, неопределенностью шкалы рН в диспергированной водной фазе.

Многочисленные работы, опубликованные к настоящему времени, посвящены оценке рН в водном ядре обращенных мэ [544, 550, 569, 570, 593, 596–603] с использованием различных методов и приемов. Так, Фуджи и Каваи [600, 601] с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии сделали попытку построить шкалу кислотности в обращенной микроэмульсии при сравнении химических сдвигов $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ и $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ буферных растворов в объемной воде и в водном ядре обращенных мэ. Для мониторинга рН в полярном ядре обращенной мэ часто используются индикаторы [280, 544]. При этом соотношение концентраций кислотной и основной форм индикаторов оценивается спектрофотометрически в обращенной мэ, а значение рН рассчитывается, исходя из значений pK_a для водных растворов. Делались также попытки прямого измерения значений рН в водных каплях обращенной микроэмульсии при помощи стеклянного электрода [604], однако интерпретация результатов была затруднена из-за сложности градуировки электрохимической цепи. Карпе и др. [599] теоретически рассчитывали как значения рН (в первой гидратной оболочке и в центре водной капли), так и электростатического потенциала в полярном ядре АОТ обращенной микроэмульсии при варьировании чисел гидратации. Полученные данные сильно зависят от

выбранного значения эффективной диэлектрической проницаемости для воды, а также ряда других допущений, применяемых в расчетах. Несколько исследовательских групп [569, 570] использовали для оценки рН водной капли микроэмульсии АОТ / *n*-гептан / вода при $W = 20$ отношение интенсивности полосы возбуждения рН-чувствительного зонда пиранина, используя водные растворы, вводимые внутрь этой мэ, со значениями рН = 1–12. При сравнении отношений интенсивности с водными растворами этими авторами было обнаружено, что рН водных капель остается практически постоянным в области значений 3–11, предполагая, что полярное ядро обращенных мэ проявляет буферное действие. Кранс с соавторами [586, 605, 606] при исследовании в обращенных мэ методом ^{51}V ЯМР спектроскопии поведения декаванадат-иона, диссоциирующего в несколько ступеней, показали существование рН-градиента в полярном ядре мэ.

Некоторыми исследователями показано [547, 564, 605, 607–612], что понятие рН не может быть непосредственно отнесено к водному ядру обращенной микроэмульсии, поскольку солибилизированные пробы сопряженных кислот и оснований могут иметь различную локализацию внутри микрокапли. Так, Валёр и Бардез [611, 612], используя флуоресцентные пробы, показали, что 2-нафтол полностью связан молекулами АОТ, в то время как 2-нафтол-6,8-дисульфонат и пиранин размещены в водном ядре. При установлении места локализации пробы необходимо также учесть, что в водном ядре обращенной микроэмульсии все заряженные частицы подвержены воздействию электрического поля, которое создается на границе раздела вода / головные группы ионного ПАВ с противоионами. Однако в недавней работе Кранс [548, 605, 613] на основании ^1H -ЯМР и ^{51}V ЯМР исследований, показано, что даже отрицательно заряженные ионы, например, такие как анион флуоресцеина и многозарядный отрицательно заряженный декаванадат-ион, локализуются в области сульфонатных групп молекул АОТ обращенных микроэмульсий.

В обзоре [544] приводятся зависимости эффективных значений рН в обращенной микроэмульсии на основе АОТ от рН водных растворов, которые получены на основании данных метода ЯМР. Под понятием эффективного значения рН в различных областях водной лужи обращенной микроэмульсии авторы подразумевают рН «связанной»

воды (pH_b) и pH «свободной» воды (pH_f). Так, например, для двух различных W данная зависимость при значении $pH = 4$, дает следующее: $W = 10$, $pH_b = 3.8$, $pH_f = 4.5$; $W = 40$, $pH_b = 3.1$, $pH_f = 4.5$. Поэтому понятие pH , как часто отмечается в литературе, не может быть отнесено к полярному ядру обращенной микроэмульсии, поскольку солюбилизованные пробы имеют различную локализацию внутри микрокапли. Таким образом, можно рассматривать лишь среднее значение активности ионов водорода во всех частях водных капель.

В работе [596] авторы предлагают метод определения pH в обращенной мЭ на основе катионного ПАВ методом ядерного магнитного резонанса, без использования каких-либо зондов. Ими предложено использовать время релаксации протонного ЯМР для зондирования pH внутри обращенных мЭ. Время релаксации T_2 изменяется со значением pH как функция скорости обмена протона между водой и гидроксильным ионом, принадлежащем ко-ПАВ (используемая система ЦТАБ / вода / гексанол). Обнаружено, что самый маленький сдвиг T_2 наблюдается для самых высоких значений pH с увеличением ионной силы и величины W . Авторы данной работы заключают, что хотя вопрос о точном определении pH в обращенных мЭ так и не решен, для использованной системы можно применять предложенный ими метод определения кислотности.

5.1.4. Кислотная диссоциация в микроэмульсиях «вода в масле». Растворы обращенных мицелл / микроэмульсий находят широкое применение в качестве микрореакторов для проведения различного рода химических процессов, изучения активности ферментов, криоэнзимологии, экстракции протеинов, золь-гель технологий, синтеза наночастиц и т. д. [541–546, 551, 561, 571, 587]. Эти наносистемы являются весьма удобными из-за своей оптической прозрачности и, таким образом, в них можно вести различные спектроскопические исследования. В них могут также растворяться как гидрофильные, так и гидрофобные компоненты. Размер полярного ядра, его микрополярность и микровязкость, концентрации ПАВ и воды, pH водной капли можно легко регулировать для изменения свойств системы при исследованиях [541–546].

Изучение протолитических реакций индикаторов в водных каплях, распределенных в органическом растворителе и стабилизированных

ПАВ, представляет особый интерес, так как позволяет пролить свет на свойства водной среды, заключенной в ядре мэ и имеющей различные свойства в зависимости от нахождения в капле [280, 546, 555, 577, 586, 606, 608, 614–618]. Кроме того, применение индикаторных красителей для изучения этих организованных сред является весьма подходящим, так как кислотно-основные и спектральные свойства этих молекулярных зондов чувствительны к локальному окружению. С другой стороны, введение реагентов в такие наносистемы дает возможность целенаправленного изменения как кислотно-основных, так и спектральных характеристик индикаторов.

К настоящему времени в литературе имеется довольно обширный материал по исследованию протолитических равновесий красителей в обращенных микроэмульсиях на основе катионных, анионных и неионных ПАВ [546, 555, 577, 586, 606, 608, 614–618].

Однако при исследовании кислотно-основных равновесий особые трудности вызывает неопределенность шкалы рН диспергированной водной фазы в обращенной мэ (см. подраздел 5.1.3), так как энергия Гиббса переноса протона из объемной воды в полярное ядро обращенной мэ является величиной неизвестной. Кроме того, константы диссоциации кислот, используемых для создания кислотности в водной капле, также могут существенно изменяться по сравнению с их значениями в чистой воде.

Характеристикой рН-индикаторов в организованных растворах такого типа является кажущаяся константа диссоциации, pK_a^a (см. раздел 1.1.2). Однако значение рН, используемое для расчетов величины pK_a^a , при этом приравнивается значению рН для исходных водных буферных растворов, которые вводились в микроэмульсию. Кислотность упомянутых водных растворов контролируется потенциометрически в цепи с переносом со стеклянным электродом.

Значение pK_a^a индикаторов в обращенных мэ также зависит от числа гидратации W и природы солюбилизатора, а именно, от места его локализации в капле микроэмульсии и эффективного значения рН в области локализации зонда.

Особое внимание в рассматриваемом вопросе о кислотно-основной диссоциации в обращенных микроэмульсиях следует уделить работе Робинзона с соавторами [282]. Для описания равновесий в каплях воды,

стабилизированных АОТ и диспергированных в *n*-гептане, авторы используют две константы. Первая, обозначаемая как $pK_{a,app}^{aq}$, где индекс «*aq*» показывает, что в расчетах используется величина pH_w для исходного водного раствора, вводимого в микроэмульсию, а не истинное значение pH_m в капле микроэмульсии; индекс «*app*» указывает, что сопряженные формы органической кислоты находятся внутри полярного ядра обращенной микроэмульсии. Таким образом, наблюдаемая разница между $pK_{a,app}^{aq}$ и pK_a^w данного реагента в воде обусловлена: (1) различием в значениях pH_m и pH_w ; (2) неучетом распределения кислоты и сопряженного основания вне водного ядра микроэмульсии; (3) изменением ионной силы исходного водного раствора, диспергированного в виде капель в органическом растворителе. По мнению авторов, влияние второго фактора на $pK_{a,app}^{aq}$ можно минимизировать выбором кислотно-основной пары, которая будет высоко полярной и в меньшей степени склонна к распределению вне водного ядра микроэмульсии. В случае же равновесия, в котором участвуют незаряженные молекулы, распределение не исключается. Тогда следует использовать вторую константу, обозначаемую как $pK_{a,app}^m$. Она, в свою очередь, связана со значением первой константы $pK_{a,app}^{aq}$ и константой распределения, K_p , нейтральной молекулы между водной каплей и границей раздела микрокапли следующим образом: $pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq} - \lg(1 + K_p^{-1})$. При $K_p \gg 1$ уравнение приобретает вид: $pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq}$, при условии $K_p \ll 1$ имеем: $pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq} - \lg K_p$. Так как значение K_p прямо пропорционально соотношению гидратации W ($K_p = \text{константа} \times W$), то получается, что: $pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq} - \lg(\text{константа}) - \lg(W)$. Таким образом, если имеет место значительное распределение кислоты, но не сопряженного основания, зависимость $pK_{a,app}^m$ от W линейна с единичным отрицательным угловым коэффициентом.

Использование в качестве индикаторных красителей соединений, диссоциирующих в две или три ступени, позволяет в значительной мере обойти трудности, связанные с интерпретацией значений pH ,

анализируя значения δpK_a^a ($=pK_{a2}^a - pK_{a1}^a$) в обращенной микроэмульсии и сравнивая их со значениями в водных растворах [619].

Можно предположить, что при солюбилизации молекул в полярном ядре обращенной микроэмульсии происходит «возмущение» микроокружения, что, в свою очередь, должно оказывать влияние на структуру и свойства водных «луж» микроэмульсии. Однако методом динамического светорассеяния и электрической проводимости было показано, что структура обращенной микроэмульсии не изменяется при солюбилизации различного рода реагентов, в частности, большого по размерам (0.345 нм^3) многозарядного декаванадат-иона [548].

В последние годы в литературе появились работы, посвященные изучению воды в обращенной микроэмульсии методами молекулярного динамического моделирования [581, 589]. Так, было показано влияние взаимодействия «хромофор – головные группы молекул АОТ» на динамику сольватации [589]. В качестве модельного солюбилизата был выбран ионный (отрицательно и положительно заряженный) хромофор. По полученным данным установлено чрезвычайно сильное различие в сольватации анионных и катионных хромофоров. Установлено, что анионный хромофор располагается в центре полярного ядра, в то время как катионный – на поверхности раздела «головные группы АОТ / полярное ядро». Однако экспериментальные данные, приведенные в другой работе [613], не согласуются с вышеприведенными теоретическими результатами: методом ЯМР-спектроскопии было показано, что отрицательно заряженные ионы могут располагаться в области сульфонатных групп микрокапли.

Кислотно-основное равновесие родамина Б в обращенных мЭ ЦТАХ / вода / 1-гексанол–циклогексан изучено с помощью измерений поглощения и флуоресценции [614]. Показано, что краситель может существовать в этой системе в виде катионной, цвиттерионной и лактонной форм и распределяется между полярным ядром, границей раздела вода / ПАВ и объемным растворителем.

Распределение и кислотно-основные свойства четырех гарминовых красителей изучалось посредством поглощения и флуоресценции в системе АОТ / вода / циклогексан [608]. Показано, что главной причиной в неопределенности оценок констант диссоциации являются изменение константы автопротолиза воды в полярном ядре мЭ,

возможный рН-градиент в водной капле и эффект распределения форм красителя и его локализации в разных частях мэ, как, впрочем, и ионов H^+ , OH^- .

Исходя из проведенного обзора литературы о структуре и свойствах обращенных микроэмульсий, а также об особенностях взаимодействия реагентов с микрокаплями, нам представлялось важным исследовать спектральные и кислотно-основные свойства, таутомерные превращения ряда сложных многофункциональных ступенчато диссоциирующих флуоресцеиновых индикаторов для выявления свойств обращенных микроэмульсий при использовании их в качестве реакционных сред. С другой стороны, с помощью набора кислотно-основных индикаторов можно глубже изучить состояние наноскопической воды в обращенной микроэмульсии на основе анионного ПАВ, прежде всего с точки зрения определения кислотности внутри полярного ядра микрокапли. В последующих разделах представлены результаты нашего экспериментального изучения взаимодействия реагентов с микроэмульсиями типа «вода в масле» и их интерпретация.

5.2. Протолитические равновесия ступенчато диссоциирующих флуоресцеиновых индикаторов в обращенной микроэмульсии на основе анионного ПАВ – Аэрозоля ОТ*

Оценка значений pK_a^a красителей в обращенной микроэмульсии. Исследование индикаторных красителей, диссоциирующих в две или три ступени, позволяет в какой-то мере обойти трудности, связанные с интерпретацией величин рН в полярном ядре обращенной мэ. Для выявления дифференцирующего действия среды используют значения отношений констант диссоциации соединений.

В микроэмульсии Аэрозоль ОТ – *n*-октан – вода, которая была выбрана нами в качестве среды для исследования протолитических равновесий флуоресцеиновых индикаторов, соотношение концентраций воды и ПАВ, $W = 20$ ($c_{\text{АОТ}} = 0.05 \text{ М}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ М}$), при этом объемная доля

* Исследование выполнено совместно с к.х.н. Ю. А. Клещевниковой.

диспергированной воды равна 1.8 %. Для некоторых экспериментов значения W варьировались от 5 до 15. Объем водных капель мэ при $W = 20$ равняется $\approx 150 \text{ нм}^3$, а объем «свободной» воды в них, в котором содержится 2700–3400 молекул H_2O , составляет 80 – 100 нм^3 . При более низких значениях, $W = 5 \div 10$, диспергированная вода является структурированной, имеет высокую микровязкость и низкую полярность, а также занимает очень малый объем, что усложняет изучение кислотно-основных равновесий. При $W > 30$ солюбилизированная вода в обращенных микроэмульсиях приобретает свойства объемоподобной воды, а дальнейшее увеличение W приводит к расслоению системы.

Значения показателей «кажущихся» констант диссоциации, pK_{a1}^a и pK_{a2}^a , гидроксиксантоновых красителей определяли спектрофотометрически с потенциометрическим контролем рН водной фазы, при ионной силе 0.05 М (NaCl). Принимали, что значение рН и ионная сила полярного ядра в обращенной микроэмульсии совпадают с таковыми для соответствующего водного буферного раствора.

Значения pK_a^a красителей совместно с молярным коэффициентом поглощения моноаниона были рассчитаны из зависимостей оптической плотности от рН (ур. 1.42) с использованием программы CLINP [114]. Примеры зависимостей поглощения от рН представлены на рис. 5.3.

Форму H_3R^+ флуоресцеиновых красителей в обращенной мэ не удастся зарегистрировать спектрофотометрически, поскольку происходит смещение равновесия (1.36) в сильно кислую область. Кроме того, при $\text{pH} < 1$ обращенная мэ расслаивается, наблюдается сильное помутнение системы.

Спектры поглощения флуоресцеиновых красителей в обращенной мэ при варьировании кислотности представлены на рис. 5.4, индивидуальных форм – на рис. 5.5. Полученные значения pK_a^a и спектральные характеристики красителей приведены в табл. 5.1 и 5.2.

Увеличение значений pK_a^a исследованных индикаторов по сравнению с водными растворами возможно вызвано как влиянием отрицательного заряда (ур. 1.13), существующего на границе раздела полярное ядро / молекулы АОТ, так и сольватационными свойствами диспергированной воды, то есть влиянием микрополярности, которая ниже, чем полярность обычной воды [541–546].

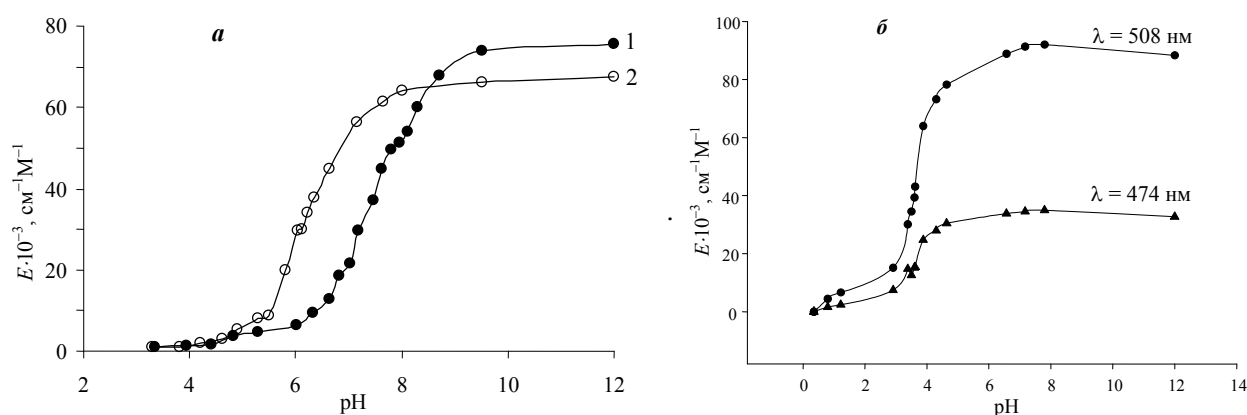


Рис. 5.3. Зависимость коэффициента молярного поглощения от pH в обращенной микроэмульсии на основе АОТ: (а) флуоресцеин при 495 нм (1) и 2,7-дихлорфлуоресцеин при 505 нм (2); (б) 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеин; $I_{\text{водной фазы}} = 0.05$ моль/л (NaCl), 25°C

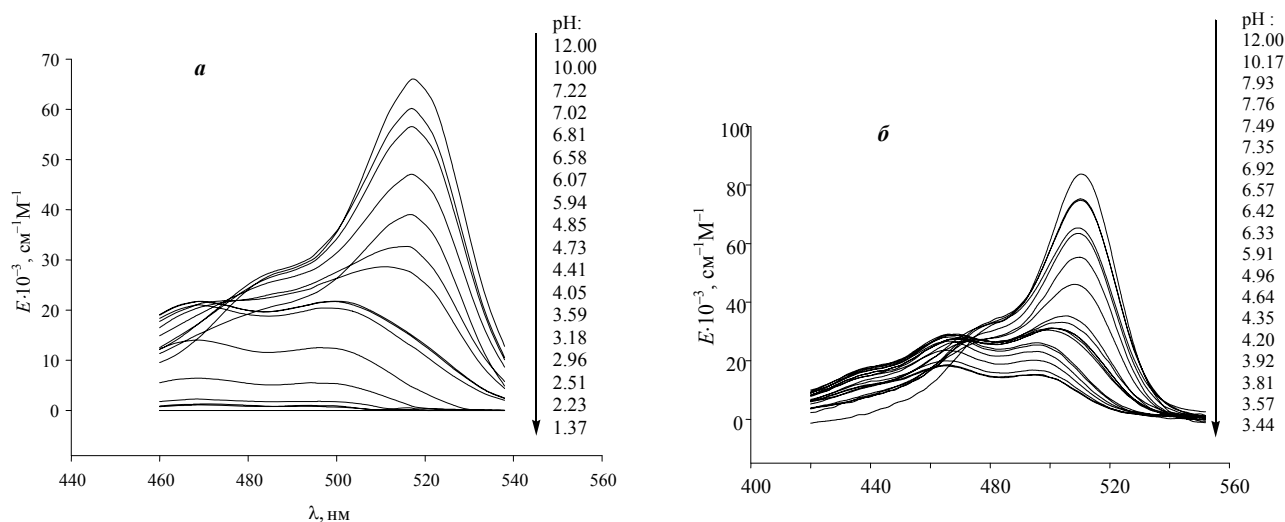


Рис. 5.4. Спектры поглощения индикаторов в обращенной микроэмульсии на основе АОТ при варьировании значений pH: (а) 3/,4/,5/,6/-тетрахлорфлуоресцеин; (б) 3/,4/,5/,6/-тетрафторфлуоресцеин; $I_{\text{водной фазы}} = 0.05 \text{ M}$ (NaCl), 25°C

В любом случае, характер изменений констант диссоциации (K_{a1}^a / K_{a2}^a) ряда флуоресцеиновых красителей показывает, что полярное ядро обращенной микроэмульсии оказывает сильное дифференцирующее действие по отношению к кислотной силе реагентов (табл. 5.1).

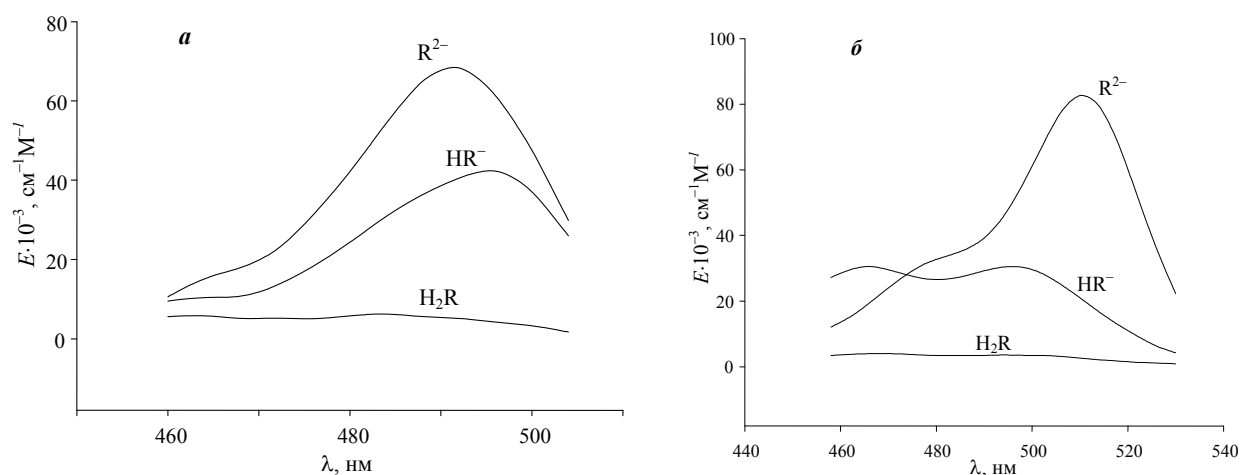


Рис. 5.5. Спектры поглощения предельных форм индикаторов в обращенной микроэмульсии на основе АОТ: **(а)** 2,7-дифторфлуоресцеин; **(б)** 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеин; $I_{\text{водной фазы}} = 0.05 \text{ M (NaCl)}$, 25°C

Диспергированная внутри микрокапли наноскопическая вода обладает отличной от обычной воды микровязкостью, микрополярностью и кислотностью, при этом локализация реагентов и их распределение между полярной и неполярной фазами сильно различаются по сравнению с прямыми мицеллами и микроэмульсиями. Все перечисленные факторы оказывают влияние на дифференцирование кислотной силы реагентов, связанных микроэмульсиями типа «вода в масле».

Ранее было многократно показано [1, 197], что дополнительное увеличение в значениях pK_{a1}^a флуоресцеиновых красителей и уменьшение в pK_{a0}^a вызвано сильным сдвигом таутомерного равновесия нейтральной формы в сторону бесцветного лактона (**IV**, схема 1.4) в неводных или водосодержащих смесях по сравнению с водными растворами. Судя по значениям λ_{max} и E_{max} флуоресцеиновых красителей (табл. 5.2), таутомерное равновесие нейтральной формы также сильно смещено в сторону бесцветного лактона (**IV**) в обращенной микроэмульсии по сравнению с водными растворами.

Таблица 5.1

Значения pK_a ($\pm 0.01 \div 0.15$) флуоресцеиновых красителей в воде и обращенной микроэмульсии, 25°C

Индикатор ¹	Вода $I = 0.05 \text{ M}$			Обращенная микроэмульсия Аэрозоль ОТ – <i>n</i> - октан – вода ²		
	pK_{a1}^w	pK_{a2}^w	K_{a1}^w/K_{a2}^w	pK_{a1}^a	pK_{a2}^a	K_{a1}^a/K_{a2}^a
Флуоресцеин ³	4.37	6.55	151	6.68	7.85	14.8
2,7-Дихлорфлуоресцеин ³	3.92	4.94	10.5	6.00	7.17	14.8
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин) ³	2.73	3.50	5.89	3.82	6.33	322
2,4,5,7-Тетрайодфлуоресцеин (эритрозин) ³	3.82	4.75	8.51	4.09	5.97	75.9
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	3.57	6.30	537	4.02	6.64	416
3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	–	–	–	5.24	7.29	112
4,5-Дибромфлуоресцеин	4.24	4.96	5.25	4.29	6.63	219
2,4,5,7-Тетрайод-3',4',5',6'- тетрахлорфлуоресцеин (бенгальский розовый Б)	–	–	–	2.29	7.29	$2.2 \cdot 10^4$
2,7-Дифторфлуоресцеин	3.74	4.82	12.0	4.43	5.68	17.77
2,4,5,7-Тетрафторфлуоресцеин	3.57	3.87	2.00	3.26	3.75	3.08
3',4',5',6'-Тетрафторфлуоресцеин	3.94	6.16	166	4.12	7.18	1147
2,7,3',4',5',6'- Гексафторфлуоресцеин	–	–	–	2.24	3.66	26.28

¹ Концентрации индикаторов варьировались в пределах $(0.2-5.0) \cdot 10^{-5} \text{ M}$; ² $I_{\text{водной фазы}} = 0.05 \text{ M}$ (NaCl), для расчетов pK_a^a использовали значения pH для исходных водных буферных растворов, которые вводились в микроэмульсию. Кислотность контролировали потенциометрически в цепи с переносом со стеклянным электродом.

³ Литературные данные для pK_a^w индикаторов в воде [197].

Спектральные данные для формы H_2R показывают, что в обращенной микроэмульсии преобладает хиноидный (III) и бесцветный лактонный (IV) таутомеры, так как спектр молекулярной формы характерен для хиноидной структуры, а не цвиттер-ионной, как в водных растворах. В некоторых случаях было даже невозможно точно оценить коэффициент экстинкции для молекулярной формы красителей из-за незначительности доли окрашенного таутомера.

Таблица 5.2

Спектральные характеристики флуоресцеиновых красителей в воде и в обращенной мЭ, 25°C

Индикатор	λ_{\max} , нм ($E_{\max} \cdot 10^{-3}$, см ⁻¹ М ⁻¹)						
	вода				АОТ – <i>n</i> -октан – вода		
	H ₃ R ⁺	H ₂ R	HR ⁻	R ²⁻	H ₂ R	HR ⁻	R ²⁻
Флуоресцеин ¹	437 (54.3)	437 (13.49); 470-485 _{плечо} (4-3)	454 (32.70); 474 (33.80)	490.5 (88.00)	460 (1.08); 485 (1.24)	460 (46.56); 480 (41.88)	491 (79.10)
2,7-Дихлорфлуоресцеин ¹	450 (44.95)	460 (8.96); 485 (8.70)	465-470 (24.70); 490 (28.3)	502 (75.02)	465 (1.29); 490 (1.23)	505 (50.14)	504 (67.50)
2,4,5,7-Тетрабромфлуоресцеин (эозин) ¹	453-455 (44.5)	480-485 (8.5)	517-519 (81.90)	515 (96.70)	482 (2.38); 514 (2.16)	526 (81.49)	522 (95.21)
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	455 (44.27)	450 (8.54); 455 (8.40)	465 (25.47); 490 (23.90)	509 (77.54)	– ³	468 (24.95); 500 (24.77)	518 (65.82)
3',4',5',6'-Тетрабромфлуоресцеин	–	–	–	–	468 (5.16); 500 (4.93)	468 (33.15); 500 (31.64)	520 (103.07)
2,4,5,7-Тетрайодфлуоресцеин (эритрозин) ²	–	–	–	–	– ³	535 (98.95)	530 (113.4)
4,5-Дибромфлуоресцеин	–	466 (6.83)	474 (25.93); 490 (26.15)	504 (75.01)	– ³	506 (27.18)	506 (66.04)
2,4,5,7-Тетрайод-3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцеин (бенгальский розовый Б) ²	–	–	–	–	– ³	560 (79.37)	556 (127.79)
2,7-Дифторфлуоресцеин	436 (48.39)	450 (20.11); 476 (20.88)	452 (29.64); 472 (30.97)	490 (82.40)	464 (5.79); 484 (6.23)	496 (42.35)	492 (68.38)
2,4,5,7-Тетрафторфлуоресцеин	–	470 (5.60); 496 (4.88)	514 (52.44)	508 (78.10)	– ³	510 (40.48)	508 (88.31)
2,7,3',4',5',6'-Гексафторфлуоресцеин ²	–	–	–	–	470 (3.4); 494 (3.58)	466 (30.56); 494 (30.38)	510 (82.61)
3',4',5',6'-Тетрафторфлуоресцеин	452 (49.06)	460 (26.89); 488 (20.80)	464 (29.50); 492 (29.76)	508 (85.60)	466 (14.78); 492 (11.24)	466 (29.40); 500 (29.93)	510 (83.73)

¹ Значения λ_{\max} в воде [197]; ² значения λ_{\max} в водных растворах невозможно определить из-за низкой растворимости индикаторов в воде;³ сильное смещение равновесия в сторону бесцветного лактона.

Для моноанионов некоторых галогенпроизводных флуоресцеина (2,7-дихлор-, 2,7-дифтор-, 4,5-дибром-) (табл. 5.2, рис. 5.5), существующих в водных растворах в виде карбоксилатного таутомера (V), в обращенной микроэмульсии наблюдается сдвиг равновесия в сторону фенолятнго таутомера (VI), характерного для водно-органических и мицеллярных сред. Это вызвано как специфическим состоянием диспергированной воды внутри микрокапель, так и особенностями локализации форм красителя в обращенной микроэмульсии.

Анионы флуоресцеина, 3',4',5',6'-тетрахлор-, 3',4',5',6'-тетрабром-, 3',4',5',6'-тетрафтор- флуоресцеина, а также 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина в обращенной микроэмульсии Аэрозоль ОТ – *n*-октан – вода находятся в виде карбоксилатной формы (V).

Об этом свидетельствует отсутствие батохромного сдвига полосы поглощения моноаниона относительно спектра формы R^{2-} (рис. 5.2, 5.5, табл. 5.2), в отличие от красителей, имеющих атомы галогенов в ксантеновой части молекулы. Впервые было обнаружено, что в случае моноаниона 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина усиление кислотности $COOH$ -группы уменьшает влияние заместителей в положении 2 и 7 ксантеновой части молекулы, и это приводит к преобладанию карбоксилатного таутомера V в обращенной микроэмульсии. Анионы HR^- эозина, эритрозина, 4,5-дибромфлуоресцеина, бенгальского розового Б находятся в обращенной мэ в виде фенолятнго формы (VI) (табл. 5.2), о чем можно судить по значениям λ_{max} спектров моно- и дианионов данных красителей.

Локализация форм красителя в обращенной микроэмульсии. Для выяснения характера локализации форм красителей в микрокаплях обращенной мэ нами было исследовано распределение флуоресцеиновых индикаторов между водой и *n*-октаном. В АОТ-стабилизированных мэ значение λ_{max} дианионов некоторых красителей практически совпадает со значениями в водных растворах (табл. 5.2). Это может означать, что форма R^{2-} локализуется в полярном ядре мэ. Однако, хотя натриевые соли дианионов красителей действительно нерастворимы в *n*-октане, форма R^{2-} может локализоваться как внутри полярного ядра, так и на границе раздела вода / сульфонатные группы АОТ. Так, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции дианионов красителей (рис. 5.6, 5.7) принципиально отличаются от таких же спектров в воде.

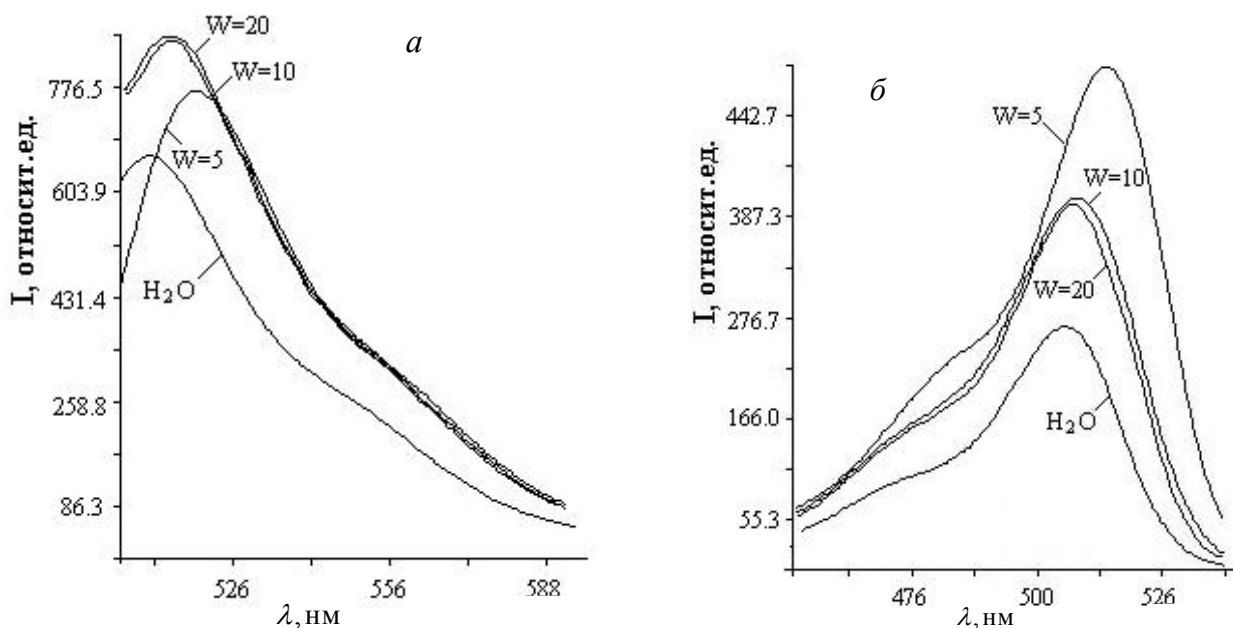


Рис. 5.6. Спектры флуоресценции (**а**) и возбуждения флуоресценции (**б**) дианиона R^{2-} (pH=12) 2,7-дихлорфлуоресцеина в воде и в обращенной микроэмульсии при различных значениях W

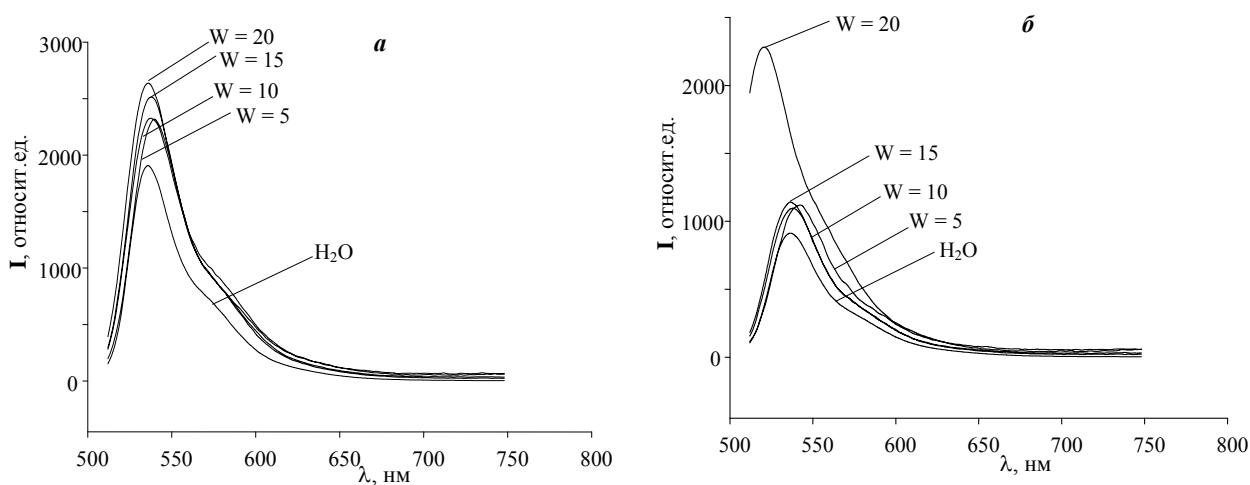


Рис. 5.7. Спектры флуоресценции дианиона R^{2-} (pH=12) 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина (**а**) и 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеина (**б**) в воде и в обращенной микроэмульсии при различных значениях W

Для выяснения особенностей распределения нейтральных форм красителей в обращенной микроэмульсии на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ нами была проведена экстракция молекул H_2R из воды n -октаном. Для проведения эксперимента были выбраны флуоресцеин, 2,7-дихлорфлуоресцеин, 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеин и 2,7-дифтор-

флуоресцеин. Значения pH , при которых производилось экстрагирование молекул H_2R , соответствовали максимальному выходу нейтральных форм красителей в воде и составляли 2.0 для 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеина, 2,7-дифтор- и 2,7-дихлорфлуоресцеинов и 3.6 – для флуоресцеина.

Обнаружено, что при экстрагировании нейтральной формы 2,4,5,7-тетрафторфлуоресцеина наблюдается концентрирование красителей в виде твердой фазы на границе раздела «водная фаза – *n*-октан». Это позволяет говорить о малой растворимости нейтральной формы данного индикатора, как в воде, так и в органической фазе. Данный факт свидетельствует о вероятной локализации нейтральной формы красителя на границе раздела полярное ядро / головные группы АОТ в обращенной мз, а также о частичном нахождении индикатора в *n*-октане.

Найдено, что концентрация 2,7-дифторфлуоресцеина в воде после разделения фаз (при времени экстрагирования 30 минут) осталась неизменной, как и в случае флуоресцеина. Полученные данные позволяют предполагать, что для флуоресцеина и 2,7-дифторфлуоресцеина нейтральная форма практически полностью находится внутри водных капель, и обесцвечивание, то есть сдвиг таутомерного равновесия нейтральной формы в сторону лактона (IV), говорит о характере микроокружения в обращенной микроэмульсии, отличного от свойств обычной воды. Концентрация же 2,7-дихлорфлуоресцеина значительно (приблизительно в 2.5 раза) уменьшилась после экстракции. Таким образом, подтверждается предположение о частичном уходе нейтральной формы этого красителя в органическую фазу.

Более сложным оказывается выяснение распределения моноаниона красителей между водной и органической фазами из-за неполного выхода данной частицы в ходе эксперимента и невозможности осуществления опытов с прямым экстрагированием. Однако, имея данные о распределении нейтральных форм и дианионов красителей, можно сделать косвенные выводы о распределении и примерной локализации также и моноанионов флуоресцеиновых индикаторов.

Принимая во внимание значения концентраций АОТ, флуоресцеиновых красителей и чисел агрегации ПАВ (приблизительно 250–300), можно вычислить, что на каждые 80–100 молекул воды

приходится одна молекула красителя. По данным Фламигни [239], объем дианиона флуоресцеина составляет 0.52 нм^3 ($0.95 \times 1.1 \times 0.5$). Размер ионов (молекул) производных флуоресцеина несколько больше. Однако в условиях данного эксперимента краситель в любом случае занимает менее 1 % суммарного объема водной капли. Принимается, что присутствие красителя и компонентов буферного раствора не влияет на размер микрокапель.

Данные ИК-спектроскопии и времен жизни флуоресценции. Для выяснения состояния воды в полярном ядре нами были изучены ИК спектры валентных колебаний О–Н связи воды, заключенной в АОТ обращенной микроэмульсии (рис. 5.8). Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными, где полосы поглощения валентных колебаний О–Н связи воды в АОТ-обращенной мэ в CCl_4 [593] и в *n*-гептане [620] представлены как сумма трех или четырех компонентов. В данном случае каждый из этих компонентов соответствует определенному состоянию молекул воды.

В исследуемой нами системе с $W = 20$ наблюдаемые пики при 3524, 3399 и 3229 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям О–Н связи «свободной», «объемной» и «связанной» воды соответственно (рис. 5.8). «Свободная» вода определяется как диспергированная внутри длинных углеводородных цепей молекул ПАВ. Эти молекулы воды неспособны образовывать водородные связи с их микроокружением. «Объемная» вода находится внутри капель обращенных мэ и образует сильные водородные связи. И, наконец, часть воды существует как «связанная», которая взаимодействует и с противоионами Na^+ , и полярными группами АОТ. Таким образом, ИК спектр может быть представлен как сумма вкладов всех существующих типов воды.

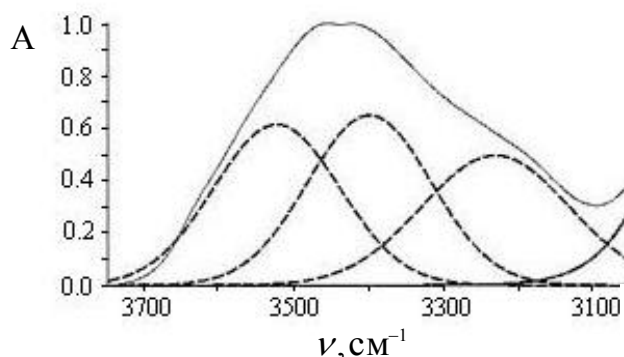


Рис. 5.8. ИК спектр валентных колебаний О–Н связи воды, заключенной в обращенной микроэмульсии на основе АОТ, при $W = 20$ ($c_{\text{АОТ}} = 0.05 \text{ М}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ М}$)

ИК спектр чистой воды был представлен Онори и Сантучи [593] в терминах трех гауссовых компонентов, относящихся к 3603 см^{-1} , 3465 см^{-1} и 3330 см^{-1} . Самая высокая частота относится к ОН группе воды, которая не образует водородных связей или слабо подвержена им. Компонент при 3330 см^{-1} относится к молекулам H_2O с более упорядоченной структурой и недеформированными водородными связями. Компонент при 3465 см^{-1} – молекулы воды с более деформированной структурой.

С использованием ИК спектроскопии также были исследованы свойства водных капель АОТ обращенных мэ в *изо*-октане Гонзалез-Бланко и др. [575]. Из ИК спектров были выделены четыре различных вида воды. Асимметричная полоса была соотнесена с четырьмя гауссовыми функциями, центрированными к 3250 , 3400 , 3550 и 3600 см^{-1} . Эти четыре гауссовы функции были описаны следующим образом: низкочастотный пик – валентные колебания О–Н связи водородносвязанной полимерной цепи, пик 3400 см^{-1} – водородносвязанные димеры на границе раздела полярное ядро / головные группы, и полосы с пиками 3550 и 3600 см^{-1} относятся к валентным колебаниям молекул воды, не связанных водородной связью на границе раздела полярное ядро / головные группы и во внутренней части полярного ядра соответственно.

ИК спектры валентных колебаний О–Н связи воды, заключенной в обращенной микроэмульсии на основе АОТ, полученные нами (рис. 5.8), позволяют показать отличие от ИК спектров «обычной» воды, для которой асимметричные и симметричные максимумы частот колебаний составляют 3756 и 3657 см^{-1} соответственно [621, 622]. Таким образом, вода, сольбилизованная внутри обращенных мэ в *n*-октане, имеет дефицит водородных связей по сравнению с обычной водой. Для лучшего понимания состояния воды внутри капель нами были также измерены времена жизни флуоресценции дианиона флуоресцеина в воде и в обращенных мэ при различных W . Значения 4.36 , 3.84 и 3.80 нс с погрешностью измерений $\pm 0.10\text{ нс}$ были получены при $W = 5$, 10 и 20 соответственно. Нами также определено значение τ , равное 4.01 нс , в водных растворах. Эти данные хорошо коррелируют со значениями времен жизни, сообщаемых Даттом [623] для моноаниона флуоресцеина в обращенной мэ на основе АОТ с концентрацией ПАВ 0.1 М в *изо*-

октане: 4.18, 4.09, 4.08 и 4.03 нс при $W = 4, 7, 10$ и 20 соответственно, и 3.46 нс – в воде. В этом случае увеличение значений τ по сравнению со значениями в воде является доказательством более жесткого микроокружения форм красителя внутри обращенных мЭ и различных сольватирующих свойств воды в каплях обращенной мЭ и обычной воды.

Сдвиг протолитических равновесий флуоресцеиновых индикаторов и сольватационные свойства воды внутри обращенной микроэмульсии. Согласно электростатической теории, значение pK_a^a в условиях полного связывания псевдофазой зависит от электростатического потенциала поверхности мицелл / микроэмульсий (см. ур. (1.13)). Внутренняя поверхность обращенной мЭ имеет электрический потенциал, возникающий в результате диссоциации молекул ионных ПАВ. Значение ψ , по всей видимости, должно быть отрицательным, однако только в статье Карпе и др. [599] нами обнаружена некоторая информация о теоретически рассчитанных величинах ψ внутри обращенных мЭ. Так, величины электростатического потенциала были получены при варьировании W и величины относительной диэлектрической проницаемости среды, ϵ . Например, $\psi = -55$ мВ при $W = 10$ и $\epsilon = 36$, тогда как при $W = 10$ и $\epsilon = 78.54$, $\psi = -36.8$ мВ. Интересно отметить, что нормализованный параметр полярности, E_T^N , при $W = 20.3$ в растворе 0.1 М АОТ в *n*-гептане практически совпадает с величиной в метаноле (0.776 и 0.762 соответственно [39, 595]), тогда как значение ϵ в метаноле: 32.66 [39]. Таким образом, наиболее вероятным значением ψ в обращенных мЭ, стабилизированных АОТ, является вышеупомянутая величина, рассчитанная при $\epsilon = 36$.

Действительно, интенсивность флуоресценции дианионов флуоресцеиновых красителей (рис. 5.6, 5.7) и таутомерия нейтральной формы и моноаниона (табл. 5.2) показывает специфичность внутренней части капли мЭ. Принимая во внимание современные представления о структуре АОТ-стабилизированных обращенных мЭ, можно предложить две модели для описания полученных результатов: 1) различные формы красителей расположены в пределах центральной области водной капли, и представленные данные свидетельствуют о том, что свойства

воды напоминают таковые для обычной объемной воды; 2) локализация индикатора близка к границе раздела вода / головные группы АОТ.

Первая модель кажется более реалистичной для анионных форм индикаторов, учитывая, что граница раздела «вода / головные группы АОТ» заряжена отрицательно. Однако, как уже говорилось выше, несмотря на электростатическое отталкивание между головными группами молекул АОТ и отрицательно заряженными частицами индикатора, последние могут все же локализоваться на границе раздела сульфонатных групп молекул АОТ и водной части обращенной микроэмульсии [548]. Кроме того, этот эффект был недавно обнаружен для дианиона флуоресцеина с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии [613]. Подобное явление, вероятно, может наблюдаться и для нейтральных форм флуоресцеиновых красителей.

Значения δpK_a^a флуоресцеина и 2,7-дихлорфлуоресцеина составляет 1.17 для обоих красителей в обращенной мЭ (табл. 5.1), а в воде 2.17 и 1.02 соответственно. Таким образом, проявляется дифференцирующее действие микрокапель, несмотря на высокое содержание в них воды. Компоненты буферных систем, вероятно, остаются в пределах микрокапли; так, константа распределения уксусной кислоты между водой и *n*-гексаном равна $1.43 \cdot 10^{-3}$ [624]. Кажущаяся схожесть значений δpK_a^a 2,7-дихлорфлуоресцеина в обращенной мЭ и в воде вызвана сдвигом таутомерного равновесия нейтральной и анионной форм в микрокаплях. Таким образом, происходит изменение значений констант таутомерного равновесия, и в этом случае необходимо сравнивать микроскопические константы диссоциации красителей (см. ур. 1.39–1.41), так как макроскопические константы pK_a^a отражают брутто-эффект и включают константы таутомерных равновесий и микроскопические константы (схема 1.4). Так, например, влияние четырех атомов фтора в молекуле 3',4',5',6'-тетрафторфлуоресцеина и 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина на диссоциацию гидроксигруппы проявляется в значениях $pK_{2,\text{OH}}$ в обращенной мЭ: 7.18 и 3.66 соответственно. Для этих красителей $\alpha_{\text{III}} = 0.44$, $\alpha_{\text{IV}} = 0.56$, $pK_{1,\text{COOH}} = 3.76$, и $\alpha_{\text{III}} = 0.115$, $\alpha_{\text{IV}} = 0.885$, $pK_{1,\text{COOH}} = 1.30$ соответственно. Для 2,7-дифторфлуоресцеина доля таутомеров составляет $\alpha_{\text{III}} = 0.20$, $\alpha_{\text{IV}} = 0.80$, $\alpha_{\text{V}} = 0.40$ и $\alpha_{\text{VI}} = 0.60$, тогда как $pK_{1,\text{OH}} = 3.95$, $pK_{1,\text{COOH}} = 4.12$; $pK_{2,\text{OH}} = 5.28$,

$pK_{2,COOH} = 5.46$. Более детальное сравнение этих численных значений затруднительно из-за разнообразия возможных мест локализации молекул красителя, а также вследствие таутомерных превращений красителя в микрокапле.

5.3. Изучение состояния наноскопической воды в обращенной микроэмульсии. Проблема кислотности при определении параметров протолитических равновесий реагентов

Кислотность в обращенных микроэмульсиях является фундаментальной характеристикой для трактовки любых взаимодействий, зависящих от pH, которые происходят в водных каплях обращенных мицелл. Чаще всего исследователи принимают, что значения pH солюбилизованного водного раствора является таким же, как и у исходного раствора. Однако, как нами было уже показано в разделе 5.1.2, свойства воды, заключенной в обращенных микроэмульсиях, существенно отличаются от свойств обычной объемной воды даже при высоких значениях W, а проблема кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий остается открытой для дискуссий и дальнейших исследований (см. раздел 5.1.3).

Первоначально нами была поставлена задача определения шкалы pH внутри водной капли обращенной микроэмульсии с помощью спектрофотометрического метода и ряда кислотно-основных индикаторов со значениями pK_a^w от 3 до 9. Для этого были выбраны три сульфоталеиновых красителя (феноловый красный, бромкрезоловый пурпурный, бромфеноловый синий) и азокраситель (метиловый оранжевый). Так, было предположено, что при работе с метиловым оранжевым и создании кислотности в водной капле обращенной микроэмульсии растворами HCl, происходит полная диссоциация кислоты, и значение pH исходного водного раствора совпадает с таковым для солюбилизованного раствора кислоты в микроэмульсии. Таким образом, можно определить значение pK_a^a метилового оранжевого в растворах хлороводородной кислоты, зная величину pH и найдя отношение концентраций сопряженных форм индикатора из спектрофотометрических измерений (ур. 1.7). Затем, используя

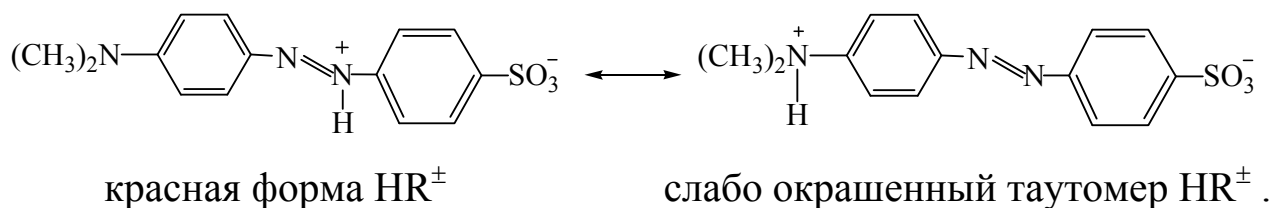
ацетатные буферные растворы и метиловый оранжевый в качестве индикатора с уже известным значением pK_a^a в обращенной микроэмульсии, и установив отношение концентраций сопряженных форм индикатора спектрофотометрически, значение pH ацетатного буферного раствора, заключенного в обращенной микроэмульсии, можно определить следующим образом:

$$pH_{wp} = pK_a^a - \lg([HR]_{wp}/[R]_{wp}), \quad (5.1)$$

где pK_a^a – показатель «кажущейся» константы диссоциации метилового оранжевого в обращенной микроэмульсии (для создания кислотности в полярном ядре используются растворы HCl), $[HR]_{wp}/[R]_{wp}$ – отношение равновесных концентраций сопряженных форм индикатора метилового оранжевого, находящегося в водной капле микроэмульсии (значение pH создается ацетатным буферным раствором), определяется спектрофотометрически; pH_{wp} – pH водной капли микроэмульсии. Затем по разнице значений pH, рассчитанных по уравнению (5.1), и полученных из измерений ЭДС ацетатных буферных растворов в электрохимической цепи с переносом, содержащей стеклянный электрод, получают поправку к величине pH для растворов, которые сольбилизируются в водной капле обращенной мЭ. При этом, конечно, не учитывается распределение компонентов буферных растворов между полярной фазой и неполярным растворителем, возможное изменение констант диссоциации самих буферных кислот, а также различие в их составе (ацетатный, боратный, фосфатный).

Так, для метилового оранжевого в обращенной микроэмульсии на основе АОТ при варьировании кислотности растворов от 7.00 до 1.40 были получены спектры поглощения с понижающейся интенсивностью, но с одинаковым максимумом поглощения, равным 410 нм. Однако известно, что в водных растворах метиловый оранжевый имеет хорошо разрешенные спектры поглощения протонированной и депротонированной формы с λ_{max} 507 нм и 462 нм соответственно. В работах [305, 575, 625] также использовали метиловый оранжевый в качестве зонда для исследования системы АОТ – *изо*-октан – вода и АОТ – *n*-гептан – вода. Авторы этих работ не указывают создаваемую кислотность растворов (предположительно это раствор индикатора в дистиллированной воде) и приводят спектры поглощения со

значениями $\lambda_{\max} = 413$ нм (при $W = 20.3$) и 407.5 нм (при $W = 40$). Эти результаты, по-видимому, относятся к форме R^- ; они хорошо согласуются с полученными нами значениями λ_{\max} для метилового оранжевого. Известно [305, 426, 626], что максимумы поглощения аниона этого красителя чрезвычайно чувствительны к полярности микроокружения и, кроме того, протонированная форма (HR^+) может находиться в виде таутомера, который практически не поглощает в видимом диапазоне:



В литературе указывается [305, 426, 626], что таутомерное равновесие формы HR^+ сильно сдвигается вправо при понижении полярности микроокружения красителя, например, в водно-органических средах или в мицеллярных растворах ПАВ с добавками некоторых спиртов.

Вероятно, из-за появления этого таутомера в обращенной микроэмульсии, полоса поглощения окрашенной формы HR^+ даже при $pH = 1.40$ не регистрируется. Более того, было обнаружено, что спектры поглощения метилового оранжевого в обращенной мэ с водной каплей, полученной из растворов с одинаковым исходным значением $pH = 3.96$, но разного состава (в одном случае хлороводородная кислота, а в другом – ацетатный буферный раствор), не совпадают между собой. Спектр, полученный с использованием раствора HCl в обращенной микроэмульсии, практически такой же по интенсивности, как спектр формы R^- . Интерпретировать полученные результаты оказалось крайне сложно.

Из-за невозможности определения значения pK_a^a метилового оранжевого в обращенной мэ и его необычных спектральных эффектов при использовании для создания кислотности в водной капле растворов хлороводородной кислоты, было проведено исследование в области $pH = 3.70-4.00$ с другим индикатором – бромфеноловым синим.

На рис. 5.9 приведены спектры поглощения бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии на основе АОТ. Спектральный

отклик раствора бромфенолового синего с $pH = 3.7$ (кислотность создавалась HCl) показывает, что значение pH обращенной мэ в области локализации красителя выше (рис. 5.9 *а*), так как спектр по своей интенсивности практически совпадает со спектром дианиона бромфенолового синего, что может наблюдаться при pH больше 6. Это может быть вызвано связыванием ионов H^+ группами SO_3^- молекул АОТ и значение pH в центре полярного ядра, где, вероятно, локализуется краситель, увеличивается. В случае применения ацетатного буферного раствора для создания кислотности в полярном ядре обращенной микроэмульсии такого резкого изменения значений pH не наблюдается (рис. 5.9 *а*). Это может быть обусловлено высоким значением буферной емкости. Так, эта величина для раствора HCl при $pH = 3.7$ составляет порядка $2 \cdot 10^{-4}$ М/ед. pH по сравнению со значением буферной емкости, равным $4 \cdot 10^{-2}$ М/ед. pH , для используемого ацетатного буферного раствора.

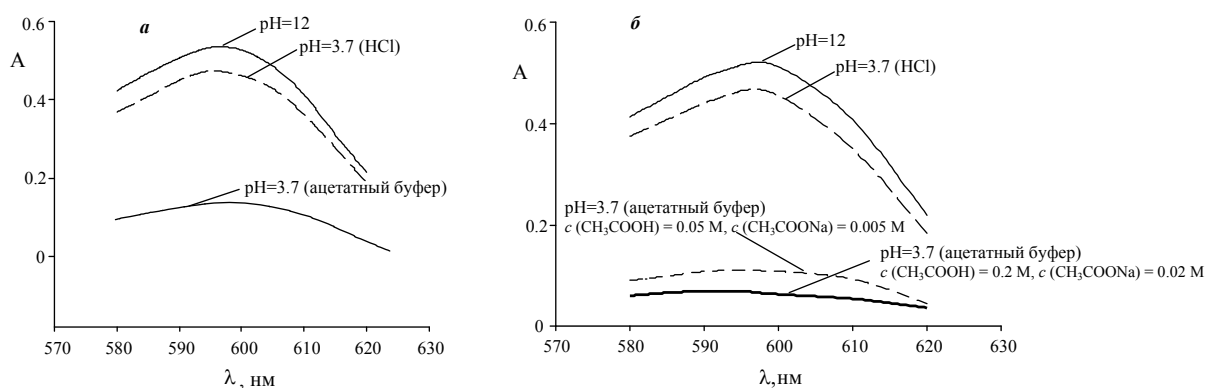


Рис. 5.9. Спектры поглощения бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии на основе АОТ, $I_{\text{водной фазы}} = 0.05$ М ($NaCl$), $25^\circ C$

Действительно, при уменьшении концентрации компонентов ацетатного буферного раствора в 2 раза интенсивность спектра бромфенолового синего в обращенной мэ возросла (рис. 5.9 *б*). Это свидетельствует об увеличении значения pH в области локализации красителя.

Вместо растворов HCl нами также была использована хлорная кислота. Все эффекты, обнаруженные ранее для хлороводородной кислоты, подтвердились и с хлорной кислотой с использованием в качестве индикаторов — метилового оранжевого и бромфенолового синего.

Таким образом, наблюдаемые эффекты в растворах HCl и ацетатных буферных растворах, заключенных в микрокапле, не дают возможности оценить pK_a^a ни метилового оранжевого, ни бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии в растворах HCl, а значит, и определить истинное значение pH в водных каплях. На основании полученных данных можно заключить, что при создании кислотности растворами хлороводородной или хлорной кислотами в диапазоне pH 3÷4 обнаруживается градиент концентрации ионов водорода в полярном ядре обращенной микроэмульсии.

Для подтверждения наличия градиента концентрации ионов водорода в капле обращенной микроэмульсии при pH = 3÷4 проведено исследование кислотно-основных свойств бромфенолового синего при низком значении $W = 5$, где полярное ядро по своим свойствам сильно отличается от свойств при $W = 20$.

Полученные спектры поглощения бромфенолового синего в данной системе аналогичны обращенной мЭ при $W = 20$. Значение pK_a^a бромфенолового синего, оцененное в микрокаплях при использовании ацетатных буферных растворах, составляет примерно 3.8 при $W = 5$ (если предполагается, что pH в микроэмульсии соответствует кислотности исходного водного раствора). Это на 0.8 единиц ниже, чем значение, полученное при $W = 20$.

Для более детального изучения обнаруженного эффекта в водных каплях обращенной микроэмульсии были выбраны также два аминоксантеновых индикатора (родамин Б и N,N' -диоктадецилродамин), различающихся по гидрофобности (структурные формулы красителей приведены в подразделах 1.2.6.1 и 1.2.6.2); их значения pK_a в воде составляют 3.2 (так как N,N' -диоктадецилродамин нерастворим в воде, то условно принимают, что его значение pK_a равно таковому для водорастворимого аналога родамина Б) [85]. При этом предполагалось, что N,N' -диоктадецилродамин вследствие своей гидрофобности будет локализоваться в области сульфонатных групп молекул АОТ и отражать локальную кислотность.

Обнаружено, что для родамина Б даже в области pH = 3.00 – 1.80 (для создания кислотности использовались растворы HCl) спектры поглощения совпадают со спектром основной формы R. Это свидетельствует о том, что водное окружение индикатора имеет более

высокое значение рН, чем исходный водный раствор. Эти результаты совпадают с результатами для бромфенолового синего и метилового оранжевого в обращенной микроэмульсии при использовании для создания кислотности растворов хлороводородной или хлорной кислот.

При использовании N,N' -диоктадецилпропамина и растворов HCl в обращенной микроэмульсии получены спектральные отклики такие же, как и с родамином Б. Однако предполагалось, что фиксирование гидрофобного зонда в области сульфонатных групп даст возможность оценить локальную кислотность на границе раздела. Вероятно, закрепляясь двумя октадецильными радикалами аминоксантеновой части индикатора в неполярной фазе микроэмульсии, хромофорная часть индикатора и карбоксильная группа располагаются внутри обращенной микроэмульсии подобно родамину Б. При использовании в этом случае ацетатного буферного раствора получен спектр, который соответствует сосуществованию двух форм R и HR^+ . Последнее свидетельствует, о том что значение рН ацетатного буферного раствора, исходного и солюбилизированного в микрокапле, отличается не так сильно, как в случае с растворами HCl.

Таким образом, построение шкалы рН для диспергированной воды в обращенной микроэмульсии с использованием различных кислотно-основных индикаторов оказалось на данном этапе невозможным вследствие обнаруженного градиента концентрации ионов водорода в полярном ядре при создании кислотности хлороводородной или хлорной кислотами в диапазоне $pH = 3 \div 4$. Это может быть вызвано связыванием ионов H^+ сульфонатными группами молекул Аэрозоля ОТ, в результате чего значение рН в центре полярного ядра, где локализуются зонды, увеличивается. В случае применения буферных растворов для создания кислотности в полярном ядре обращенной микроэмульсии такого резкого изменения значений рН уже не наблюдается, что обусловлено более высокой буферной емкостью.

Итоги главы 5

1. Спектрофотометрически определены количественные характеристики кислотной диссоциации и таутомерных превращений ряда гидроксиксантеновых красителей, в том числе новых

люминофоров – фторпроизводных флуоресцеина – в обращенной микроэмульсии на основе Аэрозоля ОТ. Табулированы спектральные характеристики изученных соединений и выявлены основные формы существования индикаторов в микрокаплях «вода в масле», стабилизированных АОТ.

2. Показана целесообразность использования в качестве зондов для исследования свойств обращенных микроэмульсий индикаторов, диссоциирующих в две или три ступени (гидроксиксантены). Это позволяет в значительной мере обойти трудности, связанные с интерпретацией значений рН диспергированной в микрокапле воды, и выявлять особенности её воздействия на состояние солюбилизированных реагентов. Так, анализируются значения δpK_a^a ($=pK_{a2}^a - pK_{a1}^a$) индикаторов в обращенной микроэмульсии и сравниваются с таковыми в водных растворах.

3. По характеру изменений констант ступенчатой диссоциации (K_{a1}^a / K_{a2}^a) обнаружено отчетливое дифференцирующее действие полярного ядра обращенной микроэмульсии Аэрозоль ОТ – *n*-октан – вода на кислотную диссоциацию гидроксиксантеновых красителей, что характерно для перехода от объемоподобной воды к структурированной воде в капле обращенной микроэмульсии, которая обладает отличной от «обычной» воды микрополярностью и кислотностью.

4. Таутомерное равновесие нейтральной формы H_2R всех изученных гидроксиксантеновых красителей при переходе от воды к АОТ-обращенной микроэмульсии смещается от хиноидной структуры (III) к бесцветному лактону (IV) с полным исчезновением цвиттер-ионного таутомера (II), присутствующего в водных растворах. Такого рода превращения характерны для водно-органических сред и/или мицеллярных систем, где зонд оказывается в менее полярном окружении.

5. Для моноанионов некоторых галогенпроизводных флуоресцеина (2,7-дихлор-, 2,7-дифтор-, 4,5-дибром-), существующих в водных растворах в виде карбоксилатного таутомера (V), в АОТ-обращенной микроэмульсии наблюдается сдвиг равновесия в сторону фенолятного таутомера (VI), характерного для водно-органических и мицеллярных сред. Моноанион эозина, эритрозина, 2,4,5,7,3',4',5',6'-октабромфлуоресцеина, бенгальского розового Б и 2,4,5,7-

тетрафторфлуоресцеина диссоциирован по гидроксильной группе (структура VI) как в водных растворах, так и в микрокапле, а 3',4',5',6'-тетрахлор-, 3',4',5',6'-тетрабром- и 3',4',5',6'-тетрафторфлуоресцеина – по карбоксильной группе (структура V). Сдвиг таутомерного равновесия моноаниона (V) \rightleftharpoons (VI) вправо в случае фторпроизводных флуоресцеина является менее выраженным по сравнению с бром-, хлор и йодпроизводными флуоресцеина при переходе от воды к обращенной микроэмульсии.

6. Обнаружено, что в обращенной микроэмульсии на основе Аэрозоля ОТ, как и в других исследованных нами системах, моноанион 2,7,3',4',5',6'-гексафторфлуоресцеина существует в виде карбоксилатного таутомера V.

7. Характер таутомерных равновесий молекул и ионов фторпроизводных флуоресцеина в обращенной микроэмульсии напоминает таковой для неводных сред, тогда как положение максимумов поглощения дианионов R^{2-} совпадает с водными значениями.

8. Согласно полученным спектрам поглощения, флуоресценции и данным ИК-спектроскопии для гидроксиксантеновых индикаторов можно выделить как минимум три состояния воды внутри микрокапли обращенной микроэмульсии: вода на границе раздела «полярное ядро / монослой молекул АОТ/»; вода, находящаяся в центре полярного ядра и промежуточный слой между первой и второй «фазами».

9. Построение шкалы рН для диспергированной воды в обращенной микроэмульсии с использованием различных кислотно-основных индикаторов оказалось невозможным вследствие обнаруженного градиента концентрации ионов водорода в полярном ядре при создании кислотности хлороводородной или хлорной кислотами в диапазоне рН 3÷4. Это может быть вызвано связыванием ионов H^+ сульфонатными группами молекул Аэрозоля ОТ, в результате чего значение рН в центре полярного ядра, где локализуются зонды, увеличивается. В случае применения буферных растворов для создания кислотности в полярном ядре обращенной микроэмульсии такого резкого изменения значений рН уже не наблюдается, что обусловлено более высокой буферной емкостью. Так, эта величина для раствора HCl при рН = 3.7 составляет порядка $2 \cdot 10^{-4}$ М/ед. рН по сравнению со значением $4 \cdot 10^{-2}$ М/ед. рН для ацетатного буферного раствора, который использовался.

ПРИМЕЧАНИЕ К ГЛАВЕ 5

¹⁾ Новая информация о поведении разнообразных красителей и люминофоров в обращенных микроэмульсиях, образованных в большинстве случаев на основе АОТ, имеется в серии недавних публикаций [Orte A., Ruedas-Rama M.J., Paredes J.M., Crovetto L., Alvarez-Pez J.M. *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 12792–12799; Crans D.C., Levinger N.E. *Accounts of Chemical Research*. – 2012. – V. 45. – P. 1637–1645; Sedgwick M., Cole R.L., Rithner C.D., Crans D.C., Levinger N.E. *J. Amer. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 11904–11907; Arbeloa E.M., Porcal G.V., Bertolotti S.G., Previtali C.M. *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2013. – V. 252. – P. 31–36; Maity A., Das S., Ghosh P., Das T., Seth S.K., Mondal S., Gupta P., Purkayastha P. *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 587. – P. 30–34; Vodolazkaya N.A., Kleshchevnikova Yu.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. *J. Mol. Liquids*. – 2013. – V. 187. – P. 381–388].

Заключение

В монографии рассмотрено целенаправленное изменение параметров ионных равновесий и спектральных характеристик органических кислот с использованием различного рода лиофильных наноразмерных дисперсий.

Выявлены, охарактеризованы и интерпретированы особенности влияния девяти различных наноразмерных дисперсных систем на химическое равновесие реагентов.

Обнаружено сильное дифференцирующее действие наночастиц в лиофильных дисперсиях по отношению к кислотной силе индикаторных красителей разных классов, обусловленное как неоднородностью мицелл ПАВ и других наносистем, так и избирательным связыванием различных форм реагентов псевдофазой.

Прикладной аспект исследования заключается в использовании мицеллярных растворов различных ПАВ для осуществления мицеллярно-ферментативного гидролиза и в получении стабильных ультратонких полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт с индикаторными красителями для их применения в качестве рН-сенсоров.

Общая картина протолитических равновесий и спектральных откликов более шестидесяти индикаторов в мицеллярных средах и родственных им наносистемах напоминает таковую в водно-органических средах. Тем не менее, исследования показали, что невозможно найти «универсальный» растворитель, который позволил бы смоделировать значения всех параметров ионных равновесий (микро- и макроконстант диссоциации, констант таутомеризации) в организованных средах. Причиной является исключительная неоднородность (сочетание гидрофильных частей и α -метиленовых групп мономеров ПАВ, молекул воды и высокой концентрации электролита) как мицелл, так и других изученных нами наносистем (прямых и обращенных микроэмульсий, агрегатов каликсаренов и дендримеров, полиэлектролитных щеток, пленок Ленгмюра–Блоджетт и частиц кремнезема, покрытых катионным ПАВ), а также избирательное связывание различных форм реагентов псевдофазой, включая

полостные молекулы – циклодекстрины. Именно эти особенности организованных растворов составляют главное отличие от истинных растворов и вызывают мощное дифференцирующее действие псевдофазы на кислотную диссоциацию.

Определены основные параметры равновесий: константы диссоциации, константы таутомерных равновесий ионов и молекул индикаторных кислот как в истинных растворах, так и в различного рода наносистемах. Табулированы спектральные характеристики изученных соединений в видимой, а в некоторых случаях и в инфракрасной областях. Дополнена и расширена общая схема протолитических превращений гидроксид- и аминоксантеновых, а также фталеиновых индикаторов как в воде, так и в организованных растворах различных типов. Выявлены основные формы существования молекулярных зондов в указанных выше средах.

Показана недостаточность принятого в настоящее время подхода к оценке значений электростатического потенциала заряженных поверхностей наноагрегатов индикаторным методом, основанного на моделировании значений показателя внутренней константы, pK_a^i , при помощи «кажущихся» величин pK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ. Предложено в качестве таких моделей использовать: (1) значения pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ, (2) значения pK_a^{ac} индикаторов в катионных мицеллах / микроэмульсиях при максимальном экранировании поверхностного заряда, (3) значения pK_a^{ac} в мицеллах неионных ПАВ гидрофобного красителя N,N' -диоктадецилпроамина с типом заряда $+/\pm$, который связывается мицеллами ПАВ и каплями микроэмульсий всех типов; при этом наличие двух длинных углеводородных радикалов обуславливает фиксированное и одинаковое расположение обеих форм индикатора в мицеллах ПАВ различных типов и родственных им объектах.

Выявлены сходства и различия свойств ряда организованных растворов и охарактеризованы особенности сольватации индикаторов в них:

(а) все изученные наносистемы проявляют сильное дифференцирующее действие по отношению к кислотной диссоциации индикаторов. Дана классификация основных случаев дифференцирующего действия в ультрамикрогетерогенных системах,

обусловленного типом заряда кислотно-основной индикаторной пары, природой диссоциирующей группы, строением (наличие заместителей) реагентов; влиянием поверхностного заряда; солевыми эффектами; различиями в строении слоя Штерна; особенностями локализации зондов в наноагрегатах и избирательным связыванием;

(б) значения pK_a^a , ψ и ΔpK_a^a во всех изученных организованных растворах и в мицеллярных растворах ПАВ с соответствующим знаком заряда поверхности согласуются между собой; здесь влияют главным образом локальные электростатические потенциалы и природа микроокружения. В то время как спектральные характеристики (поглощение, флуоресценция), таутомерия молекул и ионов, скорости протекания процессов – например, реакция обесцвечивания бромфенолового синего в щелочных средах – зависят от природы наносистемы. Это обусловлено спецификой строения частиц псевдофазы: агрегаты каликсаренов и дендримеров, суспензий наночастиц кремнезема, модифицированных катионным ПАВ, и полиэлектролитных «щеток» являются сильно гидратированными и «пористыми», при этом они, в отличие от мицелл / микроэмульсий ПАВ, не имеют выраженного углеводородного ядра, состоящего из полиметиленовых цепей, и слоя Штерна;

(в) обращенные микроэмульсии следует рассматривать как отдельный тип организованных систем, так как влияние на свойства солюбилизата оказывается в значительной мере диспергированной внутри микрокапли наноскопической водой, которая обладает отличной от «обычной» воды микрополярностью и кислотностью; при этом локализация реагентов и их распределение между полярной и неполярной фазами сильно отличаются от состояния в прямых мицеллах / микроэмульсиях.

В целом, характер влияния агрегатов дендримеров второго поколения и каликсаренов, полиэлектролитных «щеток» и модифицированных катионным ПАВ наночастиц кремнезема на состояние индикаторных красителей в водных растворах аналогичен влиянию сферических мицелл ПАВ. Однако отсутствие выраженного гидрофобного мицеллярного ядра и слоя Штерна в этих мицеллоподобных системах приводит к преобладанию электростатических взаимодействий с молекулярными зондами над

гидрофобными, наряду с ассоциацией по механизму «хозяин – гость» для полостных молекул.

Характер изменений констант диссоциации ряда флуоресцеиновых красителей показал, что полярное ядро обращенной микроэмульсии оказывает дифференцирующее действие по отношению к кислотной силе реагентов. Судя по спектрам поглощения и флуоресценции, а также по характеру эффектов среды, нейтральная или анионные формы флуоресцеиновых индикаторов локализуются как в пределах центральной области водной капли, так и на границе раздела «полярное ядро / монослой молекул Аэрозоля ОТ» обращенной микроэмульсии соответственно. Смещение максимумов полос поглощения и флуоресценции изученных индикаторов в обращенной микроэмульсии по сравнению с водными растворами, значения эффектов среды ΔpK_a (которые составляют в среднем 1.5 единиц при соотношении воды и ПАВ, равном 20), а также изменения частот валентных колебаний группы ОН солюбилизированной воды показывают, что диспергированная водная фаза заметно отличается по своим сольватационным свойствам от «обычной» объемной воды.

Впервые осуществлен холинэстеразный гидролиз флуорогенных субстратов диацетил- и дибутирилфлуоресцеина с использованием мицелл цвиттерионного сульфобетаинового ПАВ в качестве оптимальной среды для протекания реакции. Установлено, что в присутствии цвиттерионных мицелл повышение температуры до 60 °С и увеличение pH до 11 не приводит к снижению каталитической активности фермента. Изучена кинетика гидролиза субстратов, получены значения максимальной скорости ферментативной реакции и константы Михаэлиса. Предложенная методика может использоваться для определения активности холинэстеразы.

Найдены оптимальные условия для получения полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих различные индикаторные красители на основе полиаминокислоты с добавками *n*-октадецилового спирта и *n*-октадецилпиридиний бромид. Содержание в субфазе ионов Pb^{2+} способствует формированию стабильной жидкокристаллической пленки, вследствие образования поверхностной соли. Двумерное давление, оптимальное для получения максимально упорядоченных пленок, π , составляет 25–30 мН/м, площадь, приходящаяся на одну молекулу, S_m , в среднем 70 Å². Показана возможность многократного использования этих стабильных ультратонких содержащих красители полимерных пленок ЛБ в качестве pH-сенсоров в широком диапазоне кислотности, в том числе в физиологической области (pH = 4.5÷8.0).

Acid-Base Equilibria of Indicator Dyes in Organized Solutions

N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan

Published by V. N. Karazin Kharkov National University Press, Kharkov, 2014

Contents

List of symbols and designations

List of surfactants' short names

Foreword

Chapter 1. The influence of surfactant micelles of various types and direct microemulsions on the indicator equilibria.

Chapter 2. Protolytic equilibria in aqueous solutions of cyclodextrins.

Chapter 3. The nature of aqueous solutions of calixarenes and dendrimers: the comparison of 'dye – calixarene (dendrimer)' and 'dye – surfactant micelle' interactions.

Chapter 4. Polyelectrolyte brushes, Langmuir-Blodgett films, modified by cationic surfactant silica nanoparticles in aqueous solutions: binding of reagents by the surface and peculiarities of the influence on acid-base equilibria.

Chapter 5. Interactions of reagents with microemulsions of 'water in oil' type: specificity of protolytic reactions in reversed AOT-based microdroplets.

References

SUMMARY

The monograph is devoted to the investigation of acid-base processes and solvation / binding of indicator dyes in both true solutions and various organized media. A strong differentiating impact of nanoparticles of lyophilic dispersions on acidic strength of different types of indicators is revealed. This effect is governed by both inhomogeneity of the surface of the surfactant micelles and other nanoparticles as well as by selective binding of various forms of the reagents by the pseudophase.

The insufficiency of commonly accepted algorithm for estimation of electrostatic potential values of charged surface of nanoparticles by using the

indicator methods is shown. Three alternative approaches have been suggested.

In general, the influence of aggregates of dendrimers of second generation and calixarene, polyelectrolyte brushes and silica nanoparticles modified by cationic surfactants on the state of indicator dyes in aqueous solutions resembles that of spherical surfactant micelles. However, the absence of well-defined hydrophobic micellar core and Stern layer in these micelle-like systems leads to predominance of the electrostatic interactions with molecular probes over the hydrophobic ones. At the same time, the probable association by a mechanism 'Guest – Host' for cavity molecules cannot be excluded.

The approach for purposeful changing of parameters of ionic equilibria and spectral characteristics of indicators using the different nanoagragates is proposed.

The applied aspect of investigation consists in the use of micellar solutions of different surfactants for the realization of micellar-enzymatic hydrolysis and in obtaining of the stable ultrathin polymeric Langmuir-Blodgett films with indicator dyes for their application as pH-sensors.

АВТОРСКИЕ ПУБЛИКАЦИИ

- A1. Mchedlov-Petrosyan N. O. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium *N*-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles? / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, Ch. Reichardt // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2002. – Vol. 205. – P. 215–229.
- A2. Mchedlov-Petrosyan N. O. Ionization and tautomerism of fluorescein dyes in mixed micellar solutions [Electronic resource] / N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya // P. 1–18. – Way of access : <http://preprint.chemweb.com/physchem/0203011>.
- A3. Исаенко Ю. В. Бетаиновые индикаторы Райхардта как сольватохромные пробы для исследования мицеллярных растворов коллоидных ПАВ / Ю. В. Исаенко, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна*. – 2002. – № 549, вип. 8 (31). – С. 140–143.
- A4. Mchedlov-Petrosyan N. O. Ionization and tautomerism of fluorescein dyes in mixed micellar solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна*. – 2002. – № 549, вип. 8 (31). – С. 144–157.
- A5. Acid-base and solvatochromic indicators in surfactant micellar solutions of various types: is the common electrostatic model valid? / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. V. Timiy [et al.] // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна*. – 2002. – № 573, вип. 9 (32). – С. 171–208.
- A6. Стабилизация холинэстеразы в мицеллярной среде цвиттерионного поверхностно-активного вещества / С. В. Малеваный, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян [и др.] // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2003. – № 1. – С. 145–148.
- A7. Mchedlov-Petrosyan N. O. Ionic equilibria of fluorophores in organized solutions: the influence of micellar microenvironment on protolytic and photophysical properties of rhodamine B / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. O. Doroshenko // *Journal of Fluorescence*. – 2003. – Vol. 13, № 3. – P. 235–248.
- A8. Acid-base and solvatochromic indicators in surfactant micellar solutions of various types: is the common electrostatic model valid? [Electronic resource] / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. V. Timiy [et al.] // P. 1–42. – Way of access : <http://preprint.chemweb.com/physchem/0307002>.
- A9. A new solvatochromic/acid-base indicator for surfactant micellar media: hydrophilic 3-pyridyl substituted pyridinium *N*-phenolate betaine dye / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan, G. Heckenkemper [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2003. – Vol. 107, № 1–3. – P. 221–234.
- A10. Acid-base behavior of fluorescein isothiocyanate in aqueous media and in micellar surfactant solutions [Electronic resource] / N. O. Mchedlov-Petrosyan, Y. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya, S. T. Goga // P. 1–9. – Way of access : <http://preprint.chemweb.com/physchem/0309005>.

- A11. Mchedlov-Petrosyan N. O. Modification of the surface of sodium *N*-dodecyl sulfate micelles in the presence of a surfactant cation as demonstrated by using an acid-base indicator [Electronic resource] / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya // P. 1–6. – Way of access : <http://preprint.chemweb.com/physchem/0404005>.
- A12. Саламанова Н. В. Протолитические равновесия флуоресцеина в микроэмульсии: хлорид цетилпиридиния – пентанол-1 – бензол – вода / Н. В. Саламанова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2003. – № 596, вип. 10 (33). – С. 137–141.
- A13. Counterion-induced transformations of cationic surfactant micelles studied by using the displacing effect of solvatochromic pyridinium *N*-phenolate betaine dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. A. Kornienko [et al.] // Langmuir. – 2005. – Vol. 21, № 16. – P. 7090–7096.
- A14. Кисотно-основные равновесия родаминовых красителей в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ / А. Г. Якубовская, О. А. Завада, Н. А. Водолазкая [и др.] // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2005. – № 669, вип. 13 (36). – С. 151–155.
- A15. Isaenko Yu. V. Reporter molecules for nanosized lyophilic dispersions. 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl) phenolate in aqueous micellar solutions of colloidal surfactants / Yu. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, № 3. – P. 423–425.
- A16. Acid-base behavior of fluorescein isothiocyanate in aqueous media and in micellar surfactant solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, Yu. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya [et al.] // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 188–194.
- A17. Якубовская А. Г. Ионные равновесия кислотно-основных индикаторов в мицеллярных средах. Ионизация динитрофенолов в водных растворах катионного и цвиттерионного поверхностно-активных веществ / А. Г. Якубовская, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 217–229.
- A18. Исаенко Ю. В. Инверсия констант ступенчатой диссоциации тимолфталейна как результат избирательного связывания нейтральной формы индикатора / Ю. В. Исаенко, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 206–208.
- A19. Водолазкая Н. А. Ионизация и таутомерия тиофлуоресцеина в мицеллярном растворе *N*-цетилпиридиний хлорида / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 157–163.
- A20. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. G. Yakubovskaya [et al.] // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 20, № 5. – P. 332–344.

- A21. Fluorescent dye *N,N'*-dioctadecylrhodamine as a new interfacial acid-base indicator / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, O. N. Bezkravnaya [et al.] // *Spectrochimica Acta. Part A*. – 2008. – Vol. 69. – P. 1125–1129.
- A22. Spectroscopic study of acid-base ionization and tautomerism of fluorescein dyes in direct microemulsions at high bulk ionic strength / N. A. Vodolazkaya, Y. A. Gurina, N. V. Salamanova [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2009. – Vol. 145. – P. 188–196.
- A23. Водолазкая Н. А. Кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых красителей в водных мицеллярных растворах цвиттерионного сульфобетаинового поверхностно-активного вещества / Н. А. Водолазкая, П. В. Шахова, Н. О. Мchedlov-Петросян // *Журнал общей химии*. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 1081–1089.
- A24. Вилкова Л. Н. Влияние бета-циклодекстрина на диссоциацию 2,7-дихлорфлуоресцеина в водном растворе / Л. Н. Вилкова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна*. – 2005. – № 669, вип. 13 (36). – С. 169–174.
- A25. The influence of β -cyclodextrin on acid-base and tautomeric equilibrium of fluorescein dyes in aqueous solution / L. N. Bogdanova, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Carbohydrate Research*. – 2010. – Vol. 345. – P. 1882–1890.
- A26. Nature of cationic poly(propylenimine) dendrimers in aqueous solutions as studied using versatile indicator dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, № 11. – P. 5689–5699.
- A27. The nature of aqueous solutions of a cationic calix[4]arene: a comparative study of dye – calixarene and dye – surfactant interactions [Electronic resource] / N. O. Mchedlov-Petrosyan, L. N. Vilkova, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Sensors*. – 2006. – Vol. 6. – P. 962–977. – Way of access : <http://mdpi.org/subscribers/sensors/papers/s6080962.pdf>.
- A28. The influence of cationic tetrapropoxycalix[4]arene choline on protolytic equilibria of acid-base indicators in aqueous solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, L. N. Vilkova [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2009. – Vol. 145. – P. 197–203.
- A29. The colloidal nature of cationic calix[6]arene aqueous solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, R. V. Rodik [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 10245–10259.
- A30. Кислотно-основные равновесия бромтимолового синего в полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт различного состава / Е. С. Бакай, Н. А. Водолазкая, О. Н. Безкровная [и др.] // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна*. – 2005. – № 669, вип. 13 (36). – С. 184–187.
- A31. The influence of lead (II) ions introduced into the subphase on the stability of mixed "polyamic acid + surfactant" monolayers and manufacturing of dye-containing Langmuir-Blodgett polymeric films / O. N. Bezkravnaya,

- N. O. Mchedlov-Petrosyan, Yu. N. Savvin [et al.] // Journal of Brazilian Chemical Society. – 2006. – Vol. 17, № 4. – P. 655–666.
- A32. The properties of silica nanoparticles modified with cationic surfactant / E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, № 4. – P. 662–668.
- A33. Interfacial properties of cetyltrimethylammonium-coated SiO₂ nanoparticles in aqueous media as studied by using different indicator dyes / E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – Vol. 316. – P. 712–722.
- A34. pH сенсорные материалы на основе полимерных наноразмерных структур / О. Н. Безкровная, Н. О. Мchedlov-Петросян, Н. А. Водолазкая [и др.] // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – № 7. – С. 130–135.
- A35. Полимерные пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие ксантеновые красители / О. Н. Безкровная, Н. О. Мchedlov-Петросян, Н. А. Водолазкая [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 4. – С. 659–666.
- A36. The binding ability and solvation properties of cationic spherical polyelectrolyte brushes as studied using acid-base and solvatochromic indicators / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan, E. Yu. Bryleva [et al.] // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, № 4. – P. 470–476.
- A37. In search for the «phenolate» monianion of fluorescein in solution / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, N. V. Salamanova [et al.] // Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 39, № 1. – P. 30–31.
- A38. Medium effects on the prototropic equilibria of fluorescein fluoro derivatives in true and organized solution / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, Yu. A. Gurina [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114, № 13. – P. 4551–4564.
- A39. Molecular spectroscopy studies of solvent properties of dispersed ‘water pools’: fluorescein and 2,7-dichlorofluorescein in reversed AOT-based microemulsions / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. V. Salamanova [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2010. – Vol. 157. – P. 105–112.
- A40. Синтез и исследование протолитических свойств родаминовых красителей / Е. Н. Обухова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян [и др.] // XX Українська конференція з органічної хімії, присвячена 75-річчю з дня народження академіка О.В. Богатського, 20-24 вересня 2004 р. : тези доповідей. – Одеса, 2004. – С. 283.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мchedlov-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мchedlov-Петросян. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.
2. Коллоидные поверхностно-активные вещества / [К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура]. – М. : Мир, 1966. – 320 с.
3. Саввин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. – М. : Наука, 1991. – 251 с.
4. Дерягин Б. В. Устойчивость коллоидных систем / Б. В. Дерягин // Успехи химии. – 1979. – Т. 48, № 4. – С. 675–721.
5. Щукин Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Изд. МГУ, 1982. – 348 с.
6. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 386 с.
7. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
8. Химическая энциклопедия: в 5 т. / [под ред. Кнунянца И. Л. и др.]. – М. : Сов. энцикл., 1988. – Т. 2. – 1990. – 671 с.
9. Lindman B. Micelles. Amphiphile aggregation in aqueous solution / B. Lindman, H. Wennerström. – Berlin: Springer-Verlag, 1980. – P. 1–84.
10. Tascioglu S. Micellar solutions as reaction media / S. Tascioglu // Tetrahedron. – 1996. – Vol. 52, № 34. – P. 11113–11152.
11. Kumar P. Handbook of microemulsion science and technology / P. Kumar, K. L. Mittal. – New York-Basel: Marcel Dekker, 1999. – 842 p.
12. Holmberg K. Surfactants and polymers in aqueous solution / K. Holmberg. – Chichester: Wiley, 2003. – 545 p.
13. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomena / M. J. Rosen. – New Jersey: Wiley, 2004. – 444 p.
14. Holmberg K. Novel surfactants. Preparation, applications and biodegradability / K. Holmberg. – New York-Basel: Marcel Dekker, 2003. – 643 p.
15. Goodwin J. Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction / J. Goodwin. – Chichester: Wiley, 2004. – 280 p.
16. Tadros T. F. Applied chemistry. Principles and applications / T. F. Tadros. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 634 p.
17. Русанов А. И. Термодинамические функции мицеллообразования в квазихимической модели / А. И. Русанов // Коллоидный журнал. – 1988. – Т. 50, № 3. – С. 513–519.
18. S  dholter E. J. R. Micelles. Structure and catalysis / E. J. R. S  dholter, G. B. Van de Langkruis, J. B. F. N. Engberts // Rec. Trav. Chim. – 1980. – Vol. 99, № 3. – P. 73–28.

19. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – С.-П. : Химия, 1992. – 279 с.
20. Funasaki N. Effects of buffers on micellar catalysis in the basic hydrolysis of p-nitrophenyl carboxylates / N. Funasaki // J. Phys. Chem. – 1979. – Vol. 83, № 2. – P.237–241.
21. Corrin M. L. The effect of salts on the critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes / M. L. Corrin, W. D. Harkins // J. Am. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69. – P. 683–688.
22. Водолазкая Н. А. Ультрамикрогетерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов: учебно-методическое пособие / Н. А. Водолазкая, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога. – Х. : ХНУ имени В.Н. Каразина, 2006. – 64 с.
23. Bunton C. A. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies / C. A. Bunton, G. Savelli // Adv. Phys. Org. Chem. – 1986. – Vol. 22. – P. 213–309.
24. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд. – М. : Химия, 1982. – 738 с.
25. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / [под ред. К. Миттела]. – М. : Мир, 1980. – 597 с.
26. Tori K. Colloid chemical properties of ampholytic surfactants. V. Temperature and salt effects on the critical micelle concentration of long-chain alkyl betaine / K. Tori, T. Nakagawa // Kolloid Z. – 1963. – Bd. 189. – S. 50–55.
27. Herrmann K.W. Micellar properties of some zwitterionic surfactants / K.W. Herrmann // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – Vol. 22, № 4. – P. 352–359.
28. Florenzano F. H. Critical micelle concentration and average aggregation number estimate of zwitterionic amphiphiles: salt effect / F. H. Florenzano, L. G. Dias // Langmuir. – 1997. – Vol. 13. – P. 5756–5758.
29. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: the intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles / J. P. Priebe, M. L. Satnami, D. W. Tondo [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112, № 46. – P. 14373–14378.
30. Aggregation properties of zwitterionic surfactants with different ionic headgroups, hydrophobic chain length and inter-charge spacers / Y. Wang, X. Huang, Y. Li [et al.] // Colloids Surf., A. – 2009. – Vol. 333. – P. 108–114.
31. Ferrit M. Effects of long-chains of zwitterionic micelles on binding constants / M. Ferrit, C. Valle, F. Martinez // Colloids Surf., A. – 2009. – Vol. 345. – P. 26–30.
32. Водолазкая Н. А. Кислотно-основные и таутомерные равновесия флуоресцеиновых красителей в водных мицеллярных растворах цвиттерионного сульфобетаинового поверхностно-активного вещества / Н. А. Водолазкая, П. В. Шахова, Н. О. Мchedлов-Петросян // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 1081–1089.

33. Fromherz P. Micelle structure: a surfactant-block model / P. Fromherz // Chem. Phys. Lett. – 1981. – Vol. 77, № 3. – P. 460–465.
34. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон. – Л. : Химия, 1981. – 304 с.
35. Кузьмин М. Г. Кинетика фотохимических реакций разделения зарядов в мицеллярных растворах / М. Г. Кузьмин, Н. К. Зайцев // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Электрохимия. – 1988. – Т. 28. – С. 248–304.
36. Mukerjee P. Charge-transfer interactions and the polarity at the surface of micelles of long-chain pyridinium iodides / P. Mukerjee, A. Ray // J. Phys. Chem. – 1966. – Vol. 70, № 7. – P. 2144–2149.
37. Vitha M. F. Study of the polarity and hydrogen-bonding ability of dodecylammonium bromide micelles by the Kamlet-Taft solvatochromic comparison method / M. F. Vitha, P. W. Carr // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102, № 11. – P. 1888–1895.
38. Kessler M. A. $E_T(33)$ a solvatochromic polarity and micellar probe for neutral aqueous solutions / M. A. Kessler, O. S. Wolfbeis // Chemistry and Physics of Lipids. – 1989. – Vol. 50. – P. 51–56.
39. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton. – Fourth Ed. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag and Co., 2011. – 718 p.
40. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators / C. Reichardt // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94, № 8. – P. 2319–2358.
41. The thermochromism of the $E_T(30)$ betaine in a micro-heterogeneous medium: a spectral and dynamics simulation study / C. Aliaga, L. Briones, M. C. Rezende [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 349. – P. 565–570.
42. Sensing different micellar microenvironments with solvatochromic dyes of variable lipophilicity / M.C. Rezende, C. Mascayano, L. Briones, C. Aliaga // Dyes and Pigments. – 2011. – Vol. 90. – P. 219–224.
43. Мчедлов-Петросян Н. О. Бетаины Райхардта как комбинированные сольватохромные и кислотно-основные индикаторы в микроэмульсиях / Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 11. – С. 1871–1877.
44. Мчедлов-Петросян Н. О. Кислотность в ультрамикрорегетерогенных системах: влияние неионных добавок на кислотно-основные равновесия красителей, связанных мицеллами ионогенных ПАВ / Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Пличко, А. С. Шумахер // Хим. физика. – 1996. – Т. 15, № 11. – С. 105–120.
45. Acid-base and solvatochromic indicators in surfactant micellar solutions of various types: is the common electrostatic model valid? / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. V. Timiy [et al.] // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2002. – № 573, вип. 9 (32). – С. 171–208.

46. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение / С. Н. Штыков // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028.
47. Pallavicini P. Micelles as nanosized containers for the self-assembly of multicomponent fluorescent sensors / P. Pallavicini, Yu. A. Diaz-Fernandez, L. Pasoti // Coord. Chem. Rev. – 2009. – Vol. 253. – P. 2226–2240.
48. Minero C. Quantitative treatments of protonation equilibria shifts in micellar systems / C. Minero, E. Pelizzetti // Adv. Colloid Interface Sci. – 1992. – № 37. – P. 319–334.
49. Fendler E. J. Micellar catalysis in organic reactions: kinetic and implications / E. J. Fendler, J. H. Fendler // Phys. Org. Chem. – 1970. – Vol. 8. – P. 271–397.
50. Березин И. В. Физико-химические основы мицеллярного катализа / И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский // Успехи химии. – 1973. – Т. 42, № 10. – С. 1729–1756.
51. Grieser F. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques / F. Grieser, C. J. Drummond // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 20. – P. 5580–5593.
52. Drummond C. J. A single spectroscopic probe for the determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes / C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // Faraday Discuss. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 81. – P. 95–106.
53. Накагаки М. Физическая химия мембран / М. Накагаки. – М.: Мир, 1991. – 253 с.
54. Микроэмульсии: структура и динамика / [под ред. С. Фриберга и П.М. Ботореля]. – М.: Мир, 1990. – 320 с.
55. Мицеллярно-холинэстеразный катализ гидролиза дибутирилфлуоресцеина / С. В. Малеваный, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян и др. // Сучасні проблеми фізичної хімії: міжнародний симпозіум, 31 серпня – 2 вересня 2002 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2002. – С. 15.
56. Letts K. Reactions in microemulsions / K. Letts, R. A. Mackay // Inorg. Chem. – 1975. – Vol. 14, № 12. – P. 2990–2993.
57. Mackay R. A. Measurement of pH and pK_a in o/w microemulsions / R. A. Mackay, K. Jacobson, J. Tourian // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – Vol. 76, № 2. – P. 515–524.
58. Щукин Е. Д. Физико-химические основы получения микроэмульсий / Е. Д. Щукин, Л. А. Кочанова // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45, вып. 4. – С. 726–737.

59. Матвеевко В. Н. Температурные микроэффекты в микроэмульсиях / В. Н. Матвеевко, Г. Г. Щеголев // Коллоидный журнал. – 1991. – № 6. – С. 585–590.
60. Роль спирта в образовании микроэмульсий (мицеллярных растворов) / А. В. Старковский, В. Е. Ларченко, А. А. Трапезников и др. // Коллоидный журнал. – 1983. – Т. 45, № 5. – С. 1014–1017.
61. Lekkerkerker H. N. W. Phase behaviour of ionic microemulsions / H. N. W. Lekkerkerker, W. K. Kegel, J. Th. G. Overbeek // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, № 3. – P. 206–217.
62. Синева А. В. Транспортные характеристики микроэмульсий / А. В. Синева // Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – № 9. – С. 1521–1529.
63. Structural studies of ionic liquid-modified microemulsions / O. Rojas, J. Koetz, S. Kosmella [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – Vol. 333. – P. 782–790.
64. Синева А. В. Образование микроэмульсий на основе композиций ПАВ различных классов / А. В. Синева, А. А. Матвеевко, Е. Д. Щукин // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51, вып. 4. – С. 183–187.
65. Синева А. В. Влияние природы ПАВ на солюбилизующую способность микроэмульсий / А. В. Синева, В. Н. Матвеевко, Е. Д. Щукин // Коллоидный журнал. – 1989. – № 6. – С. 1201–1203.
66. Spectroscopic study of acid-base ionization and tautomerism of fluorescein dyes in direct microemulsions at high bulk ionic strength / N. A. Vodolazkaya, Yu. A. Gurina, N. V. Salamanova [et al.] // J. Mol. Liq. – 2009. – Vol. 145. – P. 188–196.
67. Gerbacia W. Microemulsions: formation and stabilization / W. Gerbacia, H. L. Rosano // J. Colloid Interface Sci. – 1973. – Vol. 44, № 2. – P. 242–248.
68. Pouchelon B. Investigation by NMR self-diffusion and structure of microemulsions / B. Pouchelon, P. Stilbs, M. E. Mosley // J. Colloid Interface Sci. – 1981. – Vol. 83, № 2. – P. 569–582.
69. Paul R. Study of a natural dye solubilisation in o/w microemulsions and its dyeing behaviour / R. Paul, C. Solans, P. Erra // Colloids Surf., A. – 2005. – Vol. 253, № 1-3. – P. 175–181.
70. Pouchelon A. Origin of low interfacial tensions on systems involving microemulsions phases / A. Pouchelon, D. Chatenay // J. Colloid Interface Sci. – 1981. – Vol. 82, № 2. – P. 418–422.
71. Hasebe T. Flow injection determination of hydrogen peroxide by bis (2,4,6-trichlorophenyl) oxalate chemiluminescence in o/w emulsion / T. Hasebe, E. Hasegawa, T. Kawashima // Anal. Sci. – 1996. – Vol. 12, № 6. – P. 881–885.
72. Noquera-Orti J. E. Determination of synthetic antioxidants in dairy products and dietetic supplements by micellar liquid chromatography with direct sample

injection / J. E. Noquera-Orti, R. M. Villanueva-Camanas, G. Ramis-Ramos // *J. Chromatography*. – 2000. – Vol. 51, № 1–2. – P. 53–60.

73. Pascoe R. Rapid separation of pharmaceutical enantiomers using electrokinetic chromatography with a novel chiral microemulsion / R. Pascoe, J. P. Foley // *Analyst*. – 2002. – Vol. 127, № 6. – P. 710–714.

74. Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion / P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang [et al.] // *J. Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 254, № 1–2. – P. 235–243.

75. Popovic G. Acid-base equilibria and solubility of loratadine and desloratadine in water and micellar media / G. Popovic, M. Cakar, D. Agbaba // *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2009. – Vol. 49. – P. 42–47.

76. Jana N. R. Acid-base equilibria in aqueous micellar medium: a comprehensive review / N. R. Jana, T. Pal // *J. Surface Sci. Tech.* – 2001. – Vol. 17, № 3–4. – P. 191–212.

77. The fluorescence resonance energy transfer between dye compounds in micellar media / B. M. Aydin, M. Acar, M. Arik [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2009. – Vol. 81. – P. 156–160.

78. Агрегация катионных каликсаренов в водном растворе и влияние агрегатов на кислотно-основное равновесие индикаторов / Н. О. Мchedlov-Петросян, Л. Н. Богданова, Р. В. Родик и др. // *Доповіді Національної Академії наук України*. – 2010. – № 3. – С. 148–153.

79. Nature of Cationic Poly(propylenimine) Dendrimers in Aqueous Solutions as Studied Using Versatile Indicator Dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, № 11. – P. 5689–5699.

80. Mchedlov-Petrosyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: differentiating influence of the pseudophase and salt effects / N. O. Mchedlov-Petrosyan // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80, № 7. – P. 1459–1510.

81. Whiddon C. R. Titration of fatty acids in sugar-derived (APG) surfactants: A ^{13}C NMR study of the effect of headgroup size, chain length, and concentration on fatty acid pK_a at a nonionic micellar interface / C. R. Whiddon, C. A. Bunton, O. Söderman // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107, № 4. – P. 1001–1005.

82. Titration of fatty acids solubilized in cationic, nonionic, and anionic micelles. theory and experiment / F. L. B. da Silva, D. Bogren, O. Söderman [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106, № 13. – P. 3515–3522.

83. Söderman O. Titration of fatty acids solubilized in cationic and anionic micelles. Calorimetry and thermodynamic modeling / O. Söderman, B. Jönsson, G. Olofsson J. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110, № 7. – P. 3288–3293.

84. Ельцов С.В. Ионизация длинноцепочечных жирных кислот в мицеллах ПАВ / С. В. Ельцов, З. В. Барсова // Висн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – 2008. – № 820, вып. 16 (39). – С. 292–298.

85. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. G. Yakubovskaya [et al.] // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20, № 5. – P. 332–344.

86. Interfacial properties of cetyltrimethylammonium-coated SiO₂ nanoparticles in aqueous media as studied by using different indicator dyes / E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 316. – P. 712–722.

87. Drummond C. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 1. «Simple» weak acids and bases / C. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1989. – Vol. 85, № 3. – P. 521–535.

88. Drummond C. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 2. Sulphonaphthalein indicators / C. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1989. – Vol. 85, № 3. – P. 537–550.

89. Drummond C. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 3. Azine derivatives / C. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1989. – Vol. 85, № 3. – P. 551–560.

90. Drummond C. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 4. Azo Indicators / C. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1989. – Vol. 85, № 3. – P. 561–578.

91. Drummond C. Absorption spectra and acid-base dissociation of the 4-alkyl derivatives of 7-hydroxycoumarin in self-assembled surfactant solution: comments on their use as electrostatic surface potential probes / C. Drummond, F. Grieser // J. Photochem. Photobiol. – 1987. – Vol. 45, № 1. – P. 19–34.

92. Lipoidal eosin and fluorescein derivatives as probes of the electrostatic characteristics of self-assembled surfactant-water interfaces / J. Kibblewhite, C. Drummond, F. Grieser [et al.] // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93, № 21. – P. 7464–7473.

93. Funasaki N. The effect of the solvent property of the surfactant micelle on the dissociation constants of weak electrolytes / N. Funasaki // Nippon Kagaku Kaishi. – 1976. – № 5. – P. 722–726.

94. Mukerjee P. A study of the surface pH of micelles using solubilized indicator dyes / P. Mukerjee, K. Banerjee // J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68, N 2. – P. 3567–3575.

95. Funasaki N. Micellar effects on the kinetics and equilibrium of chemical reactions in salt solutions / N. Funasaki // J. Phys. Chem. – 1979. – Vol. 83, № 15. – P. 1998–2003.

96. Fernandez M. S. Lipoid pH indicators as probes of electrical and polarity in micelles / M. S. Fernandez, P. Fromherz // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81, № 18. – P. 1755–1761.
97. Hartley G. S Ionic concentrations at interfaces/ G. S. Hartley, J. W. Roe // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – Vol. 36. – P. 101–109.
98. Modification of the properties of NaDS micellar solutions by adding electrolytes and non-electrolytes: investigations with decyl eosin as a pK_a -probe / L. P. Loginova, L. V. Samokhina, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2001. – Vol. 193, № 1–3. – P. 207–219.
99. Kleinschmidt J. Spin-label electron spin resonance studies on the interactions of lysine peptides with phospholipid membranes / J. Kleinschmidt, D. Marsch // *Biophys. J.* – 1997. – Vol. 73. – P. 2546–2555.
100. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria / O. A. El Seoud // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1989. – Vol. 30. – P. 1–30.
101. Romsted L. S. Quantitative treatment of indicator equilibria in micellar solutions of sodium decylphosphate and sodium laurilsulfate / L. S. Romsted, D. Zanette // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, № 16. – P. 4690–4698.
102. Romsted L. S. Quantitative treatment of benzimidazole deprotonation equilibria in aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium ions (CTAX, $X^- = Cl^-, Br^-, \text{ and } NO_3^-$) surfactants / L. S. Romsted // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89, № 23. – P. 5107–5113; 5113–5118.
103. Mchedlov-Petrosyan N. O. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength / N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. N. Kleshchevnikova // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1994. – Vol. 90, № 4. – P. 629–640.
104. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл / Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. 67, № 8. – С. 1649–1653.
105. Бейтс Р. Определение pH / Р. Бейтс. – Л.: Химия, 1972. – 400 с.
106. Guss L. S. Ionization constants of acid-base indicators in ethanol / L. S. Guss, I. M. Kolthoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – Vol. 62, № 2. – P. 249–251.
107. Berthod A. Influence de l'effet micellaire sur l'ionisation des indicateurs acide-base / A. Berthod, J. Georges // *Nouv. J. Chimie.* – 1985. – Vol. 9, № 2. – P. 101–108.
108. Dutta R. K. Effect of association of sulfonephthalein dyes with sodium dodecylsulfate micelles on their acid-base equilibria / R. K. Dutta, R. Chowdhury, S. N. Bhat // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1995. – Vol. 91, № 4. – P. 681–686.
109. Mchedlov-Petrosyan N. O. Binding of sulfonephthalein anions to the micelles of an anionic surfactant / N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya // *J. Mol. Liq.* – 2000. – Vol. 87, № 1. – P. 75–84.

110. Sarma S. Effects of alcohol on partition equilibrium of phenol red in micellar solutions and o/w microemulsions of anionic surfactants / S. Sarma, M. Bora, R. K. Dutta // *Colloids Surf., A*. – 2005. – Vol 256. – P. 105–110.

111. Saikia P. M. Acid-base equilibrium of anionic dyes partially bound to micelles of nonionic surfactants / P. M. Saikia, M. Bora, R. K. Dutta // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 285. – P. 382–387.

112. Rozendorfova J. Spectrophotometric study of the interaction of some triphenylmethane dyes and 1-carbethoxypentadecyltrimethylammonium bromide / J. Rozendorfova, L. Cermakova // *Talanta*. – 1980. – Vol. 27. – P. 705–708.

113. Minch M. J. Effect of cationic micelles on the acidity of carbon acids and phenols. Electronic and proton nuclear magnetic resonance spectral studies of nitro carbanions in micelles / M. J. Minch, M. Giaccio, R. Wolff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97, № 13. – P. 3766–3772.

114. James A. D. Dynamics of small molecule-micelle interactions: charge and pH effects on the kinetics of the interaction of dyes with micelles / A. D. James, B. H. Robinson, N. C. White // *J. Colloid Interface Sci.* – 1977. – Vol. 59, № 2. – P. 328–336.

115. Депротонирование крезолового красного в водном растворе в присутствии катионных поверхностно-активных веществ / С. Н. Штыков, В. Г. Амелин, Н. Н. Сорокин и др. // *Журн. физ. химии*. – 1986. – Т. 60, № 2. – С. 345–349.

116. Photophysical properties and interactions of dyes in aqueous micelles / D. S. Pelloso, B. M. Estevão, J. Semensato [et al.] // *J. Photochem. Photobiol.* – 2012. – Vol. 247. – P. 8–15.

117. Quantitative analysis with physicochemical substituent and molecular parameters of uncoupling activity of substituted diarylamines / Z.-j. Guo, H. Miyoshi, T. Komoyoji [et al.] // *Biochim. Biophys. Acta*. – 1991. – Vol. 1059. – P. 91–98.

118. Guo Z. Analyses of the acid dissociation constants of multisubstituted diarylamines measured in solvents and micellar system / Z. Guo, H. Miyoshi, T. Fujita // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1994. – Vol. 67, № 3. – P. 800–806.

119. Havel J. Quantitative description of the changes in the acid-base properties of bromocresol green in the presence of submicelle and micelle concentrations of cationic tenside-Septonex / J. Havel, I. Buresova-Jancarova, V. Kuban // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1983. – Vol. 48. – P. 1290–1304.

120. Spectrophotometric investigation of interactions of sulfophthalein dyes with surfactants / V. Kuban, J. Hedbavny, I. Jancarova [et al.] // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1989. – Vol. 54. – P. 622–632.

121. Heteroscedasticity of retention factor and adequate modeling in micellar liquid chromatography / A. P. Boichenko, A. L. Iwaschenko, L. P. Loginova [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 576. – P. 229–238.

122. Rodgers A. H. Influence of pH on retention and selectivity in micellar liquid chromatography: consequences of micellar-induced shifts of ionization constants / A. H. Rodgers, M. Q. Khaledi // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66, № 3 – P. 327–334.
123. O'Connor P. J. Specific counterion effects on indicator equilibria in micellar solutions of decyl phosphate and lauryl sulfate surfactants / P. J. O'Connor, L. S. Romsted, D. Zanette // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93, № 10. – P. 4219–4226.
124. Bunton C. A. Binding of hydrogen ions to anionic micelles / C. A. Bunton, K. Ohmenzetter, L. Sepulveda // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81, № 21. – P. 2000–2004.
125. Bunton C. A. A quantitative treatment of micellar effects upon deprotonation equilibria / C. A. Bunton, L. S. Romsted, L. Sepulveda // *J. Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84, № 20. – P. 2611–2618.
126. Hall D. G. Micellar effects on reaction rates and acid-base equilibria / D. G. Hall // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, № 16. – P. 4287–4297.
127. Solution behaviour of surfactants / [H. Chaimovich, R. M. V. Aleixo, I. M. Cuccovia et al.]. – N. Y. : Plenum Press, 1982. – P. 949–973.
128. Acid-base behavior of fluorescein isothiocyanate in aqueous media and in micellar surfactant solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, Yu. V. Isaenko, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 188–194.
129. Zachariasse K. Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the $E_T(30)$ pyridinium N-phenolbetaine, a polarity probe for aqueous interfaces / K. Zachariasse, N. Van Phuc, B. Kozankiewicz // *J. Phys. Chem.* – 1981. – Vol. 85, № 18. – P. 2676–2683.
130. Novaki L.P. Solvatochromism in aqueous micellar solutions: effects of the molecular structures of solvatochromic probes and cationic surfactant / L. P. Novaki, O. A. El Seoud // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 1. – P. 1957–1964.
131. Novaki L. P. Microscopic polarities of interfacial regions of aqueous cationic micelles: effects of structures of the solvatochromic probe and the surfactant / L. P. Novaki, O. A. El Seoud // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16. – P. 35–41.
132. Rottmann C. Getting a library of activities from a single compound: tunability and very large shifts in acidity constants induced by sol–gel entrapped micelles / C. Rottmann, D. Avnir // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123, № 24. – P. 5730–5734.
133. Libor T. Zur Solvatochromie sterisch gehinderter Pyridinium-N-phenolatbetainfarbstoffe / T. Libor. – Diplomarbeit. – Magburg : Philipps-Universität, 1995. – 64 p.

134. Limitation of the $E_T(30)$ solvent strength scale in reversed-phase liquid chromatography / J. H. Park, A. J. Dallas, P. Chau, P. V. Carr // *J. Chromatography*. – 1994. – Vol. 677, № 1. – P. 1–9.
135. Ершов В.В. Пространственно-затрудненные фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. – М. : Химия, 1972. – 352 с.
136. Reichardt C. Syntheses and UV/Vis-spectroscopic properties of hydrophilic 2-, 3-, and 4-pyridyl-substituted solvatochromic and halochromic pyridinium *N*-phenolate betaine dyes as new empirical solvent polarity indicators / C. Reichardt, G. Heckenkemper, G. Schäfer // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 85. – P. 2343–2361.
137. Измайлов Н. А. Избранные труды / Н. А. Измайлов. – К. : Наукова думка, 1967. – 459 с.
138. Schweig A. π -Elektronen-dipolmoment eines pyridinium-*N*-phenol-betains / A. Schweig, C. Reichardt // *Z. Naturforsch. Teil A*. – 1966. – Vol. 21a, № 9. – P. 1373–1375.
139. Perron R. Acid *p*-toluene sulfonique pur / R. Perron // *Bull. Soc. Chim. France*. – 1952. – № 11–12. – P. 966–967.
140. Studies of phospholipid membranes. 2. Protolytic behaviour of hydrophobic indicator dyes in mixed phosphatidylcholine–diphosphatidylglycerol liposomes and in micelles of surfactants / N. O. Mchedlov-Petrossyan, G. P. Gorbenko, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Functional Materials*. – 2000. – Vol. 7, № 1. – P. 138–143.
141. Deady L. W. A determination of the sigma zero constant for the pyridine aza group / L. W. Deady, R. A. Shanks // *Austr. J. Chem.* – 1972. – Vol. 25. – P. 431–432.
142. Allmann R. Die Kristallstruktur des 2,6-diphenyl-4-(4-bromphenyl)-*N*-(*p*-oxy-*m,m'* diphenyl)-phenyl-pyridinium-betain-monoäthanolats / R. Allmann // *Z. Kristallogr.* – 1969. – Vol. 128. – P. 115–132.
143. Vibrational analysis and excited-state geometric changes of betaine-30 derived from Raman and infrared spectra combined with *ab initio* calculations / S. Hogiu, J. Dreyer, M. Pfeiffer [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* – 2000. – Vol. 31. – P. 797–803.
144. Serjeant E. P. Ionisation constants of organic acids in aqueous solution / E. P. Serjeant, B. Dempsey. – Oxford : Pergamon Press, 1979. – P. 200–201.
145. A new solvatochromic/acid-base indicator for surfactant micellar media: hydrophylic 3-pyridyl substituted pyridinium *N*-phenolate betaine dye / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrossyan, G. Heckenkemper [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2003. – Vol. 107, № 1–3. – P. 221–234.

146. Kolthoff I. M. Acid-base properties of mono- and dinitrophenols in acetonitrile / I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, S. Bhowmik // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – Vol. 88. – P. 5430–5439.
147. Hartmann V. Influence of sodium salicylate on the rheological behaviour of an aqueous CTAB solution / V. Hartmann, R. Cressely // *Colloids Surf., A.* – 1997. – Vol. 121. – P. 151–162.
148. On the shape of giant micelles in aqueous solutions of cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) / T. Wolff, C.-S. Emming, G. Von Bunau [et al.] // *Colloid Polymer Sci.* – 1992. – Vol. 270, № 8. – P. 822–824.
149. Heidl A. Effect of aromatic solubilizates on the shape of CTABr micelles / A. Heidl, J. Strnad, H.-H. Kohler // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97. – P. 742–746.
150. Bachofer S. J. Orientational binding of substituted naphthoate counterions to the tetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface / S. J. Bachofer, U. Simonis, T. A. Nowicki // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95. – P. 480–488.
151. Abdel-Rahem R. The influence of hydrophobic counterions on micellar growth of ionic surfactants / R. Abdel-Rahem // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 141. – P. 24–36.
152. Effect of Hoffmeister anions on micellization and micellar growth of the surfactant cetylpyridinium chloride / L. Abezgauz, K. Kuperkar, P. A. Hassan [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 342. – P. 83–92.
153. Mchedlov-Petrosyan N. O. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium *N*-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles? / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, C. Reichardt // *Colloids Surf., A.* – 2002. – Vol. 205. – P. 215–229.
154. Counterion-Induced Transformations of Cationic Surfactant Micelles Studied by Using the Displacing Effect of Solvatochromic Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A.A. Kornienko [et al.] // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21, № 16. – P. 7090–7096.
155. Jansson M. Influences of counterion hydrophobicity on the formation of ionic micelles / M. Jansson, B. Jonsson // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 1451–1457.
156. Buwalda R.T. Wormlike micellar and vesicular phases in aqueous solutions of single-tailed surfactants with aromatic counterions / R. T. Buwalda, M. C. A. Stuart, J. B. F. N. Engberts // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16. – P. 6780–6786.
157. Aswal V. K. Effect of the hydrophilicity of aromatic counterions on the structure of ionic micelles / V. K. Aswal // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – Vol. 107. – P. 13323–13328.
158. Imae T. Size and electrophoretic mobility of tetradecyltrimethylammonium salicylate (C₁₄TASal) micelles in aqueous media / T. Imae, T. Kohsaka // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 10030–10035.

159. Magid L. J. The surfactant-polyelectrolyte analogy / L. J. Magid // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102. – P. 4064–4074.

160. Взаимосвязь между реологическими свойствами мицеллярных растворов и поведением кислотно-основных и сольватохромных индикаторов. Система $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$ / А. В. Тимий, Н. О. Мchedlov-Петросян, Е. Н. Глазкова [и др.] // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – 1998. – № 2, вып. 420. – С. 235–243.

161. Barnes H. A. A comparison of the rheology of two polymeric and two micellar systems. Part I: Characterization and model-fitting / H. A. Barnes, A. R. Eastwood, B. Yates // Rheol. Acta. – 1975. – Vol. 14. – P. 53–60.

162. Iler R. K. The chemistry of silica / R. K. Iler. – New York : Wiley, 1979. – 866 p.

163. Mukerjee P. A re-evaluation of the spectral change method of determining critical micelle concentration / P. Mukerjee, K. J. Mysels // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77. – P. 2937–2943.

164. Ness J. N. Direct electron microscopical observation of rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium bromide solution / J. N. Ness, D. K. Moth // J. Colloid Interface Sci. – 1988. – Vol. 123. – P. 546–547.

165. Mchedlov-Petrossyan N. O. Ionic Equilibria of Fluorophores in Organized Solutions: The Influence of Micellar Microenvironment on Protolytic and Photophysical Properties of Rhodamine B / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, A. O. Doroshenko // J. Fluorescence. – 2003. – Vol. 13, № 3. – P. 235–248.

166. Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles / P. J. Missel, N. A. Mazer, G. B. Benedek [et al.] // J. Phys. Chem. – 1980. – Vol. 84, № 9. – P. 1044–1057.

167. Van De Sande W. The size and shape of macromolecular structures: determination of the radius, the length and the persistence length of rod-like micelles of dodecyltrimethylammonium chloride and bromide / W. Van De Sande, A. Persons // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89, № 3. – P. 404–406.

168. Cassidy M. A. Surface potentials and ion binding in tetradecyltrimethylammonium bromide/sodium salicylate micellar solutions / M. A. Cassidy, G. Warr // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, № 8. – P. 3237–3240.

169. Мchedlov-Петросян Н. О. Новый способ определения коэффициентов активности переноса иона водорода / Н. О. Мchedlov-Петросян // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 293, № 5. – С. 1178–1182.

170. Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия сольватохромного индикатора Райхардта в мицеллярных растворах неионного ПАВ различной концентрации / Н. А. Водолазкая // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – 1998. – № 2. – С. 266–267.

171. Ионные равновесия индикаторов в мицеллярных средах / Н. О. Мchedlov-Петросян, М. И. Рубцов, Л. Л. Лукацкая [и др.] // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 299, № 4. – С. 921–925.
172. Lovelock B. Properties of 4-octadecyloxy-1-naphthoic acid in micellar solutions and in monolayer films adsorbed onto silica attenuated total reflectance plates / B. Lovelock, F. Grieser, T.W. Healy // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89. – P. 501–507.
173. Hartland G. V. Surface potential measurements in pentanol-sodium dodecyl sulphate micelles / G. V. Hartland, F. Grieser, L. R. White // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1987. – Vol. 83. – P. 591–613.
174. Electrostatic surface potential and critical micelle concentration relationship for ionic micelles / T. W. Healy, C. J. Drummond, F. Grieser [et al.] // Langmuir. – 1990. – Vol. 6. – P. 506–508.
175. Потенциал поверхности и электрогенные реакции на границе раздела мицеллярной и водной фаз / Е. В. Хаула, Н. К. Зайцев, А. Е. Галашин [и др.] // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, № 9. – С. 2485–2492.
176. Saha S. K. Prototropic equilibrium of some benzimidazoles in anionic and nonionic micelles / S. K. Saha, P. K. Tiwari, S. K. Dogra // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – P. 5953–5955.
177. Behaviour of pK_a -probes in micellar solutions: the influence of the nature and concentrations of the surface-active cation and counterion / N. O. Mchedlov-Petrossyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya, N. A. Pinchukova // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – 1999. – № 454, вып. 4 (27). – С. 203–205.
178. Charbit J. Influence comparee de divers alkylsulfates sur la protonation de quelques indcatenrs / J. Charbit, F. Dorion, R. Gaboriaud // J. de Chimie Physique. – 1984. – Vol. 81. – P. 187–196.
179. Gorbenko G. P. Ionic equilibria in microheterogeneous systems. Protolytic behaviour of indicator dyes in mixed phosphatidylcholine-diphosphatidyl-glycerol liposomes / G. P. Gorbenko, N. O. Mchedlov-Petrossyan, T. A. Chernaya // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – Vol. 94, № 15. – P. 2117–2125.
180. Assignment of individual ion-pair extraction constants based on the $K_{\text{Ph}_4\text{As}^+} = K_{\text{Ph}_4\text{B}^-} \cdot K_{\text{benzene}} = 1$ assumption / I. Kasahara, Y. Ohgaki, K. Matsui [et al.] // Nippon Kadaku Kaishi, J. Chem. Soc. Jpn., Chem. and Chem. Eng. – 1986. – № 7. – P. 894–900.
181. Frahm J. Electrostatic properties of ionic micelles in aqueous solutions / J. Frahm, S. Diekmann, A. Haase // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1980. – Vol. 84. – P. 566–571.
182. Seguchi K. Effects of surfactants on the visible spectra and acidity of substituted phenols // Yukugaku. – 1979. – Vol. 28. – P. 20–25.

183. Drummond C. J. Interfacial properties of a novel group of solvatochromic acid-base indicators in self-assembled surfactant aggregates // C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, № 9. – P. 2604–2613.
184. Quantification of hydrophilic ethoxylates in polysorbate surfactants using diffusion H-NMR spectroscopy / M. Verbrugghe, E. Cocquyt, P. Saveyn [et al.] // *J. Pharmaceutical Biomedical Analysis.* – 2010. – Vol. 51. – P. 583–589.
185. Solubilization of flurbiprofen with non-ionic Tween 20 surfactant micelles: a diffusion ^1H -NMR study / M. Verbrugghe, P. Sabatino, E. Cocquyt [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2010. – Vol. 372. – P. 28–34.
186. NMR study of the influence of pH on phenol sorption in cationic CTAB micellar solutions / P. Sabatino, A. Szczygiel, D. Sinnaeve [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2010. – Vol. 370. – P. 42–48.
187. Bachofer S.J. Benzoate anions at the cetyltrimethylammonium bromide interface / S. J. Bachofer, R. M. Turbitt // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Vol. 135, № 2. – P. 325–334.
188. Alauddin M. Apparent molal volume studies of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4-methoxyphenol, and 2,6-di-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)phenol in aqueous micelle solutions of cetyltrimethylammonium bromide as a function of micelle concentration and temperature / M. Alauddin, R. M. Verrall // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. – P. 1647–1655.
189. Fluorescence investigation of multiple partitioning sites in aqueous and reverse micelles / K. K. Karukstis, A. A. Frazler, C. T. Loftus [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 8163–8169.
190. Clarke R. J. Effect of lipid structure on the dipole potential of phosphatidylcholine bilayers / R. J. Clarke // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1997. – Vol. 1327. – P. 269–278.
191. Мчедлов-Петросян Н. О. Ионизация сульфоталеиновых красителей в органических растворителях / Н. О. Мчедлов-Петросян, И. Н. Любченко // *Журн. общ. химии.* – 1987. – Т. 57, вып. 6. – С. 1371–1378.
192. Fromherz P. A new method for investigation of lipid assemblies with a lipid pH indicator in monomolecular films / P. Fromherz // *Biochem. Biophys. Acta.* – 1973. – Vol. 323. – P. 326–334.
193. Fromherz P. Interfacial pH at electrically charged lipid monolayers investigated by the lipid pH-indicator method / P. Fromherz, B. Masters // *Biochem. Biophys. Acta.* – 1974. – Vol. 356. – P. 270–275.
194. Drummond C. J. Reanalysis of the acid-base dissociation behavior of dimyristoyldansylcephalin in dimyristoylmethylphosphatidic acid membranes / C. J. Drummond, F. Grieser // *Langmuir.* – 1987. – Vol. 3, № 5. – P. 855–857.
195. Ternary systems containing surfactants / M. Laradji, H. Guo, M. Grant [et al.] // *Adv. Chemical Physics.* – 1995. – Vol. 89. – P. 159–238.

196. Maeda H. Phenomenological approaches in the thermodynamics of mixed micelles with electric charges / H. Maeda // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 156. – P. 70–82.
197. Мчедлов-Петросян Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы? / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія.* – 2004. – № 626, вып.11 (34). – С. 221–312.
198. Комарь Н. П. Измерение параметров равновесий в растворах / Н. П. Комарь // *Журн. аналит. химии.* – 1975. – Т. 30, № 3. – С. 421–442.
199. Mehta S. K. Significant effect of polar head group of surfactants on the solubilization of Zein in mixed micellar (SDS – DDAB) media / S. K. Mehta, Bhawna // *Colloids Surf., B.* – 2010. – Vol. 81. – P. 74–80.
200. Abe M. Mixed surfactant systems / M. Abe, J. F. Scamehorn. – New York : Marcel Dekker, 2005. – 831 p.
201. Mchedlov-Petrossyan N.O. Ionization and tautomerism of fluorescein dyes in mixed micellar solutions / N. O. Mchedlov-Petrossyan, A. V. Timiy, N. A. Vodolazkaya // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2002. – № 549, вип. 8 (31). – С. 144–157.
202. Photophysical studies on polyhalogenated xanthene dyes / A. V. Eltcov, N. P. Smirnova, A. I. Ponyaev [et al.] // *J. Luminescence.* – 1990. – Vol. 47, № 1. – P. 99–105.
203. Ельцов А. В. Фотофизические характеристики тетраиодтиофлуоресцеина / А. В. Ельцов, А. И. Поняев, В. П. Мартынова // *Журн. общ. химии.* – 1992. – Т. 62, вып.7. – С. 1626–1630.
204. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей / Н. О. Мчедлов-Петросян, В. Н. Клещевникова // *Журн. общ. химии.* – 1990. – Т. 60, № 4. – С. 900–911.
205. Саламанова Н. В. Протолитические равновесия флуоресцеина в микроэмульсии: хлорид цетилпиридиния – пентанол-1 – бензол – вода / Н. В. Саламанова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2003. – № 596, вип. 10 (33). – С. 137–141.
206. Протолитические свойства тиофлуоресцеина и его производных / Н. О. Мчедлов-Петросян, Н. А. Водолазкая, Д. В. Самойлов и др. // *Журн. общ. химии.* – 2002. – Т. 72, вып. 5. – С. 839–847.
207. Саламанова Н. В. Кислотно-основная диссоциация и таутомерия тиозозина в смеси вода – этанол (9 : 91 по массе) / Н. В. Саламанова, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2005. – № 669, вип. 13 (36). – С. 156–161.

208. Ionization and tautomerism of oxyxanthene dyes in aqueous butanol / N. O. Mchedlov-Petrosyan, O. N. Tychina, T. A. Berezhnaya [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 1999. – Vol. 43. – P. 33–46.
209. Mchedlov-Petrosyan N. O. Extraordinary character of the solvent influence on protolytic equilibria: inversion of the fluorescein ionization constants in H₂O–DMSO mixtures / N. O. Mchedlov-Petrosyan, R. Salinas Mayorga // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88, № 20. – P. 3025–3032.
210. Мчедлов-Петросян Н. О. Константы ионизации флуоресцеина / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Журн. аналит. химии*. – 1979. – Т. 34, № 6. – С. 1055–1059.
211. Duxbury D. F. The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media / D. F. Duxbury // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93, № 1. – P. 381–433.
212. Mchedlov-Petrosyan N. O. Dissociation, tautomerism and electroreduction of xanthene and sulfonephthalein dyes in N,N-dimethylformamide and other solvents / N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. I. Kukhtik, V. D. Bezugliy // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 16, № 7. – P. 380–397.
213. Bunton C. A. Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine surfactants / C. A. Bunton, M. Mhala, J. R. Moffat // *J. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93, № 2. – P. 854–858.
214. Протолитические равновесия нитропроизводных флуоресцеина / Д. В. Самойлов, Н. О. Мчедлов-Петросян, В. П. Мартынова, А. В. Ельцов // *Журн. общ. химии*. – 2000. – Т. 70, вып. 8. – С. 1343–1357.
215. Absorption and emission study of 2',7'-difluorofluorescein and its excited-state buffer-mediated proton exchange reactions / A. Orte, L. Crovetto, E. M. Talavera [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2005. – Vol. 109, № 5. – P. 734–747.
216. Li F. Synergism in mixed zwitterionic-anionic surfactant solutions and the aggregation numbers of the mixed micelles / F. Li, G.-Z. Li, J.-B. Chen // *Colloids Surf., A*. – 1998. – Vol. 145. – P. 167–174.
217. Guo L.N. Solution behavior of dye – surfactant association / L. N. Guo // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – Vol. 63, № 2. – P. 334–346.
218. Тимий А.В. Кисотно-основные равновесия в ультрамикрорегетерогенных системах на основе катионных поверхностно-активных веществ: дисс. ... канд. хим. наук / Тимий А. В. – Х., 2002. – 225 с.
219. Effect of SDS micelles on rhodamine-B diffusion in hydrogels / B. O. Haglund, D. E. Wurster, L.-O. Sunderlöf [et al.] // *J. Chem. Educ.* – 1996. – Vol. 73, № 9. – P. 889–893.
220. Hinckley D. A. Solvatochromism and thermochromism of rhodamine solutions / D. A. Hinckley, P. G. Seybold, D. P. Borris // *Spectrochim. Acta*. – 1986. – Vol. 42A, № 6. – P. 747–754.

221. Мчедлов-Петросян Н. О. Ионизация и таутомерия ксантеновых красителей в метаноле / Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. В. Васецкая // Журн. общей химии. – 1989. – Т. 59, №3. – С. 691–703.
222. Krasovitskii B. M. Organic luminescent materials / B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin. – Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1988. – 340 p.
223. Lopez Arbeloa I. Solvent effects on the photophysics of the molecular forms of rhodamine B internal conversion mechanism / I. Lopez Arbeloa, K. K. Rohatgi-Mukerjee // Chem. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 129, No. 6. – P. 607–614.
224. The photophysics of rhodamine B / M. J. Snare, F. E. Treloar, K. P. Ghiggino [et al.] // J. Photochem. Photobiol. – 1982. – Vol. 18. – P. 335–346.
225. Ediger M. D. Picosecond studies of excitation transport in a finite volume: the clustered transport system octadecyl rhodamine B in Triton X-100 micelles / M. D. Ediger, R. P. Dominigue, M. D. Fayer // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80, № 3. – P. 1246–1253.
226. Time-resolved fluorescence depolarization of rhodamine B and octadecylrhodamine B in Triton X-100 micelles and Aerosol OT reversed micelles / A. J. W. G. Visser, K. Vos, A. Van Hoek [et al.] // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, № 3. – P. 759–765.
227. Lopez F. Fluorescence self-quenching of the molecular forms of Rhodamine B in aqueous and ethanolic solutions / F. Lopez, P. Ruiz Ojeda, I. Lopez Arbeloa // J. Luminescence. – 1989. – Vol. 44. – P. 105–112.
228. Fluorescence dynamics of dye probes in micelles / N. C. Maiti, M. M. G. Krishna, P. J. Britto [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, № 51. – P. 11051–11060.
229. Magde D. Solvent dependence of the fluorescence lifetime of xanthene dyes / D. Magde, G. E. Rogas, P. G. Seybold // J. Photochem. Photobiol. – 1999. – Vol. 70. – P. 737–744.
230. Sadkowski P. J. Photophysics of the acid and base forms of rhodamine B / P. J. Sadkowski, G. R. Fleming // Chem. Phys. Lett. – 1978. – Vol. 57, № 4. – P. 526–529.
231. Geddes C. D. Sol-gel nanometrology: gated sampling can reveal initial sol formation kinetics / C. D. Geddes, J. Karolin, D. J. S. Birch // J. Fluorescence. – 2002. – Vol. 12, № 1. – P. 113–117.
232. Site-dependent fluorescence lifetimes of isolated dye molecules absorbed on organic single crystals and other substrates / K. Kemnitz, N. Tamai, I. Yamazaki [et al.] // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, № 6. – P. 1423–1430.
233. Fluorescence investigation of multiple partitioning sites in aqueous and reverse micelles / K. K. Karukstis, A. A. Frazler, C. T. Loftus [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102, № 42. – P. 8163–8169.

234. Degani Y. Lasing of rhodamine B in aqueous solutions containing β -cyclodextrin / Y. Degani, I. Willner, Y. Haas // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – Vol. 104, № 5. – P. 496–499.

235. Jin L. Synthesis of novel modified beta-cyclodextrins and their fluorescence studies of inclusion complexation with rhodamine B / L. Jin, Y. Liu // *Chin. J. Chem.* – 2000. – Vol. 18. – P. 432–434.

236. Unique fluorescence behavior of rhodamine B upon inclusion complexation with novel bis(beta-cyclodextrin-6-yl)-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate / Y. Liu, Y. Chen, S. X. Liu [et al.] // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 3. – P. 1657–1660.

237. Synthesis of fullerene-cyclodextrin conjugates / D. Q. Yuan, K. Koga, Y. Kourogi [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2001. – Vol. 42. – P. 6727–6729.

238. Effects of β -cyclodextrin on selected xanthene dyes, coumarins and pyrromethene-BF₂ complexes in aqueous solutions / I. R. Politzer, K. T. Crago, S. Garner [et al.] // *Proc. Int. Conf. Lasers.* – 1990. – P. 434–440.

239. Flamigni L. Inclusion of fluorescein and halogenated derivatives in α -, β -, and γ -cyclodextrins. A steady-state and picosecond time-resolved study / L. Flamigni // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, № 38. – P. 9566–9572.

240. Flamigni L. Effects of complexation by cyclodextrins on the photoreactivity of rose bengal and erythrosin B / L. Flamigni // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1994. – Vol. 90, № 16. – P. 2331–2336.

241. Spectrophotometric and conductimetric determination of the cmc of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts / I. Benito, M. A. Garcia, C. Monge [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 1997. – Vol. 125. – P. 221–224.

242. Myassoedova T. Effects of crown ethers on the interfacial structure of micelles and vesicles / T. Myassoedova, D. Grand, S. Hauteclouque // *J. Photochem. Photobiol.* – 1992. – Vol. 64. – P. 159–169.

243. Exchange between alkylammonium and sodium ions at the surface of dodecylsulfate micelles / J. B. S. Bonilha, R. M. Zumstein Georgetto, E. Abuin [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Vol. 135, № 1. – P. 238–245.

244. Szajdzinska-Pietek E. Location of hydrophobic solutes in sodium dodecyl sulfate micelles and the effect of added tetraalkylammonium counterions on the structure of the head-group region. Pulse radiolytic study on scavenging of hydrated electrons / E. Szajdzinska-Pietek, J. L. Gebicki // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, № 36. – P. 13500–13504.

245. Spectroscopic and photophysical properties of some new rhodamine derivatives in cationic, anionic and neutral micelles / P. Pal, H. Zeng, G. Durocher [et al.] // *J. Photochem. Photobiol.* – 1996. – Vol. 98. – P. 65–72.

246. Long chain heterocyclic dyes. II. Surface active dyes / E. Barni, P. Savarino, G. Viscardi [et al.] // *J. Heterocycl. Chem.* – 1985. – Vol. 22. – P. 1727–1734.

247. Ramette R. W. Rhodamine B equilibria / R. W. Ramette, E. B. Sandell // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – P. 4872–4878.
248. Мchedlov-Петросян Н. О. Агрегирование родамина Б в воде / Н. О. Мchedlov-Петросян, Ю. В. Холин // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, вып. 3. – С. 421–429.
249. Morgan J. D. Thermodynamics of ion exchange selectivity at interfaces / J. D. Morgan, D. H. Napper, G. G. Warr // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, № 23. – P. 9458–9465.
250. Багдасарян В. В. Динамическая микрогетерогенная модель мицеллы, объясняющая закономерности распространения ультразвука в водно-мицеллярной среде / В. В. Багдасарян, А. А. Шагинян // Коллоидный журнал – 1997. – Т. 59, № 2. – С. 154–160.
251. Influence of sphere-rod transition in micelle shape on thermal cis-trans isomerization of 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene / S. Miyagishi, S. Matsumura, T. Asakawa [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 1988. – Vol. 125, № 1. – P. 237–245.
252. Mchedlov-Petrosyan N. O. The sodium/alkylammonium ion exchange at the micellar surface of dodecyl sulfate micelles as studied with the help of pK_a -probes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. S. Pulyaeva // Functional Materials. – 1995. – Vol. 2, № 4. – P. 530–531.
253. Gutsze A. Reversible decolorization of rhodamine B in solutions due to changes in pH and polarity of the medium / A. Gutsze, H. Walerys // Acta Phys. Polon. – 1963. – Vol. 23. – P. 581–588.
254. Bunton C. A. Micellar effects upon reaction of the 2,2',4,4',4''-pentamethoxytrityl cation with nucleophiles / C. A. Bunton, A. Cuenca // Can. J. Chem. – 1986. – Vol. 64. – P. 1179–1183.
255. Duynstee E. F. J. Organic reactions occurring in or on micelles / E. F. J. Duynstee, E. Grunwald // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81. – P. 4540–4548.
256. Белл Р. Протон в химии / Р. Белл. – М. : Мир, 1977. – 384 с.
257. Мchedlov-Петросян Н. О. Влияние химической природы компонентов микроэмульсии масло/вода на кажущуюся константу диссоциации индикатора, связанного микрокаплями / Н. О. Мchedlov-Петросян, Ю. В. Исаенко // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – 2001. – № 532, вып. 7 (30). – С. 130–134.
258. Якубовская А. Г. Кислотно-основные свойства N,N' -диоктадецилродамина и N,N' -дибутилродамина в мицеллярных растворах ПАВ / А. Г. Якубовская, О. А. Завада, Н. А. Водолазкая // Сучасні проблеми хімії : VI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 17–18 травня 2005 р. : тези доповідей. – Київ, 2005. – С. 142.

259. Исаенко Ю. В. Ионные равновесия производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-феноксидов в микроэмульсиях типа масло/вода / Ю. В. Исаенко, С. Т. Гога, Н. О. Мчедлов-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер.: Хімія. – 2002. – № 549, вып. 8 (31). – С. 126–139.
260. Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях / Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. В. Исаенко, Н. В. Саламанова [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1140–1154.
261. Мчедлов-Петросян Н. О. Диссоциация кислотно-основных индикаторов в микроэмульсиях на основе неионогенных ПАВ / Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. В. Исаенко, О. Н. Тычина // Журн. общ. химии – 2000. – Т. 70, вып. 12. – С. 1963–1971.
262. Surface potential measurements in mixed micelle systems / R. A. Hobson, F. Grieser, T. W. Healy [et al.] // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, № 1. – P. 274–278.
263. Surface properties and micellar interfacial microenvironment of n-dodecyl-beta-D-maltoside / C. J. Drummond, G. G. Warr, F. Grieser [et al.] // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89. – P. 2103–2109.
264. Rusanov A. I. Thermodynamics of ionic micelles / A. I. Rusanov // Russ. Chem. Rev. – 1989. – Vol. 58. – P. 101–116.
265. Willowohl H. Kinetics and mechanism of the photochromism of N-phenyl-rhodaminelactame / H. Willowohl, J. Wolfrum // Laser. Chem. – 1989. – Vol. 10. – P. 63–72.
266. Мчедлов-Петросян Н. О. Химическое равновесие многофункциональных соединений ксантенового и трифенилметанового рядов в неводных средах: дисс. ... докт. хим. наук / Мчедлов-Петросян Н. О. – Х., 1992. – 619 с.
267. Холин Ю. В. CLINP 2.1, a software program for computation of stability constants and physicochemical parameters of complex compounds in solutions, extractional and sorptional systems on the base of composition-property dependencies [Электронный ресурс] / Ю. В. Холин // Режим доступа : <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>.
268. Мчедлов-Петросян Н. О. Кислотные свойства и строение фталеиновых индикаторов в растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян // Журн. аналит. химии. – 1986. – Т. 41, вып. 10. – С. 1771–1779.
269. Kortüm G. Dissociation constants of organic acids in aqueous solution / G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussow. – Butterworths : London, 1961. – 340 p.
270. Индикаторы / [под ред. Э. Бишопа]. – М. : Химия, 1992. – Т. 1. – 400 с.
271. Robinson R. A. Electrolyte solutions / R. A. Robinson, R. H. Stokes. – Courier Dover Publications : New York, 2002. – 590 p.

272. Коренман Я. И. Коэффициенты распределения органических соединений: справочник / Я. И. Коренман. – Воронеж: изд-во Воронежского ун-та, 1992. – 336 с.
273. Комарь Н. П. Протонизация 2,6-динитрофенолят-иона в водных растворах нитрата калия / Н. П. Комарь, Ю. М. Хорошевский // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26, № 11. – С. 2222–2224.
274. Комарь Н. П. Протонизация 2,6-динитрофенолят-иона в водно-солевых растворах / Н. П. Комарь, Ю. М. Хорошевский // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 2. – С. 376–377.
275. Kortüm G. / G. Kortüm, K.-W. Koch // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1965. – Bd. 69, № 8. – S. 677–683.
276. О выполнимости закона Бера при изменении ионной силы в системе *n*-нитрофенол – вода / И. Г. Перьков, Н. П. Комарь, И. Т. Полковниченко и др. // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26, № 6. – С. 1037–1041.
277. Lapinte C. Etude des effets des micelles cationiques sur l'etat initial et l'etat de transition de reactions nucleophiles anioniques / C. Lapinte, P. Viout // Tetrahedron Lett. – 1974. – Vol. 15, № 38. – P. 3439–3442.
278. Сдвиг кислотно-основного равновесия фенола в мицеллярной фазе. Эффект ионной силы и буфера / С. Б. Федоров, О. М. Ильина, Л. А. Кудрявцева [и др.] // Коллоидный журнал – 1981. – Т. 43, № 6. – С. 1184–1186.
279. Herries D. G. The partitioning of solutes between micellar and aqueous phases: measurement by gel filtration and effect on the kinetics of some bimolecular reactions / D. G. Herries, W. Bishop, F. M. Richards // J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68, № 7. – P. 1842–1852.
280. Menger F. M. Adsorption, displacement, and ionization in water pools / F. M. Menger, G. Saito // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, № 14. – P. 4376–4379.
281. Левашов А. В. Кислотно-основной индикатор 2,4-динитрофенол в микроэмульсии АОТ в октане / А. В. Левашов, В. И. Пантин, К. Мартинек // Коллоидный журнал – 1979. – Т. 41. – С. 453–460.
282. Oldfield C. Acid-base behaviour of 4-nitrophenol and 4-nitrophenyl-2-sulphonate in water-in-oil microemulsions stabilized by Aerosol-OT / C. Oldfield, B. H. Robinson, R. B. Freedman // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86, № 5. – P. 833–841.
283. Ассоциация пикрат-ионов с амфифильными катионами в воде и в водных растворах неионных ПАВ и β -циклодекстрина / А.Б. Зиятдинова, С. А. Мирсайзянова, З. А. Сапрыкова и др. // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 6. – С. 1–8.
284. Краткая химическая энциклопедия. – М. : Сов. энциклопедия, 1967. – Т. 5. – 1967. – 1184 с.

285. Биотехнология. Имобилизованные ферменты / [под ред. И. В. Березина, Н. Л. Клячко, А. В. Левашова и др.]. – М. : Высш. шк., 1987. – 158 с.
286. Березов Т. Т. Биологическая химия / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – Москва : Медицина, 1983. – 752 с.
287. Martinek K. Mechanism of the catalysis by functional micelles containing a hydroxyl group / K. Martinek, A. V. Levashov, I. V. Berezin // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – Vol. 15. – P. 1275–1278.
288. Левашов А. В. Гидролиз *n*-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот, катализируемых нуклеофильным поверхностно-активным веществом. Мицеллярная модель действия сериновых протеиназ / А. В. Левашов, К. Мартинек, А. Т. Мевх // *Биоорганич. химия.* – 1975. – № 2. – С. 98–109.
289. Мосс Р. А. Бифункциональный мицеллярный катализ / Р. А. Мосс, Р. К. Маас, С. Рамасвамн. – М. : Мир, 1980. – С. 341–353.
290. O'Connor C. J. Surfactant systems as enzyme models / C. J. O'Connor, R. E. Ramage, A. J. Porter // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1981. – Vol. 15. – P. 25–70.
291. Guilbault G. G. Lipolysis of fluorescein and eosin esters. Kinetics of hydrolysis / G. G. Guilbault, D. N. Kramer // *Anal. Biochem.* – 1966. – Vol. 12. – P. 28–40.
292. Диацетилфлуоресцеин как флуорогенный субстрат холинэстеразы / С. В. Малеваный, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян и др. // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2000. – № 495, вып. 6 (29) – С. 34–39.
293. Яковлев В. А. Кинетика ферментативного катализа / В. А. Яковлев. – М. : Наука, 1965. – 248 с.
294. Садыков А. С. Холинэстеразы. Активный центр и механизм действия / А. С. Садыков. – Ташкент : Фан, 1976. – 206 с.
295. Яковлев В. А. Исследование конформационных изменений холинэстеразы методами вращательной дисперсии и дифференциальной спектрофотометрии / В. А. Яковлев, Р. С. Аюбекян // *Молекуляр. биология.* – 1968. – Т. 2, вып. 2. – С. 201–208.
296. Koshland D. E. The active site and enzyme action / D. E. Koshland // *Adv. Enzymol.* – 1960. – Vol. 22. – P. 45–97.
297. Kalidas C. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents / C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, № 3. – P. 819–852.
298. Medium Effects on the Prototropic Equilibria of Fluorescein Fluoro Derivatives in True and Organized Solution / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, Yu. A. Gurina [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114, N 13. – P. 4551–4564.

299. Стив Д. В. Супрамолекулярная химия / Д. В. Стив, Д. Л. Этвуд. – М. : Академкнига, 2007. – 480 с.
300. Connors K. A. The stability of cyclodextrin complexes in solution / K. A. Connors // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1325–1357.
301. Szejtli J. Introduction and overview of cyclodextrin chemistry / J. Szejtli // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98. – P. 1743–1753.
302. Hapiot F. Cyclodextrins as supramolecular hosts for organometallic complexes / F. Hapiot, S. Tilloy, E. Monflier // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106. – P. 767–781.
303. Phenolphthalein-modified β -cyclodextrin as a molecule-responsive colorless-to-color change indicator / T. Kuwabara, M. Takamura, A. Matsushita [et al.] // J. Org. Chem. – 1998. – Vol. 63, № 24. – P. 8729–8735.
304. Garcia-Rio L. Use of spectra resolution methodology to investigate surfactant/ β -cyclodextrin mixed systems / L. Garcia-Rio, A. Godoy // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 6400–6409.
305. On the possibility that cyclodextrins' chiral cavities can be available on AOT *n*-heptane reverse micelles. A UV-visible and induced circular dichroism study / O. F. Silva, J. J. Silber, R. H. Rossi [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 10703–10712.
306. Meras D. I. Complexation study of cinalukast and montelukast with cyclodextrines / D. I. Meras, A. Espinosa-Mansilla, D. A. Rodriguez // J. Pharmaceutical Biomedical Analysis. – 2007. – Vol. 43. – P. 1025–1032.
307. Greater fluorescence from styrylpyridinium dye upon complexation with cyclodextrin derivatives through a π - π interaction / I. Suzuki, C. Nakayama, M. Ui [et al.] // Analytical Sciences. – 2007. – Vol. 23. – P. 249–251.
308. Spectral properties and supramolecular inclusion complex formation between 2-styrylbenzothiazolium dye and cyclodextrins / I. Petkov, A. Petinova, S. S. Stoyanov [et al.] // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – Vol. 60. – P. 329–338.
309. Complexation of acridine orange by cucurbit[7]uril and β -cyclodextrin: photophysical effects and pK_a shifts / M. Shaikh, J. Mohanty, P. K. Singh [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. – 2008. – Vol. 7. – P. 408–414.
310. Exploring the picosecond time domain of the solvation dynamics of coumarin 153 within β -Cyclodextrins / J. Rodriguez, J. Marti, E. Guardia [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112. – P. 8990–8998.
311. Dynamics of supramolecular association monitored by fluorescence correlation spectroscopy / W. Al-Soufi, B. Reija, S. Felekyan [et al.] // Chem. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 9. – P. 1819–1827.

312. Pavlova G. M. Hydrodynamic and molecular characteristics of cyclodextrin molecules in solutions / G. M. Pavlova, E. V. Korneeva, N. A. Smolina // *Doklady Biochemistry Biophysics*. – 2009. – Vol. 426. – P. 164–166.
313. Hashemi J. Investigation of solvent effect and cyclodextrins on fluorescence properties of ochratoxin A / J. Hashemi, N. Alizadeh // *Spectrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 73. – P. 121–126.
314. The interaction of C.I. Basic Red 5 with complementary negatively charged hosts: 4-sulfonatocalix[4]arene and carboxymethyl- β -cyclodextrin / G. Zhang, D. Gao, J. Chao [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2009. – Vol. 82. – P. 40–46.
315. Self-assembly of cross-linked β -cyclodextrin nanocapsules / L. C. Jones, W. M. Lackowski, Yu. Vasilyeva [et al.] // *Chem. Commun.* – 2009. – N 11. – P. 1377–1379.
316. Guest–host interactions in the alkaline bleaching of triphenylmethane dyes catalysed by β -cyclodextrin / V. Raj, A. Sarathi, T. Chandrakala [et al.] // *J. Chem. Sci.* – 2009. – Vol. 121, № 4. – P. 529–534.
317. Khouri S. J. Circular dichroism and theoretical calculations of pinacyanol dimer inclusion in γ -cyclodextrin / S. J. Khouri, D. Richter, V. Buss // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2009. – Vol. 65. – P. 287–292.
318. Wagner B. D. The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous inclusion systems / B. D. Wagner // *Molecules*. – 2009. – Vol. 14. – P. 210–237.
319. Роик Н. В. Изучение комплексообразования в системе « β -циклодекстрин – *n*-аминобензойная кислота» / Н. В. Роик, Л. А. Белякова // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2009. – Вып. 15. – С. 69–79.
320. Белякова Л. А. Взаимодействие β -циклодекстринов с нитратами кадмия (II) и ртути (II) / Л. А. Белякова, Д. Ю. Ляшенко, А. Н. Шве́ц // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2009. – Вып. 15. – С. 80–86.
321. Cyclodextrins in DNA decompaction / A. Gonzalez-Perez, J. Carlstedt, R. S. Dias, B. Lindman // *Colloids Surf., B*. – 2010. – Vol. 76. – P. 20–27.
322. pH-responsive vesicle-like particles based on inclusion complexes between cyclodextrins and methyl orange / H. Zhang, L. Sun, Z. Liu [et al.] // *Colloids Surf., A*. – 2010. – Vol. 358. – P. 115–121.
323. Cyclodextrin-surfactant binding constant as driven force for uncomplexed cyclodextrin in equilibrium with micellar systems / M. Cepeda, R. Daviña, L. García-Río [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 499. – P. 70–74.
324. Self-assembled cyclodextrin aggregates and nanoparticles / M. Messner, S. V. Kurkov, Ph. Jansook, Th. Loftsson // *International J. Pharmaceutics*. – 2010. – Vol. 387. – P. 199–208.

325. Cyclodextrin-surfactant mixed systems as reaction media / G. Astray, A. Cid, L. García-Río [et al.] // *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. – 2010. – Vol. 35. – P. 105–129.
326. Studies of Triton X-165– β -cyclodextrin interactions using both extrinsic and intrinsic fluorescence / A. Mahata, D. Bose, D. Ghosh [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 347. – P. 252–259.
327. Белякова Л. А. Влияние строения поверхности β -циклодекстринодержущих кремнезёмов на адсорбцию нитрата ртути из разбавленных растворов / Л. А. Белякова, Д. Ю. Ляшенко, А. Н. Швец // *Журн. физ. химии*. – 2010. – Т. 84, №4. – С. 741–746.
328. Ros T. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives / T. Ros, M. Prato // *Chem. Commun.* – 1999. – № 8. – P. 663–669.
329. Arunkumar E. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation / E. Arunkumar, C. C. Forbes, B. D. Smith // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – № 19. – P. 4051–4059.
330. Song L.X. Binding affinity of novel cyclodextrin dimers to ethyl orange / L.X. Song // *Chinese Chem. Lett.* – 2002. – Vol. 13, № 10. – P. 1005–1006.
331. Sompornpisut P. An inclusion complex of β -cyclodextrin-*l*-phenylalanine: H NMR and molecular docking studies / P. Sompornpisut, N. Deechalao, J. Vongsvivut // *Science Asia*. – 2002. – Vol. 28. – P. 263–270.
332. Host-guest complexation studied by fluorescence correlation spectroscopy: adamantane-cyclodextrin inclusion / D. Granadero, J. Bordello, M. Pérez-Alvite [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2010. – Vol. 11. – P. 173–188.
333. Rekharsky M. V. Complexation thermodynamics of cyclodextrins / M. V. Rekharsky, Y. Inoue // *Chem. Rev.* – 1998. – Vol. 98. – P. 1875–1917.
334. Yang W. Effect of 4-sulphonato-calix[n]arenes and cyclodextrins on the solubilization of niclosamide, a poorlywater soluble anthelmintic / W. Yang, M. M. Villiers // *The AAPS Journal*. – 2005. – Vol. 7, № 1. – E241–E248.
335. Brewster M. E. Cyclodextrins as pharmaceutical solubilizers / M. E. Brewster, T. Loftsson // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 2007. – Vol. 59. – P. 645–666.
336. Сумина Е. Г. Применение циклодекстриновых подвижных фаз в тонкослойной хроматографии органических реагентов ксантеновых и хинолиновых рядов / Е. Г. Сумина, В. З. Атаян, С. Н. Штыков // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2008. – Т. 8, вып.1. – С. 83–93.
337. Buvari A. Complex formation of phenolphthalein and some related compounds with β -cyclodextrin / A. Buvari, L. Barcza, M. Kajtar // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1988. – Vol. 9. – P. 1687–1690.
338. Taguchi K. Transient binding of phenolphthalein-beta-cyclodextrin complex: an example of induced geometrical distortion / K. Taguchi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 108. – P. 2705–2709.

339. Yoshida N. Inclusion reactions of some phthalein and sulphophthalein compounds with cyclomalto-hexaose and -heptaose / N. Yoshida, T. Shirai, M. Fujimoto // *Carbohydrate Research*. – 1989. – Vol. 192. – P. 291–304.

340. Fluorescein modified β -cyclodextrin as a charge-changeable receptor / Y. Wang, T. Ikeda, A. Ueno [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – Vol. 34. – P. 4971–4974.

341. Strong binding between acidic guests and fluorescein modified γ -cyclodextrin via hydrogen bonding / F. Hamada, K. Ishikawa, Y. Higuchi [et al.] // *J. Inclus. Phenom. and Molec. Recogn. Chem.* – 1996. – № 25. – P. 283–294.

342. Broser V. W. Einschlußverbindungen und Verbindungen mit Einschlußbezirken in Lösung / V. W. Broser, W. Lautsch // *Z. Naturforschg.* – 1953. – Bd. 8b, H 12. – S. 711–722.

343. Lincoln S. F. Inclusion of rhodamine B by β -cyclodextrin. An equilibrium and kinetic spectrophotometric study / S. F. Lincoln, J. H. Coates, R. L. Schiller // *J. Incl. Phenom.* – 1987. – Vol. 5. – P. 709–716.

344. Liu Y. Inclusion complexation of β -cyclodextrin and 6-*O*- α -maltosyl- and 2-*O*-(2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrins with some fluorescent dyes / Y. Liu, C.-C. You // *J. Phys. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 14. – P. 11–16.

345. Photophysical properties and rotational relaxation dynamics of neutral red bound to β -cyclodextrin / M. K. Singh, H. Pal, A. S. R. Koti, A. V. Sarpe // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – Vol. 108. – P. 1465–1474.

346. Host-guest complexation of neutral red with macrocyclic host molecules: contrasting pK_a shifts and binding affinities for cucurbit[7]uril and β -cyclodextrin / J. Mohanty, A.C. Bhasikuttan, W.M. Nau [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 5132–5138.

347. Neckers D. C. Micro-organizational control of photochemical oxidations: Rose Bengal and derivatives (XV) / D. C. Neckers, J. Paczkowski // *Tetrahedron.* – 1986. – Vol. 42. – P. 4671–4683.

348. Funasaki N. Advances in physical chemistry and pharmaceutical applications of cyclodextrins / N. Funasaki, S. Ishikawa, S. Neya // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 1511–1524.

349. Klonis N. Spectral properties of the prototropic forms of fluorescein in aqueous solution / N. Klonis, W. H. Sawyer // *J. Fluorescence.* – 1996. – Vol. 6. – P. 147–157.

350. Sjöback R. Absorption and fluorescence properties of fluorescein / R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista // *Spectrochim. Acta. A.* – 1995. – Vol. 51. – P. L7–L21.

351. The influence of β -cyclodextrin on acid-base and tautomeric equilibrium of fluorescein dyes in aqueous solution / L. N. Bogdanova, N. O. Mchedlov-Petrosyan,

N. A. Vodolazkaya [et al.] // Carbohydrate Research. – 2010. – Vol. 345. – P. 1882–1890.

352. Исаенко Ю. В. Инверсия констант ступенчатой диссоциации тимолфталейна как результат избирательного связывания нейтральной формы индикатора / Ю. В. Исаенко, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 206–208.

353. Modern supramolecular chemistry. Strategies for macrocycle synthesis / [eds. F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski]. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – 400 p.

354. Gutsche C. D. Calixarenes revisited / C. D. Gutsche. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. – 233 p.

355. Gutsche C. D. Calixarenes. An Introduction / C. D. Gutsche. – Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2008. – 276 p.

356. Hamilton K. Synthesis, characterization, and application of water-soluble chiral calix[4]arene derivatives in spectroscopy and capillary electrokinetic chromatography: a thesis in fulfillment of the thesis required for the degree of Doctor of Philosophy in chemistry / Hamilton Kim. – Louisiana, 2003. – 150 p.

357. Химия комплексов «гость-хозяин». Синтез, структуры и применения / [под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера]. – М. : Мир, 1988. – 511 с.

358. Sliwa W. Calixarene complexes with transition metal and actinide ions / W. Sliwa // Croatica Chemica Acta. – 2002. – № 75. – P. 131–153.

359. Solvent extraction of metal picrates with calix[4]arene derivatives / M. Mocerino, K. Mishima, H. Nishioka [et al.] // Analytical Sciences. – 2001. – Vol. 17. – P. 223–224.

360. Investigation of tetramethylenesulfonated calix[4]resorcinarene interactions with azo dyes in aqueous solution / J. E. Morozova, E. Kh. Kazakova, D. A. Mironova [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114, № 41. – P. 13152–13158.

361. Methylene blue-calixarenesulfonate supramolecular complexes and aggregates in aqueous solutions / O. Varga, M. Kubinyi, T. Vidóczy [et al.] // J. Photochem. Photobiol. – 2009. – Vol. 207. – P. 167–172.

362. Guo D.-Sh. Selective binding behaviors of *p*-sulfonatocalixarenes in aqueous solution / D.-Sh. Guo, K. Wang, Y. Liu // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – Vol. 62. – P. 1–21.

363. Solvent effect on complexation of Cs⁺ and K⁺ cations by calix[4]-bis-crown-6 / P. Khazaeli-Parsa, M. Mahmouduan, F. Fattahi [et al.] // J. Sci. I.A.U. – 2006. – Vol. 16, № 60. – P. 40–45.

364. Rehm M. Water-soluble calixarenes-self-aggregation and complexation of noncharged aromatic guests in buffered aqueous solution / M. Rehm, M. Frank, J. Schatz // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50. – P. 93–96.

365. Stereochemistry and thermodynamics of the inclusion of aliphatic and aromatic anionic guests in a tetracationic calix[4]arene in acidic and neutral aqueous solutions / C. Sgarlata, C. Bonaccorso, F. G. Gulino [et al.] // New J. Chem. – 2009. – Vol. 33. – P. 991–997.

366. Monotopic and heteroditopic calix[4]arene receptors as hosts for pyridinium and viologen ion pairs: a solution and solid-state study / L. Pescatori, A. Arduini, A. Pochini [et al.] // Org. Biomol. Chem. – 2009. – Vol. 7. – P. 3698–3708.

367. Inclusion of aromatic and aliphatic anions into a cationic water-soluble calix[4]arene at different pH values / C. Sgarlata, C. Bonaccorso, F. G. Gulino [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50. – P. 1610–1613.

368. O'Farrell C. M. Water-soluble calix[4]resorcinarenes as chiral NMR solvating agents for phenyl-containing compounds / C. M. O'Farrell, T. J. Wenzel // Tetrahedron: Asymmetry. – 2008. – Vol. 19. – P. 1790–1796.

369. IR and NMR spectra, intramolecular hydrogen bonding and conformations of mercaptothiacalix[4]arene molecules and their *para-tert*-butyl-derivative / S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. V. Chernova [et al.] // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2008. – Vol. 60. – P. 281–291.

370. Liu Yu. Intermolecular complexation thermodynamics between water-soluble calix[4]arenes and diazacycloalkanes / Yu. Liu, E.-C. Yang, Y. Chen // Thermochimica Acta. – 2005. – Vol. 429. – P. 163–166.

371. Evaluation of a cationic calix[4]arene: solubilization and self-aggregation ability / E. V. Ukhatskaya, S. V. Kurkov, S. E. Matthews [et al.] // International J. Pharmaceutics. – 2010. – Vol. 402. – P. 10–19.

372. Porphyrin/calixarene self-assemblies in aqueous solution / P. Kubata, K. Lang, P. Lhotak [et al.] // J. Photochem. Photobiol. – 2008. – Vol. 198. – P. 18–25.

373. Spontaneous self-assembly of water-soluble nucleotide calixarene conjugates in small micelles coalescing to microspheres / G. M. L. Consoli, G. Granata, R. Lo Nigro [et al.] // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 6194–6200.

374. The influence of cationic tetrapropoxycalix[4]arene choline on protolytic equilibria of acid-base indicators in aqueous solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, L. N. Vilkova [et al.] // J. Mol. Liq. – 2009. – Vol. 145. – P. 197–203.

375. Dendrimers / [ed. F. Vögtle]. – Berlin : Spriger-Verlag, 1998. – 228 p.

376. Zeng F. Dendrimers in supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly / F. Zeng, S. C. Zimmerman // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1681–1712.

377. Host-guest chemistry of dendrimer-drug complexes. 4. An in-depth look into the binding/encapsulation of guanosine monophosphate by dendrimers / J. Hu, M. Fang, Y. Cheng [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114, № 21. – P. 7148–7157.

378. Pérez J. Roadmap report on dendrimers / J. Pérez, B. L. C. Escolano. – Barcelona : NanoRoadMap Project, 2005. – 37 p.
379. Klajnert B. Dendrimers: properties and applications / B. Klajnert, M. Bryszewska // *Acta Biochimica Polonica*. – 2001. – Vol. 48, № 1. – P. 199–208.
380. Baars M. Dendritic macromolecules. Host-guest chemistry and self-assembly by design: a thesis in fulfillment of the thesis required for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry / Baars Maurice. – Netherlands, 2000. – 185 p.
381. Fischer M. Dendrimers: from design to applications – a progress report / M. Fischer, F. Vögtle // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1999. – Vol. 38. – P. 884–905.
382. Aluenta F. Dendrimers: a new class of nanoscopic containers and delivery devices / F. Aluenta, W. Hayes, S. Raynold // *Eur. Polym. J.* – 2003. – Vol. 39, № 9. – P. 1741–1771.
383. Dendrimers V: functional and hyperbranched building blocks, photophysical properties, applications in materials and life sciences / F. Balzani, P. Ceroni, C. Saudan [et al.] // *Top. Curr. Chem.* – 2003. – Vol. 228. – P. 159–200.
384. Morara A. Characterization of a modified poly(propylene imine) dendrimer host system: PhD Thesis / Morara Amy – University of Arkansas at Monticello, 2005. – 149 p.
385. Njikang G. Interfacial properties of amphiphilic dendritic polymers: a thesis presented to University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in chemistry / Njikang Gabriel – Canada, 2006. – 150 p.
386. Gupta U. Polypropylene imine dendrimer mediated solubility enhancement: effect of pH and functional groups of hydrophobes / U. Gupta, H. B. Agashe, N. K. Jain // *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* – 2007. – Vol. 10, № 3. – P. 358–367.
387. A new class of polymers: starburst dendritic macromolecules / D.A. Tomalia, H. Baker, J.R. Dewald [et al.] // *Polym. J.* – 1985. – Vol. 17. – P. 117–132.
388. Synthesis and spectral properties of new green fluorescent poly(propyleneimine) dendrimers modified with 1,8-naphthalimide as sensors for metal cations / I. Grabchev, P. Bosch, M. McKenna [et al.] // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – P. 6755–6762.
389. Cross-linked hyperbranched polyglycerols as hosts for selective binding of guest molecules / E. Burakowska, J. R. Quinn, S. C. Zimmerman [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 10574–10580.
390. Encapsulation and quantification of multiple dye guests in unmodified poly(amidoamine) dendrimers as a function of generation / K. K. Kline, E. J. Morgan, L. K. Norton [et al.] // *Talanta*. – 2009. – Vol. 78. – P. 1489–1491.

391. Willerich I. Structure and thermodynamics of ionic dendrimer dye assemblies / I. Willerich, H. Ritter, F. Grohn // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. – P. 3339–3354.
392. Wan D. Macromolecular nanocapsule derived from hyperbranched polyethylenimine (HPEI): mechanism of guest encapsulation versus molecular parameters / D. Wan, J. Yuan, H. Pu // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42. – P. 1533–1540.
393. Xu Sh. Water-soluble pH-responsive dendritic core-shell nanocarriers for polar dyes based on poly(ethyleneimine) / Sh. Xu, Y. Luo, R. Haag // *Macromol. Biosci.* – 2007. – Vol. 7. – P. 968–974.
394. Bauer R. E. Precision host-guest chemistry of polyphenylene dendrimers / R. E. Bauer, Ch. G. Clark, K. Mullen // *New J. Chem.* – 2007. – Vol. 31. – P. 1275–1282.
395. Optical gain enhancement using a carbosiloxane dendrimer in dilute solution of rhodamine B / M.-L. Zheng, W.-Q. Chen, Ch.-F. Li [et al.] // *Chem. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 8. – P. 810–814.
396. Binding properties of polyamidoamine dendrimers / B. Klajnert, A. Pastucha, D. Shcharbin [et al.] // *J. Applied Polymer Science.* – 2007. – Vol. 103. – P. 2036–2040.
397. Shcharbin D. Does fluorescence of ANS reflect its binding to PAMAM dendrimer? / D. Shcharbin, M. Szwedzka, M. Bryszewska // *Bioorganic Chemistry.* – 2007. – Vol. 35. – P. 170–174.
398. Kim Y. Applications of dendrimers in bio-organic chemistry / Y. Kim, S. C. Zimmerman // *Current Opinion in Chemical Biology.* – 1998. – Vol. 2. – P. 733–742.
399. Richter-Egger D.L. Spectroscopic investigations of poly(propyleneimine)-dendrimers using the solvatochromic probe phenol blue and comparisons to poly(amidoamine) dendrimers / D. L. Richter-Egger, A. Tesfai, Sh. A. Tucker // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 5743–5751.
400. Fluorescent guests hosted in fluorescent dendrimers / V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann [et al.] // *Tetrahedron.* – 2002. – Vol. 58. – P. 629–637.
401. Yang H. Dendrimers for pharmaceutical and biomedical applications / H. Yang, W.J. Kao // *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* – 2006. – Vol. 17, № 1–2. – P. 3–19.
402. Holister P. Dendrimers. Technology white papers / P. Holister, C. R. Vas, T Harper. – Cientifica, 2003. – 15 p.
403. Tan S. Aggregation of hydrophobically modified poly(propylene imine) dendrimer / S. Tan, A. Su, W. T. Ford // *Eur. Phys. J.* – 2008. – Vol. 27. – P. 205–211.

404. De Gennes P.-G. Statistics of “starburst” polymers / P.-G. de Gennes, H. Hervet // *J. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 44. – L-351.
405. Welch P. Tuning the density profile of dendritic polyelectrolytes / P. Welch, M. Muthukumar // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31. – P. 5892–5897.
406. Protonation mechanism of poly(propylene imine) dendrimers and some associated oligo amines / G. J. M. Koper, M. H. P. van Genderen, C. Elissen-Roman [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – P. 6512–6521.
407. Amphiphilic dendrimers as building blocks in supramolecular assemblies / A. P. H. J. Schenning, C. Elissen-Roman, J.-W. Weener [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120. – P. 8199–8208.
408. Catalysis by hydrophobically modified poly(propylene imine) dendrimers having quaternary ammonium and tertiary amine functionality / E. Murugan, R. L. Sherman, H. O. Spivey [et al.] // *Langmuir.* – 2004. – Vol. 20. – P. 8307–8312.
409. Study of streptavidin coated onto PAMAM dendrimer modified magnetite nanoparticles / F. Gao, B.-F. Pan, W.-M. Zheng [et al.] // *J. Magnetism and Magnetic Materials* . – 2005. – № 239. – P. 48–54.
410. The nature of cationic poly(propylene imine) dendrimers in aqueous solutions as studied using versatile indicator dyes / E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // *Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC’07) : International Conference, devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov, June 26-30, 2007 : abstract.* – Kharkiv, 2007. – P. 176–179.
411. Langereis S. Dendritic MRI contrast agents: synthetic strategies for targeting and multivalency / Sander Langereis. – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2005. – 158 p.
412. The Nature of Aqueous Solutions of a Cationic Calix[4]arene: A Comparative Study of Dye – Calixarene and Dye – Surfactant Interactions [Electronic resource] / N. O. Mchedlov-Petrosyan, L. N. Vilkova, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Sensors.* – 2006. – Vol. 6. – P. 962–977
413. Schenning A. P. H. J. Energy transfer in supramolecular assemblies of oligo(p-phenylene vinylene)s terminated poly(propylene imine) dendrimers / A. P. H. J. Schenning, T. Peeters, E. W. Meijer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – P. 4489–4495.
414. Unimolecular micelles / G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker [et al.] // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1991. – Vol. 30. – P. 1178–1180
415. Synthesis, characterization, and guest-host properties of inverted unimolecular dendritic micelles / S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 7398–7399.

416. Moorefield C. N. Unimolecular micelles: supramolecular use of dendritic constructs to create versatile molecular containers / C. N. Moorefield, G. R. Newkome // *C. R. Chimie.* – 2003. – Vol. 6. – P. 715–724.

417. Dendrimers with hydrophobic cores and the formation of supramolecular dendrimer-surfactant assemblies / D. M. Watkins, Y. Sayed-Sweet, J. W. Klimash [et al.] // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13. – P. 3136–3141.

418. Topographical and photophysical properties of poly(amidoamine) dendrimer with ionic surfactants / M. S. Bakshi, A. Kaura, R. Sood [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2005. – Vol. 266, № 1-3. – P. 181–190.

419. Eosin molecules hosted into a dendrimer which carries thirty-two dansyl units in the periphery: a photophysical study / V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann [et al.] // *Chem. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 1, №4. – P. 224–227.

420. Arimori S. Tailor-making of desired assemblies from well-designed monomers: use of calix[4]arene conformers as building blocks / S. Arimori, T. Nagasaki, S. Shinkai // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* – 1993. – Vol. 1. – P. 887–889.

421. Якубовская А.Г. Ионные равновесия кислотно-основных индикаторов в мицеллярных средах. Ионизация динитрофенолов в водных растворах катионного и цвиттерионного поверхностно-активных веществ / А. Г. Якубовская, Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedлов-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2006. – № 731, вип. 14 (37). – С. 217–229.

422. Procedures for the selective alkylation of calix[6]arenes at the lower rim / R. G. Janssen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt [et al.] // *Synthesis.* – 1993. – P. 380–386.

423. Double partial cone conformation for $\text{Na}_8\{\text{calix[6]arene sulfonate}\} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ and its parent acid / J. L. Atwood, D. L. Clark, R. K. Juneja [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 7558–7559.

424. Karukstis K. K. Spectroscopic characterization of azo dye aggregation on dendrimer surfaces / K. K. Karukstis, L. A. Perelman, W. K. Wong // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18, № 26. – P. 10363–10371.

425. Reeves R. L. The nature of species giving spectral changes in an azo dye on interaction with cationic surfactant below the critical micelle concentration / R. L. Reeves, R. S. Kaiser, H. W. Mark // *J. Colloid Interface Sci.* – 1973. – Vol. 45, № 2. – P. 396–405.

426. Buwalda R. T. Aggregation of azo dyes with cationic amphiphiles at low concentrations in aqueous solutions / R. T. Buwalda, J. M. Jonker, I. B. F. N. Engberts // *Langmuir.* – 1995. – Vol. 15. – P. 1083–1089.

427. Пальчевский В. В. Спектры поглощения метилоранжа в концентрированных растворах солей / В. В. Пальчевский, М. С. Захарьевский,

Т. М. Кальварская // Вестник Ленинградского университета. – 1962. – № 16. – С. 125–130.

428. Amis E. S. The entropies and energies of activation of ionic reactions. The kinetics of the alkaline fading of brom phenol blue in isodielectric media / E. S. Amis, V. K. La Mer // J. Chem. Phys. – 1933. – Vol. 289, № 1. – P. 905–913.

429. Sager E.E. The effect of substituents upon the rate of fading of some sulfonphthalein indicators in alkaline solutions / E. E. Sager, A. A. Maryott, M. R. Schooley // J. Phys. Chem. – 1948. – Vol. 70. – P. 732–736.

430. Стабілізація холинестеразы в мицелярній середі цвितтерионного поверхностно-активного речовини / С.В. Малеваний, Н.А. Водолазкая, Н.О. Мчедлов-Петросян и др. // Доповіді Національної Академії наук України. – 2003. – № 1. – С. 145–148.

431. Polyelectrolyte brushes: counterion distribution and complexation properties / Y. Tran, P. Auroy, L.-T. Lee [et al.] // Physical Rev. E. – 1999. – Vol. 60, № 6. – P. 6984–6990.

432. Guo X. Synthesis of spherical polyelectrolyte brushes by photoemulsion polymerization / X. Guo, M. Ballauff // Macromolecules. – 1999. – Vol. 32. – P. 6043–6046.

433. Wittemann A. Adsorption of proteins on spherical polyelectrolyte brushes in aqueous solution / A. Wittemann, B. Haupt, M. Ballauff // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 5. – P. 1671–1677.

434. The effect of grafting density on binding isotherms of cationic surfactants to a polyacrylic acid brush / O. Pyshkina, V. Sergeev, A. Zezin [et al.] // Langmuir. – 2003. – Vol. 19. – P. 2000–2006.

435. Mechanism of proton binding to spherical polyelectrolyte brushes studied in situ using two-photon excitation fluorescence fluctuation spectroscopy / C. Czeslik, R. Jansen, M. Ballauff [et al.] // Physical Rev. E. – 2004. – Vol. 69. – P. 1–9.

436. Wittemann A. Secondary structure analysis of proteins embedded in spherical polyelectrolyte brushes by FT-IR spectroscopy / A. Wittemann, M. Ballauff // Anal. Chem. – 2004. – Vol. 76. – P. 2813–2819.

437. Activity of enzymes immobilized in colloidal spherical polyelectrolyte brushes / B. Haupt, Th. Neumann, A. Wittemann [et al.] // Biomacromolecules. – 2005. – Vol. 6. – P. 948–955.

438. Mei Y. Synthesis and characterization of cationic spherical polyelectrolyte brushes: PhD Thesis / Mei Yu. – Bayreuth, 2005. – 100 p.

439. Mei Y. Effect of counterions on the swelling of spherical polyelectrolyte brushes / Y. Mei, M. Ballauff // Eur. Phys. J. E. – 2005. – Vol. 16. – P. 341–349.

440. Sharma G. Generation of metal nanoparticles in spherical polyelectrolyte brushes and their application in heterogeneous catalysis: PhD Thesis / Sharma Geeta. – Bayreuth, 2005. – 120 p.

441. Lu Y. Supramolecular structures generated by spherical polyelectrolyte brushes and their application in catalysis / Y. Lu, A. Wittemann, M. Ballauff // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – Vol. 30. – P. 806–815.
442. Ballauff M. Spherical polyelectrolyte brushes / M. Ballauff // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 32. – P. 1135–1151.
443. Sharma G. Cationic spherical polyelectrolyte brushes as nanoreactors for the generation of gold particles / G. Sharma, M. Ballauff // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – Vol. 25. – P. 547–552.
444. Mechanism of the formation of amorphous gold nanoparticles within spherical polyelectrolyte brushes / M. Schrunner, F. Polzer, Y. Mei [et al.] // *Macromol. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 208. – P. 1542–1547.
445. Stable bimetallic gold-platinum nanoparticles immobilized on spherical polyelectrolyte brushes: synthesis, characterization, and application for the oxidation of alcohols / M. Schrunner, S. Proch, Y. Mei [et al.] // *Adv. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 1928–1933.
446. Neumann T. High activity of enzymes immobilized in colloidal nanoreactors / T. Neumann, B. Haupt, M. Ballauff // *Macromol. Biosci.* – 2004. – Vol. 4. – P. 13–16.
447. Lu Y. Spherical Polymer Brushes / Y. Lu, M. Ballauff, A. Wittemann // *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* – 2012. – Vol. 6. – P. 265–292.
448. Microsurface potential measurements: repulsive forces between polyelectrolyte brushes in the presence of multivalent counterions / Ch. Schneider, A. Jusufi, R. Farina [et al.] // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 10612–10615.
449. Hariharan R. Ionic strength effects in polyelectrolyte brushes: the counterion correction / R. Hariharan, C. Biver, W. B. Russel // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31, N 21. – P. 7514–7518.
450. Spatial correlation of spherical polyelectrolyte brushes in salt-free solution as observed by small-angle X-ray scattering / Q. de Robillard, X. Guo, M. Ballauff [et al.] // *Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33. – P. 9109–9114.
451. Use of anomalous small-angle X-ray scattering for the investigation of highly charged colloids / N. Digeneouts, R. Merkle, X. Guo [et al.] // *J. Appl. Cryst.* – 2003. – Vol. 36. – P. 578–582.
452. Electrokinetic characterization of poly (acrylic acid) and poly(ethylene oxide) brushes in aqueous solutions / R. Zimmermann, W. Norde, M. A. Cohen Stuart [et al.] // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21, № 11. – P. 5108–5114.
453. Drechsler M. Adsorption of cationic surfactants on anionic spherical polyelectrolyte brushes / M. Drechsler, M. Ballauff, L. V. Samokhina // *PMSE Preprints.* – 2006. – Vol. 94. – P. 638–639.

454. Salt-induced contraction of polyelectrolyte brushes / F. Muller, G. Romet-Lemonne, M. Delsanti [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17, № 45. – P. 3355–3361.
455. Wittemann A. Temperature-induced unfolding of ribonuclease: a embedded in spherical polyelectrolyte brushes / A. Wittemann, M. Ballauff // *Macromol. Biosci.* – 2005. – Vol. 5. – P. 13–20.
456. Polyelectrolyte-mediated protein adsorption: fluorescent protein binding to individual polyelectrolyte nanospheres / K. Anikin, C. Röcker, A. Wittemann [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 12. – P. 5418–5420.
457. High capacity, charge-selective protein uptake by polyelectrolyte brushes / A. Kusumo, L. Bombalski, Q. Lin [et al.] // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23, № 8. – P. 4448–4454.
458. Multicomponent polymer brushes / F. Zhou, Z. Zheng, B. Yu [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 50. – P. 16253–16258.
459. Spherical Polyelectrolyte brushes as carriers for catalytically active metal nanoparticles / M. Yu, Y. Lu, M. Schrunner [et al.] // *Macromol. Symp.* – 2007. – Vol. 254. – P. 42–45.
460. Hayakawa K. Surfactant-polyelectrolyte interactions 1. Binding of doddecyltrimethylammonium ions by sodium dextransulfate and sodium poly(styrenesulfonate) in aqueous solutions in the presence of sodium chloride / K. Hayakawa, J. C. T. Kwak // *J. Phys.Chem.* – 1982. – Vol. 86, № 19. – P. 3866–3870.
461. Mel'nikov S. M. Discrete coil-globule transitions of large DNA induced by cationic surfactant / S. M. Mel'nikov, V. G. Sergeev, K. Yoshikawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117, № 9. – P. 2401–2408.
462. End-grafted polymers with surfactants: a theoretical model / E. P. K. Currie, J. van der Gucht, O. V. Borisov, M. A. Cohen Stuart // *Langmuir.* – 1998. – Vol. 14, № 20. – P. 5740–5750.
463. Conradi R. Binding of oppositely charged surfactants to poly(methacrylic acid) brushes / R. Conradi, J. Rühe // *Macromolecules.* – 2005. – Vol. 38. – P. 6140–6152.
464. Samokhina L.V. Binding of oppositely charged surfactants to spherical polyelectrolyte brushes: a study by cryogenic transmission electron microscopy / L. V. Samokhina, M. Schrunner, M. Ballauff // *Langmuir.* – 2007. – Vol.23, № 7. – P. 3615–3619.
465. Effect of nano-clay platelets on the J-aggregation of thiacyanine dye organized in Langmuir-Blodgett films: a spectroscopic investigation / D. Bhattacharjee, S. A. Hussain, S. Chakraborty [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2010. – Vol. 77. – P. 232–237.

466. Fluorescence resonance energy transfer between organic dyes absorbed onto nano-clay and Langmuir-Blodgett (LB) films / S. A. Hussain, S. Chakraborty, D. Bhattacharjee [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2010. – Vol. 75. – P. 664–670.

467. Gutierrez H. Phase transitions in Langmuir monolayer of long chain attached fluorescein studied by second harmonic generation technique / H. Gutierrez, L. Echevarria, M. Caetano // *Colloids Surf. A*. – 2009. – Vol. 348. – P. 64–69.

468. Peng J. B. The structure of Langmuir-Blodgett films of fatty acids and their salts / J. B. Peng, G. T. Barbes, I. R. Gentle // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 91. – P. 163–219.

469. Особенности формирования пленок Ленгмюра–Блоджетт из растворов гребнеобразных полимеров / Н. Д. Степина, В. В. Клечковская, Л. Г. Янусова [и др.] // *Кристаллография*. – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 665–675.

470. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 465 с.

471. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // *Успехи физ. наук*. – 1989. – Т. 155, № 3. – С. 443–480.

472. Блинов Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур / Л. М. Блинов // *Успехи химии*. – 1983. – Т. 52, вып. 8. – С. 1263–1300.

473. Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе дециловых эфиров ксантеновых красителей / В. И. Алексеева, Н. Х. Ибраев, Е. А. Лукьянец [и др.] // *Журн. физ. химии*. – 1999. – Т. 73. – С. 2217–2222.

474. Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей / В. В. Арсланов // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63, № 1. С. 3–42.

475. Мишук Т. Определение молекулярного веса белков при помощи поверхностных весов горизонтального типа / Т. Мишук, Ф. Эйрих // *Мономолекулярные слои*. – 1956. – С. 25–46.

476. Baker S. The preparation of high quality Y-type polyimide Langmuir-Blodgett films / S. Baker, A. Seki, J. Seto // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 180. – P. 263–270.

477. Получение и исследование пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе соли полиамидокислоты, содержащей краситель родаминового ряда / С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Г. Ю. Науменко [и др.] // *Журн. физ. химии*. – 1999. – Т. 73, № 9. – С. 1689–1691.

478. Lascevsky A. Polymerization of hydrocarbon and fluocarbon amphiphiles in Langmuir–Blodgett multilayers / A. Lascevsky, H. Ringsdorf, G. Schmidt // *Thin Solid Films*. – 1985. – Vol. 134. – P. 153–172.

479. Uekita M. Heat-stable aromatic polymer precursors as Langmuir-Blodgett film materials / M. Uekita, H. Awaji, M. Murata // *Thin Solid Films*. – 1988. – Vol. 160. – P. 21–32.
480. Fukuda K. Polymerizabilities of amphiphilic monomer with controlled arrangements in Langmuir-Blodgett films / K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara // *Thin Solid Films*. – 1988. – Vol. 160. – P. 43–52.
481. Свойства пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе метилового оранжевого и полиамидокислоты / С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Т. Д. Смирнова [и др.] // *Журн. физ. химии*. – 1997. – Т. 71, № 7. – С. 1292–1295.
482. Application of polyimide Langmuir-Blodgett films to deep UV resists / M. Uekita, H. Awaji, M. Murata [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 180. – P. 271–276.
483. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / [Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус и др.]. – Л. : Наука, Ленингр. отделение, 1968. – 211 с.
484. The Influence of Lead (II) Ions Introduced into the Subphase on the Stability of Mixed "Polyamic Acid + Surfactant" Monolayers and Manufacturing of Dye-Containing Langmuir-Blodgett Polymeric Films / O. N. Bezkravnaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan, Yu. N. Savvin [et al.] // *J. Brazilian Chemical Society*. – 2006. – Vol. 17, № 4. – P. 655–666.
485. pH сенсорные материалы на основе полимерных наноразмерных структур / О. Н. Безкровная, Н. О. Мchedlov-Петросян, Н. А. Водолазкая и др. // *Доповіді Національної Академії наук України*. – 2008. – № 7. – С. 130–135.
486. Global analysis of the fluorescence decay of *N,N'*-dioctadecyl rhodamin B in Langmuir-Blodgett films of diacylphosphatidic acids / P. Ballet, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 13701–13515.
487. Miura A. Picosecond fluorescence dynamics of dioctadecylrhodamine B at air/water interface: micropolarity and cluster formation / A. Miura, N. Tamai // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 328. – P. 23–31.
488. Vuorima E. Effect of compound on the dimerization of sulphorhodamine B in Langmuir-Blodgett films / E. Vuorima, L. V. Belovolova, H. Lemmetyinen // *J. Luminescence*. – 1997. – Vol. 71. – P. 57–63.
489. Ray K. Adsorption of sulforodamine dyes in cationic Langmuir-Blodgett films: spectroscopic and structural studies / K. Ray, H. Nakahara // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106. – P. 92–100.
490. Spectroscopic properties of an amphiphilic styryl pyridinium dye in Langmuir-Blodgett films / A. A. Turshatov, M. L. Bossi, D. Möbius [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. – P. 336–339.

491. Синтез красителей на основе родамина Б, имеющего длинноцепочечные алкильные группы, и получение пленок Ленгмюра-Блоджетт / N. Yonezawa, M. Ohno, S. Suga [et al.] // J. of the Chemical Society of Japan. – 1987. – № 1. – P. 116–118.
492. Slyadneva O. Second harmonic generation from insoluble films of a rhodamine dye at the air-water interface: effect of sodium dodecylsulfate / O. Slyadneva, A. Harata, Y. Hatano // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 260. – P. 142–148.
493. Потенциометрическое изучение окисленных углей в водных растворах поверхностно-инактивных электролитов / Ю. А. Тарасенко, С. А. Копыл, В. Ф. Лапко [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, вып. 11. – С. 1780–1783.
494. Solid-phase for the determination of anionic surfactants in water / O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, S. A. Verba [et al.] // Analyst. – 1998. – Vol. 123. – P. 1583–1586.
495. Запорожець О. А. Взаємодія барвників аніонної природи з іммобілізованою четвертинною аміноамонієвою сіллю / О. А. Запорожець // Вісн. Київськ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Сер.: Хімія. – 2002. – Вип. 38. – С. 33–36.
496. Fendler J. H. Self-assembled nanostructured materials / J. H. Fendler // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8, № 8. – P. 1616–1624.
497. Studies on the growth and characterization of CdS and PbS nanoparticles using sugar-ester nonionic water-in-oil microemulsion / P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang [et al.] // J. Crystal Growth. – 2003. – Vol. 54. – P. 235–243.
498. Wu M.-L. Synthesis of Pt/Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions / M.-L. Wu, L.-B. Lai // Colloids Surf., A. – 2004. – Vol. 244, № 1. – P. 159–167.
499. Brown G. Q. Core-referenced ratiometric fluorescent potassium sensors using self-assembled ultrathin films on europium nanoparticles / G. Q. Brown, M. J. McShane // Sensors J. – 2005. – Vol. 5, № 6. – P. 1197–1205.
500. Суздаев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
501. Stöber W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – Vol. 26, № 1. – P. 62–69.
502. Surficial, liquid sorption and monolayer forming properties of hydrophilic and hydrophobic Stöber silica particles / I. Dekany, J. Nemeth, M. Szekeres [et al.] // Colloids Surf. – 1998. – Vol. 141. – P. 327–334.

503. Atomic force microscopy study on structure and properties of irradiation grafted silica particles in polypropylene – based nanocomposites / M. Q. Zhang, M. Z. Rong, H. M. Zeng [et al.] // *J. Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 80. – P. 2218–2227.
504. Size, volume fraction and nucleation of Stober silica nanoparticles / D. L. Green, J. S. Lin, Yu.-F. Lam [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 266. – P. 346–358.
505. Energy transfer in fluorescent silica nanoparticles / M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni [et al.] // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 2989–2991.
506. Ichimura K. Solid-state solvatochromic behavior of Reichardt's dye crystals hybridized with silica nanoparticles / K. Ichimura, A. Fuabiki, K. Aoki // *Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 39. – P. 586–587.
507. Adsorption of organic molecules on silica surface / S. K. Parida, S. Dash, S. Patel [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 121. – P. 77–110.
508. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface / R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 103. – P. 219–304.
509. Smart control of monodisperse Stöber silica particles: effect of reactant addition rate on growth process / K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison [et al.] // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21. – P. 1516–1523.
510. Bolt G.H. Determination of the charge density of silica sols / G.H. Bolt // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 61. – P. 1166–1169.
511. CTAB mediated reshaping of metallodielectric nanoparticles / C. M. Aguirre, T. R. Kaspar, C. Radloff [et al.] // *Nanoletters*. – 2003. – Vol. 3, № 12. – P. 1707–1711.
512. Asymmetrically modified silica particles: a simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water / Y. K. Takahara, S. Ikeda, S. Ishino [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127, № 17. – P. 6271–6275.
513. Binks B. P. Synergetic interactions in emulsion stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant / B. P. Binks, J. A. Rodrigues, W. J. Frith // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, № 7. – P. 3626–3636.
514. Nanosized mesoporous silica coatings on ceramic foams: new hierarchical rigid monoliths / L. Huerta, J. El Haskauri, D. Vie [et al.] // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19, № 5. – P. 1082–1088.
515. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers / S. Santra, P. Zhang, K. Wang [et al.] // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 4988–4993.
516. Wang W. Photochemical incorporation of silver quantum dots in monodisperse silica colloids for photonic crystal applications / W. Wang, S.A. Asher // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 123. – P. 12528–12535.

517. Jiang Z.-J. Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres / Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, L.-W. Sun // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 5. – P. 1730–1735.
518. Binks B. P. Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles / B. P. Binks, T. S. Horozov // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2005. – Vol. 44. – P. 3722–3725.
519. Somasundaran P. Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface / P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau // *J. Phys. Chem.* – 1966. – Vol. 70, № 1. – P. 90–96.
520. Adsorption of cationic surfactants on silica / T. P. Goloub, L. K. Koopal, B. H. Bijsterbosch [et al.] // *Langmuir.* – 1996. – Vol. 12. – P. 3188–3194.
521. Counterion effects on hexadecyltrimethylammonium surfactant adsorption and self-assembly on silica / S. B. Velegol, B. D. Fleming, S. Biggs [et al.] // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16. – P. 2548–2552.
522. Liu J. F. AFM study of adsorption of cationic surfactants and cationic polyelectrolytes at the silica-water interface / J. F. Liu, G. Min, W. A. Ducker // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17, № 16. – P. 4895–4903.
523. Structure of a cationic surfactant at the silica-water interface / A. R. Rennie, E. M. Lee, E. A. Simister [et al.] // *Langmuir.* – 1990. – Vol. 6. – P. 1031–1034.
524. Study of the adsorption from aqueous solution of hexaoxyethylene glycol monododecyl ether (C12E6) on silica substrate using the technique of neutron reflecting / D. C. McDermott, J. R. Lu, E. M. Lee [et al.] // *Langmuir.* – 1992. – Vol. 8. – P. 1204–1210.
525. Thomas R. K. Neutron reflection from hexadecyltrimethylammonium bromide adsorbed on smooth and rough silicon surfaces / R. K. Thomas, A. R. Rennie, J. Penfold // *Langmuir.* – 1996. – Vol. 12. – P. 6036–6043.
526. Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle-water interface / W. Wang, B. Gu, L. Liang [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 17477–17483.
527. Исаенко Ю. В. Кислотность, сольватация и сольватохромия в микроэмульсиях: дисс... канд. хим. наук / Исаенко Ю. В. – Х., 2004. – 277 с.
528. Кисотно-основные равновесия бромтимолового синего в полимерных пленках Ленгмюра-Блоджетт различного состава / Е. С. Бакай, Н. А. Водолазкая, О. Н. Безкровная и др. // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2005. – № 669, вип. 13 (36). – С. 184–187.
529. Берштейн И. Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. – Л. : Химия, 1986. – 200 с.
530. Grachev A. V. Spectral and luminescence manifestations of intermolecular interactions of dyes in polymer matrices / A. V. Grachev, A. N. Ponomarev, V. I. Yuzhakov // *J. Applied Spectroscopy.* – 1991. – Vol. 54. – P. 254–266.

531. Bacci M. Spectrophotometric investigations on immobilized acid-base indicators / M. Bacci, F. Baldini, A. M. Scheggi // *Analytica Chimica Acta*. – 1988. – Vol. 207. – P. 343–348.
532. Malins C. Influence of the surface polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response / C. Malins, T. M. Butler, B. D. Maccraith // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 368. – P. 105–110.
533. Rhodamine B as a mitochondrial probe for measurement and monitoring of mitochondrial membrane potential in drug-sensitive and -resistant cells / P. Reungpatthanaphong, S. Dechsupa, J. Meesungnoen [et al.] // *J. Biochem. Biophys. Methods*. – 2003. – Vol. 57. – P. 1–16.
534. Quantum mechanics calculations on rhodamine dyes require inclusion of solvent water for accurate representation of the structure / L. Cavallo, M. H. Moore, J. E. T. Corrie, F. Fraternali // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – Vol. 108. – P. 7744–7751.
535. Haugland R. P. Handbook of fluorescent probes and research products / R.P. Haugland. – Eugen : Molecular Probes, 2002. – 966 p.
536. Tavernier H. L. Photoinduced intermolecular electron transfer in micelles. Dielectric and structural properties of micelle headgroup regions / H. L. Tavernier, F. Liane, M. D. Fayer // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – Vol. 105. – P. 8944–8957.
537. Tsukahara S. Effect of surfactants on in-plane and out-of-plane rotational dynamics of octadecylrhodamine B at toluene–water interface / S. Tsukahara, Y. Yamada, H. Watarai // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16. – P. 6787–6794.
538. Zheng X.-Y. Fluorescence photon bursts from low surface-density dioctadecyl-rhodamine B molecules at the air–water surface observed with a confocal fluorescence photon-counting microscope / X.-Y. Zheng, A. Harata, T. Ogawa // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 316. – P. 6–12.
539. Тертых В. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова. – К. : Наук. думка, 1991. – 260 с.
540. The properties of silica nanoparticles modified with cationic surfactant / E. Yu. Bryleva, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // *Functional Materials*. – 2006. – Vol. 13, № 4. – P. 662–668.
541. Liveri V. T. Reversed micelles as nanometer-size solvent media. In: *Nano-Surface Chemistry* / V. T. Liveri. – New York : Marcel Dekker, 2002. – 674 p.
542. Silber J. J. Interactions of small molecules with reverse micelles / J. J. Silber // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 82. – P. 189–252.
543. Melo E. P. Reverse micelles and protein biotechnology / E. P. Melo, M. R. Aires-Barros, J. M. S. Cabral // *Biotechnology Annual Rev.* – 2001. – Vol. 7. – P. 87–129.
544. De T. K. Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents / T. K. De, A. Maitra // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1995. – Vol. 59. – P. 95–193.

545. Bohidar H. B. Characterization of reverse micelles by dynamic light scattering / H. B. Bohidar, V. Behboudnia // *Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 178. – P. 313–323.

546. Impact of confinement and interfaces on coordination chemistry: using oxovanadate reactions and proton transfer reactions as probes in reverse micelles / D. C. Crans, B. Baruah, A. Ross [et al.] // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 253. – P. 2178–2185.

547. Effect of micellar and reverse micellar interface on solute location: 2,6-pyridinedicarboxylate in CTAB micelles and CTAB and AOT reverse micelles / E. Gaidamauskas, D. P. Cleaver, P. B. Chatterjee // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, № 16. – P. 13153–13161.

548. When is water not water? Exploring water confined in large reverse micelles using a highly charged inorganic molecular probe / B. Baruah, J. M. Roden, M. A. Sedgwick [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 39. – P. 12758–12765.

549. Falcone R. D. What are the factors that control non-aqueous/AOT/n-heptane reverse micelle size? A dynamic light scattering study / R.D. Falcone, J.J. Silber, N.M. Correa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – P. 11096–11100.

550. Properties of AOT aqueous and nonaqueous microemulsions sensed by optical molecular probes / R. D. Falcone, N. M. Correa, M. A. Biasutti [et al.] // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, № 7. – P. 3070–3076.

551. An example of how to use AOT reverse micelle interfaces to control a photoinduced intramolecular charge-transfer process / M. Novaira, F. Moyano, M. A. Biasutti [et al.] // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, № 9. – P. 4637–4646.

552. Geometry and nanolength scales versus interface interactions: water dynamics in AOT lamellar structures and reverse micelles / D. E. Moilanen, E. E. Fenn, D. Wong, M. D. Fayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, № 23. – P. 8318–8328.

553. Water dynamics at the interface in AOT reverse micelles / D. E. Moilanen, E. E. Fenn, D. Wong [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol. 113, № 25. – P. 8560–8568.

554. Bufo M. Reversible switching of electrical conductivity in an AOT – isooctane – water microemulsion via photoisomerization of azobenzene / M. Bufo, T. Wolff // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, № 14. – P. 7927–7931.

555. Hof M. An amphiphilic hemicyanine dye employed as a sensitive probe of water in reverse AOT micelles / M. Hof, P. Lianos, A. Laschewsky // *Langmuir*. – 1997. – Vol. 13, № 8. – P. 2181–2183.

556. Contribution of Na^+ counterions to H-AOT and Na-AOT-based W/O microemulsion formation using aqueous NaOH solutions as estimated by pyranine

absorbance / J. Oshitani, S. Takashina, M. Yoshida [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2009. – Vol. 350. – P. 136–140.

557. Phase behavior and size variation of AOT-based W/O microemulsions by substituting H^+ for Na^+ as the counterion / S. Takashina, M. Yoshida, K. Gotoh [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2008. – Vol. 325. – P. 52–56.

558. Solubilization in AOT–water reverse micelles. Effect of the external solvent / E. Abuin, E. Lissi, R. Duarte [et al.] // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18, № 22. – P. 8340–8344.

559. Zulauf M. Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H_2O /Aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy / M. Zulauf, H.-F. Elcke // *J. Phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83, N 4. – P. 480–486.

560. Das K. Photophysics of coumarin 500 and coumarin 151 in AOT reverse micelles / K. Das, B. Jain, P. K. Gupta // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 410. – P. 160–164.

561. Ternary AOT/water/hexane systems as 'micellar sieves' for cyanine dye J-aggregates / L. M. Nikolenko, A. V. Ivanchihina, S. B. Brichkin [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 332. – P. 366–372.

562. Petrov V. Photochromism of 7,4'-dihydroxyflavylium in an AOT reversed micelle system / V. Petrov, C. A. T. Laia, F. Pina // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, № 1. – P. 594–601.

563. Ferreira J. A. B. Electronic excited-state behavior of rhodamine 3B in AOT reverse micelles sensing contact ion pair to solvent separated ion pair interconversion / J. A. B. Ferreira, S. M. B. Costa // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114, № 43. – P. 10417–10426.

564. Distribution of amines in water/AOT/n-hexane reverse micelles: influence of the amine chemical structure / L. Zingaretti, N. M. Correa, L. Boscatto [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 286. – P. 245–252.

565. Chatterjee S. Spectroscopic study of some photographic developing agents in reverse micelles of AOT in heptane / S. Chatterjee, S. Pramanik, S. C. Bhattacharya // *J. Mol. Liq.* – 2005. – Vol. 116. – P. 131–137.

566. Brownian dynamics of water confined in AOT reverse micelles: a field-cycling deuteron NMR relaxometry study / G. Kassab, D. Petit, J.-P. Korb, T. Tajouri [et al.] // *C. R. Chimie.* – 2010. – Vol. 13. – P. 394–398.

567. Hunt N. T. Reactive dynamics in confined water droplets: Auramine O in AOT/water/heptane microemulsions / N. T. Hunt, A. A. Jaye, S. R. Meech // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 416. – P. 89–93.

568. A reverse microemulsion of water/AOT/1-butyl/3-methylimidazolium hexafluorophosphate for selective extraction of hemoglobin / Y. Shu, D. Cheng, X. Chen [et al.] // *Separation and Purification Technology.* – 2008. – Vol. 64. – P. 154–159.

569. Hasegawa M. Buffer-like action in water pool of Aerosol OT reverse micelles / M. Hasegawa // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, № 5. – P. 1426–1431.

570. Water pool pH of AOT-based W/O microemulsions at various water contents estimated by absorbance ratio of pyranine / J. Oshitani, S. Takashina, M. Yoshida [et al.] // *J. Chem. Engineering of Japan*. – 2008. – Vol. 41, № 6. – P. 507–512.

571. Tuning aggregation of microemulsion droplets and silica nanoparticles using solvent mixtures / A. Salabat, J. Eastoe, K. J. Mutch [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 318. – P. 244–251.

572. Fluorescence resonance energy transfer from serum albumins to 1-anthracene sulphonate entrapped in reverse micellar nanocavities / S. Dhar, D. K. Rana, A. Sarkar [et al.] // *Colloids Surf., A*. – 2010. – Vol. 369. – P. 57–64.

573. Falcone R. D. On the formation of new reverse micelles: a comparative study of benzene/surfactants/ionic liquids systems using UV – visible adsorption spectroscopy and dynamic light scattering / R. D. Falcone, N. M. Correa, J. J. Silber // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, № 18. – P. 10426–10429.

574. Maitra A. Determination of size parameters of water-Aerosol OT-oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data / A. Maitra // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, № 21. – P. 5122–5125.

575. Gonzalez-Blanco C. Effect of the solvent on the water properties of water/oil microemulsions / C. Gonzalez-Blanco, L. J. Rodriguez, M. M. Velazquez // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 211. – P. 380–386.

576. Basu S. 3,3'-Diethyloxacarbocyanine iodide : a new microviscosity probe for micelles and microemulsions / S. Basu, S. Mondal, D. Mandal // *Colloids Surf., A*. – 2010. – Vol. 363. – P. 41–48.

577. Do probe molecules influence water in confinement? / B. Baruah, L. A. Swafford, D. C. Crans [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – Vol. 112, № 33. – P. 10158–10164.

578. Confinement or the Nature of the Interface? Dynamics of nanoscopic water / D. E. Moilanen, N. E. Levinger, D. B. Spry [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, № 46. – P. 14311–14318.

579. Femtosecond water dynamics in reverse-micellar nanodroplets / D. Cringus, J. Lindner, M. T. W. Milder [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 408. – P. 162–168.

580. Testing the core/shell model of nanoconfined water in reverse micelles using linear and nonlinear IR spectroscopy / I. R. Piletic, D. E. Moilanen, D. B. Spry [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – Vol. 110, № 15. – P. 4985–4999.

581. Vibrational spectroscopy and dynamics of water confined inside reverse micelles / P. A. Pieniazek, Y.-S. Lin, J. Chowdhary [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol. 113, № 45. – P. 15017–15028.

582. Riter R. E. Water immobilization at surfactant interfaces in reverse micelles / R. E. Riter, D. M. Willard, N. E. Levinger // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102, № 15. – P. 2705–2714.
583. Dokter A. M. Inhomogeneous dynamics in confined water nanodroplets / A. M. Dokter, S. Woutersen, H. J. Bakker // *PNAS.* – 2006. – Vol. 103, № 42. – P. 15355–15358.
584. Sechler T. Measuring properties of interfacial and bulk water regions in a reverse micelle with IR spectroscopy: a volumetric analysis of the inhomogeneously broadened OH band / T. Sechler, E. M. Delsole, J. Deak // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 346. – P. 391–397.
585. Levinger N. E. Water in confinement / N. E. Levinger // *Science.* – 2002. – Vol. 298, № 5599. – P. 1722–1723.
586. Baruah B. Simple oxovanadates as multiparameter probes of reverse micelles / B. Baruah, D. C. Crans, N. E. Levinger // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23, № 12. – P. 6510–6518.
587. Tielrooij K. J. Effect of confinement on proton-transfer reactions in water nanopools / K. J. Tielrooij, M. J. Cox, H. J. Bakker // *Chem. Phys. Chem.* – 2009. – Vol. 10, № 1. – P. 245–251.
588. Aggregation states of water in reversed AOT micelles: Raman evidence / A. D'Aprano, A. Lizzio, V. Turco Liveri [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92. – P. 4436–4439.
589. Faeder J. Solvation dynamics in reverse micelles: the role of headgroup – solute interactions / J. Faeder, B. M. Ladanyi // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 14. – P. 6732–6740.
590. Ion pairs of crystal violet in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate reverse micelles / C. S. Oliveira, E. L. Bastos, E. L. Duarte [et al.] // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, № 21. – P. 8718–8726.
591. Majhi P. R. Microcalorimetric investigation of AOT self-association in oil and the state of pool water in water/oil microemulsions / P. R. Majhi, S. P. Moulik // *J. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 103, № 29. – P. 5977–5983.
592. Comparative study on structure of solubilized water in reversed micelles. 1. FT-IR spectroscopic evidence of water/AOT/*n*-heptane and water/NaDEHP/*n*-heptane systems / Q. Li, S.-F. Weng, J.-G. Wu [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – Vol. 102, № 17. – P. 3168–3174.
593. Onori G. IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates / G. Onori, A. Santucci // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, № 20. – P. 5430–5434.
594. Water confined in reverse micelles: acoustic and densimetric studies / A. Amararene, M. Gindre, J.-Y. Le Hu  rou [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – Vol. 101, № 50. – P. 10751–10756.

595. $E_T(30)$ as a probe for the interfacial microenvironment of water-in-oil microemulsions / B. Lay, C.J. Drummond, P.J. Thistlethwaite [et al.] // *J. Coll. Interface Sci.* – 1989. – Vol. 128, № 2. – P. 602–604.

596. Halliday N. A. Detection of pH in microemulsions, without a probe molecule, using magnetic resonance / N. A. Halliday, A. C. Peet, M. M. Britton // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114, № 43. – P. 13745–13751.

597. Liao K. Unusual buffer action of free-standing nanoscopically confined water / K. Liao, X. Xu, X. Du // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 341. – P. 280–285.

598. Gulary E. Quasi-elastic light-scattering investigation of microemulsions / E. Gulary, B. Bedwell, // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – Vol. 77. – P. 202–212.

599. Interactions of small molecules with reverse micelles / J. Silber, A. Biasutti, E. Abuin [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 82. – P. 189–252.

599. Karpe P. Effect of hydration ratio on the degree of counterion binding and pH distribution in reverse micelles with aqueous core / P. Karpe, E. Ruckenstein // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Vol. 137, № 2. – P. 408–424.

600. Fujii H. Determination of pH in reversed micelles / H. Fujii, T. Kawai, H. Nischikawa // *Bulletin of the Chem. Soc. of Japan.* – 1979. – Vol. 52, № 7. – P. 2051–2055.

601. Determination of pH in reversed micelles / H. Fujii, T. Kawai, H. Nischikawa [et al.] // *Colloid Polymer Sci.* – 1982. – Vol. 260. – P. 697–701.

602. Siano D. B. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules / D. B. Siano, D. E. Metzler // *J. Chem. Phys.* – 1969. – Vol. 51. – P. 1856–1862.

603. Hojo M. Elucidation of specific ion association in nonaqueous solution environments / M. Hojo // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 1539–1561.

604. Caselli M. Potential profile in the core of reverse micelles and its influence on chemical equilibria / M. Caselli, A. Mangone // *Annali di Chimica.* – 1992. – Vol. 82. – P. 303–321.

605. Molecular probe location in reverse micelles determined by NMR dipolar interactions / D. C. Crans, C. D. Rithner, B. Baruah [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 13. – P. 4437–4445.

606. Crans D. C. Oxovanadates: a novel probe for studying lipid – water interface / D. C. Crans, B. Baruah, N. E. Levinger // *Biomedicine and Pharmacotherapy.* – 2006. – Vol. 60. – P. 174–181.

607. Sando G. M. Surfactant charge effects on the location, vibrational spectra, and relaxation dynamics of cyanoferrates in reverse micelles / G. M. Sando, K. Dahl, J. C. Owrutsky // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 9. – P. 4084–4095.

608. Probing solute distribution and acid-base behaviour in water-in-oil microemulsions by fluorescence techniques / M. G. Miguel, H. D. Burrows, M. A. E. Pereira [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2001. – Vol. 176. – P. 85–99.

609. Pileni M.-P. Solubilization by reverse micelles: solute localization and structure perturbation / M.-P. Pileni, T. Zemb, C. Petit // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – Vol. 118, № 4. – P. 414–420.
610. Nome F. Indicators in benzene in the presence of dodecylammonium propionate / F. Nome, S. A. Chang, J. H. Fendler // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1976. – Vol. 72. – P. 296–302.
611. Counterion control of reactivity in anionic reverse micellar aggregates / E. Bardez, B. Larrey, X. X. Zhu [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 171, № 4. – P. 362–368.
612. Bardez E. Behavior of proton sponge in water-containing reverse micelles / E. Bardez, B. Valeur // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 141, № 3. – P. 261–266.
613. NOESY NMR studies of fluorescein in AOT reverse micelles / J. Saeger, D. C. Crans, B. Baruah [et al.] // *The Rocky Mountain Regional Meeting, August 29 – September 1, 2007 : Abstract.* – Denver, 2007. – P. 34.
614. Hasanin T. H. A. Acid-base behavior of rhodamine B in a reversed micellar medium of cetyltrimethylammonium chloride in 1-hexanol-cyclohexane/water / T. H. A. Hasanin, S. Tsukahara, T. Fujiwara // *Analytical Sciences.* – 2010. – Vol. 26. – P. 1247–1254.
615. Sedgwick M. A. What is inside a nonionic reverse micelle? Probing the interior of igeal reverse micelles using decavanadate / M. A. Sedgwick, D. C. Crans, N. E. Levinger // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, № 10. – P. 5496–5503.
616. Impairment of ascorbic acid's anti-oxidant properties in confined media: inter and intramolecular reactions with air and vanadate at acidic pH / D. C. Crans, B. Baruah, E. Gaidamauskas [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2008. – Vol. 102. – P. 1334–1347.
617. Characterization of multifunctional reverse micelles' interfaces using hemicyanines as molecular probes. I. Effect of the hemicyanines' structure / F. Moyano, S. S. Quintana, R. D. Falcone [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113, № 13. – P. 4284–4292.
618. Characterization of multifunctional reverse micelles' interfaces using hemicyanines as molecular probes. II. Effect of the surfactant / S. S. Quintana, F. Moyano, R. D. Falcone [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113, № 19. – P. 6718–6724.
619. Molecular spectroscopy studies of solvent properties of dispersed 'water pools': Fluorescein and 2,7-dichlorofluorescein in reversed AOT-based microemulsions / N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. V. Salamanova [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2010. – Vol. 157. – P. 105–112.
620. Comparative study on the structure of water in reverse micelles stabilized with sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate or sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate

in *n*-heptane / Q. Li, T. Li, J. Wu [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 229. – P. 298–302.

621. Chaplin M. Water structure and science [Electronic resource] / M. Chaplin // Way of access: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html>.

622. Stuart B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* / B. H. Stuart. – John Wiley and Sons, 2004. – 203 p.

623. Dutt G. B. Fluorescence anisotropy of ionic probes in AOT reverse micelles: influence of water droplet size and electrostatic interactions on probe dynamics / G. B. Dutt // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112. – P. 7220–7226.

624. The distribution of the lower fatty acids between water and a variety of solvents / M. Davies, P. Jones, D. Patnaik [et al.] // *J. Chem. Soc.* – 1951. – P. 1249–1252.

625. Mehta S. K. Effect on the water pool properties of reverse micelles by addition of glycols / S. K. Mehta, K. Kaur, K. K. Bhasin // *Colloids Surf., A.* – 2009. – Vol. 339. – P. 217–223.

626. Sanchez A. M. On the mechanism of the acid/basic-catalyzed thermal *cis-trans* isomerization of methyl orange / A. M. Sanchez, M. Barra, R. H. de Rossi // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – P. 1604–1609.

Наукове видання

Водолазька Наталія Олександрівна
Мчедлов-Петросян Микола Отарович

**Кисотно-основні рівноваги індикаторних
барвників у організованих розчинах**

Монографія

(Рос. мовою)

Коректор *О. В. Токар*

Комп'ютерне верстання *Н. О. Водолазька*

Макет обкладинки *О. В. Будник*

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 22,23. Тираж 300 пр. Зам. № 216/13.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022 Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна
Тел. 705-24-32

Надруковано з готових оригінал-макетів у ФО-П Коротчаєвої І. О.
61103 м. Харків, вул. Двадцять третього серпня, 63, кв. 33.
Свідоцтво про реєстрацію АВ № 505751 від 09.07.2013.

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

Н. А. Водолазкая, Н. О. Мchedlov-Петросян

**Кислотно-основные равновесия
индикаторных красителей
в организованных растворах**

Монография

Харьков – 2014