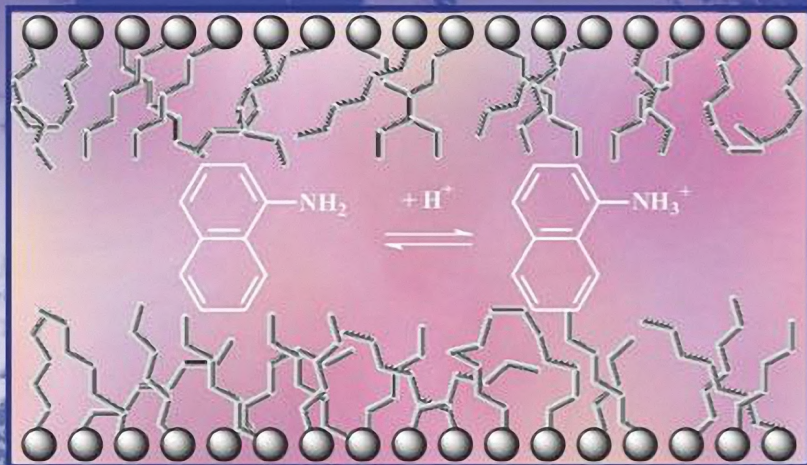


Р. К. Чернова, С. Ю. Доронин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТОВ В РАСТВОРАХ ПАВ: ИОННЫЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ



Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского

Р. К. Чернова, С. Ю. Доронин

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТОВ
В РАСТВОРАХ ПАВ:
ИОННЫЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ**

Саратов
Издательство Саратовского университета
2017

УДК
ББК 24.4
Ч45

Чернова, Р. К.

Ч45 Определение органических аналитов в растворах ПАВ : ионные и мицеллярные эффекты [Электронный ресурс] / Р. К. Чернова, С. Ю. Доронин. – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2017. – 200 с. : ил. – URL: <http://books.sgu.ru/monographs/978-5-292-04473-4>. – Имеется печатный аналог.

ISBN 978-5-292-04473-4 (online)

ISBN 978-5-292-04419-2 (print)

В книге изложены основы направленной модификации органических аналитических реагентов поверхностно-активными веществами (ПАВ) применительно к определению органических аналитов: рассмотрены закономерности образования и химико-аналитические свойства гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов $[(A^-)_n(B^+)_m]_x$; электростатические и гидрофобные взаимодействия при солубилизации «псевдофазами» ПАВ органических реагентов и связанное с этим направленное изменение ионных равновесий в растворах органических реагентов; мицеллярно-каталитические аналитические реакции с позиций ферментативной и псевдофазной моделей; возможности мицеллярной экстракции в разделении, концентрировании и определении органических аналитов. Приведены таблицы аналитических приложений.

Обобщение экспериментальных данных проведено с учетом требований «зеленой химии», современных представлений в области химии растворов органических реагентов и ПАВ.

Для бакалавров, магистрантов, аспирантов, докторантов, преподавателей классических, технических университетов и широкого круга специалистов, работающих в области химического анализа.

Ил. 67. Табл. 52.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *А. В. Гореховский*
(Саратовский государственный технический университет)
доктор химических наук, профессор *Н. Н. Гусакова*
(Саратовский государственный аграрный университет)

*Работа издана по тематическому плану 2017 года
(утвержден Ученым советом Саратовского национального исследовательского
государственного университета имени Н. Г. Чернышевского,
протокол № 3 от 21 февраля 2017 года)*

УДК 543.8(675.043.42)
ББК 24.4

ISBN 978-5-292-04473-4 (online)

© Чернова Р. К., Доронин С. Ю., 2017

ISBN 978-5-292-04419-2 (print)

© Саратовский университет, 2017

Оглавление

Предисловие	6
Список условных обозначений и сокращений	8
Глава 1. Органические реагенты в анализе: общая характеристика, модификация поверхностно-активными веществами	11
1.1. Дефиниции, классификация. Области применения в анализе	11
1.2. История: от прошлого к настоящему	13
1.3. Равновесные процессы в водных растворах органических реагентов	17
1.3.1. Протолитические равновесия	17
1.3.2. Таутомерия	19
1.3.3. Агрегация	21
1.4. Роль растворителя: сольватационные взаимодействия	22
1.4.1. Вода как структурированный растворитель	22
1.4.2. Гидратация ионов	24
1.4.3. Гидрофильная гидратация органических реагентов и гидрофобная гидратация ПАВ	28
1.4.4. Гидрофобная гидратация «модифицированных» органических реагентов в водных растворах – путь к изменению химико-аналитических свойств	31
<i>Список литературы к главе 1</i>	<i>32</i>
Глава 2. Поверхностно-активные вещества: общая характеристика, состояние в растворах, токсичность	35
2.1. Основные требования к ПАВ как модификаторам свойств органических реагентов в водных растворах	35
2.2. Классификация. Общая характеристика ПАВ	35
2.3. Объемные свойства растворов поверхностно-активных веществ	49
2.3.1. Мицеллообразование: дискретные и агрегированные самоорганизующиеся структуры ПАВ. Концепции критического параметра упаковки и спонтанной кривизны пленки	49

2.3.2. Фазовое поведение концентрированных растворов ПАВ. Фазовые диаграммы	57
2.3.3. Концепция гидрофильно-липофильного баланса	60
2.4. Экологические аспекты применения ПАВ	63
2.4.1. Дерматологическое действие	64
2.4.2. Воздействие на окружающую среду	65
2.4.3. Пути поиска новых малотоксичных ПАВ	68
<i>Список литературы к главе 2</i>	<i>71</i>
Глава 3. Ионная ассоциация органических реагентов с поверхностно-активными веществами	74
3.1. Концепция образования ионных пар: экстракционная фотометрия	74
3.2. Ионные ассоциаты ПАВ с органическими реагентами в водных растворах	78
3.2.1. Гидрофобные взаимодействия	81
3.2.2. Электростатические взаимодействия. Гидрофобная гидратация ассоциатов: моделирование микросреды	90
3.3. Свойства гидрофобно-гидратированных ассоциатов	96
3.3.1. Растворимость. Стехиометрические и субстехиометрические ионные ассоциаты с ПАВ в водных и водно-мицеллярных средах: безэкстракционная фотометрия	96
3.3.2. Сольватохромные эффекты	101
3.4. Влияние ассоциации реагентов с ПАВ на ионные равновесия в водных растворах	103
3.4.1. Депротонирование гетероатомов органических реагентов	103
3.4.2. Подавление гидролиза реагента	104
3.4.3. Смещение таутомерных равновесий	106
3.5. Применение гидрофобно-гидратированных ассоциатов органических реагентов и ПАВ в анализе	106
<i>Список литературы к главе 3</i>	<i>111</i>
Глава 4. Реакции конденсации органических аналитов в мицеллярных растворах ионных ПАВ	115
4.1. Солюбилизация. Моделирование параметров среды в мицеллах ПАВ .	117
4.2. Общая характеристика реакций конденсации в мицеллярных нанореакторах ПАВ	123
4.3. Солюбилизационные эффекты с позиций электростатических и гидрофобных взаимодействий на примере реакций конденсации	127
4.3.1. Увеличение растворимости реагентов	127

4.3.2. Эффекты «кажущегося сдвига рКа» реагентов	137
4.3.3. Смещение таутомерных равновесий	143
4.3.4. Подавление конкурирующих процессов в растворах реагентов .	143
4.4. Применение в анализе	145
<i>Список литературы к главе 4</i>	<i>146</i>
Глава 5. Мицеллярный катализ в определении органических аналитов . .	150
5.1. Концепции мицеллярного катализа	150
5.1.1. Ферментативная модель. Реакции азосочетания	150
5.1.2. Псевдофазная модель. Реакции образования оснований Шиффа .	153
5.2. Аналитические приложения	157
<i>Список литературы к главе 5</i>	<i>163</i>
Глава 6. Мицеллярная экстракция в разделении, концентрировании и определении органических аналитов	167
6.1. Влияние температуры на фазовое поведение растворов ПАВ	169
6.1.1. Помутнение как характеристическое свойство водных растворов оксиэтилированных неионных ПАВ	170
6.1.2. Зависимость растворимости ионных ПАВ от температуры. Точ- ка Крафта	175
6.2. Аналитические приложения	177
<i>Список литературы к главе 6</i>	<i>187</i>
ПРИЛОЖЕНИЕ	195

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время внимание исследователей разных стран привлекают реакции органических соединений в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Так, в физической органической химии и биохимии исследуются реакции мицеллярного катализа, моделирующие ферментативные реакции; много работ посвящено применению мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ для «мягкого» экстракционного концентрирования разных органических аналитов, биологически активных веществ, белков («cloud point», СР-экстракция). В то же время известно, что для создания сенсоров синтезируют труднорастворимые в воде ионофоры – ионные ассоциаты ПАВ с органическими соединениями разных классов; в фотометрии, наоборот, стремятся получать растворимые в водных средах ионные ассоциаты хромофорных реагентов-комплексобразователей с противоионами ПАВ, на которых базируется фотометрическое определение более 35 элементов периодической системы и которые отличаются высокими метрологическими характеристиками. Явления интересные и широко применяемые на практике, однако связь между ними практически не рассматривалась.

Основная идея настоящего издания – рассмотрение в одной книге всей гаммы возможных взаимодействий в системах ПАВ – органический реагент – органический аналит, начиная от ионного состояния реагентов в разбавленных водных растворах, продолжая рассмотрение особенностей псевдофазных реакций в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и заканчивая процессами мицеллярной экстракции органических аналитов при фазовом разделении растворов ПАВ.

Особое внимание уделено условиям образования и *причинам устойчивости в водных растворах* ионных ассоциатов ПАВ с органическими реагентами, аналитическими формами, интермедиатами и связанными с этим аналитическими эффектами. Впервые описаны новые химико-аналитические свойства таких ассоциатов и оценена роль электростатических, гидрофобных, неспецифических и специфических взаимодействий при их образовании. Доказательная база основана на широком привлечении известных данных и собственных исследований, обобщенных в таблицах.

Процессы мицеллярной экстракции псевдофазами ПАВ (область ККМ) исследованы авторами на модельных реакциях конденсации разных типов. Установлена взаимосвязь между образованием ионных ассоциатов, их солюбилизацией в мицеллярных псевдофазах ПАВ, влиянием микросреды мицелл на свойства солюбилизированных ассоциатов, наблюдаемых при этом аналитических

эффектах. Обсуждается возможность моделирования «эффектов среды» в гидрофобных ионных ассоциатах и псевдофазах ПАВ с помощью водно-органических сред. Показано, что мицеллярный катализ возможен в области существования мицеллярных псевдофаз *ионных ПАВ*.

На большом фактическом материале показано, в каких реакциях и как можно значительно оптимизировать определение органических аналитов, снижая нижнюю границу определяемых содержаний на 1–3 порядка; увеличить контрастность реакций от 30 до 100 нм (что важно при создании тест-систем); перейти с помощью ПАВ к безэкстракционным вариантам определений, устранив токсичные органические растворители, а при наличии биоразложимых нетоксичных ПАВ реализовать принцип «зеленой химии»; проводить определения при комнатной температуре (устранив нагревание); стабилизировать реактанты, связывая их в ионные ассоциаты с последующим растворением в мицеллярных псевдофазах ПАВ. Рассмотрены процессы СР-экстракции органических аналитов мицеллярно-насыщенными фазами после фазового разделения растворов ПАВ и типы ПАВ, применяемые при этом. В противоположность мицеллярной экстракции псевдофазами ионных ПАВ, в варианте СР-экстракции, чаще всего используются неионные ПАВ. Применение «комбинированных» мицеллярно-насыщенных фаз, содержащих, наряду с неионными, также ионные ПАВ, приводит к некоторому балансу электростатических и гидрофобных компонент и открывает новые перспективы СР-экстракции органических аналитов. Обобщенные данные об экстракционном концентрировании в выделенных мицеллярно-насыщенных фазах ПАВ органических аналитов-токсикантов, лекарственных средств, белков, других биологически активных веществ, сведены в таблицы.

Совокупность рассмотренных явлений в разных концентрационных диапазонах ПАВ позволяет прогнозировать выбор оптимальных условий определения органических аналитов в системах органические реагенты – аналиты – ПАВ.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

A – оптическая плотность	АсН – уксусная кислота
c – молярная концентрация, М	БА – бензоилацетон
$c_{\text{реаг}}$ – концентрация реагента, М	БАВ – биологически активное вещество
$c_{\text{реак}}$ – концентрация реактанта, М	БКЗ – бромкрезоловый зеленый
C_n – число атомов углерода в углеводородном радикале	БКП – бромкрезоловый пурпуровый
λ – длина волны, нм	БПК – бромпирогалловый красный
n – число опытов	БР – бенгальский розовый
N – число агрегаций	БТС – бромтимоловый синий
n_C – число атомов углерода в молекуле	БФК – бромфеноловый красный
μ – ионная сила раствора	БФС – бромфеноловый синий
l – длина светопоглощающего слоя	БХФС – бромхлорфеноловый синий
ϵ_m – коэффициент молярного светопоглощения, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	ВС – водородная связь
$E_{\text{акт}}$ – энергия активации	ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография
K – константа связывания	ГА – галлеин
K – константа равновесия реакции	ГГ – градуировочный график
k – константа скорости реакции	ГДТМАБ – гексадецилтриметиламмония бромид
P – константа (коэффициент) распределения	ГЖХ – газожидкостная хроматография
P – достоверная вероятность	ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс
pH – водородный показатель	ГП – гептилпиридиний (катион)
pK_a – pK диссоциации сопряженной основанию кислоты	ГТМАБ – гексадецилтриметиламмония бромид
pK_T – pK таутомерии	ГХ – газоадсорбционная хроматография
S_m – солюбилизационная емкость микселл, выраженная в моль/моль	ДАХ – 3-(n -диметиламмонийхинонимино)- l -аминофенил- l -пропен (катион)
S – растворимость вещества, М	ДБГ – дибромгаллеин
АА – ароматические амины (ариламины)	ДБМ – дибензоилметан
АБ – антибиотики	ДБФЛ – дибромфлуоресцеин
АБК – аминокбензойная кислота	ДДС – додецилсульфат (анион)
Ал – алюминон	ДДБС – додецилбензолсульфонат (анион)
амф-ПАВ – амфотерное ПАВ	ДДП – додецилпиридиний (катион)
аПАВ – анионное ПАВ	ДДСО – додецилсульфонат (анион)
АР – азорезорцин	

ДДА – додецилтриметиламмоний (катион)	Мет – ион металла
ДДАБ – додецилтриметиламмония бромид	MeOH – метанол
ДДТМА – додецилтриметиламмоний (катион)	МГ – метиленовый голубой
ДМФА – <i>N,N'</i> -диметил-4-фенилендиамин	МЗ – метиловый зеленый
ДМАБА – <i>n</i> -диметиламинобензальдегид	МО – метиловый оранжевый
ДМАКА – <i>n</i> -диметиламинокоричный альдегид	<i>m</i> -КП – крезоловый пурпурный
ДМСО – диметилсульфоксид	МХС – магнезон ХС
ДМФ – диметилформамид	MSR – средняя величина солюбилизирующей емкости
ДНФГ – 2,4-динитрофенилгидразин	НА – нитроанилин
ДОС – диапазон определяемых содержаний	<i>l</i> -НА – <i>l</i> -нафтиламин
ДП – децилпиридиний (катион)	НДФА – <i>N</i> -нитрозодифениламин
ДС – децилсульфат (анион)	НГОС – нижняя граница определяемых содержаний
ДСФФ – дисульфофенилфлуорон	НК – нейтральный красный
ДАБ – децилтриметиламмония бромид	НП – нонилпиридиний (катион)
ДФА – дифениламин	нПАВ – неионное ПАВ
ДЭА – диэтиламин	НХС – 1,2-нафтохинон-4-сульфокислота
ЖХ – жидкостная хроматография	ОДА – октадециламин
ЗА – зефирамин	ОДТМАХ – октадецилтриметиламмония хлорид
ИА – ионный ассоциат	ОДП – октадецилпиридиний (катион)
ИК – инфракрасная спектроскопия	ООС – объекты окружающей среды
ИП – ионная пара	ОП-10 – оксиэтилированный алкилфенол
ККМ – критическая концентрация микеллообразования	ОР – органический реагент
КК – крезоловый красный	ОС-20 – оксиэтилированный спирт
КО – ксиленоловый оранжевый	<i>o</i> -Т – <i>орто</i> -толуидин
КОХК-4Ж – кислотный однохром красный 4Ж	ОШ – основание Шиффа
кПАВ – катионное ПАВ	ПАА – первичные ароматические амины
КПУ – критический параметр упаковки	ПАВ – поверхностно-активное вещество
КС – ксиленоловый синий	ПАУ – полиароматический углеводород
КФ – кристаллический фиолетовый	ПДК – предельно допустимая концентрация
КФ-S – ксиленолфталексон S	ПДП – пентадецилпиридиний (катион)
КХСЧ – кислотный хром сине-черный	ПК – пирогалловый красный
КЭПДА – карбэтоксипентадециламин	ПКФ – пирокатехиновый фиолетовый
КЭПДТМА – карбэтоксипентадецилтриметиламмоний (катион)	ПрО – предел обнаружения
ЛГ – люмогаллион	ПЭГ – полиэтиленгликоль
	ПХ – 2,6-дифенил-4-(4-диметиламино-стирил)пирилия хлорид
	ПВХ – поливинилхлорид
	Р6Ж – родамин 6Ж
	РС – родамин С

Ру – пиридин	Фен – <i>орто</i> -фенантролин
Рур – пиперидин	ФК – феноловый красный
СА – сульфарсазен	ФКК – фенолкарбоновые кислоты
СД – сульфобенилдiazоний	ФЛ – флуоресцеин
СДМ – сульфадимезин	ФФ – фенилфлуорон
СК – спонтанная кривизна	ХАЗ – хромазуrol S
сПАВ – синтетическое ПАВ	ЦБДА – цетилбензилдиметиламмоний (катион)
ССК – сульфосалициловая кислота	ЦИД – цетилимидазолин
СР – экстракция (cloud point extraction)	ЦП – цетилпиридиний (катион)
СФ – салицилфлуорон	ЦПБ – цетилпиридиния бромид
СФК – сульфаниловая кислота	ЦПХ – цетилпиридиний хлорид
СФМ – спектрофотометрия	ЦТАБ – цетилтриметиламмония бромид
СХ – сульфохром	ЦТАХ – цетилтриметиламмония хлорид
СХЦ-R – сульфохромцианин R	ЦТМА – цетилтриметиламмоний (катион)
Твины – оксиэтиллированные сложные эфиры спиртов и кислот	ЧАО – четвертичные аммониевые основания
ТДИ – тетрадециламидазолин	ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ТДП – тридецилпиридиний (катион)	ЭО – эозин
ТДПБ – тридецилпиридиний бромид	ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ТДС – тетрадецилсульфат (анион)	ЭР – эритрозин
ТДТМАБ – тетрадецилтриметиламмония бромид	ЭХАЗ-В – эриохромазуrol B
ТОФ – триоксифлуороны	ЭХСЧ-Р – эриохром сине-черный Р
ТС – тимоловый синий	ЭХСЧ-Б – эриохром сине-черный Б
ТСХ – тонкослойная хроматография	ЭХЧ-Т – эриохром черный Т
ТТДС – тетрадецилсульфат (анион)	ЭХЦ-R – эриохромцианин R
ТФБ – тетрафенилборат (анион)	ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ТФМ – трифенилметановые (красители)	
ТХ-100 – Тритон X-100	
УДП – ундецилпиридиний (катион)	
ФАП – 4-нитрофенолазопиразолон	

Глава 1

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В АНАЛИЗЕ: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1.1. Дефиниции, классификация. Области применения в анализе

Поясним применяемые в настоящей книге (хотя и достаточно известные) некоторые термины.

Аналит – обнаруживаемое или количественно определяемое вещество (Ю. А. Золотов, 2010 г.).

Аналитическая форма – продукт реакции органического реагента с аналитом.

Аналитический сигнал – отклик искомого компонента на определенное воздействие, т. е. любое измерение физического свойства (параметра), полученное аналитиком, с целью идентификации вещества или определения его содержания.

Гидрофобная гидратация означает усиление структурирования воды в ближайшем окружении гидрофобной частицы при одновременном ослаблении её взаимодействия с водой.

Гидрофобное взаимодействие – самопроизвольное объединение неполярных частиц друг с другом, приводящее к уменьшению их контакта с водой, имеющее энтропийную природу.

Диссоциация – распад сложных химических соединений на ионы под действием растворителя.

Ионизация – поляризация ковалентной связи в молекулах органических веществ под действием растворителя.

Ионный ассоциат – $[(A^-)_n(B^+)_m]_x$, где A^- – анион (органический или неорганический), B^+ – катион (органический или неорганический). Простейший случай A^-B^+ – *ионная пара* ($n = m = x = 1$).

Органические реагенты (реактивы) (ОР) – органические соединения (мономерные или полимерные) различных классов, служащие для качественного или количественного определения химических элементов и соединений (неорганических и органических), а также для разделения, концентрирования, маскирования и других вспомогательных или предварительных операций, предшествующих или сопровождающих определение веществ любыми методами (С. Б. Саввин, 1980 г.).

Реактант – компонент реакционной системы (реагент, аналит, интермедиат).

Солюбилизация – способность мицелл ПАВ включать в свой состав различные вещества, преимущественно органические.

Субстрат – химическое соединение (как правило, органическое), которое под действием реагента превращается в продукт реакции.

Многообразие органических реактивов, применяемых в анализе, выдвинуло задачу их систематизации. Рядом авторов были предложены такие системы классификации (Меллан, Йоу и Сервер, Файгль), наиболее совершенной из которых оказалась приводимая ниже классификация Л. М. Кульберга [1].

Все органические реактивы, согласно Л. М. Кульбергу, подразделялись на две большие группы: *основные* и *вспомогательные*.

I. Основные аналитические реактивы

А. Реактивы, непосредственно служащие для открытия и определения конкретного иона:

- 1) приводящие к образованию простых солей;
 - 2) приводящие к образованию комплексных соединений;
 - 3) приводящие к образованию внутрикомплексных соединений;
 - 4) образующие окислительно-восстановительные системы;
 - 5) приводящие к образованию адсорбционных комплексов;
 - 6) приводящие к синтезу нового органического соединения;
 - 7) претерпевающие разложение;
 - 8) подвергающиеся внутримолекулярной перегруппировке;
 - 9) реагирующие под каталитическим воздействием открываемого иона;
 - 10) обладающие смешанным действием, при применении которых происходят процессы, относящиеся к нескольким из перечисленных групп.
- Чаще всего комбинируются между собой группы: а) 2 и 8; б) 6 и 8; в) 1 и 5; г) 3 и 5; д) 5 и 8.

Б. Индикаторы:

- а) кислотно-основные;
- б) окислительно-восстановительные;
- в) метода иодометрии;
- г) адсорбционные;
- д) флуоресцирующие;
- е) нефелометрические.

В. Вещества для приготовления титрованных растворов:

- а) в ацидиметрии;
- б) в редоксиметрии;
- в) в методе осаждения.

Г. Вещества для установки титров:

- а) в ацидиметрии;
- б) в редоксиметрии.

II. Вспомогательные реактивы

А. Вещества для растворения, промывания и экстракции:

- а) смешивающиеся с водой;
- б) не смешивающиеся с водой.

Б. Вещества, применяемые для создания определенного pH в растворах.

В. Вещества, применяемые для маскирования мешающих ионов:

- а) образующие комплексные соединения;
- б) образующие внутрикомплексные соединения.

Г. Окислители и восстановители (за исключением) I, А, 4; I, Б, б; I, В, б; I, Г, б.

Д. Стабилизаторы для нефелометрии и колориметрии.

Е. Прочие вещества, применяемые в других случаях химического анализа.

В настоящее время многочисленные органические реагенты достаточно хорошо изучены и самым широким образом применяются в различных методах анализа, разделения и концентрирования как основные и вспомогательные вещества (рис. 1.1).



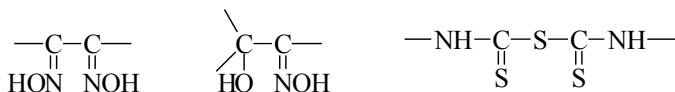
Рис. 1.1. Области применения органических реагентов в анализе

1.2. История: от прошлого к настоящему

В XIX в. для проведения анализа применяли в основном неорганические реактивы, хотя были уже известны первые специфические органические реактивы: Грисса (1885 г., смесь 1-нафтиламина и сульфаниловой кислоты) для обнаружения нитритов; Ильинского (1879 г., 1-нитрозо-2-нафтол) и Чугаева (1905 г., диметилглиоксим), предложенные для обнаружения и количественного определения соответственно кобальта и никеля.

К началу XX столетия классические исследования Л. А. Чугаева комплексных соединений ионов металлов с органическими лигандами (правило циклов) обратили внимание аналитиков на огромные возможности применения органических соединений в анализе и заложили основы теории и практики применения органических реагентов в аналитической химии. Важную роль в развитии этого направления сыграли также: появление координационной теории (А. Вернер, 1893 – 1905 гг.) и достаточно развитая к началу XX в. теория строения органических соединений [2]. Всплеск работ в этом направлении относится к 30–60 гг. XX столетия. Многочисленные исследования свойств ОР уже тогда обозначили широкие возможности их применения в различных областях химического анализа.

Теоретическим обоснованием дальнейшего поиска новых реагентов стали работы одного из крупнейших аналитиков XX в. австрийского исследователя Ф. Файгля. Наибольшее внимание Ф. Файгль уделял выбору структуры органических реагентов, оптимизации условий их взаимодействия с «открываемыми» веществами и теоретически обоснованному подбору маскирующих веществ. Существенным дополнением работ Ф. Файгля в области теории действия органических реагентов стали работы отечественных исследователей: В. И. Кузнецова, Л. М. Кульберга, И. М. Коренмана и др. В результате комплексного исследования сотен специально синтезированных органических реагентов была выдвинута идея о существовании в молекулах органических реагентов особых *функционально-аналитических группировок*, специфических для того или иного обнаруживаемого иона. Так, группировки



оказались относительно специфическими для обнаружения и определения ионов – никеля, меди и висмута соответственно. Было показано влияние строения остальной части молекулы реагента – *аналитико-активных групп*. Так, например, при введении в молекулу реагента дополнительных ОН-групп закономерно изменялась растворимость и устойчивость образующихся комплексов с ионами металлов, что обычно приводило к повышению чувствительности и селективности реакции.

Однако теоретические работы по органическим реагентам в первой половине XX в. выполнялись преимущественно на качественном уровне. Устойчивость образующихся комплексов определялась далеко не всегда. С 1950-х гг. стали исследоваться количественные закономерности процессов комплексообразования, важные для химических методов анализа. Крупные достижения в этой области связаны с работами советских аналитиков (А. К. Бабко, Н. П. Комарь, С. Б. Саввин, Н. С. Полуэктов, В. А. Назаренко, К. Б. Яцимирский и др.), исследовавших состав, устойчивость и механизмы образования комплексных соединений металлов с органическими реагентами [2]. Наибольшее внимание

уделялось изучению равновесий в растворах, а практические рекомендации были направлены на разработку высокочувствительных и селективных методик фотометрического определения различных элементов. Базируясь на представлениях о ступенчатом комплексообразовании, можно было не только изучать свойства разных комплексных соединений без выделения их из раствора, но и подбирать расчетным путем оптимальные условия анализа (А. К. Бабко, цикл работ 1945–1955 гг.).

Следствием этой теории стала теория титрования металлов полидентатными органическими лигандами (комплексонами) (Г. Шварценбах, 1940 г., Р. Пршибл, 1950 г.) применительно к разнообразным реальным объектам. К 60-м гг. XX в. был развит новый вариант титриметрии – комплексонометрия, которую стали применять не только для определения металлов, но и для разделения и маскирования веществ, а также для косвенного определения неметаллов и органических соединений. Теоретической базой комплексонометрии стали развитые представления об условных константах устойчивости комплексных соединений (А. Рингбом).

В работах по органическим аналитическим реагентам слились две исторические линии, объединились достижения двух разных научных направлений [2]. Первое направление опиралось на достижения органической химии и, в частности, на теорию строения сложных органических молекул. Эта историческая линия ведет свое начало от Ю. Либиха, Ф. Кекуле, А. М. Бутлерова. Второе направление было основано на применении в анализе достижений физической и координационной химии и, в частности, теории ионных равновесий (В. Оствальд, А. Вернер).

Было показано, что ОР играют огромную роль в рациональном построении контроля производства: упрощении схемы анализа, повышении его точности, экспрессности. В решении многих научных вопросов химии, биологии, медицины, техники ОР также оказались незаменимыми, поскольку они позволяли идентифицировать и определять такие малые концентрации веществ, которые в то время было невозможно определить другими химико-аналитическими методами. Были синтезированы уникальные по своим химико-аналитическим свойствам реагенты [3, 4]. Органические реагенты исследовались учеными разных стран [5–8].

Для исследования свойств ОР, разработки теории их действия широко привлекались расчетные и экспериментальные методы, данные смежных наук, многокомпонентные системы, водно-органические среды. Рациональное практическое использование накопленного огромного фактического материала по применению ОР в анализе потребовало обобщений.

В 1964 г. Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реагентов (ИРЕА, г. Москва) совместно с ведущими вузами СССР начал работы по составлению рационального ассортимента органических реагентов на элементы. Работа проводилась до 1984 г. За это время было издано 20 ассортиментов ОР на 20 элементов и более 200 рекламных проспектов по органическим

реагентам. Эта работа оказала неоценимую помощь производству, помогая выбирать практикам из сотен предложенных к тому времени ОР оптимальные, экспериментально проверенные и включенные в рациональный ассортимент рекомендуемые методики.

Научный совет по аналитической химии АН СССР и Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР с 1973 г. организовали издание многотомной серии монографий «Аналитические реагенты» [9–19]. Стояла задача систематизировать и обобщить сведения о наиболее важных классах органических реагентов, изученных к тому времени, провести отбор лучших из них применительно к решению актуальных аналитических задач. К написанию книг привлекались, как правило, крупные специалисты, непосредственно работавшие с соответствующей группой реагентов. В связи с этим монографии не только обобщали данные литературы, но и отражали результаты многолетних оригинальных исследований отечественных авторов.

В каждой книге, посвященной реагенту или классу реагентов, приводились сведения о синтезе, очистке, идентификации ОР, об их основных химических, физико-химических и аналитических свойствах. Подробно рассматривались реакции с ионами металлов, оценивались их аналитические параметры. Большое внимание уделялось конкретным методам определения элементов в различных объектах.

Таким образом, к 60-м гг. XX столетия в мировой практике был накоплен огромный фактический материал по синтезу, свойствам и применению в анализе сотен различных ОР, проведены обобщения, дана оценка лучших из них по метрологическим параметрам. Встал вопрос: можно ли синтезировать новый реагент, превосходящий известные по основным метрологическим характеристикам? Если да – то как? Если нет – то почему? Требовались теоретические основы, которые бы дали ответ на основной вопрос: куда идти дальше в области органических аналитических реагентов?

В определенной степени ответ был дан работами И. С. Мустафина и И. Ноддак (1960). Так, И. С. Мустафин рассчитал пределы чувствительности аналитических реагентов разного назначения и наиболее распространенных методов анализа. Выполненные им расчеты завершились получением конкретных величин нижней границы аналитического эффекта для колориметрического, гравиметрического, турбидиметрического и нефелометрического методов анализа. Было показано, что можно синтезировать, в лучшем случае, новый ОР с «предельной чувствительностью», но перешагнуть этот предел по объективным причинам нельзя [20].

Таким образом, была решена одна из важных задач в области теории применения органических аналитических реагентов: установление пределов чувствительности аналитических реакций при прямом определении компонентов с участием ОР. В это же время на VIII Менделеевском съезде с результатами по расчету предела чувствительности ОР выступала, наряду с докладом И. С. Мустафина, Ида Ноддак, известная открытием рения в 1925 году. Она сообщала также о пределе чувствительности, но только колориметрических

реакций. Таким образом, была показана принципиальная невозможность дальнейшего повышения чувствительности и точности анализа с помощью синтеза новых ОР и применения их в инструментальных методах анализа. Требовались другие подходы.

В настоящее время в области органических реагентов согласно [2] новые достижения возможны по следующим направлениям:

- квантово-химические расчеты структуры реагентов и на этой основе прогнозирование спектров и реакционной способности реагентов;
- дизайн реагентов нового типа (например, макроциклических) с учетом интенсивно исследуемых соотношений «структура – свойство»;
- математическое (как правило, компьютерное) моделирование процессов, протекающих с участием органических реагентов в растворах сложного состава (например, титрование многокомпонентных смесей);
- использование так называемых «организованных сред», например проведение реакций в мицеллах и других «микрореакторах».

В подтверждение последнего приведем пример того, как новую жизнь в развитие теории и практики применения ОР в анализе вдохнули представления о гидрофобных взаимодействиях в мицеллярных системах [21, 22], открывшие путь к созданию модифицированных «гидрофобно-гидратированных» ОР с новым комплексом химико-аналитических свойств.

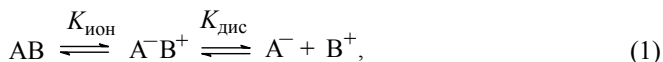
1.3. Равновесные процессы в водных растворах органических реагентов

1.3.1. Протолитические равновесия

Органические реагенты в водных средах могут участвовать в нескольких типах реакций, связанных с переносом протона между растворителем и веществом: *диссоциации, протонирования и гидролиза*. Эти процессы имеют важное значение для анализа, поскольку определяют: *реакционно-способную форму реагента, направленность аналитической реакции, полноту образования конечного продукта и, следовательно, величину аналитического сигнала*.

Эти протолитические процессы хорошо изучены для многих классов органических реагентов, охарактеризованы соответствующими константами и обобщены в многочисленной литературе [9–19, 23–30].

При растворении органического реагента в воде может произойти вначале его *ионизация*, а затем и *диссоциация*. Этот процесс можно представить упрощенной схемой:

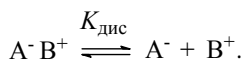


где АВ – ионоген, органическая молекула (реагент, аналит); A^-B^+ – ионная пара; A^- и B^+ – диссоциированные ионы; $K_{\text{ион}}$ – константа равновесия процесса ионизации; $K_{\text{дис}}$ – константа равновесия процесса диссоциации.

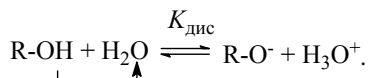
Во многих случаях константы ионизации и диссоциации ($K_{\text{ион}}$ и $K_{\text{дис}}$) удастся измерить независимо. Так, для слабых кислот первую величину измеряют спектрофотометрически, вторую – кондуктометрически [31].

Однако не существует специального термина для константы всего процесса ионизации – диссоциации, описываемого произведением $K_{\text{ион}} \cdot K_{\text{дис}}$, в результате которого из ионогенов образуются диссоциированные ионы.

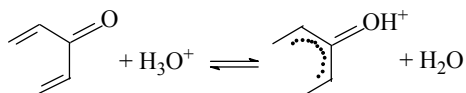
Уравнение (1) упрощается для ионных солей, которые не способны давать ковалентную форму АВ:



Большинство органических реактантов содержит одну или несколько кислотных групп ($-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-H_2AsO_3$ и др.), способных к последовательной диссоциации с отщеплением протонов. Согласно концепции Бренстеда–Лоури, перенос протона можно представить схемой

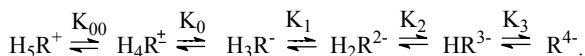


Если в молекулах реагентов присутствуют гетероатомы кислорода, азота, серы, то в кислых средах происходит их протонирование.



Процесс зависит от величины рН и, если такие группы сопряжены с хромофорной системой реагента, диссоциация сопровождается изменениями в электронных спектрах поглощения [27].

Так, например, согласно [9] для 3,4,5-триоксифлуоронов (II-таблица) в зависимости от кислотности среды в растворах возможны следующие равновесия:

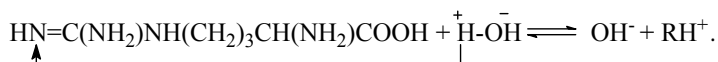


В кислых средах реагент протонирован по карбонильному атому кислорода (H_5R^+). С повышением рН раствора первой диссоциирует сульфо- (либо карбоксильная) группа третьего бензольного кольца, причем обычно этот процесс проходит в условиях, когда карбонильный атом кислорода еще протонирован, поэтому реагент в растворе может находиться в виде цвиттер-иона. Затем

диссоциирует оксигруппа в положении 3, симметричная карбонильному атому кислорода, далее оксигруппы в положениях 4 и 5. Диссоциация указанных групп сопровождается изменениями в электронных спектрах поглощения реагентов.

В монографии [19] приведены примеры аналогичных протолитических равновесий при разных значениях pH в растворах фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда, фталексонов, сульфопталеиновых индикаторов, азосоединений.

В ряде случаев органические реагенты и аналиты в водных средах могут подвергаться *гидролизу*, что сопряжено с изменением pH водного раствора, как это можно видеть на примере раствора аргинина (R):



Растворение его в воде приводит к существенному возрастанию щелочности среды (исходное значение pH водного раствора 6.8 после растворения аргинина – 10.3), что связано с протонированием в водной среде гуанидиниевой группы [32]. Гидролитические равновесия в растворах органических реагентов также необходимо учитывать при проведении анализа.

1.3.2. Таутомерия

Таутомерные равновесия характерны для водных, водно-органических, организованных сред, многих органических реагентов, относящихся к азосоединениям, кетонам, хинонам, иминам, азометинам, нитро-, нитрозосоединениям и т. п. (см. II-таблица).

Таутомерия как способность вещества существовать в виде нескольких изомерных форм, легко переходящих друг в друга, во многих случаях обусловлена миграцией протона от одного атома молекулы к другому [33] (*прототропная таутомерия*). Она обуславливает, например, следующие виды таутомерии:

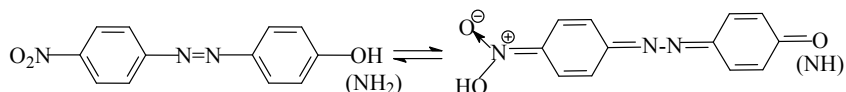


Прототропные превращения ускоряются как кислотами, так и основаниями. Соотношение концентраций таутомерных форм в растворе зависит от строения молекулы, природы ароматического кольца, характера и положения заместителей, концентрации самого вещества, а также ряда внешних факторов (рН, температуры), среди которых основная роль принадлежит растворителю. Влияют на изменение таутомерного равновесия диэлектрическая проницаемость, полярность и энергия когезии, структура растворителей, их донорно-акцепторные свойства.

В аналитической химии процессы таутомерии характерны для реакций, связанных с внутримолекулярными перегруппировками. При этом с помощью ПАВ возможна стабилизация реакционно-способной таутомерной формы реагента. Разная реакционная способность таутомерных форм проявляется в реакциях комплексообразования с ионами металлов, в реакциях конденсации, при рациональном подборе индикаторов в титриметрии и др.

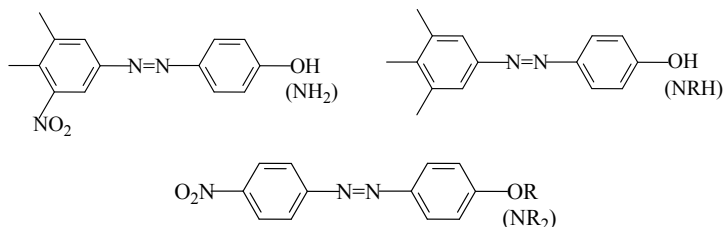
В связи с этим процессы таутомерных превращений, факторы, влияющие на этот процесс, постоянно находятся в поле зрения аналитиков.

Так, согласно [1, 26] кислотно-основные индикаторы (азосоединения), способные подвергаться подвижным таутомерным превращениям, у которых азо- и изонитроформы отличаются окраской, имеют определенное строение, например:



В щелочной среде и в ряде органических растворителей (спирт, ацетон) равновесие в растворах таких соединений смещено в сторону изонитроформы.

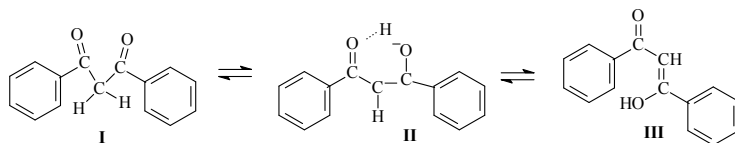
В то же время азосоединения, имеющие строение:



не способны к вышеуказанным таутомерным превращениям и не могут быть использованы в качестве индикаторов.

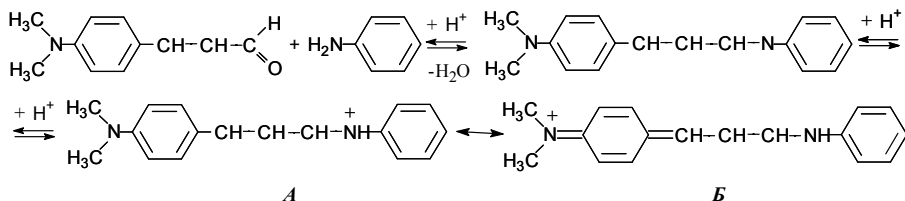
Зависимость таутомерных превращений от строения молекул азосоединений (производных нафтола) подробно рассмотрена в [34].

Другим примером аналитической значимости таутомерии является кето-енольная таутомерия, показанная на примере дибензоилметана (ДБМ) – комплексообразующего реагента, применяемого для экстракционно-фотометрического и гравиметрического определения ряда элементов: Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ga, Hg, In, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Th, Ti, Tl(III), U(IV), Zn, Zr [15]. В растворах дибензоилметан существует в двух равновесных формах – кетонной и енольной, стабилизированной сильной внутримолекулярной водородной связью:



Комплексообразующей является форма **II**.

Аналитическую значимость таутомерии также можно продемонстрировать на примере *образующейся аналитической формы* – продуктов конденсации альдегидов с ариламинами – оснований Шиффа (кетимин-енаминная таутомерия) [35]. Так, присутствие специфических заместителей в *орто*-положении ароматических альдегидов приводит к образованию двух таутомерных форм азометинов – бензоидной (**A**) и хиноидной (**B**):



Стабилизация в растворе интенсивно окрашенной формы **B** с помощью ионов и мицелл аПАВ имеет принципиальное значение для фотометрического определения таких аналитов, как ариламины и их производные (см. гл. 4).

1.3.3. Агрегация

Ряд свойств водных растворов органических реагентов (выпадение осадков, изменение электронных спектров поглощения при разбавлении растворов (появление коротковолновых полос, нестабильность оптической плотности во времени, повышенная вязкость и др.) прямо или косвенно свидетельствуют о наличии процессов агрегации. Количественно этот процесс изучался спектрофотометрически для некоторых основных красителей [36–38] и полярографически [39] для ПКФ, ТС, ЭХЦ-Р, СХ, ХАЗ (см. П-таблицу). Максимальные числа агрегации получены для фенолкарбоновых кислот ($N \approx 40$, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ М). Значительно менее

агрегированы пирокатехиновый фиолетовый и тимолфталексон, числа агрегации для которых составили (в интервале концентраций $((1.0-2) \cdot 10^{-3} \text{ М})$) соответственно ~ 10 и ~ 8 . Феноловый красный в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 4 \times 10^{-4} \text{ М}$ вообще не агрегирован.

Для азосоединений, имеющих в *о*-положении к азогруппе заместители тетраэдрического строения $-\text{AsO}(\text{OH})_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др., существование агрегатов не установлено. Таким образом, большинство изученных соединений находятся в неагрегированном состоянии лишь при концентрации $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Следует отметить, что при увеличении pH от 3 до 7 числа агрегации ФКК растут. Укрупнение частиц, наблюдаемое для фенолкарбоновых кислот, приводит к явно выраженному коллоидному характеру их растворов в средах, близких к нейтральной, что является одной из причин нестабильности таких растворов. В кислых средах (pH 1–3) последние устойчивы. Поэтому, анализируя причины ошибок, связанных с применением реагентов такого типа для спектрофотометрического определения ионов металлов, ряд авторов предлагают использовать подкисленные (до pH 3) растворы реагентов как наиболее стабильные [40].

Полученные значения энергии связи в агрегатах ХАЗ, родамина С и магдалового красного (13.9–9.9 ккал/моль) позволили авторам [36–39] заключить, что агрегация происходит вследствие образования водородной связи.

1.4. Роль растворителя: сольватационные взаимодействия

1.4.1. Вода как структурированный растворитель

Вода относится к тем немногочисленным жидкостям, структура которых исследовалась длительное время разными исследователями и различными методами (рентгеновскими, ИК-, ЯМР-спектроскопическими, квантовохимическими, методом дифракции холодных нейтронов, вискозиметрическим и др.). Накоплены многочисленные, подчас противоречивые сведения [41–43]. Тем не менее все исследователи сходятся на той точке зрения, что жидкая вода содержит кроме отдельных молекул также некоторые ажурные структуры с пустотами, размеры которых больше самих молекул воды. Рентгеновские данные свидетельствуют о том, что такие «ажурные» структуры сходны со структурой льда. В них каждая молекула воды окружена примерно четырьмя (4.4 при 25° C) ближайшими молекулами воды на расстоянии 2.9 Å (первая оболочка); вторая оболочка из молекул воды расположена на расстоянии 4.5–5.3 Å и третья оболочка – на расстоянии 6.4–7.8 Å. Эти параметры отчетливо указывают на сходство структуры жидкой воды со структурой модификации лед I и на тетраэдрическое расположение молекул. Дифракционные данные для воды отличаются от таковых для льда отсутствием всякой упорядоченности на расстоянии более 8 Å, а также тем, что в жидкой воде имеется небольшая концентрация молекул, находящихся на расстоянии 3.5 Å от своих ближайших соседей.

В структуре фазы лед I, близкая упорядоченность которой, по-видимому, сохраняется в несколько деградированной форме в жидкой воде, каждая молекула образует две водородные связи, выступая в качестве донора протонов, и две водородные связи в качестве акцептора протонов, взаимодействуя таким образом с четырьмя молекулами воды, расположенными в вершинах тетраэдра и удаленными от первой молекулы на расстояние 2.76 Å. Такая тетраэдрическая координация приводит к образованию открытой структуры низкой плотности с пустотами (рис. 1.2).

Известны три теоретические модели жидкой воды: 1) смесь структурно-различных молекул; 2) искаженная структура льда; 3) зонная модель.

Первая модель («смесей структурно-различных молекул» или «мерцающих кластеров») предполагает наличие, по крайней мере, двух неодинаковых типов структур, одновременно существующих в жидкой воде: кластеров (полимерных ассоциатов молекул воды) и разделяющих их мономерных молекул с частично разорванными водородными связями. Эта модель позволяет объяснить ряд аномальных свойств жидкой воды (близкие значения энергии активации самодиффузии, вязкого течения и диэлектрической релаксации, эффект упрочнения льдоподобной структуры неполярными частицами вещества) на основе представления о том, что жидкость содержит смесь льдоподобных (рыхлых) и плотно упакованных (плотных) областей. Равновесие между ними зависит от температуры, давления и определяется природой растворенных веществ. В модели Франка и Вина рыхлые области соответствуют по своей структуре фазе лед I в пределах «мерцающих кластеров», а плотные области – мономерная вода (рис. 1.3).

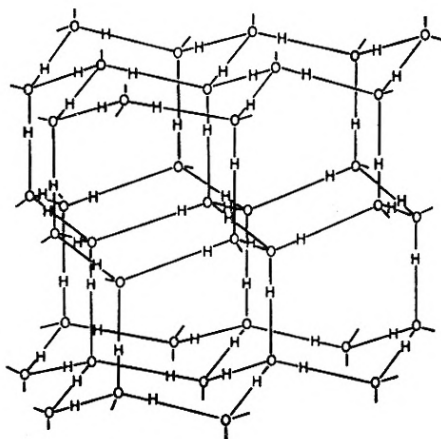


Рис. 1.2. Каркас кристаллической структуры льда I [41]

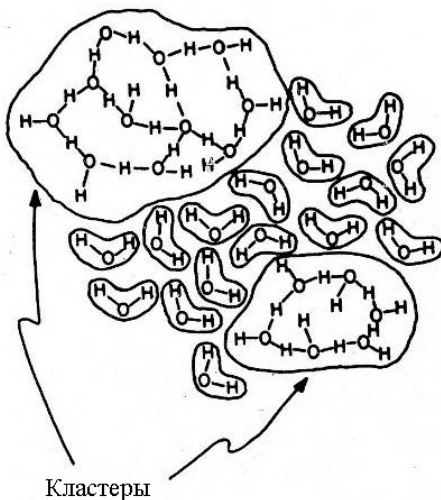


Рис. 1.3. Модель короткоживущих («мерцающих») кластеров жидкой воды [41]

В модели Франка и Вина не рассматривается конкретное расположение молекул в кластере. Высказывается предположение, что максимальное число молекул воды в кластере должно быть связано четырьмя водородными связями. Это может быть льдоподобная структура или разновидности структуры такого каркаса.

В моделях «искаженной решетки льда» предполагается, что все водородные связи, существующие во льду, сохраняются при плавлении.

В «зонной модели» сделана попытка объединить некоторые характерные черты «модели смесей» и «искаженной решетки льда», однако молекулам воды не приписывается конкретного энергетического уровня.

В последующих моделях допускается постепенный разрыв водородных связей с ростом температуры без образования молекул, вовсе не имеющих водородных связей или микрофаз плотной и рыхлой воды.

В заключение необходимо отметить, что ни одна из существующих моделей не дает полного объяснения всего многообразия физических свойств воды. Поэтому при рассмотрении сложных физико-химических процессов, протекающих при растворении в воде полярных и неполярных веществ, необходимо базироваться не на одной какой-либо модели, а учитывать весь комплекс имеющихся представлений, основанный на твердо установленных фактах существования в жидкой воде ассоциированных (независимо от типа структур) и не ассоциированных молекул воды.

В рассматриваемых нами системах гидратации подвергаются дифильные ионы ПАВ и ионы водорастворимых органических реагентов, содержащие гидрофильные сульфо-, окси-, карбоксигруппы. Благодаря наличию заряда такие ионы сильно взаимодействуют с полярными молекулами воды. *Гидратная оболочка*, окружающая ион, существенно *влияет на его физико-химические свойства, реакционную способность*. Она увеличивает размеры иона и снижает его подвижность. Между растворенными частицами и растворителем имеют место различные по своей природе взаимодействия – неспецифические, обусловленные физическими силами, которые могут быть описаны на основании величин физических констант молекул растворителя и растворенного вещества, и *специфические*, обусловленные возникновением химических связей, специфичных для пары: реагирующая частица – растворитель. Возможно и промежуточное состояние, при котором могут возникнуть связи обоих типов.

1.4.2. Гидратация ионов

Остановимся несколько подробнее на свойствах растворителя, влияющих на характер взаимодействия с растворенным веществом.

Полярность растворителя определяет величину диполя, индуцированного растворенным ионом, и лондоновские силы взаимодействия между ионом и растворителем. Энергия ион-дипольного взаимодействия пропорциональна квадрату заряда иона, поляризуемости растворителя и четвертой степени обратного расстояния между взаимодействующими частицами.

Постоянный дипольный момент молекул растворителя обуславливает электростатические взаимодействия, пропорциональные его величине. Ионы с постоянным дипольным моментом вступают с растворителем в диполь-дипольные взаимодействия.

Ковалентные взаимодействия (донорно-акцепторные, кислотно-основные). Сюда относят и водородные связи. Акцептор электрона является донором протона, отдающим протон для образования комплекса иона с растворителем: $S \dots H-A^-$, $S \dots H-C^+$. В этом случае известно правило, что жесткие (мягкие) кислоты преимущественно координируются с жесткими (мягкими) основаниями.

Структурные эффекты растворителя. Термодинамические функции процесса сольватации включают структурные эффекты растворителя. Эти тонкие эффекты известны прежде всего для воды, поскольку для нее установлена трехмерная сетка водородных связей. Такая структура обладает уникальной способностью упорядочиваться в присутствии неполярных растворенных веществ.

Плотность энергии когезии (E_{vap}/V_s , где V_s – молярный объем растворителя). Эта величина – мера энергии, необходимой для образования в среде растворителя дырки, размеры которой были бы достаточны для размещения в ней молекул растворенного вещества. Эта энергия входит в энтальпию переноса молекулы растворенного вещества из одного растворителя в другой.

Диэлектрическая проницаемость растворителя определяет величину всех электростатических взаимодействий. Для протонных растворителей характерны умеренные дипольные моменты и высокие значения диэлектрической проницаемости по причине ассоциации с участием водородных связей, которые способствуют превращению малых диполей в большие [41].

Известно несколько подходов к оценке гидратации ионов в водных растворах. Первоначально многочисленные исследователи разными экспериментальными методами пытались определить число молекул воды, связанных с тем или иным ионом, *числа гидратации*.

Однако полученные многочисленные данные показали большие несоответствия этих величин между собой для одного и того же иона. Так, например, для Mg^{2+} разными методами полученные числа гидратации варьировали от 3,8 до 13; для Na^+ – от 1 до 6–7, для Cl^- – от 1 до 7; для NO_3^- – от 0,5 до 3 и т. п. Отсюда был сделан вывод, что такой подход не информативен, поскольку разными методами, по-видимому, измеряются величины, характеризующие разные свойства «гидратной оболочки», т. е. помимо числа ближайших молекул воды вносят различный вклад другие молекулы растворителя, в пределах некоторого *гидродинамического радиуса*, связь которого с «первичной» гидратной оболочкой не известна.

К настоящему времени предложен ряд теоретических моделей гидратации ионов: модель Борна «заряженный шар в непрерывной диэлектрической среде»; модель Франка и Эванса «макроскопический подход» и др. [41]. Некото-

рое наглядное представление о гидратации дает модель реального растворителя Франка и Эванса (рис. 1.4).

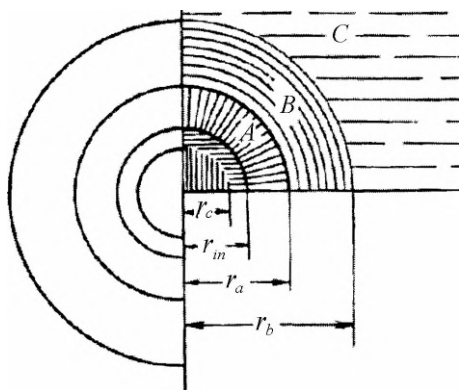


Рис. 1.4. Модель Франка и Эванса и Франка и Вина [41]: *A* – область иммобилизованной воды; *B* – область воды с нарушенной структурой; *C* – нормальная вода; r_c – кристаллический радиус; r_{in} – собственный радиус (кристаллический радиус, увеличенный с учетом пустот в упаковке окружающей воды)

Гидрофильная и гидрофобная гидратация. Известно, что вода – сильно структурированная жидкость. Существующие модели жидкой воды признают наличие в ней ближнего порядка – участков, имеющих льдоподобную ажурную тетраэдрическую структуру (кластеры), в которых молекулы воды соединены водородными связями. Кластеры находятся в равновесии с несвязанными молекулами воды, заполняющими области неплотной упаковки внутри структуры воды (см. рис. 1.3). Вода, связанная в кластерах, имеет меньшую энергию и энтропию, чем свободная, так как образование водородных связей сопровождается выделением тепла и возрастанием упорядоченности в системе. Структурированная вода обладает также меньшей плотностью и трансляционной подвижностью, большей теплоемкостью. Несвязанная вода имеет большую плотность, но лишена упорядоченности.

Положительная и отрицательная гидрофильная гидратация. Принято считать, что взаимодействие любого растворенного вещества с водой включает две составляющие различной природы [42]. Первая связана главным образом с электростатическими свойствами частицы и оказывает на тепловое (трансляционное) движение молекул воды тормозящее (ускоряющее) действие, так называемая соответственно «положительная» и «отрицательная» гидрофильная гидратация.

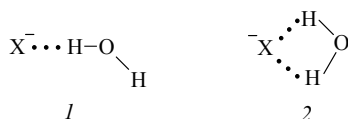
Такая гидратация растет с увеличением напряженности поля вокруг растворенной частицы (например, для ионов металла она растет с увеличением заряда иона, уменьшением его радиуса и уменьшением структурированности растворителя). Для воды, структура которой разрушается при нагревании, гидрофильная гидратация усиливается с ростом температуры.

Равновесие обмена между структурированной и свободной водой может смещаться в ту или иную сторону под влиянием растворенных веществ в зависимости от их природы.

Положительная гидрофильная гидратация связана с усилением водородных связей воды. Известно, что взаимодействие анионов и анионных центров растворенных веществ с водой осуществляется путем образования обычных водородных связей (окси-анионы – хорошо известные акцепторы водородной связи). Так, галогенид-ионы в кристаллах могут образовывать пять (в $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

или шесть (в $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) связей типа $\text{X}^- \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$. В водном растворе трудно идентифицировать сдвиги частот валентных колебаний OH -связей ($\Delta\nu_{\text{OH}}$ для связи $\text{X}^- \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$), однако качественно установлен следующий ряд по убыванию сдвигов $\Delta\nu_{\text{OH}}$: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{RCO}_2^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$.

Обсуждались как линейные (1), так и циклические (2) ориентации координированной воды.



В кристаллогидратах водородные связи стремятся принять линейную конфигурацию (например, в случае $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ угол $\text{O}-\text{H}-\text{X}$ равен 164°).

Анализ колебательных спектров показал, что в присутствии катионов: $\text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+}$, $\text{Be}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, $\text{Li}^+ > \text{Na}^+$, $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^-$ широкая огибающая, включающая обертоны валентных OH -колебаний воды ($2\nu_1$, $2\nu_3$ и $\nu_1 + \nu_3$), смещается в сторону менее высоких частот (что соответствует образованию более прочных водородных связей или возрастанию их числа).

Таким образом, усиление водородных связей в присутствии указанных ионов связано с эффектом положительной гидрофильной гидратации.

Отрицательная гидрофильная гидратация ионов связана с их разрушающим действием на структуру воды. Такие данные для ионов с низкой плотностью заряда были получены из кинетических и термодинамических исследований. Более существенные доказательства отрицательной гидратации были получены из анализа колебательных спектров [41].

Так, ряд ионов приводит к смещению широкой огибающей, включающей обертоны валентных OH -колебаний воды, в сторону более высоких частот (ослаблению водородных связей или уменьшению их числа): $\text{Cs}^+ > \text{K}^+$, $\text{ReO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$.

Вторая *гидрофобная* составляющая процесса гидратации ионов связана с *объемными* свойствами веществ. В водных растворах многие свойства ионов, содержащих большие неполярные группы, сближают их с другими неполярными неэлектролитами, но мало похожи на ионы с малыми радиусами. Так, неполярные молекулы углеводов приводят к усилению структурированности воды. Спектроскопическими методами показано увеличение количества водородных связей в воде при растворении углеводов, что можно объяснить следующим образом. Если молекула углеводорода располагается в ажурном каркасе кластера, возникает лишь ван-дер-ваальсово взаимодействие ее с молекулами воды, и энергетическое состояние последних понижается. Структура воды стабилизируется. Если же неполярная молекула внедряется в область

плотно упакованной несвязанной воды, то энергия молекул воды повышается, так как их взаимодействие с молекулой углеводорода меньше, чем между собой. Компенсация этого эффекта достигается за счет образования дополнительных водородных связей, т. е. повышения структурированности. Таким образом, вокруг молекул углеводородов (и углеводородных радикалов ПАВ) возникают *структурированные* участки льдоподобной («айсберговой») воды, что сильно снижает энтропию системы и объясняет малую истинную растворимость в воде углеводородов и мицеллообразующих ПАВ.

Таким образом, вторая составляющая связана с тем, что растворенное вещество оказывает на трансляционное движение молекул воды тормозящее действие, обусловленное *собственным размером частиц*. Пространство, занимаемое такой частицей, становится недоступным для трансляционного движения молекул воды, что создает так называемый «эффект препятствий» [42–44] и приводит к образованию вокруг частицы слоя более структурированной воды («айсберга»). Эта составляющая была названа *гидрофобной гидратацией* [42], так как она наиболее полно проявляется для *неполярных гидрофобных частиц*. *Гидрофобная гидратация* присуща алкильным радикалам. Она растет с увеличением размеров частиц. Впервые на образование «айсбергов» вокруг неполярных частиц было указано в классической работе Франка и Эванса. Этот тип гидратации означает усиление структурирования воды в ближайшем окружении *гидрофобной* частицы, что эквивалентно упорядочению водородных связей между молекулами воды при одновременном ослаблении взаимодействия частица – вода.

Энтропия такой *гидрофобной гидратации* имеет отрицательное значение. Показано, что если относительное количество водородных связей в воде при 20°C составляет 46.2%, то после растворения в ней ароматических и алифатических углеводородов это число становится соответственно равным 55.6 и 59.2%. Считается, что *гидрофобная гидратация*, имея кооперативный характер, отличается от *гидрофильной* гораздо большим радиусом действия.

Гидрофобная гидратация имеет еще одно следствие, непосредственно определяющее химические свойства рассматриваемых систем – изменение числа молекул воды, образующих водородные связи по соседству с частицами растворенного вещества, что влияет на кислотность и основность этих молекул воды, т. е. на образование ими водородных связей с другими молекулами.

1.4.3. Гидрофильная гидратация органических реагентов и гидрофобная гидратация ПАВ

Известны немногочисленные работы, посвященные гидратации ионных мицеллообразующих ПАВ, применяемых в анализе, и органических аналитических реагентов. Проводилось ИК-спектроскопическое исследование домицеллярной области концентраций додецилсульфата натрия, додецилтриметиламмоний бромида, додецилпиридиний бромида ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$; $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Br$; $[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Br$). При этом наблюдались эффекты, аналогичные тем, которые

имеют место при понижении температуры воды на 6–8°, что характеризует упрочение водородных связей в ее структуре. Ценные результаты были получены при изучении характера гидратации ПАВ методами вискозиметрии, электропроводности и денсиметрии [21, 45, 46].

В работе [45] были получены также изотермические зависимости величин коэффициента B для реагентов: дисульфопенилфлуорона, сульфохрома и пирокатехинового фиолетового, а также цетилпиридиний хлорида и его ассоциатов с указанными реагентами.

Впервые определен тип гидратации сульфированных реагентов в водных растворах по изотермической зависимости коэффициента B (уравнение Джонса–Дола).

Известно, что вязкость раствора повышается или понижается в зависимости от свойств растворенных ионов, в основном от их размера и заряда. На основании исследования влияния растворенных электролитов Джонсом и Долом было выведено эмпирическое соотношение, справедливое при постоянной температуре [21]:

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc,$$

где η – вязкость раствора электролита, η_0 – вязкость чистого растворителя при той же температуре, A – коэффициент, связанный с электростатическими взаимодействиями растворенных ионов между собой, B – коэффициент вязкости, определяющий взаимодействие растворенных ионов с растворителем, c – концентрация вещества (моль/л). Формально взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества в разбавленных растворах учитывается коэффициентом B в этом уравнении.

Полученные результаты представлены на рис. 1.5 и свидетельствуют о том, что гидратация исследованных органических реагентов либо гидрофильна, либо оба эффекта выравнены (кривая 1), что позволяет констатировать наличие сильных взаимодействий гидрофильных групп реагентов с молекулами воды. Гидратация катиона цетилпиридиния и его ассоциатов с органическими реагентами гидрофобна (кривая 2).

Данные электропроводности и вискозиметрии свидетельствуют о том, что структурирующее действие ПАВ на воду тем сильнее, чем больше длина углеводородного радикала ПАВ.

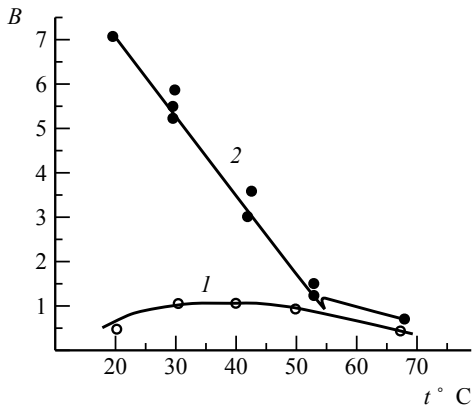


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента B от температуры для ДСФФ (1) и ДСФФ(ЦП)₄ (2); $c_{\text{ДСФФ}} = (0.0015\text{--}0.010)$ М, $c_{\text{ЦП}} = (4\text{--}8) \cdot 10^{-3}$ М

Важная информация о гидратации ПАВ получена в работах [47, 48] при изучении сильно разбавленных растворов цетилпиридиний хлорида денсиметрическим методом. Наличие минимума на концентрационной зависимости коэффициента изотермической сжимаемости (β_T) в области концентраций 10^{-7} – 10^{-4} М также указывает на преимущественно гидрофобный тип гидратации.

Отсутствие изменений плотности раствора (ρ) и коэффициента объемного термического расширения воды (χ) в этой же области концентраций позволяет предположить, что имеет место внедрение углеводородного радикала ПАВ в пустоты ажурной структуры воды.

Дилатометрические исследования объемных свойств водных растворов катионных, анионных, неионных ПАВ были выполнены в последнее время в работе [48]. Исследовалось влияние типа ПАВ, природы полярных гидрофильных групп ПАВ ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^{2-}$), длины углеводородной цепи (аПАВ с углеводородными радикалами C_6 , C_{12} , C_{16}) при их концентрации до и после ККМ и фиксированном типе противоиона (Na^+).

Установлено, что для всех мицеллообразующих ПАВ (ДДС, ГДС, ГДСН, ЦПХ, ТХ-100) независимо от их типа, длины углеводородной цепи и природы полярной группы, объемные свойства водных растворов не изменялись вплоть до области ККМ. Отсутствие зависимости объемных свойств водных растворов ПАВ от их природы авторы объясняют схожестью строения этих растворов.

Иными словами, значения параметров (ρ , α и β_T), характеризующих объемные свойства воды, а также водных растворов ПАВ, безотносительно к размеру и заряду гидрофильной группы, типу и длине углеводородного радикала молекул (ионов) ПАВ практически совпадали в пределах погрешности эксперимента. Анализ этого результата, проведенный с привлечением аппарата парциальных молярных величин и избыточных термодинамических функций, показал, что:

- гидрофобная составляющая гидратации молекул (ионов) ПАВ является преобладающей;
- протяжённость области концентраций ПАВ, внутри которой объёмные свойства реальных и идеальных растворов практически совпадают, имеет верхнюю границу – ККМ.

Эти результаты подтвердили ранее проведенные калориметрические измерения.

Таким образом, экспериментально подтвержден переход от *гидрофильной* гидратации водорастворимых органических реагентов при их ассоциации с ПАВ к *гидрофобной*. Это приводит, как будет показано далее, к изменению целого ряда свойств органических реагентов (таутомерии, протонирования, комплексообразования и др.). Аналогичные изменения свойств наблюдались при модификации хромазуrola S, солубилизованного в мицеллярных псевдофазах нПАВ, что свидетельствует о единой природе наблюдаемых процессов, связанных одинаковым характером изменений микросреды вблизи реагентов как в ассоциате, так и в мицеллярной псевдофазе.

1.4.4. Гидрофобная гидратация «модифицированных» органических реагентов в водных растворах – путь к изменению химико-аналитических свойств

Влияние гидрофобной гидратации на изменение химико-аналитических свойств реагентов-комплексобразователей при их взаимодействии с ионами металлов подробно изучено в работах [19, 21].

Изменение свойств «модифицированных» реагентов классов фенолкарбоновых кислот (ФКК), соединений ксантенового, флуоронового рядов и др. характеризуется следующими эффектами:

- увеличением числа координированных ионом металла лигандов;
- расширением плато рН комплексообразования в кислую и щелочную области;
- увеличением устойчивости хелатных ассоциатов;
- изменением характера полос в электронных спектрах поглощения аналитических форм (уменьшение полуширины, возрастание $\epsilon_{\text{мол}}$, bathochromное смещение до 60–80 нм (рис. 1.6);
- улучшением экстрагируемости органическими растворителями.

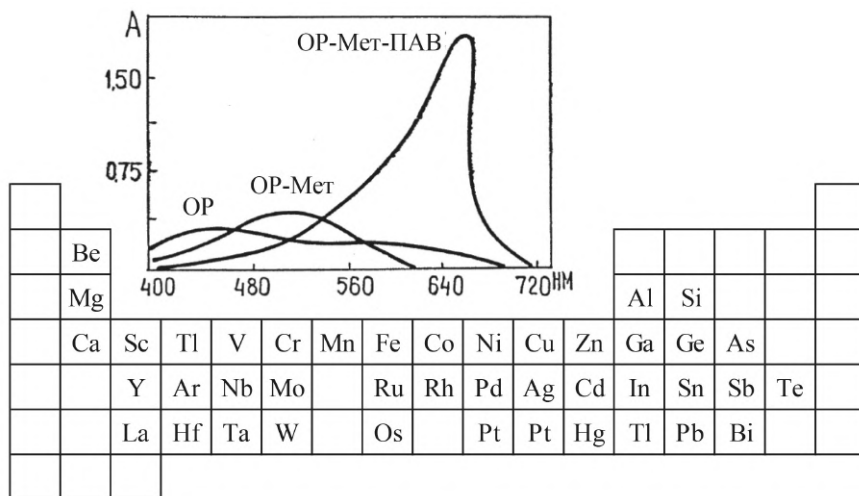


Рис. 1.6. Элементы, определяемые фотометрически в системах ОР-Мет-ПАВ, и типичные изменения в электронных спектрах поглощения [19]

Указанные изменения процесса комплексообразования позволили оптимизировать определение более 40 ионов металлов в разных объектах.

На рис. 1.6 приведены ионы металлов, определяемые с выпускаемыми промышленностью органическими реагентами, модифицированными ПАВ, имеющими лучшие метрологические характеристики по сравнению с ранее известными [19].

Таким образом, возможны два способа модификации органических реагентов с помощью поверхностно-активных веществ:

- путем образования *гидрофобно-гидратированных ассоциатов* $[(A^-)_n(B^+)_m]_x$;
- путем *солюбилизации* ОР в мицеллярных псевдофазах ПАВ.

Оба способа основаны на одних явлениях: наличии электростатических и гидрофобных взаимодействий в таких системах, приводящих к изменению микросреды (диэлектрической постоянной, неспецифических и специфических взаимодействий) в непосредственной близости от органических реагентов и, как следствие, изменению совокупности их химико-аналитических свойств.

Определение органических аналитов с такими модифицированными органическими реагентами подробно будет рассмотрено в гл. 3 (ионная ассоциация) и гл. 4 (реакции в мицеллярных псевдофазах ПАВ).

Список литературы к главе 1

1. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. М.; Л., 1950.
2. Золотов Ю. А., Вершинин В. И. История и методология аналитической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. завед. М., 2007.
3. Саввин С. Б. Органические реагенты группы Арсеназо III. М., 1971.
4. Черкесов А. И. Фталексоны. Саратов, 1970.
5. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1975.
6. Хольцбежер З., Дивии Л., Крал М., Шуха М., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1979.
7. Приибл Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960.
8. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. М., 1997.
9. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. М., 1973. (Сер. Аналитические реагенты).
10. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К. Оксимы. М., 1973. (Сер. Аналитические реагенты).
11. Виноградов А. В., Елинсон С. В. Оксихинолин. М., 1978. (Сер. Аналитические реагенты).
12. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. (Сер. Аналитические реагенты).
13. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. М., 1984. (Сер. Аналитические реагенты).
14. Мясоедова Г. В., Савин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М., 1986. (Сер. Аналитические реагенты).

15. *Пешкова В. М., Мельчакова Н. В.* Бета-дикетоны. М., 1987. (Сер. Аналитические реагенты).
16. *Пилипенко А. Т., Шевченко Л. Л., Зульфигарова О. С.* Купферон. М., 1988. (Сер. Аналитические реагенты).
17. *Пилипенко А. Т., Зульфигарова О. С.* Гидроксамовые кислоты. М., 1989. (Сер. Аналитические реагенты).
18. *Пятницкий И. В., Сухан В. В.* Маскирование и демаскирование в аналитической химии. М., 1990. (Сер. Аналитические реагенты).
19. *Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н.* Поверхностно-активные вещества. М., 1991. (Сер. Аналитические реагенты).
20. *Мустафин И. С.* Исследование в области аналитического применения органических веществ: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1959.
21. *Чернова Р. К.* Эффекты гидрофобных взаимодействий в системах органические реагенты – поверхностно-активные вещества – ионы металлов и значение их для анализа: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов. 1981.
22. *Chernova R. K., Shtykov S. N.* Hydrophobic Ligand – ligand Interaction in Multicomponent System and Their Analytical Significance // *Fresenius Zeitschrift fur Analytischen Chemie.* 1989. Bd. 335. S. 111–116.
23. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964.
24. *Mchedlov-Petrosyan N. O.* Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects // *Pure Appl. Chem.* 2008. Vol. 80, № 7. P. 1459–1510.
25. *Панкратов А. Н.* Кислоты и основания в химии: учеб. пособие. Саратов, 2006.
26. *Индикаторы* / под ред. Э. Бишоп. М., 1976.
27. *Штыков С. Н., Амелин В. Г., Сорокин А. Н., Чернова Р. К.* Депротонирование крезолового красного в водном растворе в присутствии ПАВ // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60, № 2. С. 345–349.
28. Константы диссоциации кислот и оснований. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/07_khimicheskoe_ravnovesie_svoystva_rastvorov/5018.
29. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. URL: http://www.medbooks.org/index.files/book/REAVIZ/016-Brusenceva_Kudrjashova_spravochnik_fiziko-himicheskikh_velichi.pdf.
30. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., 1976.
31. *Словецкий В. Н.* Ионные пары в органической химии. М., 1976.
32. *Чернова Р. К., Варыгина О. В., Березкина Н. С.* Избирательное определение гистидина в смешанных растворах α -аминокислот // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2015. Т. 15, вып. 4. С. 15–21.
33. *Горностаев Л. М.* Таутомерия органических соединений // *Сорос. образоват. журн.* 1996. № 4. С. 33–38.

34. Аль-Сауди М. З. Т. Таутомерия и экстракционно-фотометрическое определение фенилазонафтолов с применением смешанных мицелл ПАВ: дис. ... канд. хим. наук. Саратов. 2016.

35. Доронин С. Ю. Реакции конденсации в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ионных ПАВ: закономерности, прогнозы, применение в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов. 2009.

36. Полуэктов Н. С., Бельтюкова С. В., Мешикова С. Б. Константы димеризации некоторых основных красителей, используемых в экстракционно-фотометрических методах анализа // ЖАХ. 1971. Т. 26, № 6. С. 1042–1046.

37. Левшин Л. В., Горшков В. К. Изучение природы сил связи ассоциированных молекул красителей в концентрированных растворах // Оптика и спектроскопия. 1971. Вып. 10. С. 759–766.

38. Левшин Л. В., Баранова Е. Г. Характер связи в ассоциированных молекулах родаминов 3Б и 6Ж в водных растворах и влияние концентрации и температуры на ход миграционного тушения // Оптика и спектроскопия. 1961. Вып. 10. С. 362–367.

39. Кулапина Е. Г., Сумина Е. Г. К вопросу об ассоциации некоторых трифенилметановых реагентов // Органические реактивы в анализе: сб. науч. статей. Саратов, 1979. Вып. 3/5. С. 133–141.

40. Лисенко Н. Ф. Фенолокислоты трифенилметанового ряда в аналитической химии алюминия и железа: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1967.

41. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.

42. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.

43. Zundel G. Hydratation and Intermolecular Interaction. Academic. N.Y., 1969.

44. Franks F. Hydrophobic Interaction in Water, a Comprehensive Treatise. N.Y.; L., 1975.

45. Саввин С. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами // ЖАХ. 1981. Т. 36, № 5. С. 850–859.

46. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Мицеллярные реакции в спектрофотометрическом анализе // ЖАХ. 1979. Т. 34, № 1. С. 66–75.

47. Чернова Р. К., Карцев В. Н., Цепулин В. В., Амелин В. Г., Штыков С. Н. Гидратация катионных поверхностно-активных веществ // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 11. С. 2740–2743.

48. Карцев В. Н., Штыков С. Н., Штыкова Л. С., Цепулин В. В. Дилатометрия водных растворов катионных, анионных и неионных поверхностно-активных веществ // Поверхностно-активные вещества и препараты на их основе: тез. докл. X конф. Шебекино, 2000. С. 31–32.

Глава 2

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРАХ, ТОКСИЧНОСТЬ

2.1. Основные требования к ПАВ как модификаторам свойств органических реагентов в водных растворах

Как указывалось ранее (см. рис. 1.1), органические реагенты, в том числе и модифицированные ПАВ, нашли применение в различных методах анализа, разделения и концентрирования. Для модификации органических реагентов описаны в основном одноцепочечные ионные ПАВ линейного строения и неионные ПАВ с разной длиной полиоксиэтиленовой цепи.

Модифицированные комплексообразующие реагенты использовались главным образом для определения ионов металлов [1]. Вопросы определения некоторых органических аналитов освещались эпизодически.

К настоящему времени накоплен достаточно большой материал в мировой литературе по синтезу новых ПАВ с разветвленными цепями, выявлены зависимости свойств ПАВ от различных факторов, разработаны способы определения органических аналитов в растворах органических реагентов и ПАВ [2–11]. Поэтому при дальнейшем направленном поиске новых ПАВ-модификаторов органических реагентов важно руководствоваться имеющимися общими закономерностями и свойствами растворов ПАВ. С этой целью мы попытались обобщить ряд данных, имеющих прогностический характер, в качестве требований, предъявляемых к ПАВ-модификаторам органических реагентов, полезных при дальнейшем поиске эффективных в анализе новых ПАВ, для определения как ионов металлов, так и органических аналитов (табл. 2.1–2.9).

Для направленного выбора ПАВ и понимания процессов, происходящих в системах ПАВ – ОР – H_2O , необходимо рассмотреть классификацию и свойства растворов ПАВ.

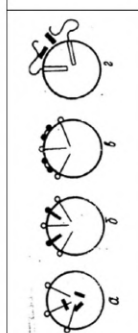
2.2. Классификация. Общая характеристика ПАВ

Термин «поверхностно-активные вещества» обычно относят к обширной группе веществ, обладающих фундаментальным свойством: способностью адсорбироваться на поверхности раздела фаз (см. рис. 2.1), значительно снижая при этом величину поверхностного натяжения на межфазных границах (см. табл. 2.2).

Таблица 2.1

Некоторые критерии для направленного выбора ПАВ-модификаторов органических реагентов

1. Концентрационная область ПАВ. Тип ПАВ		
Домицеллярная	Мицеллярная	
<p>Ионы ПАВ ($\text{с/пав} < \text{ККМ}$) ($\sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ M}$)</p> <p>Примеры типичных кПАВ-модификаторов): ЦП, ЦТМА, ТДИ, ЗА, КЭПДГМА, ТДП и др. (см. табл. 2.9).</p> <p>Примеры аПАВ-модификаторов: ДДС, ТДС, ДДСО, ДДБС и др. (см. табл. 2.5)</p>	<p>Псевдофазы ПАВ ($\text{с/пав} \geq \text{ККМ}$)</p> <p>Типичные кПАВ: ЦП, ЦТМА, ОДА, КЭПДА, ТДИ, ЦТЭА, ДДТМА и др. (см. табл. 2.9).</p> <p>Типичные а-ПАВ: ДС, ДДС, ТДС, ДДСО, ДДБС (см. табл. 2.5)</p>	<p>Фазы, насыщенные ПАВ (после фазового разделения систем H_2O-ПАВ) ($\text{с/пав} \gg \text{ККМ}$)</p> <p>Преимущественно неионные ПАВ: (ОП-10, Тритон X-100, Гритон X-305, ОС-20, Твинны и др.) (см. табл. 2.7)</p>
<p>2. Условия модификации органических реагентов с помощью ПАВ</p> <p>I. Наличие <i>гидрофобных</i> взаимодействий ПАВ ($\text{C}_{12} - \text{C}_{16}$) с ОР в ионных ассоциатах и мицеллах.</p> <p>II. Для ионных ПАВ соблюдение <i>правила Гартли</i> (знаковое правило) как при образовании гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов, так и при солибилизационных процессах в мицеллах ионных ПАВ (электростатические взаимодействия).</p> <p>III. Следствие I и II: изменение <i>диэлектрической постоянной</i> в ионных ассоциатах и мицеллярных псевдофазах ПАВ в локальном окружении реагентов — фактор, изменяющий свойства ОР и характер протекающих аналитических реакций.</p>		
<p>Образование гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов из:</p> <ul style="list-style-type: none"> диссоциированных форм ОР (варьирование pH) $\text{R}^{m-} (m = 1-4); \text{R}^{n+} (n = 1-2);$ катионов и соответственно анионов ПАВ с углеводородным радикалом $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$ (имеет определяющее значение для аналитических эффектов); гидрофильные группы ПАВ (пиридиниевая, аммониевая, имидазолиновая, сульфатная, сульфонная и др. мало влияют на аналитические эффекты) 	<p>Солибилизация в мицеллярных псевдофазах ПАВ</p> <p>сферические мицеллы как нанореакторы для реакций:</p> <ul style="list-style-type: none"> конденсации (гл. 4); мицеллярного катализа (гл. 5); комплексобразования с ионами металлов; растворения ионных ассоциатов 	<p>Солибилизация в ПАВ-насыщенных фазах после фазового разделения водных растворов ПАВ (преимущественно неионных, реже — ионных);</p> <ul style="list-style-type: none"> факторы, вызывающие фазовое разделение: ρ, pH, ϵ, электролиты (гл. 6)

<p>3. Возможная локализация солибилизаторов (реактантов, аналитических форм) в мицеллярных псевдофазах и фазах ПАВ</p> <div style="text-align: center;"> $\frac{[(R^{IV})(\text{ПАВ}^+)_{m}]_{\text{в.}} \downarrow}{[(R^{III})(\text{ПАВ}^-)_{n}]_{\text{в.}} \downarrow}$ </div> 	<p>4. Некоторые закономерности изменения объемных свойств растворов ПАВ</p>	<p>ККМ нонных ПАВ:</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>снижается</i>: с увеличением длины алкильной цепи; наличия двухзарядных противоионов электролитов; органических противоионов с большой неполярной частью; – <i>мало влияет</i> природа полярных групп; температура; – <i>замедлено</i> (но по-разному) наличие разветвленного алкильного радикала; двойных связей, ароматических групп или увеличение полярности гидрофобных частей молекулы; – <i>растворимость</i>: небольшая при низких t°; резко увеличение при повышении t° (Эффект Крафта, см. гл. 4); – <i>сильно зависит от природы полярной группы ПАВ и противоионов</i>, однако общие закономерности не установлены; – <i>размер мицелл</i>: увеличивается с ростом длины алкильной цепи; понижением t°; увеличением концентрации ПАВ; введением электролитов. Нет четких закономерностей изменения при наличии солибилизаторов и противоионов 	<p>Солюбилизация</p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>неполярные гидрофобные солибилизаты</i> преимущественно локализируются в неполярном углеводородном ядре мицелл (а); – <i>гидрофильные солибилизаты</i> с полярными группами (амины, длинноцепочечные спирты) локализуются в поверхностном слое мицелл (б). Если в солибилизате преобладают гидрофобные свойства, то тип локализации (в); – для неионных ПАВ характерен 4-й тип локализации солибилизата: в наружной гидрофильной оболочке мицелл (г); – <i>однако следует принимать во внимание, что тип локализации солибилизата в мицеллах зависит от природы солибилизата и ПАВ и не всегда может быть точно предсказан</i> 	<p>Рост мицелл полиоксидилированных нПАВ увеличивается с повышением:</p> <ul style="list-style-type: none"> – концентрации ПАВ с <i>небольшими</i> полярными группами (4 – 6 оксидиловых звеньев); от 8 и более звеньев, независимо от условий раз-меры мицелл не изменяются; – температуры – ККМ нПАВ – Снижение ККМ примерно в 3 раза при увели-чении алкильной цепи на CH_2-группу; – ККМ нПАВ примерно на 2 порядка меньше ККМ нонных ПАВ; – Небольшое <i>увеличение</i> ККМ при увеличении числа оксидильных групп – Помутнение как характеристическое свойство нПАВ – температура помутнения <i>сильно</i> <i>увеличи-вается</i> с ростом числа <i>оксидильных групп</i>, длины полиоксидиловых цепи и в <i>меньшей</i> степени зависит от <i>размера гидрофобного ра-дикала</i>; – <i>большие</i> числа агрегации (большой размер мицелл) дают <i>низкую</i> точку помутнения; – <i>электролиты</i> могут <i>сильно</i> <i>повышать</i> и <i>по-нижать</i> точку помутнения (гл. 6); – <i>растворимость нПАВ и точка помутнения сильно возрастают</i> при добавках аПАВ
---	---	---	--	--

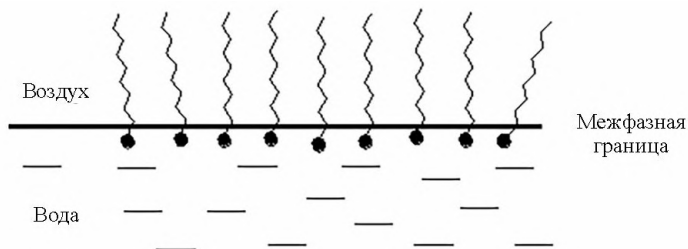


Рис. 2.1. Молекулы (ионы) ПАВ на межфазной границе вода – воздух

Таблица 2.2

Примеры межфазных границ с участием жидкой фазы [2]

Межфазная граница	Тип дисперсной системы	Примеры
Твердое тело – жидкость	Суспензия	Водоосновные краски
Жидкость – жидкость	Эмульсия	Молоко, кремы
Жидкость – пар	Пена	Крем для бритья

Ниже приведены типичные значения поверхностного и межфазного натяжения для ряда систем (в мН/м): вода – воздух (72–73); 10%-ный водный раствор NaOH – воздух (78); водный раствор ПАВ – воздух (40–50); вода – алифатический углеводород (28–30); вода – ароматический углеводород (20–30); водный раствор ПАВ – углеводород (1–10) [2].

В более узком смысле этого термина, принятого и в настоящем издании, к ПАВ относят органические вещества, «дифильные» молекулы которых состоят из двух частей, резко отличающихся по молекулярной природе и свойствам: полярной группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{Na}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $(-\text{OC}_2\text{H}_4)_n$ и др.) и неполярного (слабополярного) углеводородного радикала $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ (алкил $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, алкен C_nH_{2n} , алкилбензол $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_5$, моно- или полиалкилнафталин $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_{10}\text{H}_6$ и др. [1]).



Рис. 2.2. Схематическое изображение молекул ионных ПАВ с линейным (а) и разветвленным (б) строением углеводородного радикала: 1 – гидрофильная «головка»; 2 – гидрофобный хвост

Алкильная группа может содержать гетероатом, быть частично или полностью галогенирована, иметь разветвленную структуру. Степень разветвления цепи, положение полярной группы и длина цепи – важнейшие параметры, определяющие физико-химические свойства ПАВ.

Дифильный характер молекул ПАВ обуславливает два самопроизвольно протекающих близких по природе явления: 1) адсорбцию ПАВ на различных поверхностях раздела фаз (см. рис. 2.1); 2) самоассоциацию молекул (ионов) ПАВ в растворах с образованием мицелл.

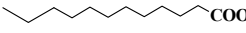
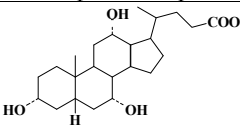
Оба явления имеют исключительно важное прикладное значение [12–15].

Классификацию ПАВ проводят по разным признакам. Так, различают ПАВ природные и синтетические; истинно растворимые в воде и коллоидные; в зависимости от типа гидрофильных групп [16–18].

Природные ПАВ. К ПАВ природного происхождения относят полярные липиды, широко распространенные в живых организмах. В биологических системах ПАВ выполняют по сути те же функции, что и синтетические ПАВ в технических системах: они помогают организму преодолеть проблему растворимости малорастворимых веществ (явление солюбилизации); являются эмульгаторами и диспергаторами; модификаторами поверхности и т. д. Например, соли желчных кислот являются чрезвычайно эффективными солюбилизаторами гидрофобных компонентов крови; смеси фосфолипидов упаковываются в упорядоченные бислои по типу жидких кристаллов ПАВ (из таких структур состоят клеточные мембраны). В табл. 2.3 приведены примеры наиболее распространенных полярных липидов. Ярким примером природного ПАВ, которое непосредственно, без химических процедур, получают из природных источников, является лецитин.

Таблица 2.3

Примеры полярных липидов

Название	Формула	Название	Формула
Соли жирных кислот		Фосфолипиды	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \quad \text{O} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_3^+ \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{COO}^- \end{array} $ <p>Фосфатидилсерин</p>
Ацилглицерины	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \mid \\ \quad \quad \quad \text{HC}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \mid \\ \quad \quad \quad \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $ <p>Моноглицериды</p>	Соли желчных кислот	 <p>Соль холевой кислоты</p>

Некоторые микроорганизмы эффективно продуцируют природные ПАВ (липополисахариды, полярные липиды). Коммерческое использование подобных ПАВ все еще ограничено из-за их высокой стоимости. В практике аналитической химии они также не описаны.

Значительно более широкое применение получили синтетические ПАВ.

Синтетические ПАВ (сПАВ). Производство синтетических ПАВ (в дальнейшем ПАВ) возникло в середине прошлого столетия и с тех пор неуклонно растет их ассортимент и количество (рис. 2.3).

Исторически первые промышленные синтетические ПАВ были тесно связаны с ростом текстильной промышленности, в которой и сейчас используется один из самых больших ассортиментов сПАВ и их композитов (более 50 наименований вспомогательных веществ).

В настоящее время мировое производство сПАВ составляет более 7 млн т/год. ПАВ применяются более чем в 35 различных отраслях и подотраслях промышленности, сельского хозяйства, социальном комплексе при диагностике веществ и материалов, в научных исследованиях [12, 13].

К настоящему времени во всем мире производится более 1000 наименований синтетических ПАВ, включающих крупнотоннажные производства и небольшие партии ПАВ специального назначения. Так, массовое производство линейных алкилбензолсульфонатов, сульфозтоксилатов спиртов, этоксилатов первичных спиртов, сульфатов спиртов, алифатических сульфонатов, алкилоамидов лежит в основе производства бытовых моющих средств. Этоксилаты алкилфенолов, сигносульфонаты и нефтяные сульфонаты применяются исключительно для промышленных целей [14].

Сырьем для *крупнотоннажных* ПАВ служит продукция нефтехимических производств – спирты, оксиды этилена и пропилена, алкилфенолы, этилен, бензол и растительные жиры. Остальные виды ПАВ производятся в небольших масштабах – от 10 до 1000 т в год – и специализированы для конкретной области применения. Ниже приведена, в качестве примера, схема синтеза основных типов ПАВ из спиртов (рис. 2.4).

Основными мировыми тенденциями в области производства и применения ПАВ являются:

- синтез биоразлагаемых ПАВ на основе нефтехимического сырья;
- увеличение ассортимента ПАВ преимущественно за счет использования различных фракций углеводородов и химического сырья для целевого использования в соответствующей области потребления;
- расширение областей применения ПАВ в промышленности и быту;
- совершенствование технологии получения и расширение сфер использования ПАВ на основе возобновляемых сырьевых источников (соевое, кокосовое, пальмовое и др. виды растительных масел, жиры животного происхождения, глюкоза, сахараиды, глицериды и др.).

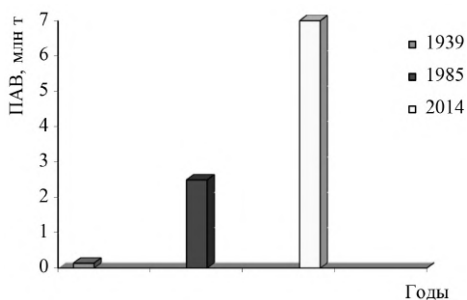


Рис. 2.3. Объем производства сПАВ за последние 75 лет

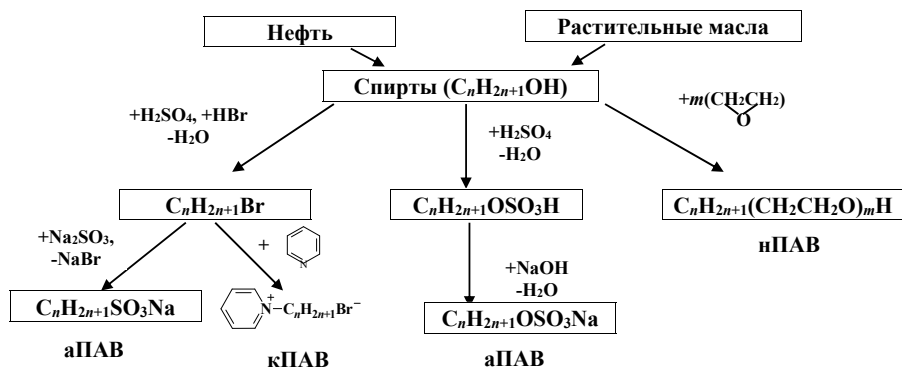


Рис. 2.4. Схема получения некоторых ПАВ из природного сырья

Все ПАВ делят (по П. А. Ребиндеру) на две большие неравноценные по практической значимости группы: истинно растворимые в воде и коллоидные.

Истинно растворимые в воде ПАВ не образуют мицеллярных структур. Это вещества, имеющие недостаточно гидрофильную (неионизированную) полярную группу ($-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ и др.) либо недостаточно развитый углеводородный радикал (например, низшие члены гомологических рядов солей жирных кислот, сульфокислот, сульфозэфиров). Такие ПАВ, будучи поверхностно-активными на границе раздела вода – воздух, проявляют слабое смачивающее и пенообразующее действие, с чем и связано их практическое применение;

Коллоидные (мицеллообразующие) ПАВ проявляют способность к мицеллообразованию. Сочетание с высокой поверхностной активностью обуславливает обширный комплекс практически важных свойств таких ПАВ: солюбилизующую способность, высокую эффективность их стабилизирующего, эмульгирующего, смачивающего, моющего действия. В связи с этим коллоидные ПАВ находят самое широкое применение в качестве моющих и очищающих средств, эффективных стабилизаторов разнообразных дисперсных систем, флоторагентов, эмульгаторов [12]. В аналитической практике такие ПАВ находят широкое применение для снижения пределов обнаружения аналитов, улучшения контрастности реакций, снижения погрешностей определений и др. [1].

Условность такого разделения состоит в том, что одно и то же ПАВ может относиться к обеим группам в зависимости от условий и химической природы (полярности) растворителя. Обе группы ПАВ адсорбируются на фазовых границах, т. е. проявляют в растворах поверхностную активность, в то время как объемные свойства, связанные с возникновением мицеллярной фазы, проявляют лишь коллоидные ПАВ.

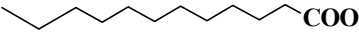
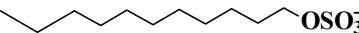
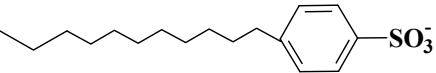
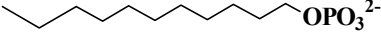
В настоящей монографии приводится классификация ПАВ, принятая на III Международном конгрессе по ПАВ и рекомендованная Международной

организацией по стандартизации (ISO, 1960 г.). Она основана на химической природе молекул и включает четыре основных класса ПАВ: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфотерные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного гидрофобного аниона (см. табл. 2.4). Анионообразующими могут быть алкилсульфаты, карбоновые кислоты и их соли, фосфаты, тиосульфаты и др. В качестве противоионов обычно выступают катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , а также различные протонированные алкиламины.

Таблица 2.4

Представители некоторых типичных аПАВ

Название	Формула
Алкилкарбоксилат	
Алкилсульфат	
Алкилсульфонат	
Алкилфосфат	

Некоторые особенности аПАВ:

- аПАВ – составляют ~60% мирового производства всех ПАВ;
- сульфаты ПАВ подвержены автокаталитическому гидролизу и быстро гидролизуются в кислых средах;
- аПАВ образуют труднорастворимые ионные ассоциаты с кПАВ;
- в жесткой воде (соли Ca^{2+} , Mg^{2+}) образуют осадки, растворимость которых повышается в ряду: карбоксилаты > фосфаты > сульфаты > сульфонаты;
- наличие короткой полиоксиэтиленовой цепи между анионной группой и углеводородным радикалом значительно увеличивает устойчивость аПАВ к солям, увеличивает растворимость аПАВ в органических растворителях, может влиять на скорость их биоразложения;
- аПАВ (см. табл. 2.5) применяются в анализе: для образования ионных ассоциатов с органическими реагентами (гидрофобно-гидратированные органические реагенты); с целью получения смешанных мицеллярных фаз («cloud point extraction»); как ион-парные реагенты в хроматографии и др.

Таблица 2.5

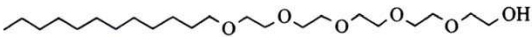
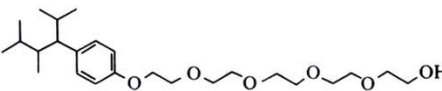
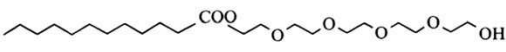
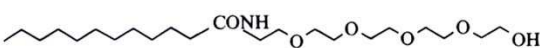
Анионные ПАВ, применяемые в анализе

№ п/п	ПАВ	Аббревиатура	Формула	ККМ, М	Мг
Алкилсульфаты					
1	Октилсульфат натрия	ОС	$C_8H_{17}OSO_3Na$	0.130	232.3
2	Децилсульфат натрия	ДС	$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	–	260.3
3	Додецилсульфат натрия	ДДС	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	0.0081	288.4
4	Тетрадецилсульфат натрия	ТДС	$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	0.0020	316.4
Алкилсульфонаты					
5	Додецилсульфонат натрия	ДДСО	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	0.0098	272.4
6	Додецилбензолсульфонат натрия	ДДБС	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	0.0012	348.5

Неионные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы (см. табл. 2.6).

Таблица 2.6

Представители некоторых типичных нПАВ

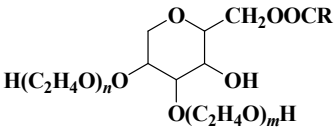
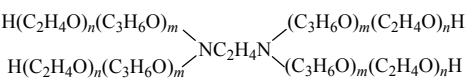
Название	Формула
Этоксилированный жирный спирт	
Этоксилированный алкилфенол	
Этоксилированная жирная кислота	
Этоксилированный амид жирной кислоты	

Некоторые особенности нПАВ:

- нПАВ в растворах совместимы с ПАВ других классов;
- нПАВ не чувствительны к жесткой воде;
- физико-химические свойства нПАВ сильно зависят от температуры: при повышении температуры уменьшается их растворимость в воде с образованием разных самоассоциированных структур; происходит фазовое разделение;
- нПАВ (см. табл. 2.7) широко применяются в анализе для проведения «cloud point extraction»; модификации органических реагентов, в том числе увеличения их растворимости; в качестве подвижных фаз в хроматографии и др.

Таблица 2.7

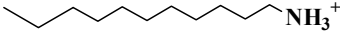
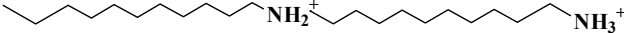
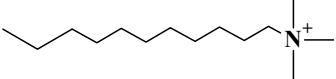
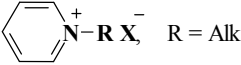
Неионные ПАВ, применяемые в анализе

№ п/п	ПАВ	Аббре-виатура	Формула	ККМ, % (г/л)	Mr
Оксиэтилированные производные спиртов $-C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_mH$					
1	Синтанол ДТ-7	ДТ-7	$n = 10-13, m = 7$	0.01	–
2	Синтанол ДС-10	ДС-10	$n = 10-18, m = 8-10$	0.009	–
3	ОС-20	ОС-20	$n = 18, m = 20$ – марка А $n = 14-18, m = 20$ – марка Б $n = 20, m = 20$ – марка В	– (0.2)	~1152 ~1180
Оксиэтилированные производные алкилфенолов $-C_nH_{(2n+1)}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$					
4	ОП-4	ОП-4	$n = 8-10, m = 3-4$	–	–
5	ОП-7	ОП-7	$n = 8-10, m = 6-7$	(0.1)	–
6	ОП-10	ОП-10	$n = 8-10, m = 8-10$	(0.15)	~647
7	Тритон Х-100	ТХ-100	$n = 8, m = 9-10$	(0.90)	~625
8	Тритон Х-305	ТХ-305	$n = 8, m = 30$	–	~1528
Оксиэтилированные производные карбоновых кислот					
9	Лаурокс-9	–	$n = 12, m = 9$	–	610.8
10	Олеокс-7	–	$C_{17}H_{33}, m = 7$	–	590.8
11	Стеарокс-6	–	$n = 17, m = 6$	–	548.8
12	Стеарокс-920	–	$n = 17, m = 20$	–	~1165.5
Оксиэтилированные производные аминов					
13	Синтамин ДТ-18	–	$n = 10-13, 2m = 18$	(0.58)	–
14	Оксамин Л-15	–	$n = 10-12, 2m = 15$	(60)	–
Оксиэтилированные производные амидов					
15	Синтамид-5	–	$n = 10-16, m = 5-6$	0.05	–
16	Синтамид-10	–	$n = 10-16, m = 10$	–	–
Оксиэтилированные производные сложных эфиров одно- и многоатомных спиртов и кислот (Твинны) <div style="text-align: center;">  </div> $n + m = 20$					
17	Твин-20	–	$R=C_{12}H_{25}$	–	~1233.5
18	Твин-40	–	$R=C_{17}H_{31}$	–	~1299.6
19	Твин-60	–	$R=C_{17}H_{35}$	–	~1303.6
20	Твин-80	–	$R=C_{17}H_{33}$	(0.06)	~1301.6
Блоксополимеры оксидов этилена и пропилена (Проксанолы) $CH_2O(C_3H_6O)_{n_1}(C_2H_4O)_{m_1}H, CH_2O(C_3H_6O)_{n_2}(C_2H_4O)_{m_2}H$					
21	Проксанол-146	–	$n = 48, m = 24$	–	~3500
22	Проксанол-186	–	$n = 61, m = 31$	–	~4500
Проксамины <div style="text-align: center;">  </div>					
23	Проксамин-385	–	$n = 86, m = 66$	–	~7600
24	Дипроксамин-57	–	$n = 80, m = 26$	–	~5000

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К ним относят соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов (см. табл. 2.8).

Таблица 2.8

Представители некоторых типичных кПАВ

Название	Формула
Соль алкиламина	
Соль алкилдиаминa	
Соль четвертичного аммониевого соединения	
Соль алкилпиридиния	

Некоторые особенности кПАВ:

- кПАВ, как правило, несовместимы с аПАВ;
- кПАВ достаточно устойчивы к гидролизу в не очень агрессивных средах;
- кПАВ более токсичны для водной среды по сравнению с ПАВ других классов;
- кПАВ сильно адсорбируются практически на любых поверхностях, их основное применение связано с возможностью модифицировать поверхность *in situ*;
- кПАВ (см. табл. 2.9) также широко применяются в анализе для модификации органических реагентов, в том числе увеличения их растворимости; проведения «*cloud point extraction*»; в качестве подвижных фаз в хроматографии; получения ионофоров и др.

Таблица 2.9

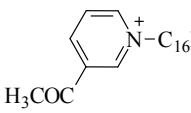
Катионные ПАВ, применяемые в анализе

№ п/п	ПАВ	Аббревиатура	Формула	ККМ, мМ	Мг
1	2	3	4	5	6
Алифатические амины					
1	Октадециламин	ОДА	$C_{18}H_{37}NH_2$	0.20	269.3
2	Карбоксиоктадециламин	КЭПДА	$C_2H_5OOC(CH_2)_{15}NH_2$	–	299.3
3	Додециламин	ДДА	$C_{12}H_{25}NH_2$	14.7	185.4

Продолжение табл. 2.9

1	2	3	4	5	6
4	Тридециламин	ТДА	$(C_{10}H_{21})_3N$	–	437.8
5	Триоктиламин	ТОА	$(C_8H_{17})_3N$	–	353.7
Гетероциклические амины					
6	Гептадецилимида- золин	ГПДИ	$C_{17}H_{35}-C_3H_5N_2$	–	308.5
7	Пентадецилимида- золин	ПДИ	$C_{15}H_{31}-C_3H_5N_2$	–	280.3
8	Тетрадецилимида- золин	ТТДИ	$C_{14}H_{29}-C_3H_5N_2$	–	266.5
9	Тридецилимидазо- лин	ТДИ	$C_{13}H_{27}-C_3H_5N_2$	–	252.4
10	Додецилимидазо- лин	ДДИ	$C_{12}H_{25}-C_3H_5N_2$	–	238.4
Четвертичные аммониевые соли					
11	Октадецилтриме- тиламмоний хлорид	ОДТМАХ	$[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]Cl$	0.34	349.1
12	Диоктадецилдиме- тиламмоний хлорид	ДОДДМАХ	$[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]Cl$	–	586.5
13	Цетилтриметилам- моний бромид	ЦТМАБ	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$	0.90–0.98	364.5
14	Цетилтриэтилам- моний бромид	ЦТЭАБ	$[C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3]Br$	–	406.5
15	Тетрадецилтриме- тиламмоний бромид	ТТДТМАБ	$[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]Br$	3.6	336.4
16	Додецилтриметил- аммоний бромид	ДДТМАБ	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Br$	14–16	308.4
17	Тридодецилэтил- аммоний бромид	ТДДЭАБ	$[(C_{12}H_{25})_3NC_2H_5]Br$	–	631.0
18	Оксидодецилтри- метиламмоний бромид	ОДДТМАБ	$[HOCH_2(CH_2)_{11}-N(CH_3)_3]Br$	–	324.4
19	Децилтриметилам- моний бромид	ДТМАБ	$[C_{10}H_{21}N(CH_3)_3]Br$	61–70	280.3
20	Метилтриоктилам- моний бромид (аликват-336)	МТОАБ	$[(C_8H_{17})_3NCH_3]Br$	13–14	448.6
21	Этилтриоктилам- моний бромид	ЭТОАБ	$[(C_8H_{17})_3NC_2H_5]Br$	–	462.7
22	Октилтриметилам- моний бромид	ОТМАБ	$[C_8H_{17}N(CH_3)_3]Br$	140	252.3

Продолжение табл. 2.9

1	2	3	4	5	6
23	Карбэтоксипентадецилтриметиламмоний бромид (септонекс)	КЭПДТМАБ	$[C_2H_5OOC(CH_2)_{15}-N(CH_3)_3]Br$	(0.77–1.6)	422.5
24	Октадецилбензилдиметиламмоний бромид	ОДБДМАБ	$[C_{18}H_{33}N(CH_3)_2]Br$ $CH_2C_6H_5$	0.007	468.6
25	Цетилбензилдиметиламмоний хлорид	ЦБДМАХ	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_2]Cl$ $CH_2C_6H_5$	0.20	396.1
26	Тетрадецилбензилдиметиламмоний хлорид (зефирмин)	ТДБДМАХ, (ЗА)	$[C_{14}H_{29}N(CH_3)_2]Cl$ $CH_2C_6H_5$	0.37	368.1
27	Додецилбензилдиметиламмоний хлорид	ДДБДМАХ	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_2]Cl$ $CH_2C_6H_5$	6.8–8.5	340.1
Соли алкилпиридиния					
28	Цетилпиридиний хлорид	ЦПХ	$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]Cl$	0.58–0.62	340.0
29	Цетилпиридиний бромид	ЦПБ	$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]Br$	0.90	384.5
30	Пентадецилпиридиний бромид	ПДПБ	$[C_{15}H_{31}NC_5H_5]Br$	–	370.4
31	Тетрадецилпиридиний бромид	ТДПБ	$[C_{14}H_{29}NC_5H_5]Br$	2.9	356.4
32	Тридецилпиридиний бромид	ТДПБ	$[C_{13}H_{27}NC_5H_5]Br$	5.0	342.2
33	Додецилпиридиний бромид	ДДПБ	$[C_{12}H_{25}NC_5H_5]Br$	11–12	328.4
34	Ундецилпиридиний бромид	УДПБ	$[C_{11}H_{23}NC_5H_5]Br$	31	314.3
35	Децилпиридиний бромид	ДПБ	$[C_{10}H_{21}NC_5H_5]Br$	–	300.3
36	Цетиламид никотиновой кислоты	ЦАНК	 H_3COC	–	382.0

Окончание табл. 2.9

1	2	3	4	5	6
<p style="text-align: center;">Бисчетвертичные аммониевые соли</p> $ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ - (\text{CH}_2)_n - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R} \end{array} \quad \text{R} = \text{COOC}_m\text{H}_{2m+1} $					
37	1,2-Этилен-бис-(N-диметилкарбдецилоксиметил) аммоний дихлорид (этоний)	ЭТ	$n = 2, m = 30$	3.2	1145
38	1,6-Гексаметилен-бис-(N-диметилкарбдецилоксиметил) аммоний дихлорид	ДЦ	$n = 6, m = 10$	–	641.0
39	1,6-Гексаметилен-бис-(N-диметилкарбододецилоксиметил) аммоний дихлорид (додэконий)	ДДЦ	$n = 6, m = 12$	0.62	695.0
<p style="text-align: center;">Четвертичные фосфониевые соли</p>					
40	Цетилтриалкил-фосфоний хлорид	ЦТФФ	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{Cl}, n=2; 4$	–	320.5; 349.5

Амфотерные ПАВ содержат две функциональные группы. В зависимости от pH проявляют анионоактивные или катионоактивные свойства (табл. 2.10, табл. 2.11).

Таблица 2.10

Представители некоторых типичных амф-ПАВ

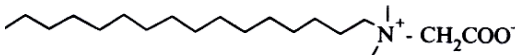
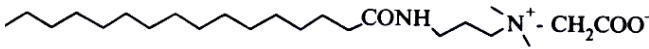
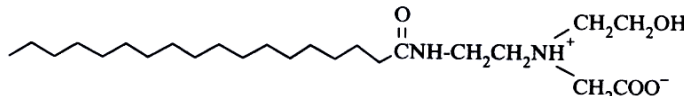
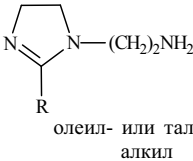
Название	Формула
Бетаины	
Амидобетаины	
Имидазолины	

Таблица 2.11

Амфотерные ПАВ, применяемые в анализе

№ п/п	ПАВ	Аббре-виатура	Формула	ККМ, мМ	Мг
1	Додецилдиметиламиноуксусная кислота	ДДДМАО	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_2COOH$	1.8	270.5
2	Тетрадецилдиметиламиноуксусная кислота	ТДДМАО	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_2CH_2COOH$	0.18	300.5
3	Гексадецилдиметиламиноуксусная кислота	ГДДМАО	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_2CH_2COOH$	0.20	328.6
4	Имидазолин (Аминоэтилалкилимидазолин)	ИЗ	 $(CH_2)_2NH_2$, R – коко-, олеил- или таловый алкил	–	–

Некоторые особенности амф-ПАВ:

- самый небольшой класс ПАВ (мало используется из-за высокой стоимости);
- совместимы со всеми другими типами ПАВ;
- нечувствительны к жесткой воде;
- стабильны в кислой и щелочной средах. Бетаины поверхностную активность сохраняют в сильнощелочной среде;
- преимущественно не оказывают раздражающего действия на кожу и глаза, поэтому входят в составы шампуней и других средств личной гигиены;
- ограниченно применяются в анализе (высокая стоимость, малая доступность).

2.3. Объемные свойства растворов поверхностно-активных веществ

2.3.1. Мицеллообразование: дискретные и агрегированные самоорганизующиеся структуры ПАВ. Концепции критического параметра упаковки и спонтанной кривизны пленки

Важнейшей характерной особенностью растворов коллоидных ПАВ является *мицеллообразование*. Представление об этом явлении основано на изучении концентрационной зависимости различных объемных и поверхностных свойств растворов ПАВ (см. рис. 2.5).

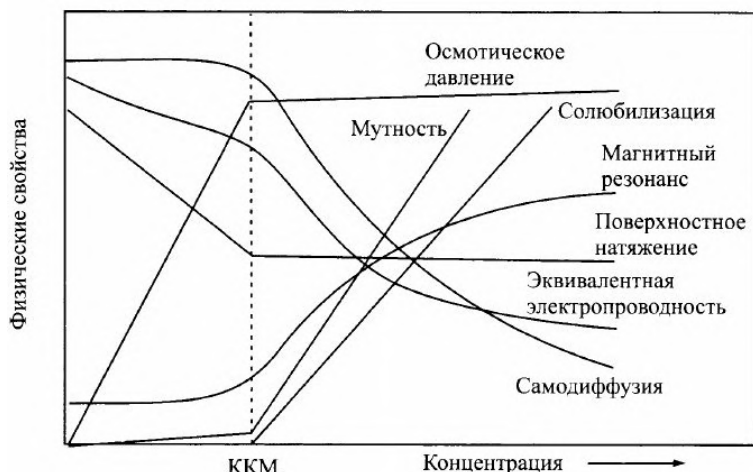


Рис. 2.5. Концентрационные зависимости некоторых физических свойств растворов мицеллообразующих ПАВ [2]

Впервые Мак Бэн (1913 г.) описал образование мицелл в растворах ПАВ как ассоциацию индивидуальных молекул (ионов). Впоследствии теория мицеллообразования развивалась в работах Г. Гартли, В. Харкинса, П. Дебая, П. А. Ребиндера и его школы.

Приведенные на рис. 2.6 данные указывают на резкое изменение внутренней структуры растворов ПАВ при переходе через критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ).

Упрощенная схема структурных превращений в растворах ионных ПАВ с образованием *дискретных* структур при увеличении концентрации приведена на рис. 2.6.

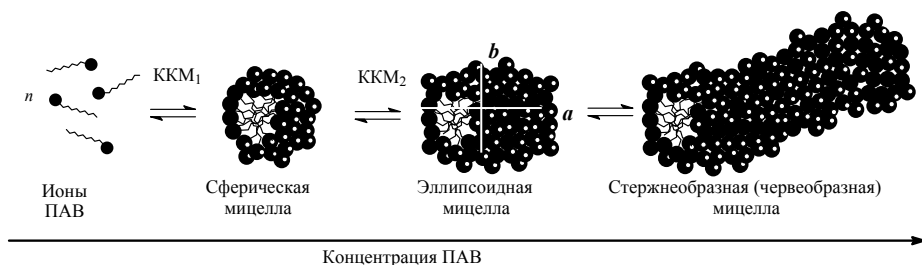


Рис. 2.6. Образование и трансформация дискретных мицелл в водном растворе ионного ПАВ

Процессы скачкообразных взаимопревращений таких мицеллярных структур находят отражение на кривых «концентрация – свойства». Так, согласно

[19] отчетливо обнаруживается переход от сферических мицелл к асимметричным несферическим мицеллам. Концентрацию, при которой совершается этот переход, называют *второй критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ₂).

Форма простейших асимметричных мицелл удовлетворительно аппроксимируется вытянутым эллипсоидом вращения. Степень асимметричности оценивается соотношением длинной (a) и короткой (b) полуосей эллипсоида (см. рис. 2.6). В области существования сферических мицелл (до ККМ₂) соотношение полуосей $a/b = 1$, далее оно резко увеличивается с повышением концентрации. Перестройка внутренней структуры раствора сопровождается изменением реологических свойств: вязкость после ККМ₂ начинает расти быстрее и становится неньютоновской; скачкообразное изменение электрокинетического потенциала [19]. Величина ККМ₂ \gg ККМ₁. Так, для хлорида цетилпиридиния эти величины соответственно составляют ККМ₂ = 0.18 и ККМ₁ = 0.0009 М.

Величины ККМ не являются константами, зависят от многих факторов, однако имеют важное практическое применение.

Мицеллообразование – *самопроизвольный* процесс, протекает с уменьшением энергии Гиббса.

В очень разбавленных (ниже ККМ) растворах стремление системы к убыли свободной энергии осуществляется за счет перехода молекул (ионов) ПАВ в поверхностный слой и выталкивания углеводородных радикалов из воды в неполярную фазу (см. рис. 2.6). При полном насыщении адсорбционного слоя такая возможность исчерпывается. С дальнейшим повышением концентрации ПАВ уменьшение энергии Гиббса достигается за счет структурных изменений в объеме раствора (образование мицелл). При этом гидрофобные цепи выталкиваются из воды в углеводородные ядра мицелл.

Мицеллярные растворы являются термодинамически *равновесными* и *обратимыми* ультрамикрорегетерогенными системами. В них существует равновесие *мицеллы* \rightleftharpoons *молекулы (ионы)*, которое может смещаться в ту или иную сторону при изменении условий.

Мицеллярные растворы ПАВ не являются монодисперсными. В равновесном растворе мицеллы имеют различные числа агрегации.

В работах [9, 20] исследовались термодинамические функции мицеллообразования. Как следует из табл. 2.12 энтальпия мицеллообразования ионных ПАВ невелика (3–4 кДж/моль) и может принимать как отрицательные, так и положительные значения, а в некоторых случаях (например, для алканоатов калия с длиной цепи C₁₀ – C₁₄) практически равна нулю. В случае же неионных ПАВ значения энтальпии больше и всегда положительны, т. е. мицеллообразование происходит с поглощением тепла.

Изменения энтропии при мицеллообразовании как ионных, так и неионных ПАВ всегда положительны и велики. При этом энтропийное слагаемое $T\Delta S_m^\circ$ по абсолютной величине превышает энтальпию, что обеспечивает во всех случаях в соответствии с уравнением второго закона термодинамики $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ отрицательное значение энергии Гиббса при мицеллообразовании.

Таблица 2.12

Термодинамические функции мицеллообразования [1, 6]

ПАВ	Т, К	ΔG_m^0	ΔH_m^0	$T\Delta S_m^0$	ΔS_m^o
		кДж/моль			Дж/моль·К
Каприлат натрия	293	–12.3	–4.1	8.2	28.0
Капринат натрия	278–363	(–14.7)–(–18.9)	0	14.7–18.9	52.8–52.1
Лаурат натрия	303–368	(–20.0)–(–23.5)	0	20.0–23.5	66.0–64.7
Олеат натрия	298	–26.9	–14.5	12.4	41.6
Октилсульфат натрия	298	–15.1	3.4	18.4	61.7
Додецилсульфат натрия	298	–21.7	2.2	23.9	80.2
Додецилтриметиламмоний бромид	298	–20.5	–1.3	19.3	64.8
Додецилбензилдиметиламмоний бромид	298	–22.6	–2.9	19.7	66.1
Додецилпиридиний бромид	298	–21.4	–4.2	17.2	7.7
<i>n</i> -трет-Октилфенокси(поли-этокси)этанол	328	–28.9	8.8	37.7	114.9
<i>n</i> -трет-Нонилфенокси(поли-этокси)этанол	328	–32.7	8.8	41.5	126.5

Таким образом, решающую роль в протекании самопроизвольной ассоциации ПАВ в мицеллы играет *энтропийный вклад* в изменение энергии Гиббса, т. е. *положительная энтропия мицеллообразования* является его движущей силой.

Изменения термодинамических функций при мицеллообразовании обусловлены совокупным действием многих факторов. Среди них важное значение имеют структурные изменения растворителя (воды), происходящие под влиянием растворенных дифильных молекул ПАВ [21].

Как указывалось выше, простейшим типом мицелл являются *сферические* мицеллы Гартли. Мицеллы – динамические системы, со временем жизни отдельных молекул $10^{-8} - 10^{-5}$ с в зависимости от длины углеводородного радикала. Они устойчивы в области концентраций, ненамного превышающих ККМ. Глобулярная форма мицелл объясняет свойства практически всех растворов чистых амфифильных соединений вблизи ККМ. На рис. 2.7 представлена схема сферической мицеллы ионного ПАВ, учитывающая характерные особенности ее строения. Это достаточно компактные образования с жидким углеводородным ядром, плотность которого примерно равна плотности соответствующего жидкого углеводорода. Сферические мицеллы – частицы с высокой дисперсностью, средним радиусом 24–30 Å и более.

Обычно амфифильные соединения в чистой воде имеют число агрегации $N < 100$ (например, для додецилсульфата натрия $N \approx 60-70$). Радиус мицеллярного ядра, состоящего из алкильных цепей, близок к размеру вытянутой алкильной цепи (1.5–3.0 нм).

Мицеллы ионных ПАВ электрически заряжены вследствие диссоциации полярных групп. Благодаря сильному электростатическому притяжению значительное число противоионов (до 80% и более) связано с поверхностью мицеллы и составляет с ней единое целое с кинетической точки зрения, образуя «штерновскую» часть двойного электрического слоя (0.22–0.4 нм). Остальные противоионы образуют диффузную ионную оболочку (слой Гуи – Чепмена) (см. рис. 2.7). На поверхности мицелл однозарядные ионы «живут» 10^{-8} с, двухзарядные – 10^{-6} с (на примере додецилсульфата натрия, при $I = 0$). Отмечается, что трансляционные движения противоионов на поверхности ионных мицелл примерно на порядок медленнее, чем в водном растворе. Противоионы ассоциируются с мицеллой за счет дальнедействующих электростатических сил. При этом полярные группы ПАВ и противоионы остаются гидратированными и наиболее сильно гидратированы – катионы.

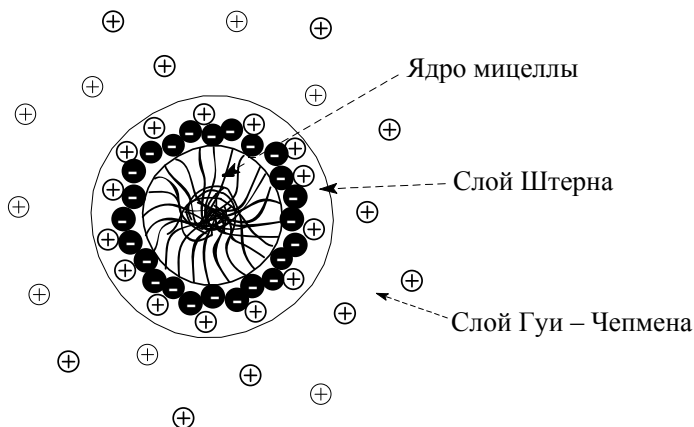


Рис. 2.7. Схема строения сферической мицеллы аПАВ в воде:
«+» – противоионы; «-» – гидрофильная часть аПАВ

В целом мицеллы ионных ПАВ могут рассматриваться как своеобразные крупные многозарядные ионы, имеющие 20–30 электрических зарядов.

Мицеллы неионных ПАВ отличаются по своему строению в связи с полимерным характером гидрофильной части молекул. Гидратированные гибкие полиоксиэтиленовые цепи $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ образуют вокруг мицелл относительно толстую (полимолекулярную) гидрофильную оболочку, толщина которой значительно больше, чем в случае ионных ПАВ (рис. 2.8).

Некоторые *агрегированные самоорганизующиеся структуры* ПАВ, образующиеся в водных растворах с увеличением концентрации ПАВ, представлены на рис. 2.9. Агрегаты молекул (ионов) ПАВ могут быть связаны на макроскопических расстояниях в одном (1D), двух (2D) или трех (3D) направлениях.

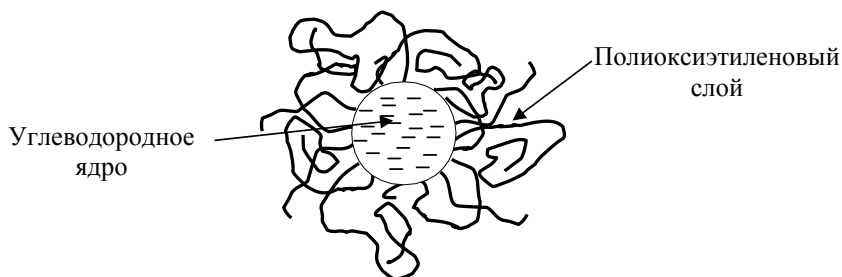


Рис. 2.8. Схема строения мицеллы неионного ПАВ

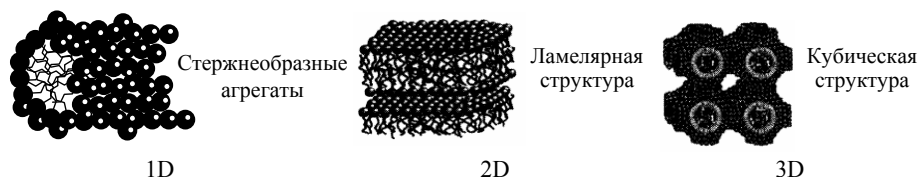


Рис. 2.9. Агрегированные структуры ПАВ

Эти структуры мобильны, существуют в определенных концентрационных границах и легко трансформируются под действием таких факторов, как температура, кислотность среды, природа и количество введенных добавок, электрическое поле, механическое воздействие и др.

Образующиеся структуры являются результатом баланса между полярными и неполярными частями ПАВ, однако существующие эмпирические шкалы гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), полезные при подборе ПАВ для различных практических целей (п. 2.3.4), не позволяют провести более глубокий анализ поведения таких систем. Сравнительно более новые подходы к этой проблеме основаны на концепциях *критического параметра упаковки молекул* (КПУ) или *числа ПАВ* и *спонтанной кривизны* (СК) *пленки ПАВ*. Рассмотрение влияния геометрии молекул ПАВ и их упаковки на структуру агрегатов с позиций концепций КПУ и СК приведено в [2].

Хорошо известна простая модель мицеллярного ядра в виде «капли» углеводорода с радиусом, равным длине вытянутой углеводородной цепи молекулы ПАВ. Площадь поперечного сечения, приходящегося на углеводородный радикал, уменьшается по радиусу к центру, причем только одна углеводородная цепь может быть полностью вытянутой, в то время как остальные находятся в более или менее свернутом состоянии. Число агрегации N выражается как отношение объема ядра мицеллы V_{mic} к объему одной цепи v :

$$N = V_{\text{mic}}/v = 4/3\pi R_{\text{mic}}^3/v.$$

где R_{mic} – радиус мицеллы. Число агрегации можно выразить и другим способом – как отношение мицеллярной площади A_{mic} к площади поперечного сечения a одной молекулы ПАВ:

$$N = A_{\text{mic}}/a = 4\pi R_{\text{mic}}^2/a.$$

Приравнивая эти два выражения, получено:

$$v/(R_{\text{mic}} \cdot a) = 1/3.$$

Учитывая, что радиус мицеллы R_{mic} не может быть больше длины вытянутой алкильной цепи молекулы ПАВ, равной l_{max} , для сферической мицеллы имеет место:

$$l_{\text{max}} = 1,5 + 1,265n_c$$

и

$$v/(l_{\text{max}} \cdot a) \leq 1/3.$$

Отношение $v/(l_{\text{max}} \cdot a)$ было принято как геометрическая характеристика молекулы ПАВ (рис. 2.10). Этот параметр оказался чрезвычайно полезен при обсуждении типа структуры, которую образует данное дифильное вещество; его назвали критическим параметром упаковки или числом ПАВ [2].

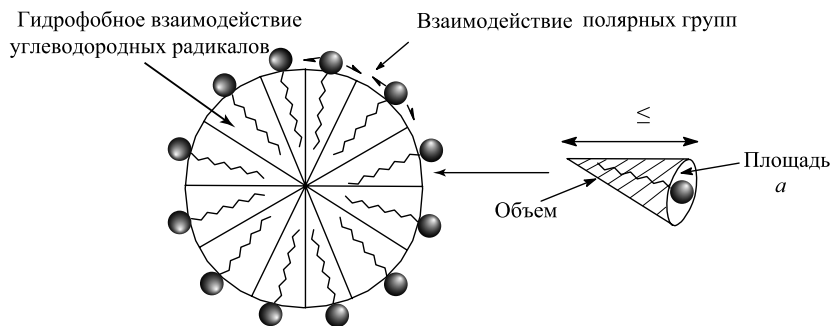


Рис. 2.10. Критический параметр упаковки (число ПАВ), выражает соотношение площади полярной группы, длины вытянутой гидрофобной цепи и объема гидрофобной части молекулы безразмерным числом КПУ = $v/(l_{\text{max}} \cdot a)$

Анализ многочисленных геометрических форм агрегатов, подобный проведенному выше для сфер, привел к нескольким простым правилам, которые иллюстрирует рис. 2.11.

Тогда для ПАВ с одной неполярной цепью и сильнополярной «головкой», например ионогенной группой в отсутствие электролита, характерны сферические мицеллы и КПУ $< 1/3$. Сюда же попадают неионные ПАВ с большими

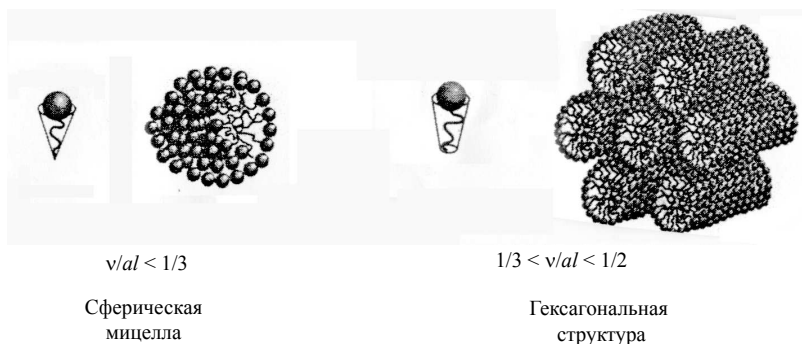


Рис. 2.11. Примеры некоторых структур агрегатов ПАВ с учетом КПУ

полярными группами. Значениям КПУ в интервале от $1/3$ до $1/2$ и стержнеобразным агрегатам соответствуют ионные одноцепочечные ПАВ в присутствии электролита (или с прочно связанными противоионами), а также нПАВ с полярными группами среднего размера. Более высокие значения КПУ характерны для ПАВ с двумя неполярными углеводород-радикалами или для нПАВ с небольшими полярными группами. К этому же типу относится большинство мембранных липидов. В случае ионных ПАВ добавление электролита еще больше увеличивает значение КПУ, что может вызвать переход от бислойных структур к обращенным структурам.

Однако в этой простой геометрической модели не учитываются два важных фактора, оказывающих большое влияние на структуру агрегата. Прежде всего, это взаимодействие между собой полярных групп.

Эту проблему можно преодолеть, оценивая «эффективную» площадь полярной группы. Поскольку, для ионного ПАВ на взаимодействие полярных групп сильное влияние оказывает концентрация электролита, величина « a » будет уменьшаться при добавлении электролита, расчет расстояния между полярными «головками» на основе электростатических взаимодействий позволит оценить значение КПУ и для этого случая.

Другой подход к объяснению самоорганизованных структур ПАВ может быть основан на рассмотрении *агрегатов, сформированных пленками ПАВ*, причем в зависимости от кривизны (величины, обратной радиусу кривизны) пленки образуются разные структуры (рис. 2.12).

Спонтанная кривизна *положительна*, если пленка искривляется вокруг неполярной части, и *отрицательна* при искривлении пленки в сторону полярной части (см. рис. 2.12).

Прямые мицеллы, таким образом, имеют положительную кривизну, а обращенные – отрицательную. Кривизна плоских пленок, например в ламелярных фазах, равна нулю. Многие биконтинуальные структуры характеризуются более сложной «седлообразной» геометрией с двумя главными радиусами кривизны

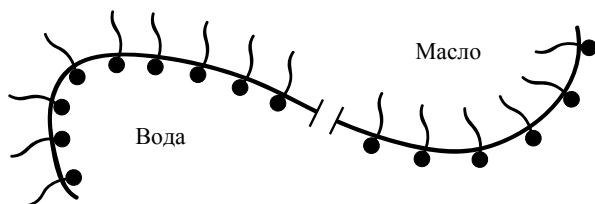


Рис. 2.12. Пленка ПАВ между маслом и водой обладает как положительной (в сторону масла), так и отрицательной (в сторону воды) кривизной

противоположных знаков. Возможен случай «минимальных» поверхностей, когда средняя кривизна равна нулю.

Спонтанная кривизна варьируется от величины, обратной длине молекулы ПАВ, до соответствующего отрицательного значения. Спонтанная кривизна уменьшается при введении в молекулу ПАВ второй неполярной цепи и при уменьшении отталкивания полярных групп, т. е. при добавлении электролита в систему, содержащую ионное ПАВ.

Оба подхода полезны при оценке влияния температурного фактора на структуру агрегатов ПАВ.

2.3.2. Фазовое поведение концентрированных растворов ПАВ. Фазовые диаграммы

Агрегация ПАВ в воде (и других полярных растворителях) происходит вследствие нерастворимости углеводородных радикалов в воде. Поэтому последние, как было показано в 2.3.1., упаковываются в мицелле так, чтобы максимально уменьшить контакт с водой. Агрегированию препятствуют гидрофильное взаимодействие (отталкивание) полярных групп на поверхности мицеллы. Полярные группы также самоорганизуются, уменьшая отталкивание. Причем сила отталкивания должна быть достаточно большой, чтобы конкурировать с альтернативной силой, приводящей к *макроскопическому фазовому разделению*, но в то же время ограниченной по величине, иначе самым стабильным был бы молекулярный раствор ПАВ.

К слишком слабым полярным группам относят гидроксильные, альдегидные, кетонные, аминогруппы. Для длинноцепочечных спиртов макроскопическое фазовое разделение оказывается выгоднее мицеллообразования.

В случае ионных ПАВ большое значение имеет диссоциация противоионов. В результате диссоциации молекул ПАВ макроскопическое фазовое разделение становится энтропийно не выгодным и обнаруживается сильная склонность к мицеллообразованию.

Выделяют *три типа поведения* ПАВ в зависимости от *концентрации*:

- ПАВ хорошо растворимы в воде. Физико-химические свойства таких растворов (вязкость, рассеяние, поглощение света и др.) плавно изменяются от области ККМ до насыщения. Это указывает на отсутствие существенных изменений в структуре мицелл с увеличением концентрации, т. е. мицеллы остаются небольшими, а форма их мало отличается от сферической.

Так, для растворов короткоцепочечных ПАВ ($C_8 - C_{10}$) отмечено медленное, постепенное изменение свойств растворов без фазового разделения, до высоких концентраций (10–40 мас. %). Методами светорассеяния и спектроскопии ЯМР получены прямые доказательства сферической формы мицелл вплоть до приближения к точке фазового перехода.

- ПАВ хорошо растворимы в воде, однако при увеличении концентрации наблюдается резкое изменение ряда свойств растворов. Это указывает на заметные изменения в структурах самоорганизующихся систем (мицелл).

Так, для растворов длинноцепочечных ПАВ ($C_{14} - C_{16}$) уже при низких концентрациях (0.1 мас. %) обнаруживается резкое изменение вязкости с ростом концентрации. Это свидетельствует о росте мицелл с образованием эллипсоидальных, а затем цилиндрических (червеобразных) мицелл. Рост мицелл при этом обычно происходит в одном измерении. Гидрофобное ядро имеет радиус, совпадающий с радиусом сферической мицеллы (т. е. равный вытянутой алкильной цепи молекулы ПАВ). Линейная длина стержнеобразных мицелл может варьировать в широких пределах (от 10 до многих сотен нм).

- ПАВ плохо растворимы в воде. Происходит фазовое разделение системы уже при малых концентрациях ПАВ.

При концентрации ПАВ выше насыщения, новая фаза, выделяющаяся из раствора, может быть:

- жидкокристаллической,
- твердой (гидратированный ПАВ),
- вторым раствором ПАВ (более концентрированным).

Эти фазы сильно различаются по физико-химическим свойствам и характеризуются различными областями существования изотропной фазы раствора. Области существования различных фаз и фазовые равновесия между ними описываются *фазовыми диаграммами*.

Мицеллярные фазы (растворы), образованные *дискретными мицеллами*, в зависимости от концентрации (т.е. от объемной доли мицелл), могут содержать ряд взаимопревращаемых структур, вплоть до перехода к полностью связанным мицеллярным агрегатам ПАВ (разветвленным мицеллам), для которых представление об индивидуальных мицеллах уже теряет смысл. Такие образования получили название «*биконтинуальных структур*». Другим типом биконтинуальных структур, образующихся в простейшей системе вода – ПАВ в изотропном растворе, являются *губчатые фазы*, возникающие в разбавленных растворах и характерные для всех типов ПАВ [2]. Структура представляет

собой трехмерную сетку, в которой и водные и гидрофобные области связаны на макроскопических расстояниях.

В насыщенных растворах ПАВ сферические мицеллы превращаются в стержнеобразные; их дальнейший рост индуцируется межмицеллярным отталиванием, что приводит к оптимальной упаковке мицелл при достаточно высоких концентрациях, когда мицеллы могут контактировать друг с другом. В этом случае становится возможен переход в упорядоченную жидкокристаллическую фазу (реже – в твердую).

Структуры жидкокристаллических фаз (гексагональная, биконтинуальная, кубическая, ламелярная) представлены на рис. 2.13 и в табл. 2.13.

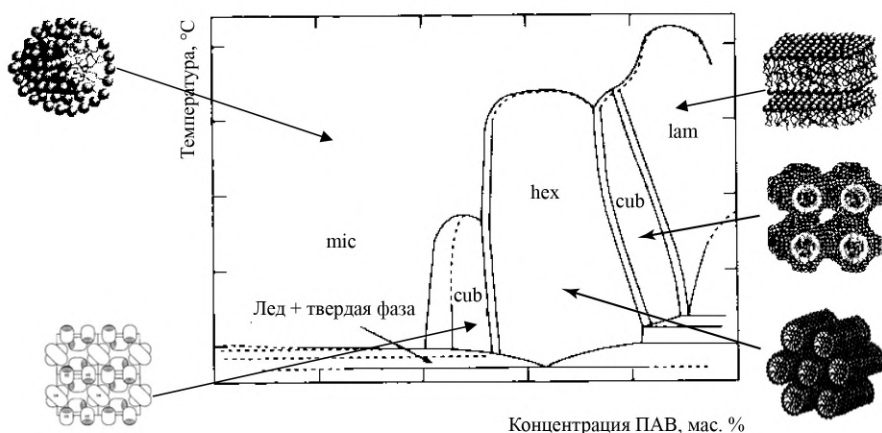


Рис. 2.13. Фазовая диаграмма системы: хлорид додецилтриметиламмония – вода (по Холмбергу, 2007) и структуры соответствующих фаз: mic – мицеллярная, cub – кубическая, hex – гексагональная, lam – ламелярная

Весьма полезную информацию дают *фазовые диаграммы*, из которых можно узнать, сколько фаз образуется в системе, каковы их структура и состав. В настоящее время построено достаточно большое количество таких диаграмм для двойных и тройных систем с участием разных типов ПАВ [2]. В качестве примера приводим одну из простейших диаграмм с участием одного из применяемых в анализе ПАВ – додецилтриметиламмония хлорида (см. рис. 2.13).

Она соответствует случаю с относительно низкой точкой Крафта, следовательно, твердые фазы играют незначительную роль. Из диаграммы видно, что изотропная мицеллярная фаза (mic) устойчива при комнатной температуре вплоть до высоких концентраций (~40%). Следующая фаза, образующаяся в системе, – кубическая (cub), построенная из дискретных глобулярных мицелл. Между ними область, в которой сосуществуют обе фазы. Из-за трудностей упаковки глобулярных мицелл при больших объемных долях (высоких

Таблица 2.13

Фазы (ПАВ) в диапазоне между кристаллом и раствором мономера (по Гордону, 1979)

Характеристики растворов жидких мыл (ПАВ)					
№ п/п	Форма агрегатов ПАВ	$\omega(\text{H}_2\text{O})$, %	Состояние	Внешний вид	
1		> 99,9	Раствор (ниже ККМ)	Прозрачный жидкий	
2		30–99,9	Мицеллярный раствор	Прозрачный жидкий	
3		34–80	Жидкокристаллическое, гексагональное плотнотупакованное	Прозрачный вязкий	
		23–40	Жидкокристаллическое, кубическое (гранцентрическое)	Прозрачный, очень вязкий, хрупкий	
		5–22	Жидкокристаллическое ламелярное	Прозрачный жидкий, умеренно вязкий	
		0	Кристаллическое	Непрозрачный твердый	

концентрациях) мицеллы деформируются, становятся вытянутыми, и образуется гексагональная фаза (hex). Далее происходит превращение гексагональной фазы во вторую кубическую (sub), но уже биконтинуальную фазу. При очень большой концентрации ПАВ в некоторой области устойчива ламелярная фаза (lam), а затем твердая фаза гидратированного ПАВ. Такая последовательность фаз типична для гидрофильных ПАВ.

При более высоких температурах относительная стабильность фаз изменяется. Исчезает первая кубическая фаза, а при еще более высокой температуре устойчивой оказывается единственная жидкокристаллическая фаза – ламелярная, характерная также для неразбавленного ПАВ. При самых высоких температурах устойчив только изотропный раствор.

2.3.3. Концепция гидрофильно-липофильного баланса

Одной из характеристик ПАВ является безразмерная величина, которая называется *гидрофильно-липофильным балансом* (ГЛБ) [22] и определяется соотношением: $\lambda = (b + \Psi v)/a$, где $(b + \Psi v)$ – сродство (свободная энергия взаимодействия) неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости (b – безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, Ψ – свободная энергия взаимодействия в расчете на одну группу CH_2 , v – число групп CH_2 в углеводородном радикале), a – сродство полярной группы к воде.

В эмульсионной технологии существует эмпирическое правило Банкрофта: водорастворимые эмульгаторы обычно образуют эмульсии «масло в воде», в то время как маслорастворимые эмульгаторы – эмульсии «вода в масле» [23].

Правило Банкрофта сугубо качественное. Гриффин, пытаясь превратить его в некоторое количественное соотношение между гидрофильностью ПАВ и его функциями в растворе, предложил концепцию гидрофильно-липофильного баланса поверхностно-активного вещества [24]. Числа ГЛБ для нормальных неионных ПАВ определяются следующими простыми расчетами:

1) для этоксилированных спиртов и этоксилированных алкилфенолов:

$$\text{ГЛБ} = \frac{\text{мас. \% этиленоксида}}{5};$$

2) для этоксилированных многоатомных спиртов:

$$\text{ГЛБ} = \frac{\text{мас. \% этиленоксида} + \text{мас. \% многоатомного спирта}}{5};$$

3) для сложных эфиров жирных кислот и многоатомных спиртов:

$$\text{ГЛБ} = 1 - \frac{\text{Число омыления}^1}{\text{Кислотное число}^2}.$$

Концепция чисел ГЛБ Гриффина впоследствии была развита Дэвисом [25, 26], который разработал шкалу ГЛБ со значениями от 0 до 40 и ввел схему, позволяющую приписывать групповые числа ГЛБ химическим группам, составляющим молекулу ПАВ. Так, ПАВ с липофильными свойствами имеют низкие значения ГЛБ, с гидрофильными – высокие. Каждой группе атомов, входящей в молекулу ПАВ, приписывалось групповое число. При сложении этих чисел получают ГЛБ по формуле:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum (\text{чисел гидрофильных групп}) + \sum (\text{чисел липофильных групп}).$$

Значения некоторых типичных групповых чисел приведены в табл. 2.14. Из этой таблицы видно, что сульфатная группа потенциально намного более полярна, чем карбоксильная, и что концевая гидроксильная группа полиоксиэтиленовой цепи более гидрофильна, нежели гидроксильная группа сахаров.

Хотя понятие о ГЛБ является достаточно формальным, оно позволяет определять области применения ПАВ. Так, для образования эмульсий вода/масло ГЛБ лежит в пределах 3–6, эмульсий масло/вода – 8–16, для смачивателей – 7–9, для моющих средств – 13–15.

Концепция чисел ГЛБ, особенно в версии Гриффина (она ограничена только неионными ПАВ), оказалась полезной при первичном отборе ПАВ для определенных целей. Табл. 2.14 показывает корреляцию между видом водного раствора ПАВ и ГЛБ, а также типичным применением ПАВ с данными числами ГЛБ.

¹Число омыления (или число Кэттстерфера) – количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации свободных кислот и омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого вещества

²Кислотное число – количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Таблица 2.14

Числа ГЛБ по Дэвису

Группа	Число ГЛБ	Группа	Число ГЛБ	Группа	Число ГЛБ
Гидрофильные			Липофильные		
-OSO ₃ Na	35.7	Сложноэфирная группа	2.4	-CF ₃	-0.870
-COOK	21.1	-COOH	2.1	-CF ₂ -	-0.870
-COONa	19.1	-OH (свободный)	1.9	-CH ₃	-0.475
-N (третичный амин)	9.4	-O-	1.3	-CH ₂ -	-0.475
Сложноэфирная группа (сорбитановый цикл)	6.3	-OH (сорбитановый цикл)	0.5	-CH<	-0.475

Эмульгатор для эмульсии «вода в масле» должен быть гидрофобным с числом ГЛБ 3–6, а эмульгатор для эмульсии «масло в воде» должен иметь числа ГЛБ в интервале 8–18 (табл. 2.15; 2.16). Это находится в хорошем согласии с правилом Банкрофта.

Таблица 2.15

Применение чисел ГЛБ (по Гриффину)

Диапазон чисел ГЛБ	Эффект при смешении ПАВ с водой	Диапазон чисел ГЛБ	Применение
1–4	Диспергирование не происходит	3–6	Эмульгаторы для систем «вода в масле»
3–6	Слабое диспергирование	7–9	Смачивающие агенты
6–8	Молочная дисперсия после встряхивания	8–14	Эмульгаторы для систем «масло в воде»
8–10	Устойчивая молочная дисперсия	9–13	Моющие составы
10–13	Опалесцирующая или прозрачная система	10–13	Солюбилизаторы
13–20	Прозрачный раствор	12–17*	Диспергаторы

*ПАВ – модификаторы ОР имеют диапазон ГЛБ 12–18.

Таблица 2.16

Числа ГЛБ для некоторых органических жидкостей [27]

Вещество	Число ГЛБ	Вещество	Число ГЛБ	Вещество	Число ГЛБ
Ацетофенон	14	Бензол	15	Петролатум	7–8
Лауриновая кислота	16	Тетрахлорид углерода	16	Сосновое масло	16
Линолевая кислота	16	Касторовое масло	14	Тетрамер пропена	14
Олеиновая кислота	17	Хлорированный парафин	8	Толуол	15
Рицинолевая кислота	16	Циклогексан	15	Пчелиный воск	9
Стеариновая кислота	17	Керосин	14	Канделильский воск	14–15
Цетиловый спирт	15	Безводный ланолин	12	Карнаубский воск	12
Дециловый спирт	14	Ароматическое минеральное масло	12	микrokристаллический воск	10
Лауриловый спирт	14	Парафиновое минеральное масло	10	Парафин	10
Тридециловый спирт	14	Минеральные растворители	14	Ксилол	14

Для комнатной температуры числа ГЛБ, рассчитанные по Гриффину или по Девису, позволяют выбрать эмульгатор. Проблема возникает при повышении температуры в процессе эмульгирования или при хранении готовой эмульсии при низких температурах.

2.4. Экологические аспекты применения ПАВ

Широкое применение ПАВ в различных отраслях промышленности, быту, научных исследованиях, ежедневное употребление ПАВ с пищей, фармпрепаратами, контакт с объектами бытовой химии сделали актуальным изучение экологических аспектов действия ПАВ и разработку способов снижения их негативного воздействия на человека и окружающую среду [27].

Действующим законодательством в промышленно развитых странах запрещено производство, продажа и применение ПАВ, степень первичного биоразложения которых ниже 90% (с учетом степени токсичности ниже 80%). Однако имеются исключения для нПАВ специального назначения.

Кроме того, в центре внимания остаются вопросы, вызванные применением алкилбензолсульфонатов: достаточно ли обоснована их предельная биоразлагаемость, не установлена биоразлагаемость их метаболитов, поведение в почве, в анаэробных условиях и др.

Известно, что ПАВ всех классов отрицательно влияют на здоровье человека, вызывая в равной степени токсический и аллергенный эффекты [28, 29]. Основные пути поступления компонентов синтетических моющих и чистящих средств в организм человека – пероральный, ингаляционный и перкутанный. *Пероральное поступление* сПАВ в организм человека возможно с водой и пищей в виде остаточных количеств после обработки посуды; *ингаляционное* – обусловлено воздействием пыли и паров сырьевых материалов, композиций и готовых продуктов синтетических моющих и чистящих средств; *перкутанное* – может быть вызвано длительным контактом с бельем после обработки моющими средствами. Многие сПАВ оказывают аллергенное действие при любом пути поступления в организм.

Токсическое действие анионных и неионных сПАВ связано с наличием неполярной части молекулы и ароматического кольца. Синтетические ПАВ способны нарушать проницаемость биологических мембран, повреждать мембраны эритроцитов, миелиновые оболочки нервов и эпителия кишечника, при этом происходят нарушения в центральной нервной системе, крови, поражаются желудочно-кишечный тракт, печень и почки.

Катионные сПАВ, в частности бисчетвертичные аммониевые соли и продукты их трансформации, способны угнетать активности ферментных систем, влиять на белковообразующую функцию печени, нарушать проводящую систему сердца, вызывать дистрофические изменения в миокарде, значительно уменьшать уровень витамина С.

По силе токсического действия ПАВ располагаются в ряд: $\text{кПАВ} > \text{аПАВ} > \text{нПАВ} \approx \text{амфПАВ}$. В водных средах предельно допустимая концентрация (ПДК) на кПАВ составляет 0.4–2 мг/л; аПАВ – 0.5; нПАВ и амф-ПАВ 0.05–5 мг/л. Летальная доза (ЛД_{50}) для кПАВ (четвертичные аммониевые соли) находится в пределах 0.5–5 г/кг; для аПАВ 2–8; нПАВ и амфПАВ 5–50 г/кг. В объектах окружающей среды сПАВ подвергаются деструкции. Этот процесс ускоряется с повышением температуры, под действием солнечной радиации, ферментов микроорганизмов, в результате гидролиза. Продукты разрушения сПАВ в ряде случаев обладают более токсичными свойствами, чем исходные вещества, например, при гидролизе нПАВ образуются фенолы, при гидролизе кПАВ – антигистаминные компоненты.

2.4.1. Дерматологическое действие

Дерматологическое действие ПАВ хорошо известно и является предметом многих современных исследований и разработки эффективных методов контроля [2]. Дерматологические проблемы возникают при непосредственном контакте незащищенной кожи с растворами ПАВ, которые используются в качестве разнообразных чистящих и моющих средств, жидкостей для резки, масляных эмульсий для прокатки и т. д. Как правило, наблюдается раздражение кожи различной тяжести, реже возникают аллергические реакции. Раздражение кожи вызывается непосредственным воздействием ПАВ, аллергические реакции активируются побочными продуктами, присутствующими в композициях ПАВ. Так, тяжелая аллергическая реакция, называемая «маргариновой болезнью», обнаруженная в Нидерландах в 1960-х гг., вызывалась побочным продуктом нового ПАВ (производного малеинового ангидрида), которое добавляли в маргариновые продукты для уменьшения разбрызгивания при жарке. При попадании в организм производного малеинового ангидрида, по-видимому, происходило раскрытие цикла при взаимодействии с аминными или тиоловыми группами белков организма, который и воспринимал это вещество как чужеродный антиген [2].

В настоящее время физиологическое действие ПАВ на кожу исследуется различными дерматологическими и биофизическими методами, начиная с поверхности кожи и рогового слоя до более глубокого слоя базальных клеток. К числу ПАВ, мягких по отношению к коже, относят ПАВ на основе многоатомных спиртов (например, алкилглюкозиды), цвиттер-ионные ПАВ (бетаины, амидобетаины) и изотионаты. Эти ПАВ часто используют в косметических средствах.

К сравнительно мягким ПАВ относят этоксилаты спиртов, однако они уступают по мягкости воздействия на кожу неионным ПАВ на основе многоатомных спиртов, например алкилглюкозидам. Исследования последних лет показали, что дерматологические эффекты этоксилатов спиртов вызываются не самим ПАВ, а продуктами его окисления, происходящего в процессе хранения. Обнаружено, что все этоксилированные продукты претерпевают автоокисление с образованием гидропероксидов на метиленовых группах, связанных с эфирным атомом

кислорода в полиоксиэтиленовых цепях. Эти вещества оказывают сильное раздражающее действие на кожу и глаза.

Анионные ПАВ, как правило, в большей степени воздействуют на кожу, чем нПАВ. Так, додецилсульфат натрия, используемый в составе некоторых средств личной гигиены (например, в зубных пастах), обладает относительно высокой токсичностью по отношению к коже. Простые эфиры алкилсульфатов натрия являются более мягкими ПАВ по сравнению с алкилсульфатами натрия, по этой причине эфирные производные чаще используются в средствах для ручного мытья посуды. Важную роль для таких средств играют хорошие пенообразующие свойства этих ПАВ.

Небольшие добавки мягкого ПАВ могут вызывать весьма существенное улучшение дерматологических свойств композиций: такой синергетический эффект, возможно, связан с сильным снижением ККМ композиции из-за образования смешанных мицелл. Некоторые амфотерные ПАВ (например, бетаины) чрезвычайно сильно снижают раздражение кожи, вызванное контактом с анионными ПАВ, например эфирами алкилсульфатов, что объясняется протонированием карбоксильных групп бетаинового ПАВ, превращающегося в катионное ПАВ с последующим образованием смешанных мицелл с аПАВ.

2.4.2. Воздействие на окружающую среду

Негативное влияние сПАВ на окружающую среду заключается в:

- снижении поверхностного натяжения воды при попадании в водоемы;
- пенообразовании, что уменьшает поступление кислорода из воздуха в воду (на 15–20 %);
- образовании нерастворимых пленок на поверхности воды, что ухудшает процессы самоочищения водоемов и наносит большой вред как растительному, так и животному миру;
- образовании малорастворимых промежуточных продуктов на начальной стадии биodeградации сПАВ;
- изменении органолептических и токсических свойств воды;
- повышении подвижности токсикантов по вертикальному профилю почвенного горизонта и их переходу из почвы в растения.

Огромное количество ПАВ, используемых в быту и промышленности, переходит в сточные воды. Скорость биodeградации в заводских отстойниках сточных вод определяет объем ПАВ, попадающих в окружающую среду. Два параметра – *скорость биodeградации* и *степень токсичности* в водной среде – определяют потенциальное влияние ПАВ на окружающую среду. Вопрос о влиянии ПАВ на окружающую среду был законодательно оформлен более 20 лет

назад, однако, только совсем недавно этот фактор стал основным требованием, определяющим возможность использования ПАВ в различных композициях [30]. Так, организацией экономического сотрудничества и развития (ОЭСР, OECD) разработаны правила и директивы, касающиеся:

- токсичности по отношению к водоемам;
- биоразлагаемости;
- биоаккумулирования.

Токсичность по отношению к водоемам. Токсичность в водной среде измеряется на рыбах, дафниях или водорослях [31]. Токсичность выражается как LC_{50} (для рыб) или EC_{50} (для дафний и водорослей), где LC и EC – летальные и эффективные концентрации ПАВ соответственно. Значения концентраций ПАВ ниже 1 мг/л, приводящие за 96 ч к гибели половины особей при проведении теста на рыбах и водорослях и в течение 48-часового теста на дафниях, указывают на токсичность ПАВ в водной среде. Экологически безопасные ПАВ должны иметь соответствующие значения выше 10 мг/л.

Биоразлагаемость (биоразложение, биodeградация) – процесс, происходящий в природе с помощью бактерий. В результате серий ферментативных реакций молекула ПАВ в итоге превращается в диоксид углерода, воду и оксиды других элементов. Если продукт не подвержен естественному биоразложению, он устойчив и накапливается в окружающей среде. Скорость биоразложения зависит от типа ПАВ и колеблется от 1–2 часов для жирных кислот и от 1–2 дней для линейных алкилбензолсульфонатов до нескольких месяцев для разветвленных алкилбензолсульфонатов.

При определении биodeградации ПАВ необходимо помнить, что скорость зависит от многих факторов: концентрации ПАВ, pH раствора и температуры. Особенно сильное влияние оказывает температура. Например, скорости распада химических веществ в заводских отстойниках сточных вод различаются в Северной Европе в зависимости от времени года (летом или зимой) почти в пять раз.

Для определения биodeградации важны два критерия: *первичное разложение и конечные продукты*. Первичное разложение ПАВ связано с потерей поверхностной активности. Например, сложноефирные ПАВ могут быстро разлагаться на спирт и кислоту, которые уже не обладают высокой поверхностной активностью. Этот критерий представляет интерес в особых случаях, например при решении вопроса о том, будут ли продукты накапливаться в окружающей среде, вызывая вспенивание водоемов.

С экологической точки зрения важнее конечные продукты биоразложения. Существует множество методов для проведения тестов на способность к биоразложению. Среди них самым популярным оказался модифицированный тест Штурма (ОЭСР, Тест 301 В для определения предельного биоразложения). В этом тесте определяют превращение ПАВ в диоксид углерода во времени. Определение выполняют в закрытых сосудах, в которые вводят осадок из сточных вод заводского отстойника (активный ил). В одну серию сосудов вводят

ПАВ, другая (контрольная) серия остается без ПАВ. Измеряют количество выделяющегося газа в зависимости от времени. Различие, регистрируемое в этих двух сериях, позволяет оценить биоразложение ПАВ. Для большинства ПАВ обнаружен индукционный период биоразложения, за которым следует крутой подъем кривой выделения газа, после чего зависимость выходит на плато. Типичный результат теста и критерии, которые должны выполняться, приведены на рис. 2.14.

Биоаккумуляция. Гидрофобные органические соединения накапливаются в окружающей среде, поскольку все процессы биоразложения требуют определенного водного окружения. Бионакопление (биоаккумуляцию) можно измерить непосредственно на рыбах, но чаще его рассчитывают из модельных экспериментов. Для этого измеряют распределение (P) компонента между двумя жидкими фазами – октанолом и водой – и применяют логарифмическую величину $\lg P$. (Это обычная процедура для оценки гидрофобности органических веществ и в литературе доступны табулированные значения $\lg P$.) ПАВ считается биоаккумулирующим при $\lg P_{\text{окт/вода}} > 3$. Большинство ПАВ характеризуются значениями $\lg P < 3$, поэтому биоаккумуляция не рассматривается как опасная экологическая проблема.

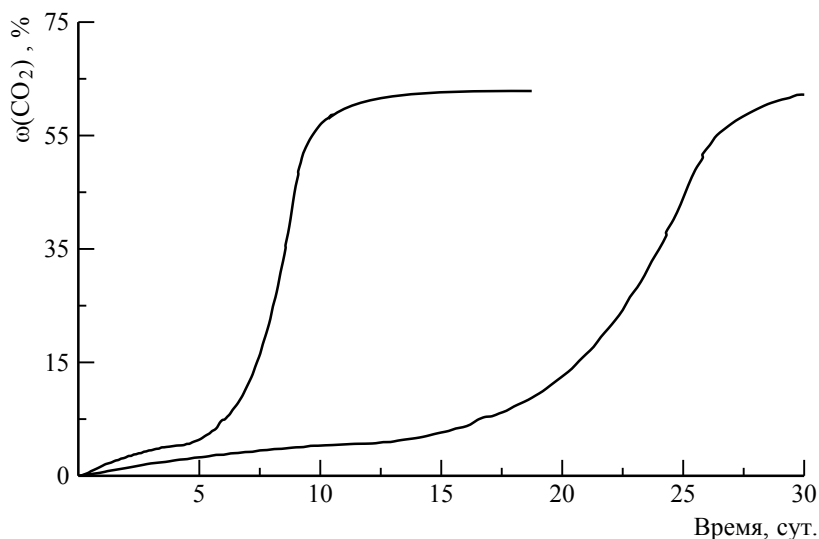


Рис. 2.14. Типичные кинетические кривые биоразложения ПАВ с различным индукционным периодом до начала разложения

Величины $\lg P$ известны и собраны для многих ПАВ, их можно использовать для оценки гидрофильности ПАВ: чем ниже величина $\lg P$, тем выше гидрофильность ПАВ. Гидрофильность ПАВ полезно учитывать при составлении

композиций. Часто в тех же целях пользуются более известным стандартом, основанным на концепции гидрофильно-липофильного баланса. Между $\lg P$ и ГЛБ существует обратно пропорциональная зависимость: чем выше значение ГЛБ, тем ниже величина $\lg P$.

Согласно рекомендациям Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) маркировка ПАВ должна включать значения токсичности в водной среде и биоразлагаемости. Так, при токсичности ПАВ в интервале 1–100 мг/л биоразложение должно составлять не менее 60% (ω_{CO_2}).

Свойства большинства используемых в настоящее время ПАВ лежат в пограничной области. Тесты на токсичность для водной среды, на биоразлагаемость и биоаккумулирование дают полную картину воздействия ПАВ на окружающую среду. Существуют и другие параметры, которые полезно определять для оценки экологического воздействия ПАВ. Кроме того, конечный продукт часто содержит смесь ПАВ или смесь ПАВ и полимера. Поскольку хорошо известно, что физико-химическое поведение ПАВ в подобных смесях сильно отличается от поведения в индивидуальном растворе, можно ожидать, что и биологические эффекты будут другими. Для получения полной картины экологические тесты должны проводиться для всех конечных продуктов.

Дополнительные важные факторы, которые полезно учитывать наряду с токсичностью в водной среде, биоразлагаемостью и биоаккумулированием для оценки экотоксичности ПАВ:

- анаэробная биоразлагаемость (алкилбензолсульфонаты, этоксилированные алкилфенолы и блоксополимеры этилен- и пропиленоксида – примеры ПАВ с очень медленным анаэробным биоразложением);
- продолжительность токсического эффекта;
- влияние на работу заводских отстойников сточных вод;
- токсичность производства ПАВ;
- влияние на жизненные циклы;
- токсические эффекты: чем более эффективно ПАВ, тем в меньшем количестве оно расходуется; таким образом, биотоксичность на единицу эффективности является очень полезной характеристикой (что особенно важно для композиций ПАВ).

2.4.3. Пути поиска новых малотоксичных ПАВ

Скорость биоразложения и структура молекул ПАВ. Одно из важнейших требований – *растворимость ПАВ в воде*. Многие ПАВ достаточно растворимы в воде, поэтому биоаккумулирование исходного ПАВ не представляет большой угрозы. Слишком липофильные ПАВ, такие как фторированные производные, накапливаются в липидных тканях организма и очень медленно разрушаются. Однако начальная стадия биodeградации может заканчиваться образованием

промежуточных продуктов, ограниченно растворимых в воде. Например, этоксилированные алкилфенолы разрушаются вследствие окислительного расщепления с гидроксильного конца полиоксиэтиленовой цепи. Образуются этоксилированные алкилфенолы с полярными группами из нескольких оксиэтиленовых фрагментов. Такие соединения очень липофильны и разлагаются крайне медленно. Изучение рыб, контактировавших с этоксилированными нонилфенолами, показало высокий уровень накопления нонилфенолов с двумя и тремя оксиэтиленовыми группами в липидных тканях. Эти данные послужили одной из причин строгого контроля за влиянием ПАВ этого класса на окружающую среду. Этоксилаты жирных спиртов, по-видимому, разрушаются по различным механизмам (окисление концевых групп полиоксиэтиленовой цепи, концевое окисление алкильных цепей и расщепление молекул с образованием жирных спиртов и полиэтиленгликолей), поэтому липофильные метаболиты не образуются в заметных количествах.

Второе требование: наряду с растворимостью в воде необходимо, чтобы в молекуле ПАВ содержались *связи, которые легко разрушаются* в процессах ферментативного катализа. Большинство химических связей (если не все) полностью разрушаются в природе, но важно, чтобы скорость разрушения была достаточно высокой для предотвращения попадания ПАВ и его метаболитов в недопустимых количествах в окружающую среду. Для повышения скорости биоразложения в настоящее время общепринятой практикой стало введение *слабых связей* (сложноэфирных и амидных) в структуру молекул ПАВ. Такие легко разрушающиеся связи для удобства синтеза обычно вводят между гидрофобным радикалом и полярной группой. Разрушение этих связей катализируется эстеразами/липазами и пептидазами/ацилазами соответственно. Эфирные связи (простых эфиров) в нПАВ служат источником экологических проблем, поскольку в аэробных условиях в α -положении по отношению к эфирной связи образуются гидропероксиды, и разрушение молекул происходит с образованием альдегидов и кислот.

Третий фактор, который необходимо учитывать дополнительно к растворимости в воде и наличию разрушаемых связей, – это *разветвленность неполярной части молекулы* ПАВ. Сильная разветвленность углеводородных радикалов часто приводит к уменьшению скорости биоразложения. Вероятно, это происходит из-за стерических препятствий, создаваемых боковыми группами при достижении молекулой ПАВ активного центра фермента, однако картина не вполне ясна. Некоторые типы разветвления представляются более опасными, чем другие, что, вероятно, связано со специфическими особенностями конкретного фермента. Металльные боковые группы создают меньше трудностей, чем более длинные боковые алкильные цепи. Но если молекула ПАВ содержит много металльных разветвлений подряд, как в производных поли(пропиленгликолей), такие соединения становятся опасными с экологической точки зрения. Убедительным доказательством значения линейности алкильных цепей служит разница скоростей биоразложения алкилбензолсульфонатов с линейными и разветвленными

цепями. Как уже упоминалось, разветвленные алкилбензолсульфонаты, производные тетра-1,2-пропилена в качестве алкильной цепи, использовались прежде как основные компоненты в составах бытовых моющих средств. Они дешевы, эффективны как ПАВ и химически стабильны, но слишком стабильны, если рассматривать их с экологической точки зрения. Когда в 1960–1970-х гг. возникли экологические проблемы, эти ПАВ были быстро заменены аналогами с линейными алкильными цепями. Линейные алкилбензолсульфонаты удовлетворительно разрушаются в аэробных условиях. Однако скорость их анаэробного биоразложения относительно низка, поэтому исследователи предпринимают усилия, чтобы преодолеть и это затруднение. Установлено, что от положения разветвления в углеводородной цепи сильно зависит способность ПАВ к биоразложению. Разветвление у атомов углерода, отстоящих на два атома от расщепляемой связи (например, в 2-этилгексильных простых эфирах, сложных эфирах, ацетатах и сульфатах), менее пагубно для биоразложения, нежели разветвление у атома углерода, отделенного одним атомом от разрушаемой связи. Все сказанное важно, потому что оксоспирты, широко использующиеся в качестве сырья для синтеза ПАВ, содержат большое количество 2-алкил-разветвлений. Установлено, что длина 2-алкильной боковой цепи практически не влияет на скорость биоразложения. Тем не менее еще немало труда потребуется, чтобы научиться предсказывать биоразложение ПАВ, исходя из химической формулы его молекул.

Все основные виды ПАВ (алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты, этоксилированные спирты и др.) существуют вокруг нас десятилетия. Способы их производства оптимизированы, а физико-химические свойства относительно хорошо изучены [32]. Наряду с постоянной задачей поиска путей удешевления производства существующих ПАВ, на развитие химии ПАВ в последние годы оказывает влияние рынок со все возрастающим спросом на «зеленые» продукты. Сегодня можно отметить две отчетливые тенденции в исследованиях, направленных на синтез новых ПАВ: 1) синтез ПАВ из природных строительных блоков, 2) синтез ПАВ с разрушающимися связями. Ниже рассматривается развитие производства ПАВ из природных строительных блоков.

Исследованы два типа природных продуктов для использования в качестве полярных групп ПАВ – углеводы и аминокислоты. ПАВ можно получить с помощью органического и ферментативного синтеза либо комбинацией обоих способов синтеза. Наибольшие усилия были направлены на получение ПАВ с полярными группами из углевода.

В последние несколько лет исследования были сфокусированы на трех классах ПАВ, в которых полярными группами служит углевод или многоатомный спирт (производное сахара) – это алкилполиглюкозиды, алкилглюкамиды и сложные эфиры сахаров.

Этоксильированные амиды жирных кислот вызывают интерес как альтернатива этоксилатам жирных спиртов, использовавшихся ранее по следующим причинам: 1) они легко подвергаются биоразложению с образованием жирных кислот и поли(этиленгликолей) с аминированными концами, 2) амидная связь

в молекуле ПАВ способствует упаковке ПАВ вследствие образования водородной связи, 3) двойные связи в цепях жирных кислот сохраняются и в продукте (хотя при этоксилировании *1,3-цис,цис*-двойные связи мигрируют и превращаются в сопряженные *транс, цис*-структуры).

Стерины – еще один класс природных веществ, представляющих интерес как источник гидрофобных блоков для получения ПАВ. Характерная особенность ПАВ на основе стерина – наличие большой гидрофобной группы природного происхождения, которая, благодаря почти плоской структуре из четырех циклов, способствует плотной упаковке в поверхностных слоях. Фитостерины – стерины растительного происхождения, в настоящее время уже широко используются в качестве сырья для получения ПАВ. Их структура аналогична структуре холестерина, который является примером стерина животного происхождения.

Этоксильрованные стерины представляют интерес в качестве солюбилизаторов и эмульгаторов при производстве лекарств и косметических средств.

Список литературы к главе 2

1. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. (Сер. Аналитические реагенты). М., 1991.
2. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М., 2007.
3. Чернова Р. К. Теория и практика применения ПАВ как аналитических реагентов в работах кафедры аналитической химии и химической экологии СГУ // Органические реагенты в организованных средах: межвуз. сб. науч. ст. Саратов, 2003. Вып. 7. С. 5–25.
4. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
5. Маркина З. Н. О гидрофобных взаимодействиях в водных растворах поверхностно-активных веществ // Успехи коллоидной химии. М., 1973.
6. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М., 1966.
7. Шварц А., Перри Дж., Берч Дж. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / под ред. А. Б. Таубмана. М., 1960.
8. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // ЖАХ. 2000. Т. 55, № 7. С. 679–686.
9. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов, 2008.
10. Доронин С. Ю. Реакции конденсации в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ионных ПАВ: закономерности, прогнозы, применение в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2009.
11. Бурмистрова А. А. Аналитические возможности реакции 2,4-динитрофенилгидразина с некоторыми карбонильными соединениями в мицеллярных средах ПАВ: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2010.

12. *Правдин В. Г., Полковниченко И. Т., Чистяков Б. Е., Дерновая А. М.* Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве. М., 1989.

13. *Полковниченко И. Т.* Состояние и перспективы развития производства и применения ПАВ // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства : пленар. докл. VII Всесоюз. конф. М., 1989. С. 16–30.

14. *Правдин В. Г.* Состояние и перспективы развития химии ПАВ // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства : пленар. докл. VII Всесоюз. конф. М., 1989. С. 3–16.

15. *Чистяков Б. Е., Мельник Н. А.* Основные тенденции эффективного использования поверхностно-активных веществ // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства : пленар. докл. VII Всесоюз. конф. М., 1989. С. 76–92.

16. АромаФлора. URL: http://aroma-flora.ru/surfactants_classification.

17. *Вережников В. Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж, 1984.

18. История развития коллоидной химии. URL: <https://sites.google.com/site/kolloidnaahimia/tiksotropia-sinerezis-i-drugie-krasivye-slovau-liofilnye-i-strukturirovannye-sistemy/poverhnostno-aktivnye-vesestva>.

19. *Сердюк А. И., Червонцева Н. Н.* Влияние электролитов на вторую и третью критические концентрации мицеллообразования додецилсульфата натрия // Коллоид. журн. 1979. Т. 41, № 1. С. 177–181.

20. *Ребиндер П. А.* Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 239–248.

21. *Вережников В. Н.* Избранные главы коллоидной химии : учеб. пособ. для вузов. Воронеж, 2011. С. 187.

22. Справочник химика. URL: <http://chem21.info/info/4157>.

23. *Bancroft W. D., Gorge J.* Catalytic equilibrium between acetaldehyde and alcohol // J. Phys. Chem. 1931. Vol. 35. P. 2194–2209.

24. Справочник химика. URL: <http://chem21.info/info/1447161>.

25. Справочник химика и технолога. URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/5122.

26. Эмульсии / под ред. Ф. Шермана. Л., 1972. 448 с.

27. Биология и естествознание. URL: <http://www.biofine.ru/bfins-209-1.html>.

28. *Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Макарова Н. М., Погорелова Е. С.* Методы определения синтетических поверхностно-активных веществ // Обзорн. журн. по химии. 2013. Т. 4, № 1. С. 1–41.

29. *Бочаров В. В.* Коллоидно-химические и санитарно-гигиенические характеристики ПАВ. Взаимосвязь и особенности нормирования их в воде водоемов // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства : пленар. докл. VII Всесоюз. конф. М., 1989. С. 52–64.

30. *Бочаров В. В.* Новое европейское законодательство по СМС и ожидаемые последствия введения для отечественных производителей СМС // Поверхностно-

активные вещества. Наука и производство : сб. тез. докл. XI конф., посвящ. 45-летию создания НПО АО «Синтез ПАВ». Белгород, 2003. С. 4.

31. *Можаяев Е. Ф.* Загрязнение водоемов поверхностно-активными веществами. М., 1976.

32. Проблемы развития производства товаров бытовой химии в аспекте охраны окружающей среды // Обзорн. инф. хим. пром. (Сер. Промышленность товаров бытовой химии). М., 1985.

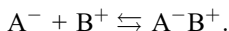
Глава 3

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКТАНТОВ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В настоящей главе рассмотрена специфика образования и свойства гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов органических реагентов с ионами ПАВ и значение их для анализа.

3.1. Концепция образования ионных пар: экстракционная фотометрия

Представление об ионных парах было введено Я. Бьеррумом (1926 г.). К этому времени был накоплен большой материал о зависимости электропроводности от концентрации типичных ионных солей, которые по существующим тогда представлениям должны были полностью распадаться на ионы. Однако электропроводность уменьшалась при увеличении концентрации, а также смене растворителя. Для объяснения этих явлений Бьеррум предположил, что часть противоположно заряженных ионов ассоциирует в электронейтральные *ионные пары* (ИП), которые не вносят вклада в электропроводность:



Концепция ионной ассоциации получила дальнейшее развитие в органической химии [1]. Для объяснения поведения ионных пар органических соединений Фуосс и Уинштейн (1954 г.) предположили возможность существования ИП в двух формах: контактных (тесных, рис. 3.1, *а*) и сольватно-разделенных (рыхлых, рис. 3.1, *б*). Гриффитс и Симонс (1960 г.) внесли дополнения: они предположили существование в растворе еще одного типа ИП – с частичным участием растворителя (рис. 3.1, *в*). Во всех этих случаях ионы связаны электростатическим взаимодействием.

Возможность образования и устойчивость ионных ассоциатов (ИА) в растворах в общем случае определяется соотношением между *энергией связи* ионов в ассоциате и *энергией их сольватации*: плохая сольватация способствует ассоциации ионов.

В водных средах, в растворителе с высокой диэлектрической постоянной (табл. 3.1) энергия гидратации преобладает над энергией связи гидрофильных

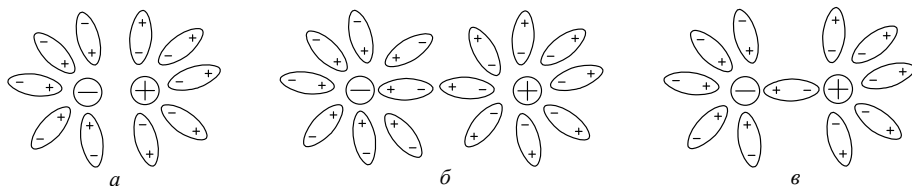


Рис. 3.1. Строение ИП в растворе: *а* – контактная ИП, первичная сольватная оболочка общая для обоих ионов; *б* – рыхлая ИП, каждый ион имеет свою первичную сольватную оболочку; *в* – ИП с частичным участием растворителя. Первичная сольватная оболочка сохраняется у каждого иона, но имеется молекула растворителя, принадлежащая одновременно обоим оболочкам

Таблица 3.1

Значения диэлектрической постоянной некоторых экстрагентов (20 °С)

№ п/п	Экстрагент	ε	№ п/п	Экстрагент	ε
1	CCl ₄	2.24	7	Трибутилфосфат	8.0
2	Бензол	2.28	8	Метилэтилкетон	11.9
3	Толуол	2.38	9	<i>n</i> -Бутиловый спирт	17.8
4	Хлороформ	5.0	10	Нитробензол	35.7
5	Хлорбензол	5.9	11	Глицерин	47.0
6	Этилацетат	6.4	12	Вода	78.5

ионов в ионных ассоциатах и они распадаются на ионы. В органических растворителях, имеющих значительно меньшие величины диэлектрической постоянной, такие ионные пары устойчивы. На этом основаны экстракционно-фотометрические методы определения многих органических аналитов [2, 3].

Ионизированные органические соединения экстрагируют из водных растворов в виде ИА (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Экстракционно-фотометрическое определение органических аналитов, основанное на образовании гидрофильных ионных ассоциатов [2]

№ п/п	Ионные ассоциаты		Экстрагент	рН водной фазы
	Аналит (–)	Краситель (+)		
1	2	3	4	5
Аналиты – анионные формы органических соединений				
1	Ацетилсалициловая кислота	Родамин 6Ж	Бензол	3,7
2	3,5-Динитробензойная кислота	Бутилродамин	То же	3
		Родамин 6Ж		2,8
3	2,4-Динитрорезорцин	МЗ Родамин 6Ж	–/–	2–5 2–7
4	3,5-Динитросалициловая кислота	Астрафлосин	–/–	1–8
		Катионный красно-фиолетовый МЗ		0 1–8
5	2,4-Динитрофенол	–/–	–/–	2–10
		Родамин 6Ж		1–10
6	2,6-Динитрофенол	МЗ	–/–	4–9
		Родамин 6Ж		3–10

Продолжение табл. 3.2

1	2	3	4	5
7	Дихлортолуолсульфо-кислоты	Родамин С	—//—	0.5
8	2,4-Дихлорфенокси-укеусная кислота	Бутилродамин	Толуол	3.6
9	Каприновая кислота	Акридиновый оранжевый	Бензол	6
11	Миристиновая кислота	Акридиновый оранжевый	—//—	7.5
12	Нафталинмоносульфо-кислота	Родамин 6Ж	Толуол	—
13	2-Нитробензойная кислота	Бутилродамин	Бензол	2.9
14	3-Нитробензойная кислота	—//—	—//—	4
15	4-Нитробензойная кислота	—//— Родамин 6Ж	—//—	4 3
16	4-Нитросалициловая кислота	—//—	—//—	2–4
17	5-Нитросалициловая кислота	—//—	—//—	2–4
18	Нитрофенолы	Катионный красно-фиолетовый	—//—	1.2
19	Нитрофталевые кислоты	Бутилродамин	—//—	3–7
20	Пентахлорфенол	МГ	Хлороформ	9
21	Пикраминная кислота	Астрафлксин МЗ Родамин 6Ж	Бензол	3–12 3–10 3–12
22	Пикриновая кислота	Астрафлксин Катионный красно-фиолетовый Катионный синий МЗ Родамин 6Ж	—//—	1–9 1.1 1 1–8 1–9
23	Пикролоновая кислота	Астрафлксин Родамин 6Ж	—//—	1–12 1–11
24	Салициловая кислота	Бутилродамин КФ Родамин 6Ж	—//— Хлорбензол Бензол	2–4 5.5–7 4
25	Стифниновая кислота	Астрафлксин	—//—	0.7
26	Трихлортолуолсульфо-кислоты	Акридиновый оранжевый	—//—	0.5–1
27	Фталевая кислота	Родамин 6Ж Бутилродамин	—//—	3–7 3–7
28	Хлортолуолсульфо-кислоты	Акридиновый оранжевый Хризоидин	Этилацетат	1–2 1–2

1	2	3	4	5
<i>Аналиты – катионные формы органических соединений</i>				
29	Алкалоиды	БКЗ Б КП БТС БФС Дипикриламид МО	Хлороформ	1–7 1–7 5.5 1–7 4–7 7–8
30	Антипирин	БКЗ	–/–	1
31	Атропин	Пикриновая кислота	–/–	–
32	Диэтиламин	Б КП ФК	–/–	3.5 3.5
33	Кокаин	Тропеолин 00	–/–	4.6
34	Кофеин	БФС	–/–	1–2
35	Новокаин	Тропеолин 00	–/–	4.6
36	Пиперидин	Б КП ФК	–/–	3.5 3.5
37	Пирамидон	Б КП Дипикриламид	–/–	1–4 2–7
38	Пиридин	Б КП ФК	–/–	3.5 3.5
39	ЧАО	БТС БФС Дипикриламид МО	–/– Бензол Хлороформ –/–	10–11 10–11 8–12 –
40	Толуидин	БФС	–/–	2.7–2.8
41	Хинин	БТС Эозин	–/–	7 8
42	Хинолин	Б КП ФК	–/–	3.5 3.5

При экстракции органического аниона в водный раствор вводят соль органического основания с большой молекулярной массой или кислотный краситель. При экстракции органического катиона в экстракционную систему добавляют соль органической кислоты или основные красители (см. табл. 3.2). Для экстракции использовали растворители с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 2.38\text{--}6.4$; см. табл. 3.1), в которых практически отсутствовала диссоциация ИА.

Такие экстракционно-фотометрические определения органических аналитов (анионов и катионов) в виде ИА широко распространены. Макроциклические соединения (краун-эфиры) экстрагируют первичные амины, аминокислоты, катехоламины, мочевины, гуанидин и др. [4]. Ионные ассоциаты органических аналитов с крупными гидрофобными ионами, например, с тетрафенилборат-анионом, стали применяться для получения ионофоров в потенциометрии [5].

3.2. Ионные ассоциаты ПАВ с органическими реагентами в водных растворах

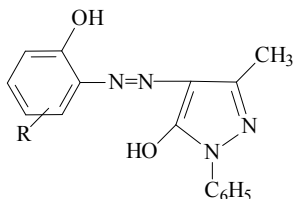
На возможность образования ионных ассоциатов, устойчивых в водных растворах, было указано в работе Даймонда [6]: «большая энергия образования полости в воде, обладающей высокой когезией, достигает минимального значения в растворах соединений, состоящих из двух гидрофобно-гидратированных ионов, или одного гидрофобно-, а другого отрицательно-гидратированных ионов, если одна полость одновременно занята двумя ионами». Такое явление было названо *ионной ассоциацией, усиленной структурированием воды*. Этот аспект образования ионных ассоциатов ярко иллюстрируется на примерах ассоциатов ионных ПАВ с противоионами различных органических реагентов [7–14].

Изучение взаимодействия кПАВ при концентрации до ККМ с органическими реагентами разных классов (табл. 3.3) в интервале pH 1–14 методами фотометрии, амперометрии, электрофореза, ЯМР, кондуктометрии и электропроводности позволило установить, что во всех случаях имеет место образование устойчивых в водных растворах ИА стехиометрического состава [7, 8].

В области концентраций ОР и ПАВ ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} М) ассоциаты устойчивы, однако во времени могут агрегировать с образованием твердой фазы.

Кроме того, в работе [8] описан синтез выделенных в твердом состоянии ионных ассоциатов: ЭХСЧ-Б с ЦП (молярное соотношение 1 : 2 (pH 9); ЭХЧ-Т с ЦП 1 : 2 (pH 8); МХС(ЦП)₂ (pH 9) и МХС(ТДП)₂). Результаты элементного анализа полученных соединений показали, что молярные соотношения компонентов в твердых ассоциатах соответствуют соотношениям, найденным спектрофотометрически в растворе.

Образование ИА может происходить как по сульфогруппам реагентов, что не отражается на их электронных спектрах поглощения, так и по хромофорным и ауксохромным -ОН и др. группам (при этом наблюдаются изменения в спектрах поглощения). Так, на примере ассоциатов 4-нитро-фенолазопиразолона (ФАП) и 5-нитро-ФАП доказано образование ассоциатов не только по сульфогруппам, но и по оксигруппам, входящим в сопряженную π -электронную систему реагентов, где $R_1 = 4\text{-NO}_2$ (I), $R_2 = 5\text{-NO}_2$ (II)



ИК-спектроскопическое исследование самих реагентов ФАП и их трудно-растворимых ассоциатов с ЦП показало, что в спектрах реагентов в области частот $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкие полосы, которые можно отнести

Таблица 3.3

Некоторые характеристики органических реагентов, их ассоциатов с катионами цетилпиридиния

Реагент	pH	Ионная форма	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ нм}$		$\epsilon_{\text{мол.}} \cdot 10^4$		ОР : ПАВ	$K_{\text{ассоц.}}$
			реаг.	ассоц.	реаг.	ассоц.		
1	2	3	4		5		6	7
Азосоединения								
1. Магнезон ХС	6–7	R^{2-}	500	680	1.3	2.3	1 : 2	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{11}$ $(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{9*}$
2. Люмогаллион	6–7	R^{2-}, R^{3-}	440	600	2.1	1.7	1 : 2.1 : 3	–
3. Эриохром черный Т	4–5	R^{2-}	520	700	1.2	3.1	1 : 2	–
4. Эриохром синечерный R	4–6	R^{2-}	515	680	1.1	1.2	1 : 2	–
5. 3-Сульфо- 5-хлорфенила- зопиразолон	7	R^{2-}	500	590	1.1	1.1	1 : 2.1 : 3	–
	10	R^{3-}	580	620	1.9	2.1		–
6. Эриохром синечерный Б	6	R^{2-}	640	660	1.3	1.4	1 : 2	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{10}$ $(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{9*}$
7. Тропеолин 000-II	9	R^{2-}	475	495	0.9	1.1	1 : 2	$(2.5 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$ $(1.1 \pm 0.7) \cdot 10^{8*}$
Сульфоптаleineы								
8. Бромфеноло- вый синий	2–2.5	R^{2-}	440	620	2.2	5.9	1 : 2	$(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{12}$ $(2.7 \pm 0.9) \cdot 10^{10*}$
9. Бромфеноловый красный	5–12	R^{2-}	570	586	2.3	2.4	1 : 2	–
10. Феноловый красный	8	R^{2-}	580	600	2.2	3.5	1 : 2	$(3.3 \pm 0.1) \cdot 10^9$ $(4.3 \pm 0.1) \cdot 10^{6*}$
11. Пирокатехино- вый фиолетовый	7.5	R^{2-}	600	615	1.9	4.5	1 : 2	$(8.9 \pm 0.3) \cdot 10^{11}$ $(0.4 \pm 0.1) \cdot 10^{8*}$
Ксантеновые соединения								
12. Дисульффе- нилфлуорон	6	R^{3-}	500	530	1.9	3.6	1 : 3	$(2.4 \pm 1.0) \cdot 10^{19}$
	11	R^{4-}	520	605	2.2	5.3	1 : 4	$(7.3 \pm 0.9) \cdot 10^{13*}$ –
13. Бромпирагал- ловый красный	3–3.5	R^{2-}	540	585	0.9	3.4	1 : 2	$(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{16}$ $(3.8 \pm 0.9) \cdot 10^{10*}$
Фенолкарбоновые кислоты ТФМ ряда								
14. Хромазурол S	5	R^{2-}	450	430	0.9	0.8	1 : 2	$(7.3 \pm 0.7) \cdot 10^7$
		R^{3-}					1 : 3	$(9.8 \pm 1.6) \cdot 10^{13}$
15. Сульфохром	5	R^{3-}	460	430	0.8	0.7	1 : 3	$(4.9 \pm 0.9) \cdot 10^{16}$
		R^{4-}					1 : 4	
Нафтохиноны								
16. 1,2-Нафтохи- нон-4-сульфонат натрия	> 9	R^-	460	480	–		1 : 1	–

Примечание. * – Константа ассоциации с катионом тридецилпиридиния (ТДП).

к валентным колебаниям -О-Н групп, участвующих в образовании водородных связей (рис. 3.2, *а*). В ИК-спектрах ассоциатов либо интенсивность этих полос сильно уменьшается, либо они исчезают полностью, что свидетельствует об участии -ОН групп во взаимодействии с ЦП. Кроме того, доказательством присоединения катиона цетилпиридиния к иону реагента в ассоциате служит появление в ИК-спектрах полос в области 2940 и 2860 см⁻¹, характерных для валентных колебаний связей -С-Н метильных групп углеводородных радикалов (см. рис. 3.2, *б*).

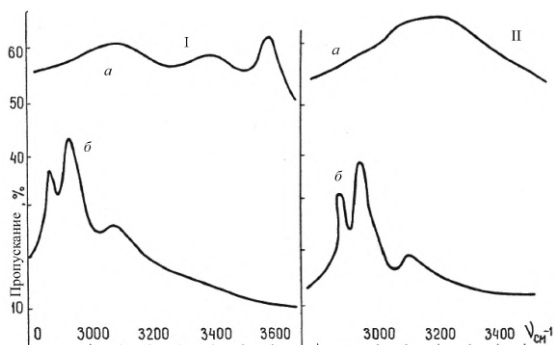


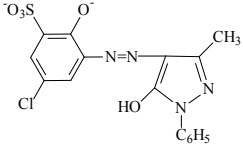
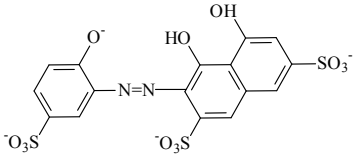
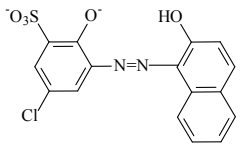
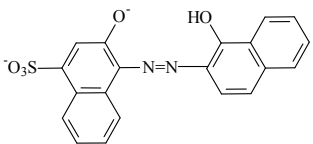
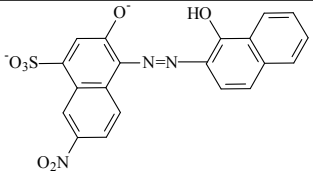
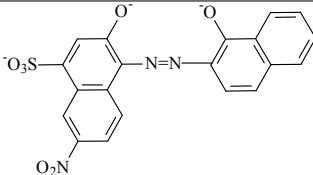
Рис. 3.2. ИК-спектры реагентов I и II (*а*) и их ассоциатов с ЦП (*б*)

Ассоциаты с катионами ПАВ образуются по сульфо- и по диссоциированным оксигруппам также с азосоединениями (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Молярные соотношения компонентов в ассоциатах ЦП с азосоединениями

Реагент	Ионная форма	рН	Молярные соотношения ОР : ЦП
1	2	3	4
Люмогалион	<chem>[O-]S(=O)(=O)c1cc(Cl)cc(N=Nc2ccc(O)cc2)c1[O-]</chem>	5.2	1 : 2
	<chem>[O-]S(=O)(=O)c1cc(Cl)cc(N=Nc2ccc([O-])cc2)c1[O-]</chem>	7	1 : 3
	<chem>[O-]S(=O)(=O)c1cc(Cl)cc(N=Nc2ccc([O-])cc2)c1[O-]</chem>	10	1 : 4

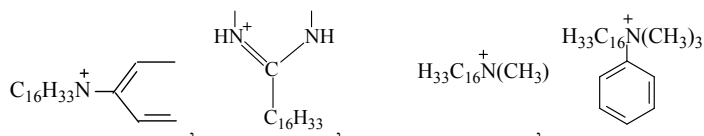
1	2	3	4
Кислотный однохромкрасный 4 Ж		7	1 : 2
Кислотный хромсиний К		7	1 : 4
Магнезон ХС		7	1 : 2
Эриохром синечерный Т		6	1 : 2
Эриохром черный Т		5–6	1 : 2
		> 10	1 : 3

3.2.1. Гидрофобные взаимодействия

Для выяснения основного фактора, определяющего стабилизацию и свойства исследуемых ионных ассоциатов в водных растворах, изучались кПАВ разной природы: варьировалась как *гидрофильная часть* иона ПАВ при неизменной

длине углеводородного радикала, так и *гидрофобная часть* при неизменной гидрофильной группе [8].

В ряду ПАВ № 1, 11, 14 и 16 (табл. 3.5) при неизменном углеводородном радикале-С₁₆ гидрофильная группа, содержащая четвертичный атом азота, изменялась следующим образом:



Другой ряд ПАВ был подобран так, что гидрофильные группы наряду с четвертичным атомом азота содержали также первичный и третичный атомы азота (№ 7, 15, 17, 18, см. табл. 3.5) при неизменной длине углеводородного радикала-С₁₂:

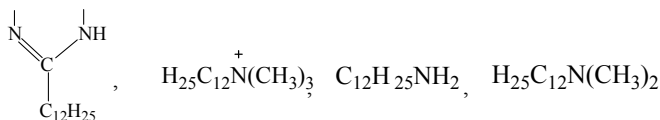



Таблица 3.5

Формулы и значения ККМ некоторых исследованных ПАВ

№ п/п	Название	Формула	ККМ·10 ³ , М
1	2	3	4
1*	Цетилпиридиний хлорид	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$	0.9 ± 0.03
2*	Тридецилпиридиний хлорид	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$	6.2 ± 0.1
3*	Ундецилпиридиний бромид	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{Br}^-$	—
4*	Бутилпиридиний бромид	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{Br}^-$	—
5*	Этилпиридиний бромид	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \text{Br}^-$	—
6	2-Алкилимидазолины (ундецилимидазолин)	$\text{R} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \text{---} \text{CH} \\ \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \end{array}, \text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$	—

Окончание табл. 3.5

1	2	3	4
7	Лаурилимидазолин	$R - C_{12}H_{25}$	–
8	Тридецилимидазолин	$R - C_{13}H_{27}$	–
9	Миристилимидазолин	$R - C_{14}H_{29}$	–
10	Пентадецилимидазолин)	$R - C_{15}H_{31}$	0.6 ± 0.09
11	Цетилимидазолин	$R - C_{16}H_{33}$	0.4 ± 0.05
12	Гептадецилимидазолин	$R - C_{17}H_{35}$	0.1 ± 0.03
13	Нонадецилимидазолин	$R - C_{19}H_{39}$	0.06 ± 0.03
14	Цетилтриметиламмоний хлорид	$[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3]Cl^-$	1.3 ± 0.05
15	Лаурилтриметиламмоний иодид	$[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3]I^-$	12.1 ± 0.08
16	Цетилбензилдиметиламмоний хлорид	$H_{33}C_{16}N^+(CH_3)_2$ 	0.7
17	Лауриламмин	$C_{12}H_{25}NH_2$	10.2
18	Лаурилметиламин	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	9.9
19	Стеариламмин	$C_{18}H_{37}NH_2$	0.2
20	Метилстеариламмин	$C_{18}H_{37}NHCH_3$	0.09

Примечание. * – Соединения 1–5 синтезированы авторами [15].

Изучались электронные спектры поглощения всех реагентов в присутствии указанных ПАВ в интервале pH 1–14 при концентрациях меньших ККМ. Во всех системах в присутствии указанных ПАВ наблюдалось появление новых длинноволновых полос поглощения ассоциатов, $\lambda_{\text{макс}}$ которых варьировала в пределах 20 нм для реагентов трифенилметанового класса в зависимости от природы гидрофильной группы присоединяемого катионного ПАВ (рис. 3.3) и от 40 до 80 нм для некоторых азосоединений (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Влияние характера гидрофильных групп ПАВ на энергию электронного перехода длинноволновой полосы поглощения ассоциатов

Анион	$\lambda_{\text{макс}}$ ассоциатов с ПАВ, нм						
	ЦП	ЦИ	ЦТА	ЦБДА	ЛА	ЛДА	МСА
ХАЗ ^{2–}	600	605	600	595	600	608	595
МХС ^{2–}	680	620	695	640	640	–	640
ФК ^{2–}	585	589	590	590	585	580	590
БФС ^{2–}	615	612	615	618	610	612	610
ПКФ ^{2–}	620	625	615	625	620	630	620
ДСФФ ^{3–}	525	520	525	520	525	515	520
БПК ^{3–}	594	595	595	590	586	592	587
ЛГ ^{2–}	600	540–560	580	560	–	–	–
КОХК ^{2–}	590	508	550	550	–	–	–

При варьировании гидрофильной составляющей и неизменной гидрофобной компоненте (см. табл. 3.6) молярные соотношения компонентов в ассоциатах не изменялись [16].

Для изучения влияния длины углеводородного радикала ПАВ на свойства ассоциатов исследовались три группы ПАВ: производные пиридиния (№ 1–5, см. табл. 3.5), производные аммония (№ 14, 15, см. табл. 3.5) и производные имидазолинов (№ 6–13, см. табл. 3.5). Длина углеводородного радикала изменялась от C_2 до C_{19} .

Установлено [8], что длина углеводородного радикала ПАВ определяет сам факт появления полосы поглощения ассоциатов в спектрах. Так, при длине углеводородного радикала C_4 – C_9 ПАВ изменений в спектрах вообще не наблюдалось. Лишь когда длина углеводородного радикала превышала C_{11} , т. е. величина ГЛБ ПАВ достигала ~ 13 (что указывает на преобладание гидрофобных свойств), образование ассоциатов сопровождалось изменением в электронных спектрах поглощения реагентов. Причем чем больше длина углеводородного радикала, тем меньшая концентрация ПАВ требовалась для достижения указанных эффектов. Приведенные факты иллюстрируются данными рис. 3.3, 3.4 и табл. 3.7.

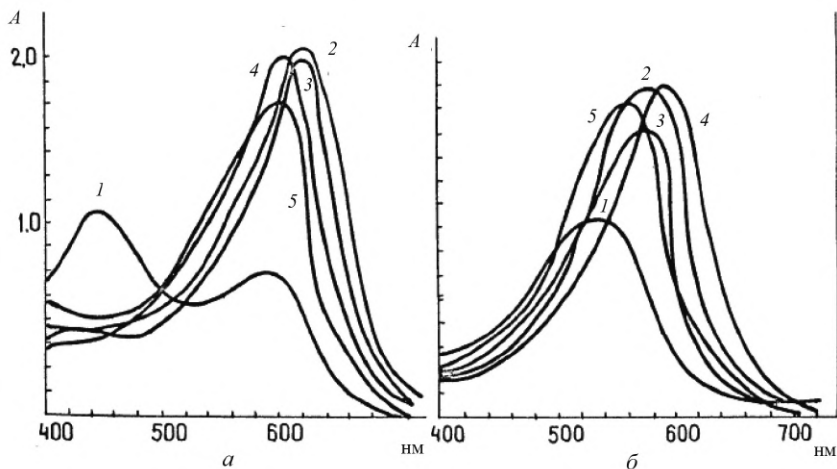


Рис. 3.3. Спектры поглощения: а – пирокатехинового фиолетового (1), б – *o*-нитрофенил-флуорона (1) и их ассоциатов с ЦП (2), ЦТА(3), ЦИД (4), ЦБДА (5); а – pH 7.5; б – pH 12; $c_{\text{реаг.}} = 0.5 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{ПАВ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М

Найденные зависимости (рис. 3.5) однозначно указывают на то, что определяющим фактором как в стабилизации ионных пар, так и в изменении их свойств является увеличение гидрофобной составляющей присоединяемого кПАВ, что свидетельствует о наличии гидрофобных взаимодействий в ассоциатах.

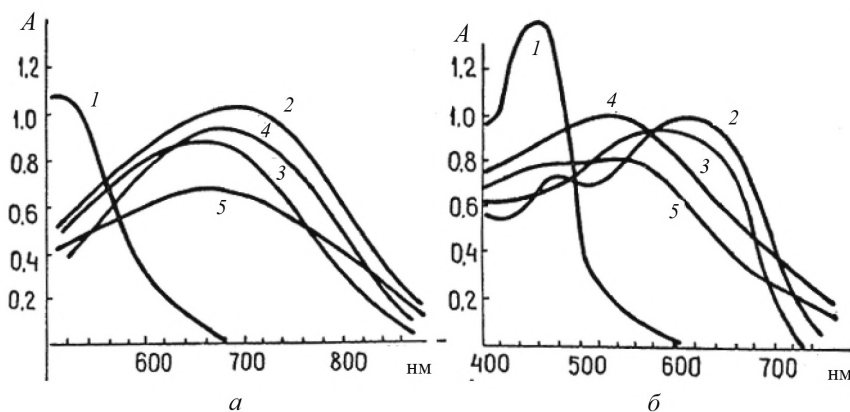


Рис. 3.4. Спектры поглощения: *а* – магнезона ХС (1), *б* – люмогаллиона (1) их ассоциатов с ЦП (2), ЦТА(3), ЦИД (4), ЦБДА (5); *а* – pH 3.0; *б* – pH 7.2; $c_{\text{реаг.}} = 0.5 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М

Таблица 3.7

Значения молярных коэффициентов поглощения ассоциатов реагентов с производными пиридина при $\lambda_{\text{макс}}$

Анион	$\epsilon_{\text{мол}} \cdot 10^4$ ассоциатов с кПАВ				
	ЦП	ТДП	ДП	БП	ЭП
ХАЗ ²⁻	3.4	1.8	0.7	0.0	0.0
МХС ²⁻	2.7	1.2	0.4	0.0	0.0
ФК ²⁻	3.9	2.1	0.6	0.0	0.0
БФС ²⁻	4.1	1.9	0.2	0.0	0.0
ПКФ ²⁻	2.5	1.1	0.2	0.0	0.0
ДСФФ ³⁻	3.4	2.2	0.3	0.0	0.0
БПК ³⁻	2.9	1.4	0.1	–	–

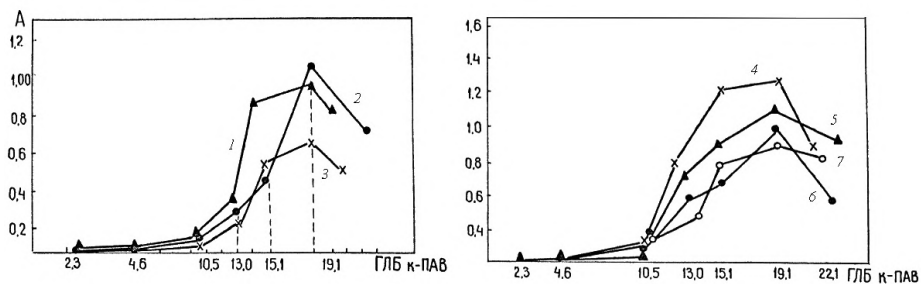


Рис. 3.5. Зависимость *A* – ГЛБ в ассоциатах кПАВ пиридинового ряда. $c_{\text{реаг.}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{кПАВ}} = 8 \cdot 10^{-4}$ М. Для реагентов: 1 – ХАЗ²⁻; 2 – МХС²⁻; 3 – ФК²⁻; 4 – БФС²⁻; 5 – ПКФ²⁻; 6 – ДСФФ³⁻; 7 – БПК³⁻

Исследования, проведенные авторами [17–21], показали, что в ряду *N*-алкилпиридиний галогенидов и замещенных солей аммония изменения в электронных спектрах поглощения хромофорных реагентов, свидетельствующие об образовании ассоциатов, наблюдаются лишь начиная с длины углеводородного радикала C₁₁ – C₁₃. Увеличение числа -CH₂-групп эти изменения усиливает.

В работе [17] проведено геометрическое моделирование гидрофобных взаимодействий в системах R – кПАВ. Исследовались реагенты, имеющие планарное строение и различный размер: бензолсульфонат калия, 1-нафтол-4-сульфонат натрия (НХС), крезоловый красный, ализарин. Все реагенты гидратированы преимущественно гидрофильно и содержат сульфо- или оксигруппы, по которым образуются ассоциаты с кПАВ.

Предварительно определялась среднестатистическая длина углеводородного радикала кПАВ. Строились плоскостные модели исследуемых соединений по Китайгородскому с учетом длин связей, валентных углов, ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (рис. 3.6).

Установлено, что когда углеводородный радикал присоединенного кПАВ перекрывал углеводородный остов молекулы реагента (см. рис. 3.6), в системе наблюдались изменения электропроводности, оптической плотности, мутности. Для бензолсульфоната калия углеводородный радикал алкилпиридиния перекрывал углеводородный остов молекулы начиная с C₆, и изменения в электропроводности (разность между рассчитанной суммой компонентов и полученной экспериментально) в системе наблюдались начиная с C₆. Для 1-нафтол-4-сульфоната натрия длина углеводородного радикала составляла C₇. Для ализарина появление новой полосы в спектре поглощения наблюдалось с C₉, и с C₉ соответственно, углеводородный радикал ПАВ перекрывал углеводородный остов молекулы реагента (см. рис. 3.6, в). Изменения в электропроводности, мутности в системе КК – ПАВ наблюдались с C₁₁ (присоединение ПАВ по сульфо- или оксигруппам), и начиная с этой длины углеводородного радикала констатируется полное перекрывание углеводородного остова молекулы реагента.

Как свидетельствуют данные (табл. 3.8), величина константы диссоциации уменьшается с уменьшением длины углеводородного радикала ПАВ.

Полученные данные указывают на то, что с увеличением площади контакта ОР – ПАВ увеличивается вклад гидрофобного взаимодействия в свободную энергию образования ИА (табл. 3.9).

Таким образом, было установлено, что на все рассмотренные характеристики ассоциатов определяющее влияние оказывала длина углеводородного радикала кПАВ. Устойчивость ассоциатов также определялась длиной углеводородного радикала кПАВ (табл. 3.10). Изменение гидрофильной составляющей ПАВ (пиридиний и имидазолиний) не изменяло параметры ассоциации.

Как видно из табл. 3.10, с увеличением длины углеводородного радикала ПАВ увеличиваются $K_{\text{асс}}$. Согласно [17] по формуле

$$J_{\text{-CH}_2} = \frac{\lg K_{m+n} - \lg K_n}{m}$$

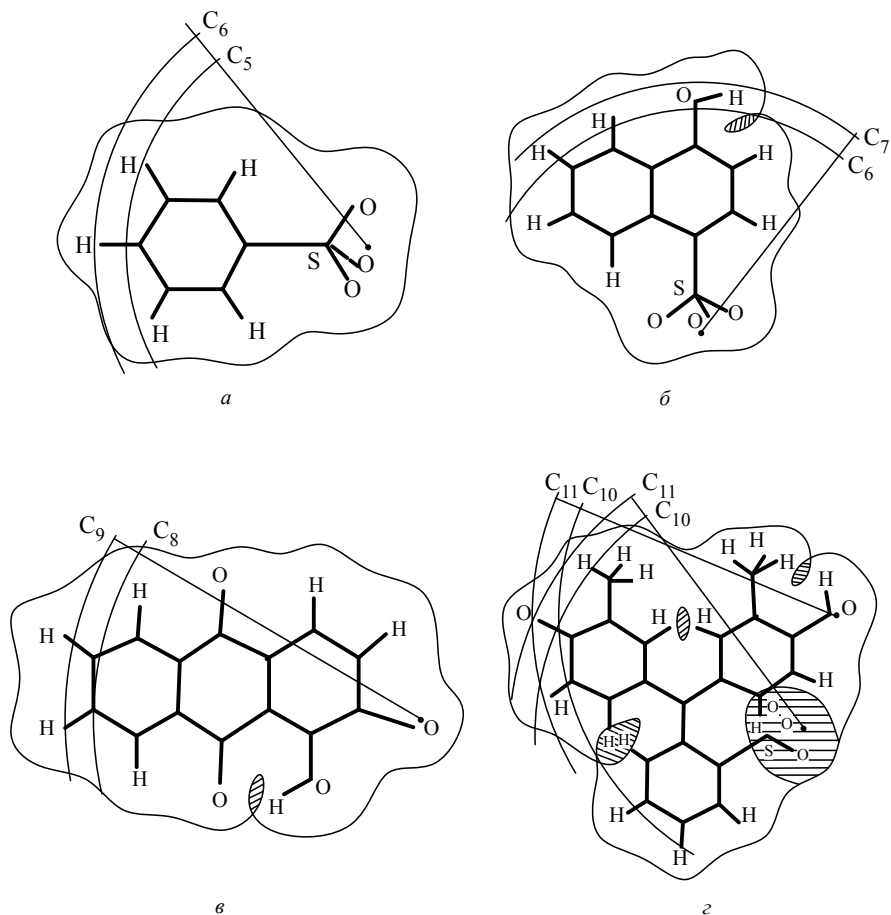


Рис. 3.6. Геометрическое моделирование гидрофобных взаимодействий: *а* – бензолсульфат калия, *б* – 1-нафтол-4-сульфат натрия, *в* – ализарин, *з* – КК. Радиусы описанной окружности соответствуют среднестатистической длине углеводородного радикала присоединенного ПАВ.

Штриховкой обозначены стерические затруднения при вращения атомов вокруг связей

был рассчитан инкремент метиленовой группы J_{CH_2} в $\lg K_{\text{асс}}$. $J_{\text{CH}_2} = 0.57$, т. е. увеличение длины углеводородного радикала ПАВ в ассоциате на CH_2 -группу приводит к увеличению $\lg K_{\text{асс}}$ на 0.57.

Для прямого экспериментального доказательства наличия гидрофобных взаимодействий при образовании ИА использован метод ПМР на примере реагента крезолового красного (КК), содержащего $-\text{CH}_3$ -группы, по сигналам протонов которых можно судить об их участии в гидрофобных взаимодействиях [12, 17].

Таблица 3.8

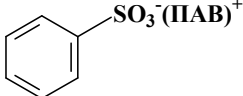
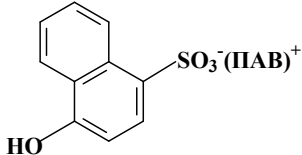
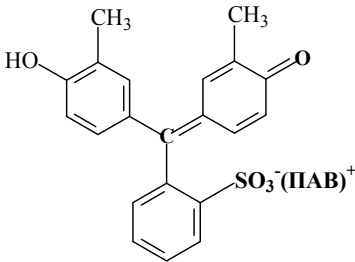
Значения констант устойчивости K и свободной энергии образования ΔG для ионных пар ОР – кПАВ ($c_{кат} = c_{ан} = 5 \cdot 10^{-4}$ М) [17]

Реагент	Алкил- пиридиний	$\Delta\chi \cdot 10^6$, Ом·см	$\chi_{RR'} \cdot 10^4$, моль	$K \cdot 10^3$	$-\Delta G^1$, кДж/моль
Крезоловый красный	ЦП	8.3	4.3	88.0	28.1
	ТДП	6.6	3.4	13.0	23.5
	УДП	2.0	1.3	0.90	16.8
Бензолсульфонат калия	ЦП	1.5	0.9	0.55	15.6
	ТДП	0.5	0.4	0.18	12.9
	УДП	0.2	0.2	0.10	11.1
1-Нафтол-4-сульфонат натрия	ЦП	2.0	1.3	0.90	16.8
	ТДП	0.7	0.4	0.31	13.9
	УДП	0.3	0.2	0.14	11.8

Примечание. ТДП – тридецилпиридиний; УДП – ундецилпиридиний.

Таблица 3.9

Вклад электростатического и гидрофобного взаимодействий в свободную энергию образования ИП [17]

Соединение	$^1\Delta G = \Delta G_{эл} + \Delta G_{гфн}$, кДж/моль	t , °C
	$-1.2-0.9n$	20
	$0.80-1.01n$	20
	$9.11-2.38n$	25

Сигналы протонов $-CH_2$ -групп для цетилпиридиния и тетрадецилпиридиния расположены в области 1.14 м.д., для нонилпиридиния и гептилпиридиния – 1.22 м.д. Химический сдвиг 2.06 м.д. принадлежит протонам CH_3 -групп КК.

$^1\Delta G_{эл}$ – электростатический вклад в образование ИП; $\Delta G_{гф}$ – гидрофобный вклад в свободную энергию взаимодействия.

Константы ассоциации СФ(ПАВ)₂

ПАВ – имидазолины (см. табл. 3.5)	$K_{\text{асс}}$	$\lg K_{\text{асс}}$	ϵ_{530}
C ₁₁	$(3.8 \pm 0.31) \cdot 10^7$	7.58	590
C ₁₂	$(1.2 \pm 0.34) \cdot 10^8$	8.07	1600
C ₁₄	$(2.0 \pm 0.46) \cdot 10^9$	9.30	7600
C ₁₆	$(2.9 \pm 0.50) \cdot 10^{10}$	10.5	44000

Анализ рис. 3.7 и 3.8 показывает, что при взаимодействии КК с ЦП и ТДП на ПМР спектре наблюдается:

- уширение и расщепление сигналов протонов -CH₂-групп углеводородного радикала ПАВ;
- смещение сигнала -CH₂-групп КК в слабое поле;

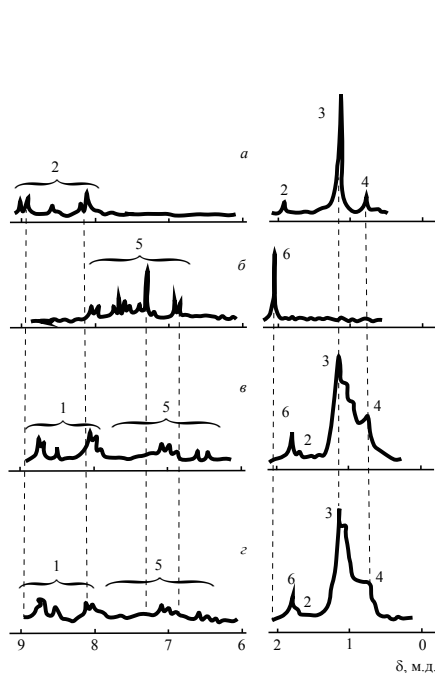


Рис. 3.7. ПМР спектры индивидуальных соединений ЦП, ТДП (а), КК (б) и ассоциатов КК – ЦП (в), КК – ТДП (г); pH = 1.7 (D₂O + D₂SO₄); c_{КК} = c_{ПАВ} = 1 · 10⁻³ М. Сигналы протонов: 1 – пиридиниевого кольца; 2 – -N-CH₂-; 3 – (CH₂)_n-; 4 – CH₃ (ЦП, ТДП); 5 – бензольных колец КК; 6 – CH₃ (КК)

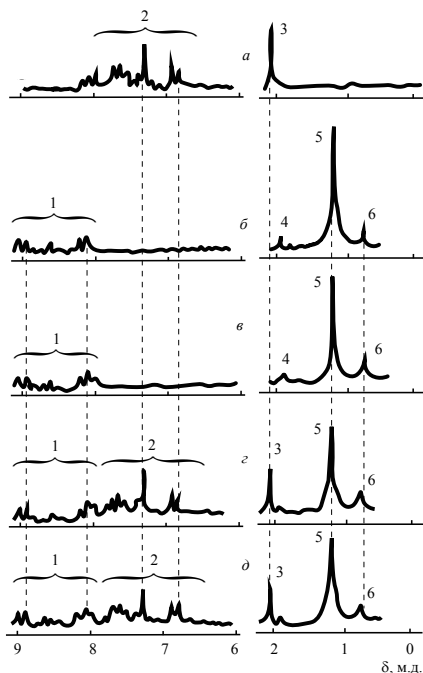


Рис. 3.8. ПМР спектры КК (а), НП (б), ГП (в), смесей КК – НП (г), КК – ГП (д); pH = 1.7; c_{КК} = 1 · 10⁻³ М; c_{ПАВ} = 2 · 10⁻³ М. Сигналы протонов: 1 – пиридиниевого кольца; 2 – -N-CH₂-; 3 – (CH₂)_n-; 4 – CH₃ (ПАВ); 5 – бензольных колец КК; 6 – CH₃ (КК)

- уширение и смещение в слабое поле сигналов протонов бензольных колец КК;
- смещение сигналов протонов пиридиниевого кольца ПАВ в слабое поле;

Эти изменения служат прямым доказательством того, что в образующихся ИП, кроме электростатических, существуют и гидрофобные взаимодействия.

Уширение сигналов в спектре может свидетельствовать об изменении релаксационных процессов, связанных с уменьшением молекулярной подвижности исследуемой углеводородной цепи под влиянием взаимодействия с другой неполярной частицей.

Увеличение числа сигналов в спектре происходит в том случае, если при взаимодействии возникают неэквивалентные магнитные ядра, например, при участии во взаимодействии лишь частиц ядер молекулы или при наличии медленного обмена между свободным и связанным компонентами.

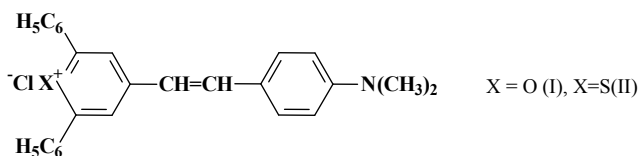
Смещение сигналов обусловлено изменением химического сдвига ядер при гидрофобном взаимодействии и усреднением сигналов быстро обменивающихся компонентов (связанных и несвязанных), имеющих разные химические сдвиги. При отсутствии взаимодействия положение сигналов в спектре не изменяется. Так, на рис. 3.8 показано, что взаимодействия в системе КК – нонил-, гептил-пиридиний не наблюдается: ПМР спектр представляет собой сумму сигналов исходных компонентов.

Таким образом, в пользу наличия гидрофобных взаимодействий в системах ОР – ПАВ свидетельствует совокупность вышеприведенных данных.

3.2.2. Электростатические взаимодействия. Гидрофобная гидратация ассоциатов: моделирование микросреды

Согласно [22] в устойчивость рассматриваемых ассоциатов основной вклад вносят *электростатические взаимодействия*, которые, однако, могут реализоваться только благодаря понижению ϵ в микроокружении реагента за счет его гидрофобного взаимодействия с ПАВ. Таким образом, гидрофобное взаимодействие является *необходимым*, а электростатическое – *определяющим* условиями образования и устойчивости ассоциатов в водной среде.

Роль электростатического фактора в образовании ИА органических реагентов и ПАВ можно продемонстрировать на примере катионных реагентов хлоридов 2,6-дифенил-4-(4-диметиламино)стирилпирилия (I) (X – O) и –тиопирилия (II) (X – S) общей формулы:



и алкилсульфатов (C₁₀ – C₁₆), ДДС и ДДБС [23–25].

Методами CNDO/2, INDO исследовалось электронное строение I и II, их протонированных форм (рис. 3.9).

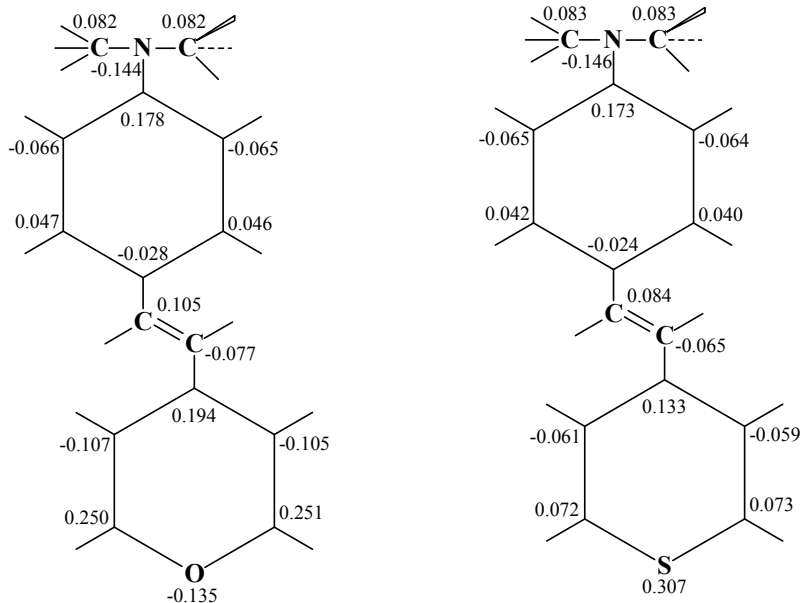


Рис. 3.9. Заряды на атомах I и II [25]

4-(4-Диметиламино)стирильная группа проявляет электронодонорные свойства, что приводит к распределению электронной плотности по молекулярным системам. Максимальное сосредоточение положительного заряда сохраняется в гетерокольце. Положительный заряд не локализован на гетероатоме, а сосредоточен по циклу.

Тиопирилеиевое кольцо имеет большую величину положительного заряда, который в основном локализован на атоме серы, в отличие от пирилеиевого кольца. Протонизация реагентов увеличивает положительный заряд гетерокольца, что делает предпочтительным взаимодействие с аПАВ в кислой среде.

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие пирилеиевого и тиопирилеиевого реагентов с модельным аПАВ – додецилсульфатом натрия (ДДС) в водной среде. При этом наблюдались:

- гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения I (49 нм – в воде, 68 нм – в 0.25 М HCl), для реагента II такой сдвиг не зафиксирован;
- возрастание интенсивности длинноволновой полосы поглощения и одновременное уменьшение ее интенсивности в области 400 нм;

- в кислой среде в избытке ДДС – появление новой полосы поглощения, батохромно смещенной относительно полосы реагента.

Электрофоретические исследования показали, что устойчивые электронейтральные ассоциаты реагентов с аПАВ образуются в кислой среде.

Возрастание интенсивности длинноволновой полосы связано с образованием ассоциата 1 : 1 (метод молярных отношений) по ониевому гетерокольцу, являющемуся местом сосредоточения положительного заряда в катионах реагентов (0.348 и 0.465 для I и II соответственно). Протонизация реагентов увеличивает положительный заряд гетероколец, что усиливает электростатическое притяжение ионов и способствует образованию более тесных ионных пар (увеличение $\Delta\lambda$ для I, электрофоретические исследования). В кислой среде в избытке ДДС зафиксировано образование ассоциатов состава 1 : 2 (новая полоса поглощения, возможно присоединение ДДС по второму положительному центру – протонированной диметиламиногруппе).

Гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения I в присутствии ДДС свидетельствует о спаривании свободных ионов (по Шварцу). Отсутствие такого сдвига у реагента II может быть связано с различным характером гидратации катионов I и II. Как известно, характер гидратации зависит от величины и локализации зарядов в ионах (у катиона II высокая локализация заряда на атоме серы -0.307 и, следовательно, он гидратирован в большей степени).

Изучение взаимодействия реагентов с аПАВ разных типов и разной длиной углеводородного радикала показало, что гидрофобные взаимодействия, обусловленные наличием значительных углеводородных фрагментов в аПАВ и реагентах, играют важную роль в реакциях ассоциатообразования в водной среде. С анионом бензолсульфокислоты ассоциаты не образуются. Значения $\epsilon_{\text{мол}}$ ассоциатов I и II с аПАВ и $\Delta\lambda$ для I возрастают в ряду алкилсульфатов с длиной цепи C_{10} - C_{16} .

Установлены зависимости оптических характеристик ассоциатов ($\epsilon_{\text{мол}}$, $\Delta\lambda$) от длины углеводородного фрагмента аПАВ (рис. 3.10).

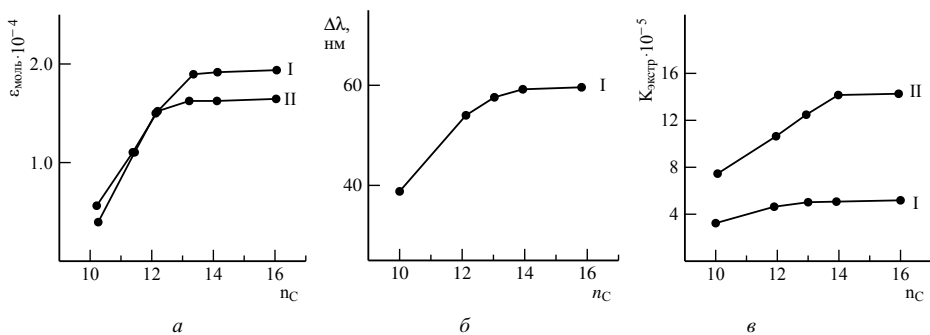


Рис. 3.10. Зависимость $\epsilon_{\text{мол}}$ (а) и $\Delta\lambda$ (б), $K_{\text{асс}}$ (в) ассоциатов от длины углеводородного радикала аПАВ

Изучена экстракция ассоциатов I и II с ДДС. Определены оптимальные условия экстракции: экстрагент – толуол, среда – 0.10–0.25 М хлороводородная кислота, время экстракции 1 мин. Основные характеристики ассоциатов приведены в табл. 3.11.

Таблица 3.11

Характеристика ассоциатов I и II с ДДС

Реагент	Состав ОР : ДДС	λ_1 , нм	$\epsilon_{\text{мол.1}}$	λ_2 , нм	$\epsilon_{\text{мол.2}}$	$K_{\text{уст}}$	$K_{\text{распр}}$
I	1 : 1	580	$1.1 \cdot 10^4$	640 (плечо)	$2.1 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^3$	110
II	1 : 1	617	$4.8 \cdot 10^4$	695	$2.5 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^4$	50

Установлена прямая зависимость между значением положительного заряда реакционных центров реагентов I и II и устойчивостью образующихся ионных ассоциатов с ДДС: чем выше заряд, тем больше константа устойчивости, что подтверждает первостепенную роль электростатических факторов в устойчивости ассоциатов. С другой стороны, связь константы распределения с величиной заряда имеет обратную зависимость, что может быть связано с повышенной гидратацией реагента II. Изучение экстракции ассоциатов I и II с аПАВ, имеющими разную длину углеводородного радикала, показало, что $K_{\text{экстр}}$ ассоциатов возрастает с увеличением длины цепи аПАВ, достигая постоянного значения при $n_C = 12$ для I и $n_C = 14$ для II. Инкремент метиленовой группы в $K_{\text{экстр}}$ различен для I и II, т. е. зависит от зарядового распределения в катионах реагентов. Разный характер зависимости $K_{\text{экстр}}$ от n_C для соединений I и II может быть связан с гидратацией реагентов, поскольку для экстракции сильногидратированных соединений нужен более гидрофобный ион.

Высказано предположение об образовании контактных ИП в органическом растворителе и сольватно разделенных пар в водной среде [25].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что величина и локализация положительного заряда в катионе (электростатические факторы) являются одним из определяющих факторов, влияющих на образование ионных пар в водной среде и органическом растворителе.

В водной среде различия зарядового распределения в катионах I и II проявляются в гипсохромном сдвиге длинноволновой полосы поглощения при образовании ассоциата I – аПАВ и отсутствии такового для ионной пары II – аПАВ. Оптимальная среда для образования ассоциата – 0.10–0.25 М HCl – также связана с увеличением положительного заряда гетерокольца при протонизации реагентов.

В органическом экстракте константы устойчивости ассоциатов I и II с ДДС зависят от значений зарядов гетероциклов катионов. Значения $\epsilon_{\text{мол.}}$ реагентов, а следовательно, и ассоциатов зависят также от характера зарядового распределения в катионах реагентов.

Избирательность реакции ОР – аПАВ также зависит от величины положительного заряда. Высокое значение заряда у II способствует образованию ассоциатов с конкурирующими анионами в органическом растворителе. Значение $K_{\text{распр}}$ обратно пропорционально величине заряда гетерокольца. Инкремент метиленовой группы аПАВ в $K_{\text{экстр}}$ ассоциатов зависит от зарядового распределения в катионах I и II.

Гидрофобные факторы играют не менее существенную роль при образовании ассоциатов аПАВ с катионами I и II. Для стабилизации ионной пары в водной среде необходимы дополнительные силы гидрофобного взаимодействия, которые становятся достаточными для стабилизации ИП при длине углеводородного радикала аПАВ начиная с $n_C = 10$. Об этом свидетельствует факт зависимости $\epsilon_{\text{мол.}}$ ассоциата, $\Delta\lambda$ (см. рис. 3.10) от длины углеводородного радикала. Характер этой зависимости различен для I и II в связи с влиянием зарядового распределения в катионах реагентов.

Таким образом, все основные параметры аналитических реакций, положенных в основу фотометрических методов определения аПАВ с реагентами I и II (константы устойчивости и распределения, оптимальная среда, избирательность, $\epsilon_{\text{мол.}}$, возможность определения аПАВ в водной среде) определяются характером зарядового распределения в реагентах, сольватационными и гидрофобными процессами [26].

Оптимальный баланс электростатических и гидрофобных факторов, необходимый для образования ассоциатов в водной среде для аПАВ, наступает при длине углеводородного радикала $n_C = 12$ и наличии невысокого делокализованного положительного заряда в противоионе. Чем выше локализация заряда на атомах противоиона, тем сильнее его гидратация в водных средах и тем выше вероятность образования сольватно-разделенной ионной пары без изменения спектра поглощения катиона в видимой области.

Расседоточение заряда на катионе при сохранении гидрофобного фактора, $n_C = 12$, вследствие уменьшения гидратации катиона способствует образованию контактной ионной пары с аПАВ, что связано с изменениями в электронном спектре окрашенного катиона. Этот эффект, по-видимому, связан с изменением симметрии окружения катиона и весьма важен в прикладном отношении [23–26].

Следствием гидрофобной гидратации ассоциатов ОР с ПАВ является изменение микросреды вблизи частицы ассоциата, которая становится менее полярной, чем в основной массе раствора.

Известно, что прямое измерение величины ϵ – диэлектрической постоянной в микроокружении растворенной частицы невозможно, поэтому используется прием моделирования такой микросреды с помощью соответствующим образом подобранных водно-органических и органических сред. Так, в работе [22] моделировались «эффекты среды» с помощью органических растворителей (табл. 3.12) при образовании ассоциатов кПАВ цетилпиридиний хлорида с четырьмя органическими реагентами: БФС, БПК, ПКФ, МХС (II-таблица). Подбирались растворители протонаакцепторного характера, которые выполняли бы

одновременно функцию среды и, протонируясь за счет кислотных групп реагента или небольших добавок воды, являлись бы и противоионами органических реагентов. Причем взаимодействие в обоих случаях осуществлялось по одним и тем же группировкам реагентов.

Таблица 3.12

Значения $\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах поглощения органических реагентов (1) и их ионных ассоциатов (2) [22]

Растворитель	ϵ	DN	БФС		БПК		ПКФ		МХС	
			1*	2**	1	2	1	2	1	2
ДЭА	3.6	23	565	605	***	580	665	620	565	620
Ру	12.3	33.1	608	608	545	580	***	615	***	***
ДМФ	36.7	26.6	605	605	580	580	***	610	***	***
H ₂ O (pH)	78.5	18		590		555		600		580
				(6–11)		(7–8)		(7–9)		(8–10)
H ₂ O + кПАВ				605		580		615		630
(pH)				ЦП		ЦП		ЦП		ОДА
				(4–11)		(5–8)		(6–8)		(5–11)

Примечание. * $\lambda_{\text{макс}}$ (нм) в безводном растворителе, ** $\lambda_{\text{макс}}$ (нм) в водно-органической среде, *** нет изменений в спектре.

Авторы [22] показали, что в тех случаях, когда в присутствии воды кислотные ($pK_a + pK_b \leq 16$) или в неводной среде донорно-акцепторные свойства (DN – донорное число Гутмана) исходных компонентов способствовали образованию ионного ассоциата, в спектрах поглощения ОР появлялись полосы, которые по своей форме и положению максимума соответствовали полосе поглощения ионного ассоциата с кПАВ в водной среде (см. табл. 3.12). Константа устойчивости образующегося ионного ассоциата, полученная на примере системы БФС – пиперидин в диоксане, составила $(5.6 \pm 0.2) \cdot 10^8$, что сравнимо с аналогичной величиной для ассоциата БФС(ЦП)₂ в водном растворе. Близкие величины указанных констант и положения максимумов спектров поглощения ионных ассоциатов в растворителях и в ассоциатах с кПАВ в воде позволили авторам сделать вывод, что выбранные органические растворители достаточно хорошо моделируют полярность микроокружения ауксохромных групп органических реагентов, по которым происходит образование ионных ассоциатов с кПАВ.

Варьирование содержания воды в органических растворителях позволило установить интервал значений ϵ (20–60) в микроокружении реагента, при которых ассоциат устойчив. При $\epsilon = 60 - 70$ происходит разрушение ассоциатов $R^- \text{кПАВ}^+$, что объясняется разрушением структуры, свойственной воде, и соответственно отсутствием в этих условиях гидрофобных взаимодействий.

3.3. Свойства гидрофобно-гидратированных ассоциатов

3.3.1. Растворимость. Стехиометрические и субстехиометрические ионные ассоциаты с ПАВ в водных и водно-мицеллярных средах: безэкстракционная фотометрия

В гл. 2 рассматривалось широко применяемое на практике *экстракционно-фотометрическое* определение органических аналитов, основанное на образовании *гидрофильных* ионных ассоциатов, неустойчивых в водных растворах, но устойчивых в неводных растворителях.

В настоящем параграфе рассмотрим возможность замены органических растворителей при фотометрическом определении органических аналитов их *гидрофобными* ассоциатами с ионными ПАВ путем варьирования растворимости ассоциатов с помощью самих ПАВ (так называемая «*безэкстракционная фотометрия*»).

Как известно, ионные ассоциаты, в отличие от образующих их ионов, *электронейтральны*, поэтому они еще менее гидратированы, чем исходные ассоциатообразующие ионы. Гидрофобный эффект проявляется в данном случае в снижении способности гидратироваться, что приводит к сравнительно малой растворимости ионных ассоциатов в воде, так что при определенной концентрации наблюдается их осаждение. Это в полной мере относится к рассматриваемым гидрофобно-гидратированным ассоциатам органических реагентов с ионами ПАВ.

Методом спектра мутности [27] исследовалось образование и растворение ионного ассоциата катионов ЦП⁺ с анионами ДДС⁻ в области малых концентраций ($2 \cdot 10^{-4}$ М). Как видно из рис. 3.11, *а*, в системе достаточно быстро образуется твердая фаза даже в разбавленных растворах. Методом молярных отношений (см. рис. 3.11, *б*) показано, что максимальное значение величины τ , характеризующей мутность раствора, т. е. максимальное образование твердой фазы, наблюдается при молярном соотношении ЦП⁺ : ДДС⁻ = 1 : 1; при *избытке* в растворе одного из исходных компонентов происходит *увеличение* растворимости осадка.

Ионные ассоциаты с ПАВ в зависимости от их гидрофильно-липофильного баланса, наличия заряда и др. факторов агрегируют либо во времени, как это видно из вышеприведенного примера, либо сразу выпадают в осадок при больших концентрациях и стехиометрических соотношениях компонентов. Растворимость ассоциатов исследовалась при их получении и применении в ионометрии в качестве ионофоров [5]. Примеры величин $PP(K_s)$ образующихся труднорастворимых ассоциатов с ПАВ и зависимость этой величины от C_n приведены в табл. 3.13 и на рис. 3.12. Как видно из табл. 3.13, произведения растворимости ионных ассоциатов ДДС с гомологами алкилпиридиния (C₁₀-C₁₈) и цетилпиридиния с гомологами алкилсульфатов (C₁₀-C₁₆) уменьшаются с увеличением числа углеродных атомов в ионах ПАВ (см. рис. 3.12), в то время как значения K_{acc} возрастают.

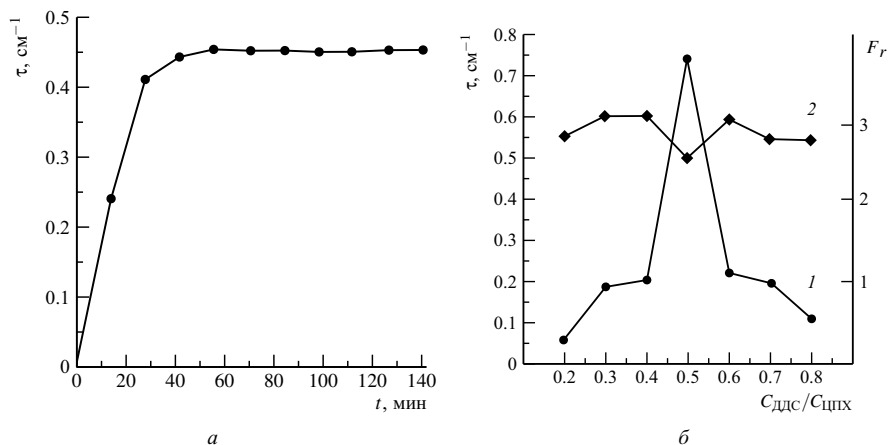


Рис. 3.11. Кинетическая зависимость мутности раствора от времени экспозиции для системы ЦПХ – ДДС (а); $c_{\text{ЦПХ}} = c_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 400$ нм, $l = 5$ см; б – зависимость мутности τ (1) и фактора рассеивания F_r (2) растворов от соотношения концентраций ДДС и ЦПХ; $c_{\text{ЦПХ}} = c_{\text{ДДС}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М, время экспозиции 30 мин, $t = 20$ °С

Таблица 3.13

Произведения растворимости ионных ассоциатов аПАВ-кПАВ ($n = 4$, $P = 0.95$) [5]

Ионный ассоциат	pK_s	Растворимость, М	Ионный ассоциат	pK_s	Растворимость, М
ЦП – ДС	10.9 ± 0.10	$3.7 \cdot 10^{-6}$	ДП – ДДС	8.0 ± 0.50	$9.7 \cdot 10^{-5}$
ЦП – ДДС	11.7 ± 0.080	$1.5 \cdot 10^{-6}$	УДП – ДДС	8.5 ± 0.16	$5.4 \cdot 10^{-5}$
ЦП – ТДС	12.9 ± 0.30	$3.6 \cdot 10^{-7}$	ДДП – ДДС	9.1 ± 0.14	$2.8 \cdot 10^{-5}$
ЦП – ТТДС	13.0 ± 0.16	$1.1 \cdot 10^{-7}$	ПДП – ДДС	10.7 ± 0.60	$4.5 \cdot 10^{-6}$
ЦП – ГДС	14.8 ± 0.080	$4.2 \cdot 10^{-8}$	ОДП – ДДС	12.1 ± 0.40	$8.6 \cdot 10^{-7}$
ЦП – ДДБС	12.1 ± 0.30	$8.8 \cdot 10^{-7}$			

На примере ассоциатов СФ с алкилпиридинами рассчитан инкремент CH_2 -группы в величины произведения растворимости (табл. 3.14), который составил 0.43.

Такая способность ПАВ образовывать труднорастворимые в воде ассоциаты с реагентами различного типа (исходными реагентами, интермедиатами, аналитами, аналитическими формами) лежит в основе смещения многих ионных равновесий (протолитических, таутомерных) в раство-

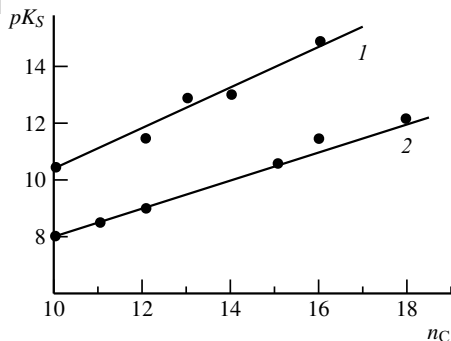


Рис. 3.12. Зависимости $\text{PP}(K_s)$ от числа углеродных атомов в молекулах (n_c) алкилсульфатов натрия (1) и хлоридов алкилпиридиния (2)

рах в сторону наиболее полного протекания важных в аналитическом плане реакций (рис. 3.14).

Таблица 3.14

Произведения растворимости ассоциатов СФ(ПАВ)₂

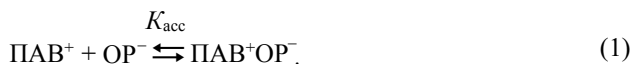
ПАВ-пиридины (см. табл. 3.5)	ПР	lgПР	Расчетная формула
C ₁₆ C ₁₃ C ₁₁	5.1 · 10 ⁻¹⁴ 3.1 · 10 ⁻¹³ 3.5 · 10 ⁻¹²	14.7 13.5 12.5	$J_{\text{CH}_2} = \frac{\lg K_{m+n} - \lg K_n}{m} = 0.43$

Такие примеры подробно рассматриваются на моделях реакций конденсации в гл. 4. Нами рассмотрена возможность перевода в раствор труднорастворимых аналитических форм ионных ассоциатов органических реагентов и ПАВ с помощью самих ПАВ, основанная на двух особенностях ПАВ: способности образовывать *субстехиометрические соединения* (ионные тройники) ионов родственных ПАВ с труднорастворимыми ассоциатами и способности нПАВ солюбилизировать выпавшие в осадок ассоциаты [14, 28].

Известно, что ионные пары обладают большим дипольным моментом [28]. Так, например, в бензоле ($\epsilon = 2$), где ионные пары являются основными частицами при концентрации $10^{-5} - 10^{-3}$ М был измерен дипольный момент (μ) для большого числа ассоциатов $R_4N^+X^-$, который составил 7–20 Д. Это соответствует межионным расстояниям 1.5–4.1 Å. В растворителях с диэлектрической постоянной менее 10 диполи такой величины ассоциируют в квадруполь и агрегаты более высокого порядка, числа агрегации могут достигать величин 5.47 и 25.8 при концентрации $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4N^+SCN^-$ в бензоле соответственно равной $3.8 \cdot 10^{-3}$ и $1.2 \cdot 10^{-1}$ М.

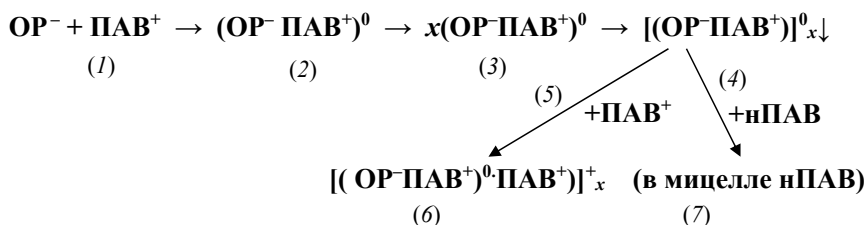
Важно также отметить (Фуосс, Краус), что диполи ионных пар могут взаимодействовать также со свободными ионами, образуя отрицательно или положительно заряженные *ионные тройники*: $OP(ПАВ)_2^+$ и $OP(ПАВ)_2^-$, причем они образуются при достаточно низких концентрациях (0.001 М). Ионные тройники обнаруживаются кондуктометрически: их появление приводит к росту электропроводности.

Равновесие: ионная пара + свободный ион \rightleftharpoons ионный тройник создает новые носители заряда при сохранении прежних, т. к. равновесная концентрация свободных ионов в большой степени поддерживается за счет равновесия (1), соответственно которому большая часть ионов находится в виде ионных пар:



Гидрофобные взаимодействия ПАВ с ассоциатами способствуют такой агрегации. Поэтому многочисленные наблюдения, связанные с тем, что на растворимость рассматриваемых ионных ассоциатов существенно влияет концентрация ПАВ, а превышение ее в 3–5 раз по отношению к стехиометрическим соотношениям компонентов в ассоциате предотвращает выпадение твердой фазы, могут быть объяснены образованием таких тройников (или агрегатов более высокого порядка), придающих частицам ассоциата заряд, и таким образом препятствующих их агрегации, находят подтверждение.

Схематически совокупность таких процессов, приводящих к образованию и растворению осадков ассоциатов, может быть представлена следующим образом:



Изначально в растворе присутствуют органический реагент ОР^- , отрицательно заряженный вследствие диссоциации сульфогруппы (например) или другой кислотной группы, и катион ПАВ (1); далее образуется гидрофобно-гидратированная ионная пара (2), имеющая нулевой заряд; затем x таких ионных пар с нулевым зарядом агрегируют (3) и выпадают в осадок (4); далее при небольшом избытке одноименного заряженного ПАВ^+ (5) образуется за счет гидрофобного взаимодействия «смешанная мицелла» или «субстехиометрический комплекс» или «ионный тройник» (6), или при добавлении nПАВ происходит солюбилизация и растворение в псевдофазах nПАВ (7).

Таким образом, труднорастворимые или агрегирующие во времени аналитические формы ионных ассоциатов с ПАВ легко растворяются и фотометрически определяются с высокими метрологическими характеристиками (см. далее в гл. 4).

В работах [29–31] рассмотрен другой тип ассоциатов – $(\text{K}^+ \text{A}^-)$, где (K^+) – основные красители трифенилметанового, азинового, тиазинового рядов и класса родаминов, $\text{аПАВ} (\text{A}^-)$ – алкилсульфаты натрия различной гидрофобности: ДДС, ДДСО, ТДС и ГДС.

Авторами [29] установлен ступенчатый характер ассоциации анионов ПАВ с противоионами красителей: в растворе регистрируются ассоциаты как с преобладанием частиц красителя (краситель: $\text{аПАВ} = 2 : 1$), так и с преобладанием анионов ПАВ – $1 : 2$, $1 : 3$ и т. д. При этом образующиеся в растворе ионные ассоциаты были условно разделены на три группы: первая – сильно агрегированные ИА с соотношением краситель: $\text{аПАВ} 1 : 1$ (в ряде случаев,

2 : 1); вторая группа – сольватированные агрегаты ИА, образующиеся в домицеллярной области концентраций аПАВ; третья – ИА, солюбилизированные мицеллярными агрегатами ПАВ. В этих растворах достигаются высокие значения числа ассоциирующих анионов ПАВ к катиону красителя, они характеризуются псевдомолекулярной степенью дисперсности.

Характер процессов образования, агрегации и солюбилизации ИА существенным образом зависит от гидрофобных свойств ПАВ и способности красителя к самоассоциации. В системах слабоассоциированных красителей и умеренно гидрофобных аПАВ ($N = 10, 12$) агрегированные ИА не образуются.

ККМ анионных ПАВ может выступать в качестве количественного критерия оценки возможного предела фотометрического определения только для систем слабоассоциированных красителей и умеренно гидрофобных аПАВ ($N = 10, 12$), т. е. тех систем, у которых не образуются высокоагрегированные формы простейших ИА. Для остальных систем в качестве такого критерия может быть использована величина ККМ, полученная спектрофотометрическим методом.

Выработаны критерии по выбору основных красителей для фотометрического определения аПАВ. Определение умеренно гидрофобных аПАВ целесообразно проводить с использованием хорошо агрегирующих гидрофобных красителей. При этом использование высоко гидрофобных красителей нерационально, поскольку их применение не вызывает повышения устойчивости ИА, в их растворах образуются крупные агрегаты ИА, что может ограничить возможности фотометрических определений. Для определения гидрофобных аПАВ самоассоциация красителя менее значима. Выбор красителей должен определяться устойчивостью образующегося ИА, седиментационными свойствами системы и характером спектральных изменений (контрастностью реакций).

Показана возможность замены экстракции типичных аналитических форм при определении аПАВ (ионных ассоциатов ПАВ с противоионом основных красителей) их солюбилизацией мицеллами специально вводимых нПАВ.

В согласии с известными данными показано, что введение нПАВ в водные растворы ионных ассоциатов в системе основной краситель – аПАВ приводит к резкому повышению степени дисперсности системы, повышает стабильность оптической плотности во времени, снимая тем самым ограничения двухкомпонентных систем: краситель – ПАВ, связанные с образованием осадков ИА.

Таким образом, безэкстракционная фотометрия может быть эффективно осуществлена путем замены органических растворителей на мицеллярные растворы (нПАВ) и субстехиометрические концентрации ионных ПАВ для растворения труднорастворимых в воде ИА органических аналитов с ионами ПАВ.

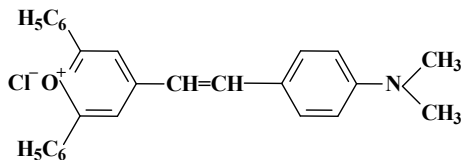
3.3.2. Сольватохромные эффекты

Проявлением сольватохромии – еще одной особенности при образовании ассоциатов $OP^-(\text{ПАВ}^+)_x$ и $OP^+(\text{ПАВ}^-)_x$ по ауксохромным группам органических реагентов, являются изменения в их электронных спектрах поглощения, как это видно на рис. 3.3, 3.4 и табл. 3.3.

Изменения в электронных спектрах при ионной ассоциации реагентов с кПАВ (см. рис. 3.3, 3.4) являются проявлением сольватохромии [32, 33]. Для многих рассматриваемых реагентов проявление сольватохромии выражается в основном бато- и небольшими гиперхромными эффектами (см. табл. 3.3) [7, 8, 18, 33]. Такие эффекты характерны для веществ, у которых возбужденное состояние более полярно, чем основное, т. е. наблюдается проявление *положительной* сольватохромии.

При изучении ассоциации катионов пирилоцианиновых реагентов с анионами ПАВ (ДДС) и ФКК с кПАВ, наоборот, наблюдалась *отрицательная* сольватохромия, которая выражалась в гипсохромном сдвиге полос поглощения и гипохромном эффекте [24, 34], что характерно для случая, когда возбужденное состояние молекулы менее полярно, чем основное (см. рис. 3.3).

Исследовались также спектры поглощения хлорида 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия (ПХ) в растворителях с различными величинами



диэлектрической постоянной и нуклеофильности. Было установлено, что положение длинноволновой полосы поглощения (605–650 нм) зависит от диэлектрической проницаемости растворителя (неспецифические эффекты) (табл. 3.15).

Таблица 3.15

Характеристики длинноволновой полосы поглощения ПХ в растворителях разной полярности [34]

Растворитель	ϵ	B	Окраска раствора	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
Вода	78	–	Фиолетовый	605	3456
Ацетонитрил	36.2	160	Синий	630	2448
Ацетон	20.7	224	То же	630	2433
Этанол	24.3	235	Темно-синий	645	2187
Изопропанол	18.3	236	То же	640	2251
Хлороформ	4.7	–	То же	650	1905

Увеличение полярности растворителя приводит к гипсо- и гипохромным эффектам (отрицательный сольватохромный эффект) (см. рис. 3.13).

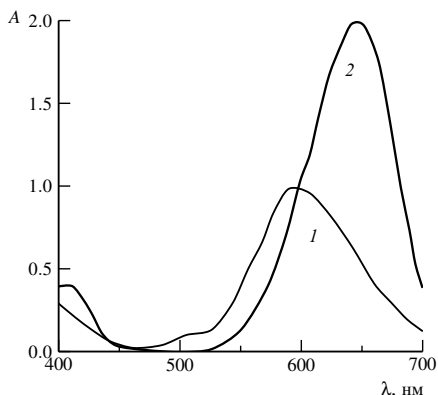


Рис. 3.13. Спектры поглощения ПХ в хлороформе (1) и воде (2)

хлорида 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия в растворителях высокой нуклеофильности (см. рис. 3.14, табл. 3.16). В таких растворителях наблюдается полоса поглощения в области 460 нм, отличающаяся от полосы

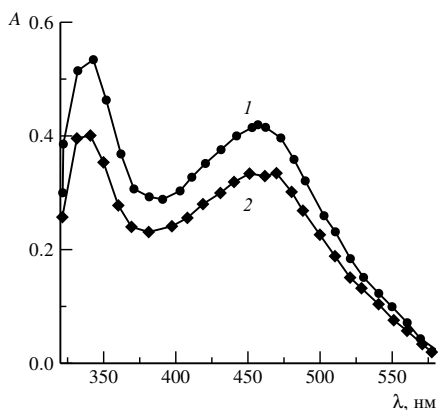


Рис. 3.14. Спектр поглощения ПХ в пиридине в течение 5 (1) – 30 (2) мин

природе появления коротковолновой полосы поглощения.

Таким образом, положительная и отрицательная сольватохромия при образовании ионных ассоциатов хромофорных анионов и катионов органических реагентов с противоионами ПАВ является достаточно типичным явлением – след-

Поскольку в пирилоцианиновых реагентах длинноволновая полоса поглощения связана с внутримолекулярным переносом заряда, отрицательный сольватохромный эффект указывает на большую полярность основного состояния, т. е. заряд в основном состоянии локализован на пирилеовом кольце, которое является центром атаки аниона. При образовании контактной ионной пары с анионом ПАВ положительный заряд частично компенсируется, что приводит к затруднению внутримолекулярного переноса заряда.

Для подтверждения выдвинутых предположений был изучен характер электронных спектров поглощения ионных ассоциатов с анионами большей полушириной (сильное межмолекулярное взаимодействие). В этом случае могут возникать комплексы с переносом заряда между донором электронной пары – растворителем и акцептором электронной пары – пирилеовым кольцом. В результате сольватации пирилеового кольца происходит потеря им электронодонорных свойств и, как следствие, затруднение (невозможность) внутримолекулярного переноса заряда.

Сходство эффектов, наблюдаемых в нуклеофильных растворителях и в присутствии аПАВ в водно-органической среде, свидетельствует о единой

ствием изменения состояния растворителя (воды) в микроокружении ассоциатов (ϵ , специфические взаимодействия) в результате их гидрофобной гидратации.

Таблица 3.16

Характеристики длинноволновой полосы поглощения ПХ в растворителях высокой нуклеофильности [34]

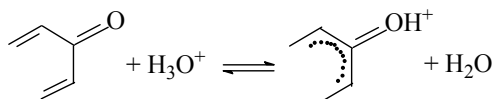
Растворитель	ϵ	ν	Окраска раствора	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^4$	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}
ДМСО	49.0	362	Красно-оранжевая	455	1.07	6782
Пиридин	12.3	472	—//—	450	1.52	5102
ДМФА	36.7	291	Темно-зеленая	440 640	—	6348 2546
Ацетофенон	17.4	202	—//—	~440 650	—	2285

3.4. Влияние ассоциации реагентов с ПАВ на ионные равновесия в водных растворах

3.4.1. Депротонирование гетероатомов органических реагентов

Изменение протолитических свойств органических реагентов в ионных ассоциатах проявляется, в частности, в депротонировании донорных гетероатомов. Следствие: снижение рН комплексообразования и повышение селективности определения ионов металлов [35, 36].

Известно, что одним из характерных свойств трифенилметановых реагентов (КК, ФК, ПКФ, КО, БПК, ТОФ и др., (см. П-таблица) является протонирование карбонильного атома кислорода в кислых средах согласно схеме:



В их ассоциатах с катионами ЦП наблюдается обратный процесс: депротонирование донорного гетероатома кислорода [35–37], как это видно из рис. 3.15, 3.16. Причиной является изменение прототропных свойств среды в микроокружении реагента [38]. Влияние гидрофобного фактора на процесс депротонирования показано на рис. 3.17.

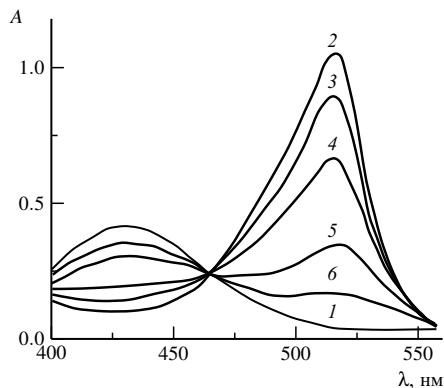


Рис. 3.15. Влияние ЦП на спектры поглощения крезолового красного: 1 – pH 4–5; 2–6 – 5% H_2SO_4 ($c_R = 4 \cdot 10^{-3}$ М; $l = 5$ мм) при следующих значениях $c_{\text{ЦП}} \cdot 10^{-4}$ М: 1 и 2 – 0; 3 – 1.0; 4 – 5.0; 5 – 10.0; 6 – 50.0

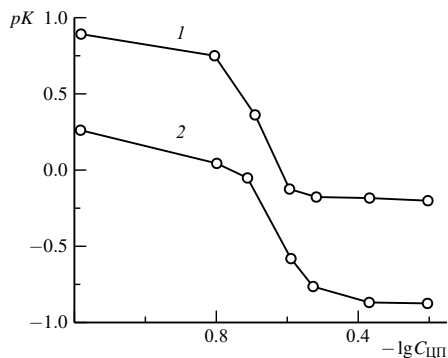


Рис. 3.16. Влияние ЦП на величину рК депротонирования крезолового красного: 1 – 1% H_2SO_4 , 2 – 5% H_2SO_4

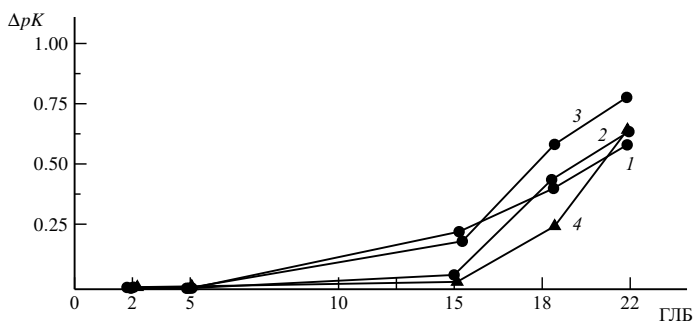


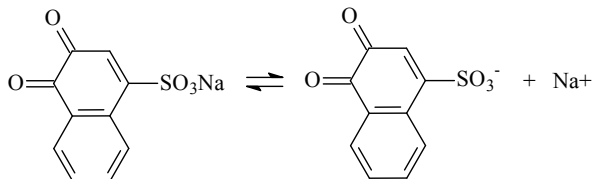
Рис. 3.17. Зависимость сдвига рК депротонирования реагентов от величины ГЛБ кПАВ пиридинового ряда при образовании ассоциатов: 1 – ФК; 2 – ПКФ; 3 – ДСФФ; 4 – БПК. ($c_R = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{кПАВ}} = 8 \cdot 10^{-4}$ М)

Депротонирование ассоциатов имеет важное значение для аналитической химии легко гидролизующихся элементов и определения ПАВ (имидазолиновый ряд) в сильноокислых средах [14, 36].

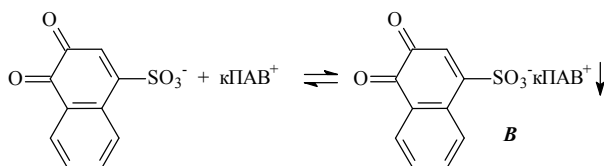
3.4.2. Подавление гидролиза реагента

Подробно влияние ПАВ на равновесные процессы в реакциях конденсации: подавление гидролиза, стабилизация протонированных форм ариламинов, стабилизация таутомерных форм и др. рассматриваются в гл 4. Ниже приводится пример подавления гидролиза как конкурирующего процесса в реакциях образования хинониминов (тип V, гл. 4) для реагента 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия, НХС. Этот реагент в водных средах неустойчив и подвергает-

ся гидролизу. В слабокислой, нейтральной и щелочной (оптимальная для его конденсации с аналитами) среде этот реагент находится в диссоциированной анионной форме:



В присутствии катионов ЦП ($c < \text{ККМ}$) анионная форма НХС реагирует с ПАВ с образованием малорастворимого ионного ассоциата **B** состава 1 : 1. При этом равновесие реакции практически полностью смещается в сторону выхода **B** (аналитической формы):



Кривая кондуктометрического титрования цетилпиридиния хлорида ($c < \text{ККМ}$) раствором НХС (рис. 3.18) иллюстрирует образование в растворе этого ионного ассоциата **B**.

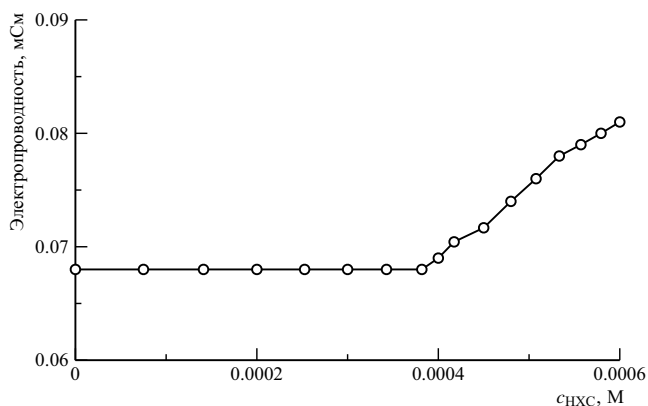
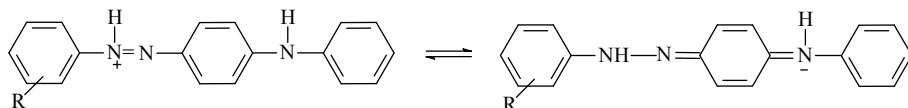


Рис. 3.18. Кривая титрования $15 \text{ см}^3 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ раствора ЦПХ $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ раствором НХС

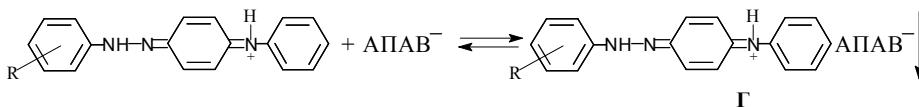
Стабилизация в растворе анионной формы НХС посредством образования ассоциата **B**, с одной стороны, подавляет гидролиз реагента, что нивелирует конкурирующий негативный процесс, с другой – ассоциат выпадает в осадок (т. е. выводит реагент из реакционной среды), снижая скорость реакции и ухудшая аналитический эффект. Однако, как было показано в 3.3.1, в небольшом избытке ПАВ ионный ассоциат **B** растворим, образуя устойчивый изотропный раствор.

3.4.3. Смещение таутомерных равновесий

Влияние ионной ассоциации на таутомерное равновесие рассмотрено на примере азосоединений (аналитических форм в системе IV, глава 4). Протонированные азосоединения подвергаются в кислых средах азохинон-гидразонной таутомерии:



В присутствии анионов ПАВ их наиболее интенсивно окрашенные хиноидные формы ассоциируют с анионами ПАВ и выделяются в осадок в виде ионных пар:



Ионные пары, аналогичные **Г** (где R – 4-NO₂, 4-COOH и 4-SO₃H), выделены и исследованы термогравиметрически и ИК-спектроскопически. Ассоциаты, растворенные в избытке ПАВ, применены для фотометрического определения ариламинов.

Аналогично прогнозировалось смещение таутомерных равновесий в сторону аналитически значимых форм с помощью образования ассоциатов ионных ПАВ с *хиноидными* формами других азосоединений, азометинов, хинониминов и ациформ динитрогидразонов. Последующее диспергирование их в небольшом избытке ПАВ (область ККМ) также позволило проводить высокочувствительные фотометрические определения различных органических аналитов [39–43].

3.5. Применение гидрофобно-гидратированных ассоциатов органических реагентов и ПАВ в анализе

Гидрофобно-гидратированные ионные ассоциаты органических реагентов и ПАВ нашли применение в ионометрии, спектрофотометрии, комплексонометрии, хроматографии др. методах анализа. Некоторые обобщенные результаты исследований в этих направлениях представлены в табл. 3.17–3.20.

Таблица 3.17

Ионные ассоциаты – ионофоры в потенциометрии [5]

№ п/п	Ионные ассоциаты	Аналиты	ДОС
Аналиты – анионные ПАВ			
1	аПАВ – краситель (КФ, МЗ, фуксин)	аПАВ	до 10^{-5} М
2	Додецилбензолсульфонат – виктория голубой	аПАВ	10^{-7} – 10^{-3} М
3	Сульфенол – МЗ	Сульфенол сульфат, сумма аПАВ	0.2–500 мг/л
4	Алкилбензолсульфонат – ферроин	Алкилбензолсульфонат	10^{-5} – 10^{-2} М
5	Алкилсульфаты – МЗ, КФ	Ди-, три-, тетра-, гексадецилсульфат, сульфаты, додецилбензолсульфонат	От ККМ до 10^{-6} М (рН 1–10)
6	ДДС – гексадецилпиридиний	Децилсульфат	–
7	Октил-, децил-, додецилсульфаты – трибутилоктадециламмоний	Сумма аПАВ	10^{-5} – 10^{-2} М
8	ДДС (тетрапропиленбензолсульфонат, диоктилсульфосукцинат)– алкилпиридиний	ДДС	от ККМ до $n \cdot 10^{-6}$ М
9	Октил- (децилсульфат), – трибутилоктадециламмоний	Алкилсульфаты	от ККМ до $n \cdot 10^{-6}$ М
10	ДДС – ТДА	Ди-, три-, тетра-, гексадецилсульфат (раздельно и сумма)	от ККМ до $n \cdot 10^{-5}$ М
11	Ароматические сульфаты – ТДА	Алкил-, арилсульфаты, сульфаты	от ККМ до $n \cdot 10^{-5}$ М
12	ДДС (октилсульфат) – трибутилоктадециламмоний	Алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты, нафталинсульфокислоты	до 10^{-6} М
13	ДДС – ЦП	Алкилсульфаты (сумма аПАВ)	10^{-6} (10^{-5}) – 10^{-2} (10^{-3}) М
14	ДДС – комплексы меди с диалкилэтилендиамином	ДДС	–
Аналиты – катионные ПАВ			
15	ЦП – ТФБ	кПАВ	–
16	ЦТМА – тетразол	ЦТМА	10^{-6} – 10^{-4} М
17	ЧАО – аПАВ	Бензилтетрадецилдиметиламмоний, бензилдодецилдиметиламмоний	10^{-6} – 10^{-3} М
18	ЦП – ДДС	ЦП, ЦТАБ	10^{-6} – 10^{-3} М
Аналиты – антибиотики (АБ) пенициллинового ряда			
19	АБ (Pen, Am, Ox, Cef, Ctox) – ТДА	ТДА	10^{-5} – 10^{-2}

Таблица 3.18

Ионные ассоциаты – комплексонометрические индикаторы в титриметрии [14]

№ п/п	Ионные ассоциаты	Аналиты – ионы металлов	pH
1	КО – ЦП	Ca, Mg, Zn, Cd, Mn Zn–Mg Pb–Ca	10.5 ≤ 10.5 ≤ 10.5
2	ХАЗ – ЦТМА	Cu, Sc, Y, In, Fe, Ga Al*, V(IV)*	2 (Fe), 3 (Ga), 4(Sc, V(IV), Al); 5 (In); 6 (Cu)
3	ЭХЦ-R – ЦТМА	Cu, Sc, Fe, Ga, Al*, Pd*	3–6.5 (Cu), < 4 (Ga), 2–3 (Fe), 4 (Al), 4–5 (Sc)
4	ПКФ – ЦТМА	Cu, Fe*, V(V), Sc, Bi, Ga, Al, Pb*	2 (Bi), 5.5 (Al), 3 (Ga, Fe), 6 (Cu, Sc, Pd)
5	ЭХАЗ-В – ЦТМА СХЦ-R – ЦТМА	Sc, Y, PЗЭ	6.0–6.2
6	АР – ЦТМА	V	3.9–4.4
7	ДСФФ – ЦП	Bi	1–3

Примечание. * – обратное титрование.

Таблица 3.19

Ионные ассоциаты с ПАВ в экстракционной фотометрии

№ п/п	Компоненты ионного ассоциата		Экстрагент	pH водной фазы
	Аналит (–)	Краситель (+)		
1	Додецилбензолсульфокислота	БЗ	Бензол	2.7
2	ДДС	МГ	Хлороформ	1
3	Сумма аПАВ	2,6-дифенил-4-(4-диметиламино)стирилпирилий; 2,6-дифенил-4-(4-диметиламино)стирилтиопирилий	Толуол	1–2
4	Лаурат натрия	Пинацианол	Бромбензол	9
5	Моноалкилсульфат	Розанилин	Хлороформ	6.1
6	Монолаурилсульфат	Нейтральный красный МГ	1,2-Дихлорэтан Хлороформ	5 2
7	Олеат натрия	Пинацианол	Бромбензол	9.2

Таблица 3.20

Ион-парные реагенты в хроматографии [44–49]

№ п/п	Компоненты ионного ассоциата		Неподвижная фаза
	Аналит – сорбат	ПАВ – подвижная фаза	
1	2	3	4
ВЭЖХ			
1	Ацетат, гликолят, оксалат, пропионат, формиат, моно-, ди-, трихлорацетат, акрилат	Хлоргидрат N-октиламина	Партсил ODS Лихросорб RP-18 Зорбакс ODS
2	Салициловая, никотиновая, арилпропионовые кислоты, диклофенак и его производные	ЦП, ЦТАХ	Лихросорб Si-60

Продолжение табл. 3.20

1	2	3	4
3	<i>N</i> -фенилами́ды бензилукусных, фенольных кислот, анальгетические лекарства	ЦТАБ	C ₁₈ , ODS силикагель
4	15 фениламидов <i>о</i> -, <i>м</i> -, <i>п</i> -аминобензойные кислоты	ЦТАХ	Зорбакс ODS
5	Алкалоиды, антибиотики, сульфаниамиды, тетрациклины, стероиды	ЦТАБ	C ₁₈
6	Фармацевтические препараты	ЦТАХ	μ–Бондапак C ₁₈
7	Фенил-, 2-аминофенил, 8-оксихинолин и 4-нитрофенил-β- <i>D</i> -глюкурониды	Додециламина гидрохлорид	Нуклеосил C ₁₈
8	Витамины группы В	ЦТАБ	Силасорб C ₁₈ , Силасорб C ₂ -C ₁₂ (7.5 мкм)
9	Ретинол ацетат (А), эргокальциферол (Д), α-токоферол ацетат (Е), 2-метил-1,4-нафтохинон (К ₃)	ДДС	Силасорб C ₁₈ , (5.0 мкм)
10	Витамины В ₁	Алкилсульфонаты	Силасорб C ₁₈
11	Витамины В ₆	ДДС	Сепарон C ₁₈ Силасорб-600
12	Пиридиновые, пиримидиновые основания, нуклеотиды	–/–	Силасорб C ₁₈
13	Нуклеозиды, пиримидиновые основания	–/–	Силасорб C ₁₈ Бондапак C ₁₈
14	Пуриновые, пиримидиновые основания	–/–	СГ с октильными цианопропильными, фенильными группами
15	Фенилтиогидантионовые производные аминокислот	–/–	Ультрасфер ODS Зорбакс ODS
16	Пептиды	–/–	C ₁₆
17	Энантиомеры, пептиды	Алкилсульфонаты	ODS
18	Амины, катехоламины	–/–	Алкилмодифициро- ванный силикагель
19	Катехоламины, иодоамины	ДДС	Октадецилсилика- гель
20	<i>п</i> -Аминобензойная кислота	Лаурилсульфат	СГ-C ₁₈
21	Бензол, ацетанилид, нитробензол, цетофен, нефилукусная кислота, изоникотиновая кислота, пиколин	ДДС	Сепарон NH ₂ Октадецилсилика- гель
ТСХ (ПАВ – в подвижной фазе)			
22	<i>о</i> -, <i>м</i> -, <i>п</i> -Аминофенолы	ЦТАХ, ДДС	Пластины Ватман KC _{18F} , импрегнированные ДДС и ЦТАХ

Продолжение табл. 3.20

1	2	3	4
23	<i>n</i> -Нитрофенол	ДДТА, алкилтетраметиламмонийные соли (C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆)	Полиамид-6 UV ₂₅₄
24	<i>m</i> -, <i>n</i> -Нитрофенол	ЦТАБ, ЦТАХ, ДДС	Полиамид-6 UV ₂₅₄ , импрегнированный ПАВ
25	<i>n</i> -Нитроанилин	ЦТАБ, ЦТАХ, ДДС, алкилтетраметиламмонийные соли (C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆)	Полиамид-6 UV ₂₅₄
26	Бензойные кислоты (<i>o</i> -, <i>m</i> -бром-, <i>o</i> -амино-, <i>p</i> -окси)	ЦТАБ, ДДС	Полиамид-6 UV ₂₅₄
27	Аминокислоты (19)	—/—	Ватман KC ₁₈
28	Алкалоиды	ЦТАХ, ДДС	—
29	Пестициды	ЦТАБ, ДДС, Igepal-CO-710	Полиамид-6 UV ₂₅₄ , Силикагель -60 F ₂₅₄
30	ПАУ	ДДС	Силианизированный силикагель
31	Лекарственные препараты (33)	Водные растворы кПАВ и аПАВ	Полиамид
32	БФС, БКЗ	ЦТАХ, ДДС	—
33	Антрахинон, 1,4- нафтахинон	ЦТАБ, ДДС	Полиамид-6 UV ₂₅₄
41	Кислотные индикаторы	ЦТАХ, ДДС	Ватман KC _{18F} , импрегнированный ДДС и ЦТАХ
42	Катионы металлов (Au, Cu, Ag)	ДДС	Силикагель
43	Фенольные соединения	—/—	Силикагель Separon SiC ₁₈
44	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -Нитрофенолы	—/—	Separon SiC ₁₈
45	Аминокислоты (19)	ДДБС, ЦТАБ	Ватман KC ₁₈ , импрегнированный ДДБС, Ватман KC ₁₈ , импрегнированный ЦТАБ
46	Аминокислоты, глициндипептиды	ДДБС	Силикагель RP-2, RP-8, RP-18, импрегнированный ДДБС
47	Пищевые красители кислотного типа	ЦТАХ	Силикагель, импрегнированный ЦТАХ
48	Сульфонамиды	кПАВ и аПАВ	Аминопропилсили- кагель
49	Фармацевтические препараты основного типа	ДДС	Силикагель C ₁₈
50	Бенздиазепины (оксазепам, диазепам, нитразепам, медазепам)	кПАВ и аПАВ	Силикагель
51	Амино- и нитросалициловые кислоты	ЦТАХ	Силикагель C ₁₈
52	Порфирины	ЦТАБ	—/—

1	2	3	4
ТСХ (ПАВ – в неподвижной фазе)			
53	Первичные алифатические амины	HCl – MeOH – CH ₃ COOH	ДДБС
54	Первичные ароматические амины (изомеры нитроанилина и фенилендиамин)		ДДБС
55	Водорастворимые пищевые красители	HCl – MeOH – CH ₃ COOH	ДДП
56	Сульфонамиды	H ₂ O – MeOH	ДДБС
57	Ароматические амины (изомеры толуидина, анизидина)	H ₂ O – MeOH – CH ₃ COOH	ДДП
58	Ароматические амины (изомеры хлоранилина, нитроанилина, аминофенола)	Бензол – этилацетат	ДДС, ТХ-100
59	Алифатические моно- и полиамины	HCl – MeOH – CH ₃ COOH, H ₂ O – MeOH – CH ₃ COOH	ДДП, ДДБС
60	Аминокислоты	HCl – MeOH – CH ₃ COOH	ДДБС
61	Пептиды	MeOH – CH ₃ COOH	ДДБС
62	Дипептиды	HCl – MeOH – CH ₃ COOH	ДДБС, ДДП

Список литературы к главе 3

1. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М., 1975.
2. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М., 1977.
3. Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., 1970.
4. Прикладной химический анализ: практическое руководство / под ред. Т. Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна, М. В. Попика. М., 2010.
5. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов, 2008.
6. Dimond R. M. The aqueous solution behaviour of large univalent ions. A new type of ion-pairing // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 67, № 12. P. 2513–2517.
7. Штыков С. Н. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на химико-аналитические свойства хромофорных органических реагентов в водных растворах: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1980.
8. Чернова Р. К. Эффекты гидрофобных взаимодействий в системах органические реагенты – поверхностно-активные вещества – ионы металлов и значение их для анализа: дис. ... д-ра хим. наук. М., 1981.
9. Чернова Р. К., Штыков С. Н., Сухова Л. К., Кулапина Е. Г., Коробова Т. Д., Амелин В. Г., Белопищева Г. М., Сумина Е. Г. Свойства фотометрических реагентов трифенилметанового класса, модифицированных катионными ПАВ // Органические реактивы в анализе: Теория действия и применение в фотометрии. : сб. статей. Саратов, 1983. С. 3–20.
10. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Ассоциаты некоторых азосоединений с длинноцепочечными четвертичными аммониевыми солями и применение их в анализе органических реагентов // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 5. С. 865–870.

11. Штыков С. Н. Ассоциаты хромофорных органических реагентов с поверхностью – активными веществами и их применение в анализе // Органические реактивы в анализе. Саратов, 1979. Вып. 3/5. С. 36–45.

12. Саввин С. Б., Маров И. Н., Чернова Р. К., Штыков С. Н., Соколов А. Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностью – активными веществами // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 5. С. 850–859.

13. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Белоусова В. В., Сухова Л. К., Штыков С. Н. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системе органический реагент – ион металла – ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473–1484.

14. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991 (Сер. Аналитические реагенты).

15. Чернова Р. К., Амелин В. Г., Масловская Н. В. Синтез, гидратация и биологическая активность *N*-цетилпиридиний галогенидов: сб. ст. // Применение ПАВ в анализе природных и технических объектов: в 2 ч. Саратов, 1986. Ч. 2. С. 6–15.

16. Чернова Р. К., Штыков С. Н. Методы определения поверхностно-активных веществ в сточных водах // Некоторые вопросы анализа и очистки сточных вод. Саратов, 1979. С. 107–119.

17. Чернова Р. К., Амелин В. Г. Моделирование и исследование гидрофобных взаимодействий органических реагентов с катионными ПАВ // Применение ПАВ в анализе природных и технических объектов. Саратов, 1986. Ч. 1. С. 3–17.

18. Чернова Р. К. Влияние некоторых коллоидных поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики хелатов металлов с хромофорными органическими реагентами // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32, № 8. С. 1477–1486.

19. Чернова Р. К. Аналитические реакции в растворах ПАВ. Теоретические и прикладные аспекты // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2005. Т. 5, вып. 1. С. 33–40.

20. Чернова Р. К., Штыков С. Н., Сухова Л. К., Амелин В. Г., Белолипцева Г. М., Кулапина Е. Г. Некоторые вопросы механизма действия ПАВ в системах органические реагенты – ионы металлов // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 6. С. 1019–1028.

21. Чернова Р. К., Амелин В. Г., Штыков С. Н. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на характер гидратации и некоторые свойства трифенилметановых соединений в водных растворах // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 6. С. 1482–1485.

22. Штыков С. Н., Паришина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.

23. Ястребова Н. И., Чернова Р. К., Иванова М. А. Моделирование аналитических эффектов реакций, основанных на образовании ионных ассоциатов // Аналитика и аналитики: каталог рефератов и статей: в 2 т. Т. II. Воронеж, 2003. С. 614.

24. Ястребова Н. И., Чернова Р. К., Севостьянов А. А., Сафарова М. А. Особенности образования и применение в спектрофотометрическом и тест-методе анализа ионных ассоциатов некоторых халькогенпирилоцианиновых красителей с анионными поверхностно-активными веществами // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 5. С. 483–490.
25. Ястребова Н. И. Электростатические и гидрофобные факторы в образовании и экстракции ионных ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ с некоторыми реагентами пирилиевого и тиопирилиевого рядов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 20 с.
26. Ястребова Н. И. Электростатические и гидрофобные факторы в образовании и экстракции ионных ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ с некоторыми реагентами пирилиевого и тиопирилиевого рядов: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994.
27. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977.
28. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
29. Пилипенко А. Т., Доленко С. А., Куличенко С. А. Модификация ионных ассоциатов катиона малахитового зеленого и алкилсульфат-анионов неионогенным ПАВ в водных растворах // Докл. АН СССР. 1969. № 3. С. 1393–1396.
30. Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Доленко С. А. Спектрофотометрическое определение гидрофобных ПАВ анионного класса с основными красителями в водных растворах // Химия и технология воды. 1990. № 7. С. 623–627.
31. Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Доленко С. А. Ионные ассоциаты основных красителей и анионных поверхностно-активных веществ в водных и водно-мицеллярных растворах // Докл. АН СССР. 1990. № 1. С. 313.
32. Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М., Белоусова В. В., Сухова Л. К., Штыков С. Н. О роли поверхностно-активных веществ в изменении спектральных характеристик органических реагентов и их хелатов с ионами металлов // Органические реактивы в анализе. Саратов, 1979. Вып. 3/5. С. 16–36.
33. Штыков С. Н. Сольватационные эффекты в системах органические реагенты – их комплексы с металлами – поверхностно-активные вещества: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 1990. 431 с.
34. Сафарова М. А. Солевые и сольватохромные эффекты в растворах некоторых халькогенпирилоцианиновых реагентов. Применение в анализе: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2007.
35. Штыков С. Н., Амелин В. Г., Сорокин Н. Н., Чернова Р. К. Депротонирование крезолового красного в водном растворе в присутствии катионных поверхностно-активных веществ // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60, № 2. С. 345–349.
36. Лобачева И. В. Эффект повышения кислотности комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами, модифицированными катионными поверхностно-активными веществами, и его значение для анализа: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1982.

37. Чернова Р. К., Лобачева И. В. О реакционной способности дисульфобенилфлуорона в кислых средах в присутствии хлорида цетилпиридиния // Структура и свойства молекул. Куйбышев, 1978. Вып. 3. С. 109–117.

38. Чернова Р. К. Гидрофобные взаимодействия и протолитические свойства органических реагентов, модифицированных ПАВ, в водных растворах // Проблемы аналитической химии. Мустафинские чтения: сб. науч. статей. Саратов, 1999. С. 16–24.

39. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Задымова Н. М., Потешникова М. В., Бурмистрова А. А., Юрасов Н. А. Ионные и мицеллярные эффекты в супрамолекулярных самоорганизующихся средах ионных ПАВ на примере аналитических систем амины – карбонильные соединения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 1. С. 51–58.

40. Доронин С. Ю. Реакции конденсации в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ионных ПАВ: закономерности, прогнозы, применение в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2009.

41. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Аналитические возможности реакций первичных ароматических аминов с п-диметиламинокоричным альдегидом в присутствии ионов и мицелл ПАВ // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 5. С. 471–478.

42. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Влияние ионов и мицелл ПАВ на физико-химические характеристики систем: первичные ароматические амины – альдегиды // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47, вып. 2. С. 55–60.

43. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Конденсация п-(диметиламино)коричного альдегида с анилином и его замещенными в мицеллярных средах // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75, вып. 2. С. 288–295.

44. Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Дорофеева С. В. Ион-парная обращено-фазовая тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография бензойных кислот // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 3. С. 257–261.

45. Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Дорофеева С. В. Ион-парная жидкостная хроматография азотсодержащих лекарственных веществ в присутствии ПАВ и сильных электролитов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2002. Т. 45, № 6. С. 133–136.

46. Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Тюрина Н. В. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 8. С. 808–818.

47. Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Тюрина Н. В. Ион-парная тонкослойная хроматография основных трифенилметановых и ксантоновых реагентов в растворах ПАВ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3, № 4. С. 412–417.

48. Штыков С. Н., Сумина Е. Г., Дорофеева С. В., Каргин И. А. Оптимизация ион-парной ВЭЖХ бензойных кислот // Проблемы аналит. химии. Черкесовские чтения: сб. науч. статей. Саратов, 2002. С. 105–107.

49. Сумина Е. Г. Гидрофобные и солевые эффекты в растворах ПАВ в спектрофотометрическом анализе и жидкостной хроматографии: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2004.

Глава 4

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОННЫХ ПАВ

Объединенные общим признаком – *реакции конденсации* отличаются механизмом образования конечной аналитической формы (рис. 4.1).

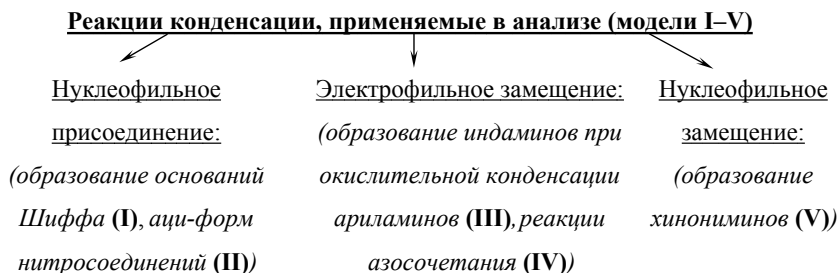


Рис. 4.1. Продукты реакций – аналитические формы (I–V)

Некоторые из этих реакций в водно-органических средах были предложены ранее для фотометрического определения соответствующих органических аналитов [1], однако они не получили широкого распространения на практике и не легли в основу разрабатываемых стандартов. Причинами этого явились сложность таких реакций, их медленное и неколичественное протекание, сильная зависимость от условий проведения (температуры, pH, ионной силы, растворителя и др.). Дальнейшие исследования были направлены на поиски путей оптимизации таких реакций. Новым интересным результатом стало существенное улучшение метрологических характеристик практически всех вышеуказанных типов реакций конденсации в мицеллярных растворах ПАВ (табл. 4.1) [2–4], что позволило поставить фотометрические определения некоторых органических аналитов в один ряд с хроматографическими. Область концентраций ПАВ ($c_{\text{ПАВ}} = \text{ККМ}$ или в 2–3 раза ее превышает) соответствует образованию в этих условиях сферических мицелл, обсуждавшихся ранее (см. табл. 2.1, гл. 2) и описываемых с помощью двух моделей: «псевдофазной» (используемой в настоящем издании) и основанной на законе действующих масс [5, 6].

Рассмотрению природы наблюдаемых явлений и практическому применению в анализе реакций конденсации разных типов в мицеллярных «псевдофазах» ПАВ посвящена настоящая глава.

Сравнительный анализ некоторых характеристик фотометрического определения
и мицеллярных

Системы	Система I		Система II					
Аналиты	Ариламины		Альдегиды		Кетоны		Хиноны	
Характеристики продуктов реакции	1	2	1	2	1	2	1	2
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	520–560	540–630	425–530*	470–530	350–520*	430–520	620–635	560–580
$\epsilon_m \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	0.4–3.1	1.8–10.8	~2.1	2.0–12.6	~1.8	2.0–4.0	2.0–4.0	2.0–7.0
ПрО, мг/мл	0.1–0.5	0.005–0.05	~1	0.02–0.2	~5	0.06–0.2	~0.5	0.005–0.1
ДОС, мг/мл	0.1–6	0.01–12	4–100	0.06–2.5	20–300	0.1–1.0	1–10	0.1–2.4
Среда	CH ₃ OH. AcH _{лед}	аПАВ	ДМФА. CH ₃ OH. C ₂ H ₅ OH	кПАВ	CH ₃ OH. C ₂ H ₅ OH	кПАВ	CH ₃ OH	кПАВ
$\tau_{\text{равн}}$, мин	5–40	0.1–15	20–60	0–5	20–60	0–15	20–60	0–15
T, °C	20–25	20–25	50–60	20–25	50–60	20–25	70–75	20–25
Экстрагент	–	–	C ₇ H ₁₆ . C ₆ H ₆	–	C ₆ H ₁₄ . C ₆ H ₆ . C ₂ H ₅ Ac	–	C ₆ H ₁₂ . C ₆ H ₆	–

Примечание. * – $\lambda_{\text{макс}}$ даны для экстрактов в соответствующих растворителях.

На примерах этих реакций показано, что модификация органических реагентов при их солюбилизации в мицеллах ПАВ, так же как и при образовании гидрофобно-гидратированных ионных ассоциатов реагентов с ПАВ, связана с изменением параметров среды (диэлектрической постоянной, наличием специфических электростатических и гидрофобных взаимодействий), приводящих к изменению химико-аналитических свойств реактантов и, в конечном счете, аналитического сигнала.

Таблица 4.1

аналитов (реакции конденсации) в водно-органических (1)
средах ионных ПАВ (2)

Система III		Система IV						Система V	
Ариламины		Ариламины		Нитриты		Нитрозамины		Ариламины	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
650–670	680–690	350–645	530–590	525–645	530–590	525	530–590	420–545	450–550
2.0–8.0	4.7–13.4	1.0–45	~40	1.0–45	3.1–76	~2	1.5–3.0	0.2–2.4	0.4–1.0
0.06–0.5	0.007–0.05	0.08–0.4	0.006–0.02	~0.01	0.001–0.01	~1	0.1–0.2	0.05–0.3	0.01–0.1
0.1–5.0	0.01–1.0	0.1–150	0.01–1.0	0.05–2.0	0.002–0.5	2–24	0.3–20	0.1–180	0.03–20
AcH _{лед}	аПАВ	CH ₃ OH. C ₂ H ₅ OH	аПАВ	CH ₃ OH. C ₂ H ₅ OH	аПАВ	–	аПАВ	AcH _{лед}	кПАВ
10–15	0–7	30–240	10–15	15–60	5–15	15–30	5–40	15–60	10–20
20–25	20–25	0–50	20–25	0–50	20–25	20–25	20–25	~70	20–25
–	–	CHCl ₃	–	CHCl ₃	–	–	–	CHCl ₃ . C ₂ H ₅ Ac. i-C ₃ H ₇ OH	–

4.1. Солюбилизация. Моделирование параметров среды в мицеллах ПАВ

Известно, что важнейшим свойством ПАВ является *солюбилизация*, которая так же как и мицеллообразование в водных растворах, связана с гидрофобными взаимодействиями [7–11]. Солюбилизация проявляется, в частности, в значительном повышении растворимости малополярных органических аналитов в мицеллярных растворах ПАВ [12–15]. В результате солюбилизации самопроизвольно образуются термодинамически устойчивые, равновесные изотропные рас-

творы, широко применяемые в фотометрии. Процесс солюбилизации является динамическим, при этом солюбилизат (субстрат) распределяется между водной и мицеллярной фазой в соотношении, зависящем от природы и гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) обоих веществ (см. табл. 2.1, гл. 2). Кроме этих факторов на солюбилизацию сложным образом влияют присутствие и природа органических растворителей, сильных электролитов, температура, природа и структура аналита.

Солюбилизацию выражают либо по аналогии с растворимостью как количество вещества в единице объема раствора ПАВ, т. е. моль/л, либо относят к одному молю мицеллярного ПАВ (тогда говорят о молярной солюбилизации, её размерность будет (моль солюбилизата)/(моль ПАВ)).

Количественной характеристикой солюбилизации является величина *солюбилизационной емкости* S_M , которую рассчитывают по формуле:

$$S_M = n_{sol} / n_{ПАВ},$$

где n_{sol} – число молей солюбилизата в мицелле, $n_{ПАВ}$ – число молей ПАВ, образующих данную мицеллу.

Среднюю величину солюбилизационной емкости мицелл (n или MSR) для органического солюбилизата (реагента или аналита) можно определить, построив соответствующую изотерму солюбилизации (по тангенсу угла наклона линейного участка этой зависимости). Последняя может быть представлена в координатах уравнения Волкова:

$$S_M = (MSR/N)(c - KKM),$$

где S_M – солюбилизация, моль/л; MSR – средняя солюбилизационная емкость мицелл (число солюбилизированных молекул в одной мицелле); N – число агрегации мицелл (среднее число молекул ПАВ в мицелле).

При $MSR/m = const$ изотерма принимает линейный вид. Линейный характер зависимости количества солюбилизированного вещества от концентрации ПАВ показывает, что солюбилизационная емкость постоянна. Это положение справедливо при сохранении *сферической формы* мицелл. Молярная солюбилизация изменяется скачкообразно при переходе от одной формы мицелл к другой. Поэтому измерение солюбилизации и ее выражение в молярных единицах позволяет определять как первую критическую концентрацию мицеллообразования, так и 2- и 3-ю ККМ, характеризующие переход от одной формы мицелл к другой. По значениям MSR можно судить и о месте локализации солюбилизата в мицелле. Так, при $MSR < 1$, место локализации солюбилизата, как правило, углеводородное ядро.

Солюбилизирующая способность ПАВ зависит от их химической природы – длины углеводородного радикала, замещения атомов водорода в углеводородной цепи другими атомами и группами атомов, характера углеводородного

радикала (линейный, разветвленный, содержащий бензольный или нафталиновый циклы и т. д.), природы, положения и числа гидрофильных групп. В первую очередь эти факторы оказывают влияние на размер мицелл – их числа агрегации, объем внутренней углеводородной части или периферийной полярной области мицелл. Чем больший внутренний объем имеет мицелла, тем больше способность данного ПАВ к солюбилизации гидрофобных веществ. Обычно соединения с разветвленной углеводородной цепью обладают значительно большей солюбилизующей способностью, чем алифатические соединения с эквивалентной длиной цепи. Для наиболее эффективных солюбилизаторов гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) составляет примерно 15–18.

Введение в растворы ПАВ различных добавок (компоненты буферных систем, органические растворители и др.) способно изменять размер мицелл, и, как следствие, может изменять солюбилизующую способность мицелл ПАВ, что, безусловно, влияет на химико-аналитические характеристики реакций, протекающих в этих средах. В частности, достигнув величин MSR для конкретного солюбилизата и ПАВ, нет необходимости увеличивать концентрацию ПАВ (в области существования одной и той же формы мицелл), ожидая получить наилучший аналитический эффект. Напротив, рост числа мицелл ПАВ в этом случае приведет к разбавлению солюбилизатов в мицеллярной псевдофазе, что ухудшает аналитический сигнал.

Кроме того, в прикладном отношении важным параметром солюбилизации является также ее скорость, которую характеризуют количеством солюбилизата, перенесенного в мицеллу из раствора в единицу времени через единицу площади. Скорость солюбилизации растет с увеличением концентрации ПАВ. Однако при фиксированной величине $c_{ПАВ}$, скорость установления равновесия при солюбилизации органических реагентов является важным фактором для получения оптимально приготовленного раствора, в котором и будет достигнуто соотношение $n_{sol}/n_{ПАВ}$, соответствующее величине солюбилизационной емкости данного ПАВ в конкретных условиях.

Таким образом, в отличие от эмпирического подхода, наиболее часто применяемого для установления оптимальных условий проведения аналитической реакции, определение величин MSR для реагента и аналита с учетом кинетики их солюбилизации (варьирует от десятков минут до нескольких суток) дает возможность приготовления растворов реагентов без добавок органических растворителей и способно увеличить интенсивность аналитического сигнала в разы, снижая пределы обнаружения соответствующих аналитов. Пример оптимизации приготовления растворов реагентов с учетом рассчитанных величин MSR приведен в парагр. 4.3.1.

Учитывая величины солюбилизационных емкостей реагентов в мицеллах ПАВ, рассчитанных чисел агрегации и величины ККМ можно прогнозировать оптимальные концентрации реагента (ДМАКА) и мицелл ПАВ (общую концентрацию ПАВ) в реакциях конденсации для достижения максимального аналитического эффекта. Этот подход может быть распространен и на реакции конденсации II–V.

Основным результатом солубилизации, определяющим ее модифицирующее действие на ОР, является сильное изменение микроокружения аналита в мицелле ПАВ по сравнению с водной средой и как следствие – изменение химико-аналитических свойств реагентов (кислотно-основных, комплексообразующих, таутомерных, окислительно-восстановительных и др.). В результате мицеллы являются своеобразными химическими реакторами («нанореакторами»), обеспечивающими протекание реакций в мягких условиях, в ряде случаев с увеличением скоростей аналогично тому, как это происходит в ферментативном катализе [11, 14].

Известно, что физико-химические свойства среды являются одним из важнейших факторов, определяющих реакционную способность органических реагентов. Традиционно эти свойства регулируют заменой водной среды на водно-органическую или неводную [16]. В работе [17] отмечается, что сходство химизма протекания реакций, спектральных и аналитических эффектов в присутствии органических растворителей и мицелл ПАВ свидетельствует о том, что в мицеллах ПАВ аналогичным образом изменяется состояние реакционной среды. Однако отличие состоит в том, что изменение среды происходит не во всей массе раствора, а только локально в мицелле, в микроокружении солубилизованного органического реагента. Таким образом, характерной чертой растворов ПАВ, определяющей их универсальную природу, является сочетание высокой полярности основной массы водного раствора с пониженной полярностью микроокружения аналита в ПАВ. В связи с этим применение ПАВ становится еще одним эффективным способом регулирования свойств реакционной среды [17–20].

Изменение характера микросреды в окружении органических реагентов происходит как в результате образования ионных ассоциатов (OP^-KPAV^+), так и при солубилизации реагентов в мицеллах ПАВ. Изменение свойств среды при солубилизации в мицеллах ПАВ также связано как с универсальными, так и специфическими взаимодействиями.

В работах [17, 21] дана оценка величины диэлектрической проницаемости (ϵ) микроокружения органических реагентов в мицеллярных растворах ПАВ, и показана роль этого фактора в изменении таутомерных и протолитических свойств органических реагентов (бензоилацетона, дибензоилметана, хромазуrola C).

В связи с чрезвычайно малыми размерами мицелл ПАВ, а также значительным градиентом полярности при движении от поверхности мицеллы к ее ядру [22], для оценки величины ϵ в месте локализации реагента в мицелле в настоящее время используется модельный подход. Для его реализации в работе [21] использован известный факт зависимости констант таутомерного и протолитического равновесий от обратной величины диэлектрической проницаемости среды.

Таутомерное равновесие в растворах ПАВ авторы [21] изучали на примере бензоилацетона (БА) и дибензоилметана (ДБМ), выбор которых связан с их

значительной гидрофобностью (хорошей солюбилизацией в мицеллах) и хорошо выраженных в электронных спектрах поглощения отдельных полос кето- и енольного таутомеров. Авторы показали, что между величинами pK_T таутомерного равновесия 1,3-дикетонов и обратной величиной диэлектрической проницаемости водно-этанольной среды существуют прямо пропорциональные зависимости, описываемые уравнениями:

$$pK_T = 1.85 - 86.7/\epsilon \quad (r = 0.990),$$

$$pK_T = 1.64 - 96.9/\epsilon \quad (r = 0.988)$$

для БА и ДБМ соответственно. Полученные зависимости справедливы при содержании этанола в воде в интервале от 0 до 50 мас. %.

Графические зависимости между величинами pK_T и логарифмом концентрации ПАВ в мицеллярной псевдофазе показаны на рис. 4.2. Анализ указанных зависимостей позволил оценить величину $\epsilon_{эф}$ в месте локализации бензоил-ацетона в мицеллярных псевдофазах анионного, катионного и неионного ПАВ (табл. 4.2).

Как видно из табл. 4.2, чем выше концентрация ПАВ, тем меньше величина $\epsilon_{эф}$ в микроокружении реагента, солюбилизированного в мицелле. Таким образом, чем больше концентрация и размер мицелл, тем более гидрофобно микроокружение. Это может быть связано с перемещением частицы реагента от периферии к центру мицеллы в результате усиления гидрофобных взаимодействий между углеводородными радикалами ПАВ и неполярными частями молекул реагентов (гл. 2, см. табл. 2.1).

При сравнении протолитических свойств в водно-этанольных средах и мицеллярных растворах ПАВ в качестве органического реагента использовали хромазурол S, солюбилизация которого в мицеллярных средах нПАВ исследовалась ранее в работах [23, 24]. Изменение спектров поглощения и кислотно-основных свойств ХАЗ при увеличении содержания этанола в воде аналогично таковому при увеличении концентрации нПАВ (рис. 4.3).

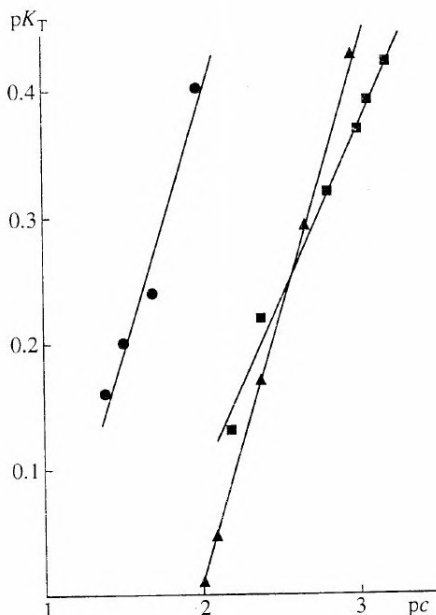


Рис. 4.2. Зависимость константы таутомерного равновесия БА от концентрации ПАВ в водном растворе [21]: ● — ДДС; ▲ — ЦТА; ■ — бридж-35

Полученные результаты показали, что в интервале концентраций этанола от 0 до 50 мас. % зависимость между величинами pK_3 ХАЗ и $1/\epsilon$ линейна и описывается уравнением: $pK_3 = 2.43 + 252/\epsilon$ ($r = 0.981$).

Используя значения pK_3 ХАЗ в водно-мицеллярных растворах при различных концентрациях нПАВ (табл. 4.3), была определена величина $\epsilon_{\text{эф}}$ в месте локализации ХАЗ в мицеллах Тритона X-100. Из результатов табл. 4.3 следует, что увеличение концентрации мицеллярного раствора Тритона X-100 также способствует перемещению частицы реагента от периферии к центру мицеллы и гидрофобизации ее микроокружения.

Таблица 4.2

Значения $\epsilon_{\text{эф}}$ в месте локализации БА в мицеллах ПАВ [21]

ДДС		ЦТАБ		Бридж-35	
$C \cdot 10^2$, М	$\epsilon_{\text{эф}}$	$C \cdot 10^3$, М	$\epsilon_{\text{эф}}$	$C \cdot 10^2$, М	$\epsilon_{\text{эф}}$
0.5	71	1.0	61	0.4	61
0.9	67	2.0	56	0.8	59
1.0	60	4.0	52	1.0	58
2.0	54	8.0	48	2.0	56
3.0	53	10	47	4.0	53
4.0	51	—	—	6.0	50

Согласно [21], увеличение концентрации ПАВ, а значит уменьшение полярности среды вблизи реагента, определяет его протолитические и таутомерные свойства, влияющие на величину аналитического сигнала при взаимодействии органических реагентов с ионами металлов.

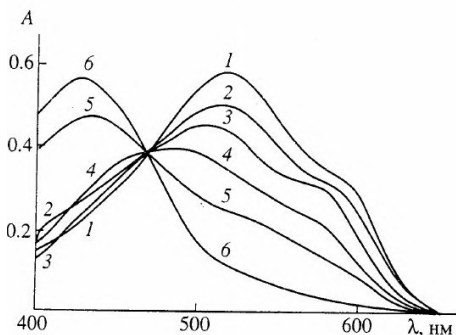


Рис. 4.3. Спектры поглощения ХАЗ в различных средах: $c_{\text{ХАЗ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $l = 1$ см; pH 6.0; $c_{\text{ТХ-100}} \cdot 10^3$ (М): 1 – 20; 2 – 8.0; 5 – 0.80; $c_{\text{этанол}}$ (об. %): 3 – 60; 4 – 40; 6 – 0.0

Таким образом, концентрация ПАВ является одним из основных факторов, определяющих место локализации реагентов в мицеллах ПАВ и величину $\epsilon_{\text{эф}}$ их микроокружения.

Рядом авторов делались попытки установления количественной взаимосвязи между структурой соединений и их способностью сольбилизоваться в мицелле на основе применения принципа линейной зависимости между свободными энергиями сольватации веществ в различных процессах и эмпирическими параметрами (дескрипторами), характеризующими механизм сольватации и отражающими дисперсионное, диполь-дипольное, протонодонорное и протоноакцепторное взаимодействия сольбилизаторов со средой [9, 10]. Анализ предложенных уравнений позволил показать, что наиболее существенный вклад в сольби-

лизацию вносят изменения свободной энергии водородных связей и свободной энергии при образовании полости в растворе и мицеллярной псевдофазе.

Таблица 4.3

Константы протолитического равновесия (pK_3) и значения $\epsilon_{\text{эф}}$ в месте локализации ХАЗ в мицеллах Тритона X-100 [21]

$C_{\text{ПАВ}} \cdot 10^3$, М	1.0	2.5	5.0	7.5	10
pK_3	6.2	6.3	6.6	6.7	7.3
$\epsilon_{\text{эф}}$	67	66	60	59	52

Количественное исследование солубилизации включает также оценку таких величин, как коэффициент распределения вещества между мицеллами и объемом растворителя (K_x) $K_x = X_m/X_w$, а также константу связывания аналита с мицеллами ПАВ, как это будет показано далее на примерах реакций конденсации.

4.2. Общая характеристика реакций конденсации в мицеллярных нанореакторах ПАВ

Аналитически значимые эффекты (снижение предела обнаружения аналита и погрешности определений, улучшение контрастности реакций и др.) наблюдаются, как правило, в мицеллярных растворах ионных ПАВ для реакций конденсации (с фотометрическим окончанием), представленных на рис. 4.1.

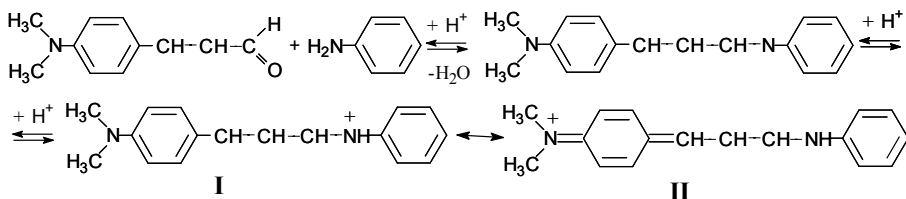
Приведем краткую характеристику вышеуказанных пяти типов реакций конденсации.

1. Реакции образования оснований Шиффа [3, 20, 25–35].

Реагент – *n*-диметиламинокоричный альдегид (ДМАКА); *n*-диметиламинобензальдегид (ДМАБА), применяется реже, уступая ДМАКА по чувствительности.

Аналиты – ароматические (арил-, нафтил- и др.) амины, их производные.

Схема реакции:



Важнейшие характеристики:

- аналитическая форма – основание Шиффа (ОШ) в результате кетимин-енаминной таутомерии находится в двух таутомерных формах: бензоидной (I) и аналитически более значимой – хиноидной (II);

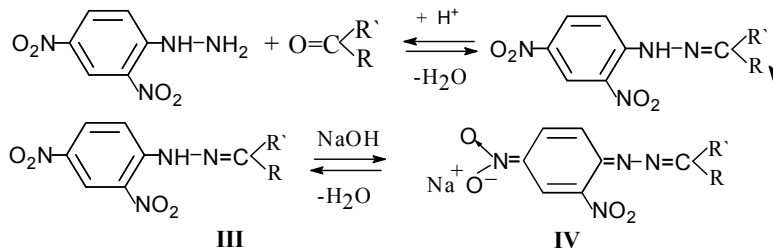
- реакция протекает в кислых средах, pH варьирует от 2 до 5 в зависимости от природы аналита (ариламины, нафтиламины, их производные);
- аналитический сигнал A (оптическая плотность, здесь и далее). В мицеллярных растворах аПАВ образуются интенсивно окрашенные, устойчивые, изотропные растворы аналитических форм ($\lambda_{\text{макс}}$ 540–630 нм, см. табл. 4.1);
- аналитически значимые эффекты при образовании ОШ в мицеллах аПАВ: увеличение растворимости реагентов; смещение протолитических и таутомерных равновесий; повышение агрегативной устойчивости растворов; эффект мицеллярного катализа.

II. Реакции образования ациформ нитросоединений [2, 4, 36].

Реагент – 2,4-динитрофенилгидразин (ДНФГ).

Аналиты – алифатические и ароматические альдегиды, кетоны, хиноны, их производные.

Схема реакции:



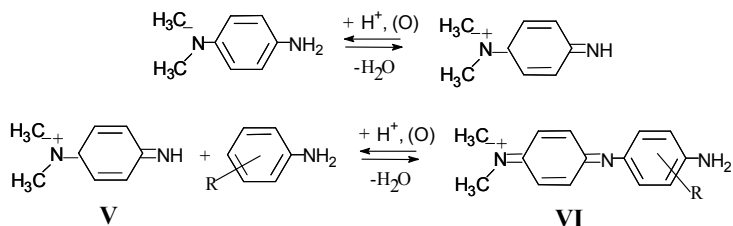
Важнейшие характеристики:

- аналитическая форма – хиноидная ациформа **IV** малорастворимого гидразона (**III**);
- реакция протекает в две стадии: в кислых средах – образуется гидразон (**III**) (pH 1–2); при pH > 9 форма **III** переходит в ациформу (**IV**).
- в мицеллярных растворах кПАВ образуются интенсивно окрашенные, устойчивые, изотропные растворы аналитических форм ($\lambda_{\text{макс}}$ 430–580 нм, см. табл. 4.1);
- аналитически значимые эффекты при образовании ациформ гидразонов в мицеллах кПАВ: увеличение растворимости реагентов; смещение протолитических и таутомерных равновесий; повышение агрегативной устойчивости растворов.

III. Реакции образования индаминов [2].

Реагент – N,N' -диметил-4-фенилендиамин (ДМФДА) + окислитель ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.).

Аналиты – ароматические амины (их производные) со свободным *para*-положением в бензольном кольце.

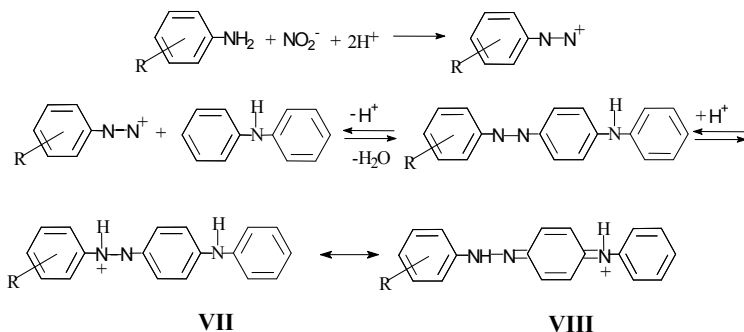
Схема реакции:Важнейшие характеристики:

- аналитическая форма – хиноидная форма хинониминов (VI);
- реакция протекает в кислых средах, pH варьирует от 2 до 5 в зависимости от природы аналита;
- мицеллы аПАВ стабилизируют форму V;
- в мицеллярных растворах аПАВ образуются интенсивно окрашенные, устойчивые, изотропные растворы аналитических форм ($\lambda_{\text{макс}}$ 680–690 нм, см. табл. 4.1);
- аналитически значимые эффекты при образовании хинониминов в мицеллах аПАВ: увеличение растворимости реагентов; смещение протолитических равновесий; стабилизация интермедиата; эффект мицеллярного катализа.

IV. Реакции азосочетания [25, 34, 37, 38].

Реагент – 1) – NaNO_2 в кислой среде; 2) дифениламин, 1-нафтиламин, сульфаниловая кислота и др.

Аналиты – ароматические (арил-, нафтил- и др.) амины и их производные.

Схема реакции:

Важнейшие характеристики:

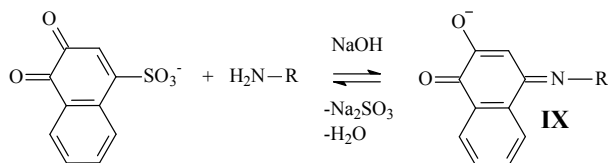
- аналитическая форма – азосоединение, имеет место азохинон-гидразонная таутомерия: бензойдная (VII) и аналитически более значимая – хиноидная (VIII) формы;
- реакция протекает в кислых средах, pH (1–3) в зависимости от природы аналита;
- анионы ПАВ образуют малорастворимые в воде ионные ассоциаты с формой VIII, растворимые в мицеллах аПАВ с образованием интенсивно окрашенных, устойчивых, изотропных растворов аналитических форм ($\lambda_{\text{макс}}$ 530–590 нм, см. табл. 4.1);
- аналитически значимые эффекты при образовании азосоединений в мицеллах аПАВ: увеличение растворимости реагентов; смещение протолитических и таутомерных равновесий; повышение агрегативной устойчивости растворов; эффект мицеллярного катализа.

V. Реакции образования хинониминов [2, 39].

Реагент – 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия (HXC).

Аналиты – ароматические (арил-, нафтил- и др.) амины (их производные).

Схема реакции:



Важнейшие характеристики:

- аналитическая форма – хинонимин (IX).
- реакция протекает в щелочной среде при pH > 9;
- катионы ПАВ образуют малорастворимые ионные ассоциаты с формой IX;
- в мицеллярных растворах кПАВ образуются интенсивно окрашенные, устойчивые, изотропные растворы аналитических форм ($\lambda_{\text{макс}}$ 450–550 нм, см. табл. 4.1);
- аналитически значимые эффекты аПАВ: увеличение растворимости реагентов; подавление конкурирующего процесса гидролиза 1,2-нафтохинон-4-сульфоната натрия.

4.3. Солюбилизационные эффекты с позиций электростатических и гидрофобных взаимодействий на примере реакций конденсации

Влияние мицелл ПАВ прослеживается на разных стадиях реакций в системах I–V и касается состояния *исходных реагентов, аналитов, интермедиатов и конечных аналитических форм* (рис. 4.4). В разных типах реакций конденсации могут превалировать как отдельные вышеуказанные эффекты (например, в системе III – увеличение времени жизни интермедиата, или подавление гидролиза исходного реагента в системе V), так и их совокупность (например, для системы I выявлены все вышепоименованные эффекты, приводящие к существенному снижению пределов обнаружения аналитов (на 1–3 порядка)).



Рис. 4.4. Влияние мицелл ПАВ на компоненты систем реагент – аналит

Рассмотрим солюбилизационные эффекты в мицеллах ПАВ на примерах исследованных реакций конденсации.

4.3.1. Увеличение растворимости реагентов

Известно, что существенные затруднения в фотометрическом анализе вызывает плохая растворимость как исходных реагентов (например: дитизон [40], рубеоноводородная кислота [41], фенилфлуорон [42], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол

[43], борнопирокатехинфиолетовый комплекс [44], 8-меркаптохинолин [45], 2,4-динитрофенилгидразин [36] и др.), так и продуктов их взаимодействия с аналитами.

Указанные соединения солюбилизируются в мицеллярных растворах ПАВ. Особенности этого процесса являются: 1) самопроизвольное поглощение молекул указанных веществ мицеллами ПАВ с локализацией солюбилизатов на поверхности, внутри мицелл или с образованием смешанных мицелл (см. табл. 2.1., гл. 2); 2) процесс сопровождается убылью свободной энергии системы и приводит к образованию термодинамически устойчивых равновесных систем.

Солюбилизация сопровождается увеличением растворимости органического реагента.

Способность мицеллярных нанореакторов ПАВ солюбилизировать органические реактанты, повышая их растворимость, в значительной степени влияет на аналитические реакции. Так, согласно *псевдофазной модели* мицеллярной экстракции закон распределения вещества А в водно-мицеллярной системе описывается уравнением:

$$P_A = [A]_m/[A]_v,$$

где P_A – константа распределения компонента А.

Для общей концентрации вещества А, усредненной по всему объему системы:

$$[A]_m/[A]_v = 1 + (P_A - 1)cV,$$

где c – концентрация ПАВ, уменьшенная на ККМ; V – мольный объем ПАВ.

При условии насыщения фаз

$$S(A)_m/S(A)_v = 1 + cK_A, \quad K_A = (P_A - 1)V,$$

где K_A – константа связывания солюбилизата.

Поэтому величины растворимостей органических реактантов являются характеристикой эффективности связывания их мицеллами ПАВ.

Исходные реактанты. Растворимость исходных реактантов (карбонильных соединений и ариламинов) подробно рассмотрена для системы I на примере реагента – *n*-диметиламинокоричного альдегида (ДМАКА) и простейшего представителя ариламинов – анилина. Растворимость ДМАКА (твердого при н.у. реагента) в цитратных буферных растворах (рис. 4.5) и в присутствии мицеллярных сред ДДС (рис. 4.6) определена на основании данных по светорассеянию дисперсной фазы альдегида.

В мицеллах ДДС закономерно увеличивается растворимость ДМАКА (табл. 4.4). Так, например, при концентрации ДДС $3 \cdot 10^{-2}$ М растворимость альдегида возрастает в 17 раз, что приводит к концентрированию реактанта в мицеллярной псевдофазе ДДС, ускорению реакции и увеличению аналитического сигнала.

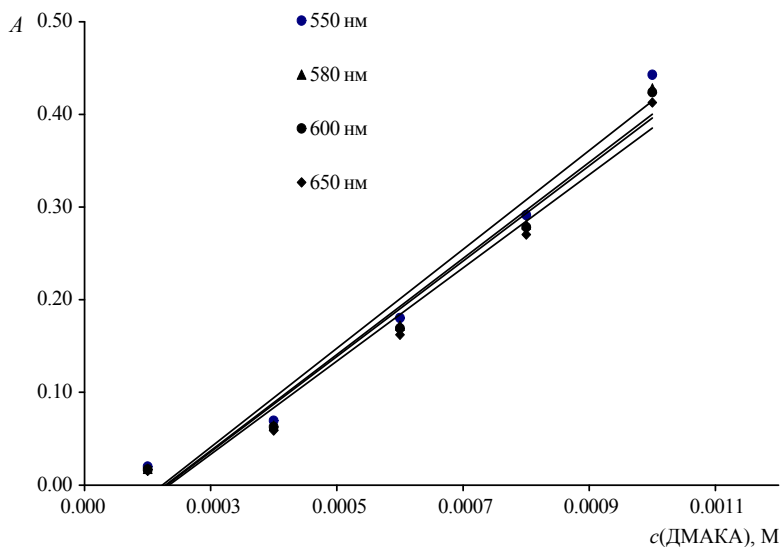


Рис. 4.5. Зависимости светорассеяния дисперсной фазы ДМАКА при различных длинах волн от $c_{\text{ДМАКА}}$. Возраст дисперсных систем – 96 часов

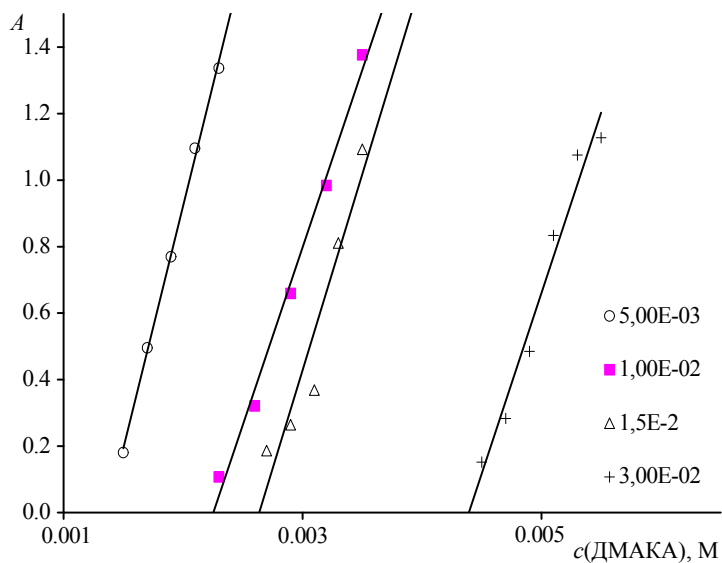


Рис. 4.6. Зависимости светорассеяния дисперсной фазы ДМАКА (620 nm) от $c_{\text{ДМАКА}}$ при различных сдс . Возраст дисперсных систем – 96 часов

Таблица 4.4

Растворимость ДМАКА в мицеллах ДДС

$c_{\text{ДДС}}, \text{М}$	$S_0, \text{М без ПАВ}$	$S_1, \text{М мицеллы ДДС}$	S_1/S_0
$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	3.8
$1.0 \cdot 10^{-2}$		$1.7 \cdot 10^{-3}$	7.4
$1.5 \cdot 10^{-2}$		$2.1 \cdot 10^{-3}$	9.1
$2.5 \cdot 10^{-2}$		$3.2 \cdot 10^{-3}$	13.9
$3.0 \cdot 10^{-2}$		$3.9 \cdot 10^{-3}$	17.0

В работе [16] спектрофотометрически оценена солюбилизационная способность мицелл ДДС по отношению к анилину (рис. 4.7, 4.8, *а*) и ДМАКА (рис. 4.8, *б*), рассчитаны солюбилизационные емкости мицелл ДДС по отношению к этим реактантам. Средние значения MSR мицелл ДДС для анилина и ДМАКА составили соответственно 0.037 и 0.115 моль/моль, т. е. число молекул (или) молей солюбилизата, приходящихся на 1 молекулу (или моль) ПАВ в мицелле (моль/моль).

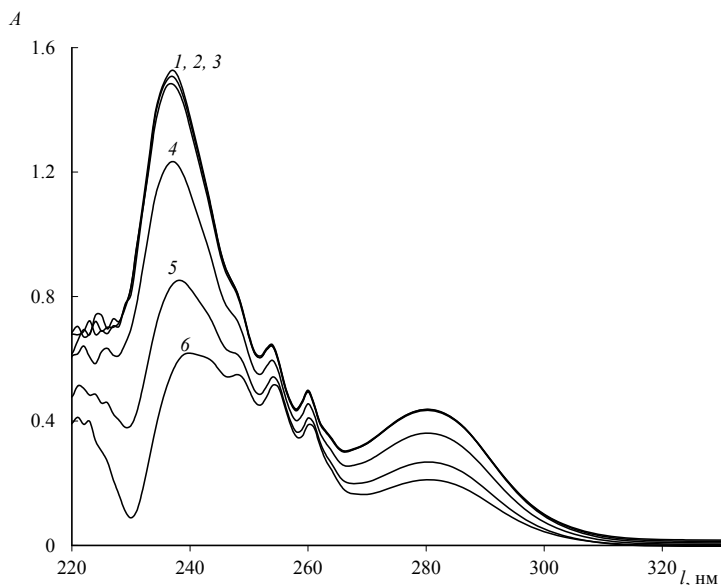


Рис. 4.7. Спектры поглощения растворов анилина ($3 \cdot 10^{-3}$ М) и ДДС в цитратном буферном растворе (рН 3.7), $c(\text{ДДС}), \text{М}$: 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1.5 \cdot 10^{-3}$ (до ККМ); 4 – $3 \cdot 10^{-3}$; 5 – $6 \cdot 10^{-3}$; 6 – $9 \cdot 10^{-3}$ (после ККМ)

Рассчитанные значения MSR реактантов свидетельствуют о преобладающем (в 3.2 раза) солюбилизирующем действии мицелл ДДС по отношению

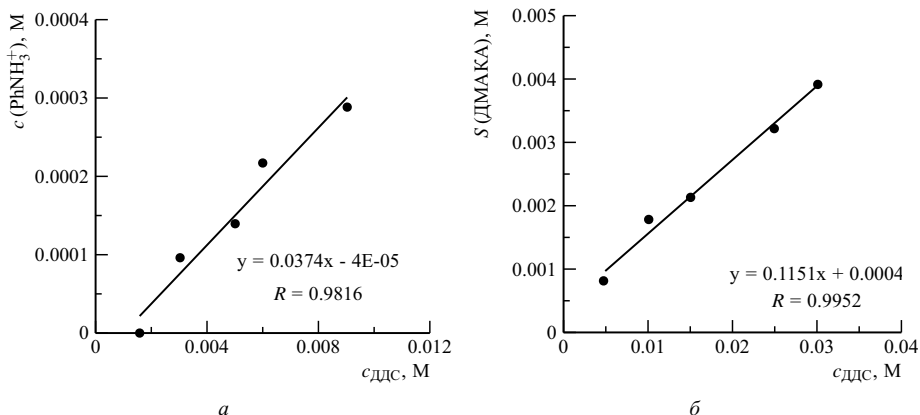


Рис. 4.8. Изотермы солюбилизации анилина (а) и ДМАКА (б) в мицеллах ДДС в цитратном буферном растворе (рН 3.7)

к ДМАКА, поэтому концентрирование такого аналита, как анилин в мицеллярной псевдофазе является одним из лимитирующих процессов, определяющих максимальный выход аналитической формы в реакции образования ОШ.

По значениям MSR можно судить и о месте локализации солюбилизата в мицелле. Так, при $MSR < 1$ место локализации солюбилизата, как правило, – углеводородное ядро. Однако электростатическое взаимодействие анионной поверхности мицеллы и протонированных форм анилина и ДМАКА, стабилизация этих форм в нанореакторах ДДС, особенности их влияния на ККМ додецилсульфата натрия позволили авторам [20] предположить что: 1) анилин, не изменяющий величину ККМ додецилсульфата натрия, концентрируется в приповерхностном слое мицеллы в протонированной форме (анилиний-катион); 2) ДМАКА, снижающий величину ККМ додецилсульфата натрия, встраивается в мицеллу ДДС так, что протонированная карбонильная группа ориентирована во внешней оболочке мицеллы и является доступной для нуклеофильной атаки ариламина.

Установленный ранее для реакции I каталитический эффект, вызываемый мицеллами ДДС (1000-кратное ускорение реакции, время установления равновесия ~ 20 мин) может быть в ~ 3 раза улучшен оптимизацией концентрации мицелл ДДС и ДМАКА, исходя из величины MSR , в соотношении мицелла: реагент как 1 : 4 соответственно.

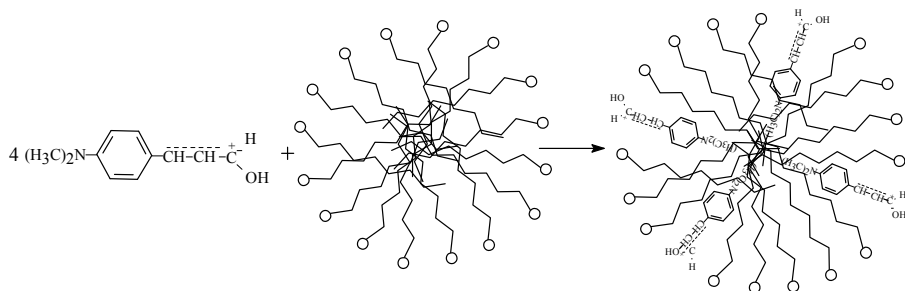
Учитывая кинетику солюбилизации дисперсной фазы ДМАКА в мицеллах ДДС (3 суток), авторами [16] предложено готовить раствор ДМАКА в среде ДДС ($c_{\text{ДДС}} > \text{ККМ}$, безтанольный раствор), что позволило в 30000–40000 раз ускорить реакцию анилина с ДМАКА ($\tau_{\text{равн}} = 5$ мин), снизив предел обнаружения анилина на 3 порядка. Кроме того, в этой работе установлена линейная закономерность роста солюбилизации ДМАКА ($S_{\text{ДМАКА}}$) при увеличении

концентрации мицелл ДДС ($c_{\text{ДДС}}$) в исследуемом концентрационном интервале ПАВ:

$$S_M = (MSR/N)(c - \text{ККМ}),$$

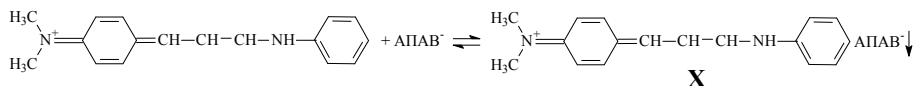
где S_M – солубилизация, моль/л; n – средняя солубилизационная емкость молекул (MSR – число солубилизованных молекул в одной мицелле); N – число агрегации мицелл (среднее число молекул ПАВ в мицелле).

Установлено, что $MSR/N = \text{const}$, следовательно, не изменяется форма сферических мицелл с числом агрегации $N_{\text{ДДС}} = 35$. Величины солубилизационной емкости мицелл ДДС составили для анилина и ДМАКА соответственно 1 : 1 и 4 : 1, поэтому схематично образование смешанной мицеллы ДМАКА-ДДС может быть представлено:



Учитывая величины солубилизационных емкостей реагентов в мицеллах ПАВ, рассчитанных чисел агрегации и значения ККМ, можно прогнозировать оптимальные концентрации реагента (ДМАКА) и мицелл ПАВ (общую концентрацию ПАВ) в реакции конденсации I реагентов и достижения максимального аналитического эффекта. Этот подход может быть распространен и на реакции конденсации II–V.

Аналитические формы. На примере оснований Шиффа (продукт конденсации в системе I) авторами работ [20, 25–30] установлено, что влияние ионов и мицелл ДДС в этой системе различно. Так, в присутствии ионов ДДС ($0.1\text{--}1$ ммоль/л) и концентрации реагентов $5 \cdot 10^{-5}$ М и выше в системе образуется твердая фаза ионного ассоциата $\text{ОШ}^+ \text{ДДС}^-$, аналогичная X, состава 1 : 1 (гл. 3).



Низкая растворимость этой формы делает непригодной ее применение в фотометрии. Однако увеличение концентрации ДДС выше ККМ ($5\text{--}20$ ммоль/л) приводит к получению изотропного раствора вследствие резкого увеличения растворимости $\text{ОШ}^+ \text{ДДС}^-$ в мицеллярном растворе аПАВ.

Спектрофотометрически изучено поведение синтезированной ионной пары ДМАКА с анилином (форма X, $\text{ДАХ}^+\text{ДДС}^-$) в разных растворах ПАВ (рис. 4.9).

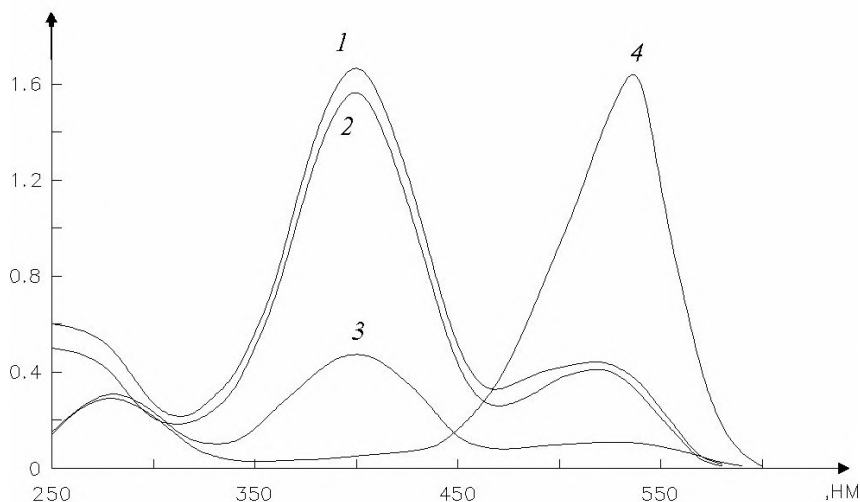
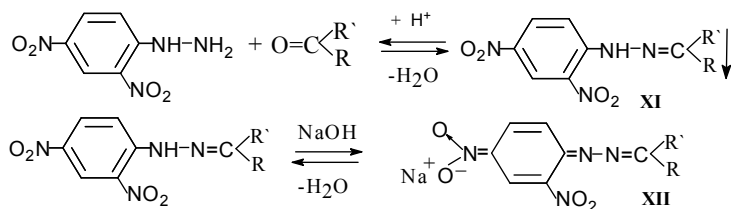


Рис. 4.9. Спектры поглощения $\text{ДАХ}^+\text{ДДС}^-$ ($5 \cdot 10^{-6}$ М) в присутствии: 1 – ЦПХ ($1 \cdot 10^{-3}$ М), 2 – ОП-10 ($1 \cdot 10^{-4}$ М), 3 – ДДС ($5 \cdot 10^{-4}$ М, до ККМ); 4 – ДДС ($5 \cdot 10^{-3}$ М, после ККМ)

Как следует из рис. 4.9 (кривая 4) в мицеллах ДДС ассоциат $\text{ДАХ}^+\text{ДДС}^-$ полностью растворяется, о чем свидетельствует наличие интенсивной полосы поглощения в спектре с $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм, характерной для этой формы ОШ. Растворы $\text{ДАХ}^+\text{ДДС}^-$ в мицеллах ДДС агрегативно устойчивы.

Большая растворимость ассоциатов, аналогичных $\text{ДАХ}^+\text{ДДС}^-$ в мицеллярной среде аПАВ обеспечивает интенсивный аналитический сигнал (оптическая плотность) в реакциях конденсации ариламинов с ДМАКА в системе I (рис. 4.1).

На примере системы II (см. рис. 4.1) изучена растворимость синтезированного гидразона из 2,4-динитрофенилгидразина и *n*-диметиламинокоричного альдегида в отсутствие и присутствии мицелл различных ПАВ [2, 36]:



Методом изотермического насыщения установлено, что увеличение растворимости гидразона (XI) достигается в присутствии мицелл катионных ПАВ (табл. 4.5), при этом стабилизируется ациформа гидразона (XII).

Таблица 4.5

Растворимость 2,4-динитрофенилгидразона и *n*-диметиламинокоричного альдегида в отсутствие и присутствии мицелл ЦПХ (рН 13)

Водная среда		Мицеллы ЦПХ	
S , моль/дм ³	P , г/дм ³	S , моль/дм ³	P , г/дм ³
$4.0 \cdot 10^{-7}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$

Растворимость синтезированного гидразона в растворе NaOH при переходе от водной ($4 \cdot 10^{-7}$ М) к мицеллярной среде ЦПХ ($2.5 \cdot 10^{-5}$ М) увеличивается ~ в 60 раз (см. табл. 4.5). При этом возрастает и агрегативная устойчивость образующегося раствора (более 5 ч).

Увеличение растворимости продуктов конденсации можно продемонстрировать на примере системы (IV, рис. 4.1) для аналитических форм азосоединений: 1-(4-дифениламин)-4-нитроазобензола (ДФАНАБ) и его ионного ассоциата с ДДС (ДФАНАБ-ДДС).

Растворимость азосоединения (ДФАНАБ) и его ассоциата с ДДС (табл. 4.6) увеличивается в ~80 раз в мицеллах ДДС, вследствие их солюбилизации.

Повышение агрегативной устойчивости растворов аналитических форм

Изучены причины, приводящие к стабилизации растворов аналитических форм мицеллами ионных ПАВ. В работах [35, 37] применен метод спектра мутности, который позволил исследовать коллоидные растворы (в интервале длин волн 700–940 нм) и оценить радиус частиц.

Таблица 4.6

Значения K_A , P_A , растворимости ДФАНАБ и ДФАНАБ-ДДС в мицеллярной среде ДДС

Солюбилизат	S , моль/л (г/л)		$K_A = \frac{\left(\frac{S_{MB}}{S_B} - 1\right)}{c}$, М ⁻¹	$P_A = \frac{K_A}{V} + 1$
	Вода	Мицеллы ДДС		
ДФАНАБ	$2.0 \cdot 10^{-6}$ ($3.3 \cdot 10^{-4}$)	$1.6 \cdot 10^{-4}$ ($2.7 \cdot 10^{-2}$)	$5.5 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^5$
ДФАНАБ-ДДС	$2.0 \cdot 10^{-6}$ ($9.0 \cdot 10^{-4}$)	$1.6 \cdot 10^{-4}$ ($7.4 \cdot 10^{-2}$)		

Примечание. K_A – константа связывания, P_A – константа распределения, c – концентрация ПАВ, уменьшенная на ККМ.

Мутность системы τ (1) определяли по значениям оптических плотностей при варьировании pH, концентрации реагентов и аПАВ:

$$\tau_i = \frac{2.3A_i}{l}, \quad (1)$$

где A_i – оптическая плотность раствора, l – толщина поглощающего слоя.

В общем случае спектральная зависимость τ выражается уравнением Ангстрема:

$$\tau = A\lambda^{-n}, \quad (2)$$

где A – коэффициент пропорциональности, n – волновая экспонента.

Значения n определяли по тангенсу угла наклона предварительно построенной зависимости $\lg A_i - \lg \lambda$. Для определения размера частиц r использовали теоретические зависимости n от величин α и m [35].

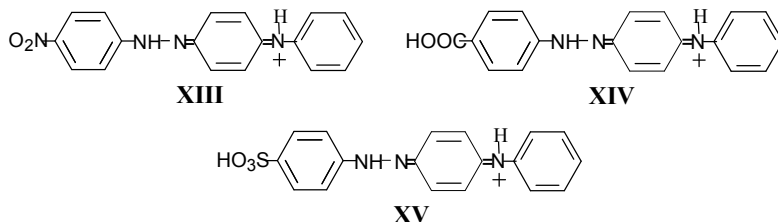
Волновая экспонента n является также функцией относительного размера $\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$ (отношение периметра шарообразной частицы к длине световой волны в среде: $\lambda = \frac{\lambda_{\text{ср}}}{\mu_0}$) и относительного показателя преломления частицы $m = \frac{\mu}{\mu_0}$ (μ и μ_0 показатели преломления частиц и дисперсионной среды соответственно).

Затем по экспериментально найденному значению n , используя калибровки $n(\alpha)$ при известном m [35] находили параметр α и рассчитывали средний радиус частиц согласно (3):

$$\bar{r}_\lambda = \frac{\lambda_{\text{ср}} \cdot \alpha}{2\pi\mu_0} \text{ (мкм, нм)}, \quad (3)$$

где \bar{r}_λ – средний радиус частиц, близкий к среднемассовому \bar{r}_W ; $\lambda_{\text{ср}}$ – средне-геометрическая длина волны рабочего диапазона длин волн.

На примере реакции n -замещенных фенилдиазония формы (XIII–XV):



с дифениламином получены спектры мутности в интервале длин волн 700–940 нм и рассчитаны значения r при варьировании pH (рис. 4.10, а), концентрации n -замещенного ариламина (рис. 4.10, б), дифениламина (см. рис. 4.10, в) и ДДС (рис. 4.10, г) в концентрационном диапазоне $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$ М.

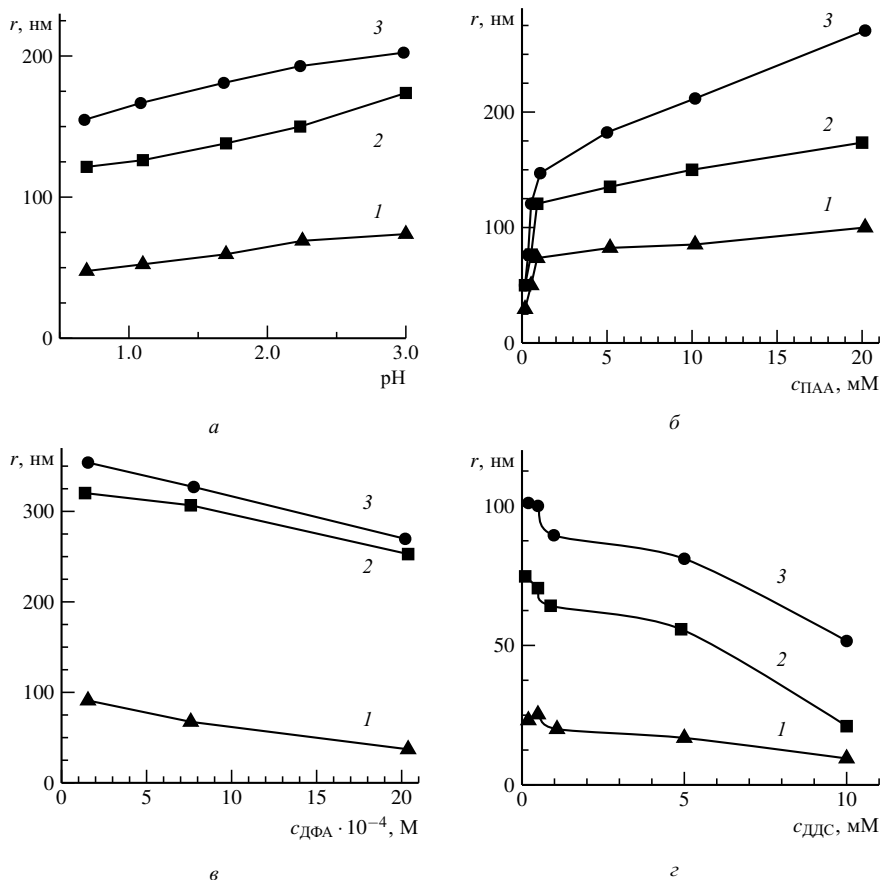


Рис. 4.10. Зависимости радиуса частиц (r) азосоединений XIII–XV от: а – pH; б – $c_{\text{ариламина}}$; в – $c_{\text{ДФА}}$; г – $c_{\text{ДДС}}$

Установлено [35], что повышение pH (рис. 4.10, а) и концентрации ариламина (рис. 4.10, б) приводит к увеличению размера частиц в исследуемой системе. Это связано с уменьшением растворимости образующегося азосоединения и укрупнением уже образовавшихся частиц без возникновения новых центров кристаллизации. С увеличением $c_{\text{ДФА}}$ размер частиц уменьшается (рис. 4.10, в), что объясняется увеличением центров кристаллизации вследствие малой растворимости ДФА. Образуется большее число частиц меньшего размера.

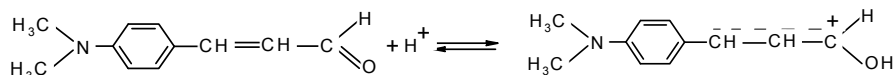
При введении в систему ДДС размер частиц уменьшался (рис. 4.10, г), что связано с растворением (солюбилизацией) аналитической формы азокрасителя (XIII–XV). Спектры мутности при $c_{\text{ДДС}}$ выше $5 \cdot 10^{-3}$ М ($>$ ККМ) не регистрировались, так как растворы становились гомогенными. Таким образом, умень-

шение радиуса частиц аналитических форм азосоединений в мицеллах ионных ПАВ приводило к повышению агрегативной устойчивости растворов.

4.3.2. Эффекты «кажущегося сдвига pK_a » реактантов

Механизм большинства аналитических реакций, протекающих в мицеллярных растворах ПАВ, связан с механизмом переноса протона на разных стадиях протекания процесса [15, 19].

Протолитические свойства карбонильных соединений в мицеллярных растворах ПАВ исследованы на примере реагента – 4-диметиламинокоричного альдегида (ДМАКА, система I (см. рис. 4.1)), который в кислых средах протонируется [22, 26–28]:



Оценено влияние мицелл различных ПАВ (ЦПХ, ДДС и ТХ-305) на эффект «кажущегося» сдвига pK_a ДМАКА (табл. 4.7).

Для ионогенных веществ эффект «кажущегося сдвига» pK_a (константы диссоциации сопряженной кислоты для соответствующего основания (нуклеофила), имеющего в молекуле атомы кислорода, азота, $(\text{OR})\text{H}^+$ состоит в изменении значений pK_a , что связано со смещением протолитического равновесия (схема) [30]:

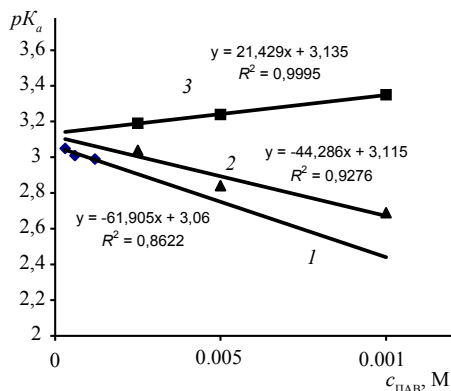
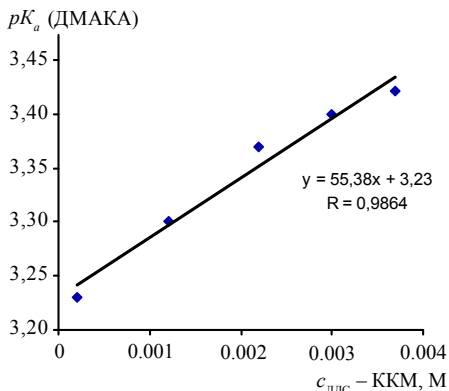


Характер смещения этого равновесия определяется *зарядом* мицелл ПАВ. Так, катионные мицеллы связывают непротонированную форму нуклеофила OR и смещают равновесие вправо, в сторону меньших величин pK_a . Анионные мицеллы, напротив, связывают катионную (протонированную) форму $(\text{OR})\text{H}^+$ и смещают равновесие в сторону увеличения экспериментальных значений pK_a . Природа этого эффекта заключается в различной концентрации протонов (противоионов) вблизи заряженных мицелл ионных ПАВ (для анионных – повышенная, для катионных – пониженная) по сравнению с их концентрацией во всем объеме раствора.

На основании данных табл. 4.7 выявлены закономерности изменения pK_a ДМАКА при увеличении концентрации ПАВ ($pK_{\text{ДМАКА}} - c_{\text{ПАВ}}$, рис. 4.11, 4.12). Как видно из рис. 4.11, с увеличением концентрации ЦПХ и ТХ-305 отмечалось уменьшение pK_a , свидетельствующее об ослаблении основных свойств альдегидной группы в ДМАКА. С увеличением концентрации ДДС значения pK_a возрастали, что сопровождалось усилением основных свойств карбонильной группы, повышением концентрации протонированной (реакционно-способной) формы альдегида и способствовало протеканию реакции конденсации с арил-аминами.

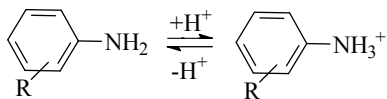
Значения pK_a ДМАКА в растворах ПАВ ($n = 3$, $P = 0.95$)

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}$	pK_a	ΔpK_a
ЦПХ	$3 \cdot 10^{-4}$	3.05	-0.12
	$6 \cdot 10^{-4}$	3.01	-0.16
	$1.2 \cdot 10^{-3}$	2.99	-0.18
ДДС	$2.5 \cdot 10^{-3}$	3.19	0.02
	$5 \cdot 10^{-3}$	3.24	0.07
	$1 \cdot 10^{-2}$	3.35	0.18
ТХ-305	$2.5 \cdot 10^{-3}$	3.04	-0.13
	$5 \cdot 10^{-3}$	2.84	-0.33
	$1 \cdot 10^{-2}$	2.69	-0.48

Рис. 4.11. Зависимость $pK_{\text{ДМАКА}} - c_{\text{ПАВ}}$: 1 – ЦПХ; 2 – ТХ-305; 3 – ДДС, $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $pH = 3.0$; $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нмРис. 4.12. Зависимость $pK_a(\text{ДМАКА})$ от $c_{\text{ДДС}} - \text{ККМ}$

Локализация обоих реагентов (амино- и карбонильного соединения) в мицеллярной фазе ПАВ способствовала увеличению скорости реакции конденсации и, следовательно, увеличению выхода аналитической формы, что подтверждено константами скоростей образования основания Шиффа в водной среде $K_s(\text{вода}) = (6.4 \pm 0.2) \cdot 10^5$ и в присутствии мицеллярных нанореакторов ДДС $K_s(\text{ДДС}) = (6.9 \pm 0.4) \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1} \text{ М}^{-1}$ [19].

Исследовано [2, 30] влияние анионных ПАВ на протолитические равновесия в растворах моно- и диариламинов, являющихся аналитами в системах I, III, IV и V (см. рис. 4.1), которые в кислой среде протонируются:



R = H, OH, CH₃, NO₂, NH₂, COOH

Протонирование ариламина определяет выход аналитической формы в реакциях конденсации, поскольку его протонированная форма не способна вступать в такие реакции.

В присутствии мицелл ДДС, как и для ДМАКА, установлен «кажущийся сдвиг» pK_a ариламинов в сторону больших значений (табл. 4.8), что обусловлено смещением протолитического равновесия (I) вправо.

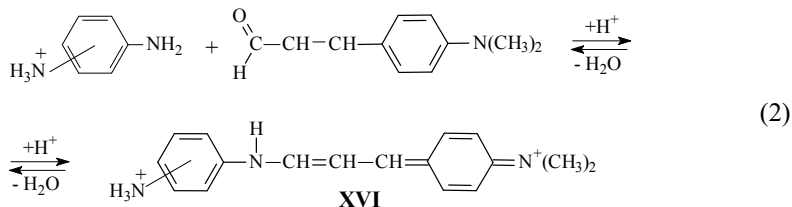
В отличие от монокатионов на протолитические свойства дикатионов арилдиаминов (фенилендиаминов) мицеллы ДДС оказывают наиболее существенное влияние (величины ΔpK_a варьируют в пределах ~ 0.6 – 3.1 единиц). Рассчитанные значения pK_a для фенилендиаминов (см. табл. 4.8) позволили объяснить также и характер конечных продуктов их конденсации с ДМАКА.

Таблица 4.8

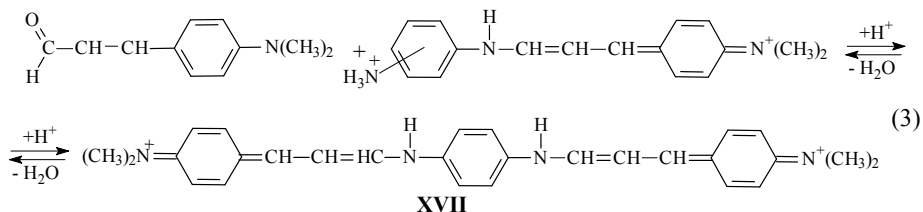
Значения pK_a анилина, аминофенолов и фенилендиаминов в воде, в присутствии ионов и мицелл ДДС ($n = 3$, $P = 0.95$) [2, 30]

Амин	H ₂ O (эксп.)		H ₂ O (лит.)	10 ⁻³ ДДС (до ККМ)		10 ⁻² (ДДС) _n (ККМ)		ΔpK_a ДДС		ΔpK_a (ДДС) _n	
	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a1}	pK_{a2}	ΔpK_{a1}	ΔpK_{a2}	ΔpK_{a1}	ΔpK_{a2}
Анилин	4.60± ±0.02	–	4.58	4.66± ±0.02	–	5.30± ±0.05	–	0.06	–	0.70	–
o-АФ	4.64± ±0.05	–	4.72	4.65± ±0.06	–	5.47± ±0.06	–	0.01	–	0.83	–
m-АФ	4.24± ±0.02	–	4.17	4.28± ±0.06	–	4.91± ±0.05	–	0.04	–	0.67	–
n-АФ	5.52± ±0.03	–	5.50	5.62± ±0.08	–	6.08± ±0.09	–	0.10	–	0.56	–
o-ФДА	3.15± ±0.05	5.10± ±0.02	4.47	3.16± ±0.02	5.13± ±0.09	3.27± ±0.02	5.72± ±0.02	0.01	0.03	0.12	0.62
m-ФДА	3.24± ±0.03	5.29± ±0.04	4.88	3.32± ±0.06	5.35± ±0.07	4.74± ±0.02	5.89± ±0.05	0.08	0.06	1.50	0.60
n-ФДА	3.37± ±0.02	6.43± ±0.05	6.08	3.42± ±0.07	6.47± ±0.05	6.47± ±0.04	7.00± ±0.08	0.05	0.04	3.10	0.57

Так, для *n*-фенилендиамина при оптимальном значении pH (3.5–5.0) в водной среде (в отсутствие мицелл аПАВ), исходя из соответствующих значений pK_{a1} и pK_{a2} , в растворе преобладает форма монокатиона, следовательно, нуклеофильное присоединение по карбонильной группе ДМАКА возможно только по одной из непротонированных аминогрупп с образованием продукта реакции XVI (моноазометина, схема 2), которому соответствует в электронных спектрах поглощения одна полоса с $\lambda_{\max} = 590$ нм.

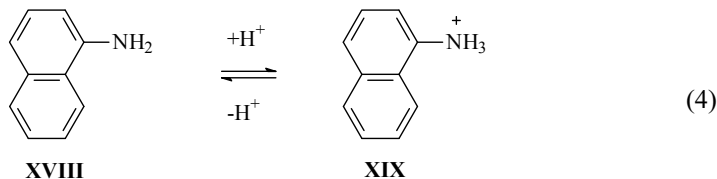


Реакция ароматического диамина с ДМАКА в мицелярной среде ДДС приводит к *выравниванию* соответствующих значений pK_{a1} и pK_{a2} , что делает реальным существование в растворе при оптимальном значении pH (3.5–5.0) как монокатиона *n*-фенилендиамин, так и его нейтральной формы. Поэтому становится возможным образование двух продуктов конденсации **XVI** (см. схему 2) с преимуществом образования формы **XVII** (схема 3), которым соответствуют две полосы в электронных спектрах поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 590$ нм (форма **XVI**) и $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм (форма **XVII**). Эффект выравнивания pK_{a1} и pK_{a2} для *м*-ФДА проявляется в меньшей степени, для *о*-ФДА он практически не отмечался.



Различное влияние мицелл ДДС на моно- и дикатионы фенилендиаминов объясняется распределением в них зарядов. Так, в дикатионе *о*-фенилендиамин заряды сосредоточены в одной плоскости в *цис*-положении друг к другу. Поэтому ассоциация с ионами ДДС становится маловероятной. Напротив, для *n*- и *м*-фенилендиаминов констатируется взаимодействие дикатионов с мономерными анионами ДДС. Наличие ароматического ядра в *n*- и *м*-фенилендиаминах создает благоприятные условия для гидрофобного взаимодействия с углеводородными радикалами ассоциированных анионов додецилсульфата. В совокупности с кулоновским притяжением разноименно заряженных дикатионов *n*- и *м*-фенилендиаминов и додецилсульфат-ионов это приводит к возрастанию устойчивости ассоциатов $\text{R-Ph-(NH}_3\text{)}_2^+(\text{ДДС})_2^-$, растворимых в мицеллах аПАВ.

Авторами [37] изучено влияния мицелл ДДС на состояние диариламина (α -нафтиламина, Nh-NH_2) в кислых средах, который в системе IV является органическим реагентом, а в системах I, III и V (см. рис. 4.1) – аналитом:



Известно, что Nh-NH_2 в водных растворах существует в двух равновесных формах: протонированной (XIX) и молекулярной (XVIII) (схема 4). Значение pK_a для $\text{Nh-NH}_2 = 3.92$.

Изучение электронных спектров поглощения Nh-NH_2 ($\lambda_{\text{макс}}$ молекулярной формы ~ 305 нм) в растворах ДДС разной концентрации (до ККМ и после) (рис. 4.13, а) позволило сделать авторам [37] вывод о смещении протолитического равновесия вправо, в сторону увеличения концентрации протонированной ($\lambda_{\text{макс}} = 278$ нм) формы Nh-NH_3^+ , вследствие эффекта «кажущегося сдвига» pK_a .

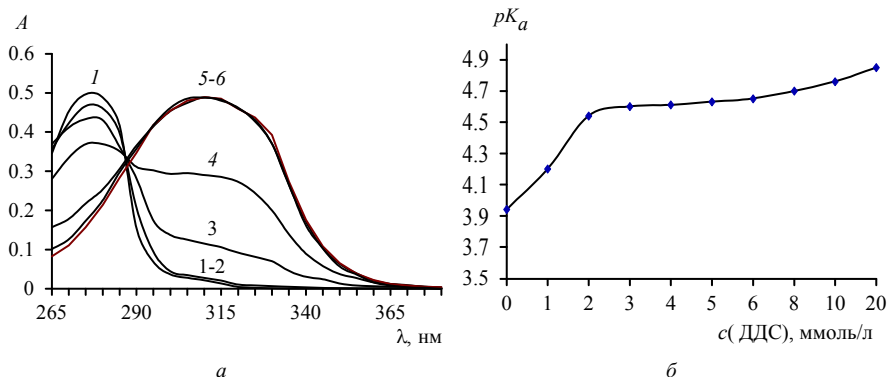


Рис. 4.13. Электронные спектры (а) поглощения НА ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в зависимости от концентрации ДДС: 1–6 соответственно (10; 5.0; 2.0; 1.0; 0.5; 0) $\cdot 10^{-3}$ М (рН 5.2); б – зависимость константы кислотности сопряженной кислоты NaNH^+ от концентрации ДДС (рН 5.2); $c_{\text{НА}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М

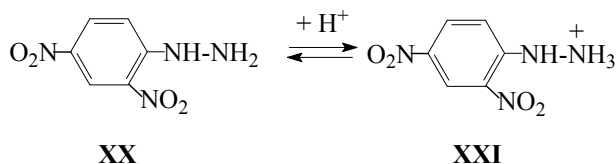
Величина pK_a Nh-NH_3^+ в мицеллярной среде ДДС составила (4.54 ± 0.01), а ΔpK_a соответственно 0.62 единицы по сравнению с водной средой.

Аналогичные эффекты отмечались для таких систем, как ДМАКА – ДДС, ариламин – ДДС, хромазурол S – ОП-10, пирокатехиновый фиолетовый – ДДС, дисульфобенилфлуорон – ДДС, фенилфлуорон – ДДС и др.

Увеличение pK_a протонизации Nh-NH_2 в присутствии мицелл ДДС, по сравнению с водной средой, свидетельствует о солубилизации протонированной формы Nh-NH_3^+ отрицательно заряженными мицеллами ДДС и смещении протолитического равновесия в сторону увеличения ее концентрации. Таким образом, мицеллы ДДС стабилизируют нереакционноспособную протонированную форму Nh-NH_3^+ . Однако концентрирование этой формы в псевдофазе

ПАВ, согласно закону действия масс и обратимости протолитического равновесия, способствует реакциям конденсации в системах I, III и V, что сопровождается увеличением аналитического сигнала (рост оптической плотности).

Смещение протолитического равновесия в мицеллах ПАВ установлено авторами [2, 36] на примере протонирования гидразинов (система II). Реагент – 2,4-динитрофенилгидразин (ДНФГ) в кислых средах также протонируется:



Количественно оценены значения pK_a ДНФГ в растворах ионных (ЦПХ и ДДС) и неионных (ТХ-305) ПАВ. Для этого реагента так же как в вышеуказанных системах, в мицеллярных растворах ПАВ констатировали эффект «кажущегося сдвига» pK_a (табл. 4.9). Так, pK_a ДНФГ в водной среде (1.3 ± 0.1) дает основание полагать, что его конденсация с карбонильными соединениями возможна при $\text{pH} > 1.3$, когда в растворе ДНФГ преобладает непротонированная

Таблица 4.9

Результаты расчета pK_a ДНФГ в растворах ПАВ различной концентрации ($\lambda_{\text{опт}} = 360$ нм, $d_m = 0.655$, $d_1 = 0.2$, $n = 3$, $P = 0.95$)

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}$, М	A	$A_m - A$	$A - A_1$	$\lg \frac{A_m - A}{A - A_1}$	pK_a	ΔpK_a
ЦПХ	$5 \cdot 10^{-4}$	0.44	0.22	0.24	-0.04	1.29	-0.03
	$1 \cdot 10^{-3}$	0.47	0.19	0.27	-0.16	1.17	-0.15
	$2 \cdot 10^{-3}$	0.49	0.17	0.29	-0.22	1.11	-0.21
ДДС	$5 \cdot 10^{-3}$	0.36	0.3	0.16	0.28	1.61	0.29
	$1 \cdot 10^{-2}$	0.32	0.34	0.12	0.47	1.80	0.48
	$2 \cdot 10^{-2}$	0.28	0.37	0.08	0.65	1.98	0.66
ТХ-305	$5 \cdot 10^{-3}$	0.49	0.16	0.29	-0.26	1.07	-0.25
	$1 \cdot 10^{-2}$	0.54	0.12	0.34	-0.47	0.86	-0.46
	$2 \cdot 10^{-2}$	0.57	0.09	0.37	-0.61	0.72	-0.60

Примечание. A – оптическая плотность смеси двух форм; A_m – оптическая плотность нейтральной молекулы ДНФГ, A_1 – оптическая плотность протонированной формы ДНФГ.

(реакционно-способная) форма реагента XX. С уменьшением pK_a (мицеллы ЦПХ и ТХ-305), концентрация непротонированной (реакционно-способной) формы возрастает, что является благоприятным фактором для конденсации ДНФГ с карбонильными соединениями и подтверждается экспериментальными данными в реакциях образования ациформ нитросоединений (система II). Тогда как увеличение pK_a ДНФГ (мицеллы ДДС) приводит к уменьшению концентрации непротонированной (реакционноспособной) формы, что неблагоприятно для протекания данной реакции.

4.3.3. Смещение таутомерных равновесий

Смещение таутомерных равновесий в мицеллярных растворах ионных ПАВ в системах I–V установлено при образовании оснований Шиффа (табл. 4.10, система I), гидразонов (система III) и азосоединений (система IV) [28, 34, 36].

Таблица 4.10

Примеры таутомерных аналитических форм и виды таутомерии в системах I, II, IV (см. рис. 4.1)

Система (субстрат)	Тип таутомерии	Таутомерная форма, стабилизированная псевдофазами ионных ПАВ
I (Основание Шиффа)	1) кетимин-енаминная 2) хинон-гидразонная	
II (Гидразон)	Нитро-изонитро	
IV (Азосоединение)	Азохинон-гидразонная	

Первопричиной стабилизации хиноидных аналитических форм (табл. 4.10) является *электростатическое* взаимодействие их ионов с противоионами мицеллярных агрегатов ПАВ. Такое взаимодействие реализуется и при образовании малорастворимых ионных ассоциатов этих форм с ионами ПАВ при концентрации последних ниже ККМ (см. гл. 3). При этом характер гидрофобных взаимодействий, приводящий к изменению микроокружения в ионных ассоциатах, является аналогичным таковому при взаимодействии заряженных аналитических форм с мицеллами ионных ПАВ. Эти обстоятельства подтверждаются идентичностью ряда физико-химических свойств (сохранение полосы поглощения в спектре, однотипные сдвиги этих полос и др.) ионных ассоциатов ОР-ПАВ в домицеллярных и в мицеллярных растворах ПАВ.

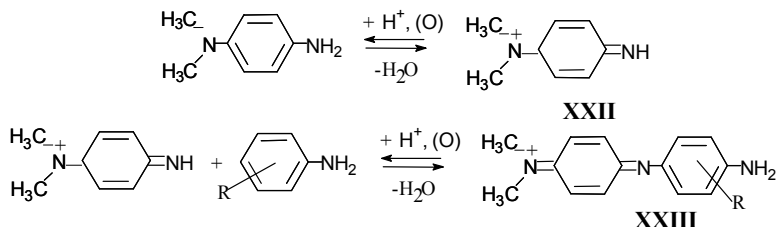
В отличие от труднорастворимых ионных ассоциатов ОР-ПАВ в растворах с $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$, мицеллы ПАВ, оказывая солубилизирующее действие на эти формы (табл. 4.10) приводят к получению изотропных (пригодных для фотометрирования) систем, что и является одной из причин, приводящей к увеличению чувствительности определения органических аналитов.

4.3.4. Подавление конкурирующих процессов в растворах реактантов

Наличие конкурирующих процессов (гидролиз, окислительная деструкция и др.) в растворах реактантов снижает их активную концентрацию, что приводит к существенному уменьшению выхода аналитической формы. Способность

ионов и мицелл ПАВ подавлять ряд конкурирующих процессов приводит к увеличению активной концентрации реагентов, и в конечном счете, аналитической формы (аналитического сигнала).

Так, например, в реакции окислительной конденсации ариламинов с *N,N'*-диметил-4-фенилендиамин (ДМФДА, система III) образуется неустойчивый интермедиат *N,N'*-диметиламмоний-4-фениленин (краситель Вурстера, форма XXII) [2]:



Как известно, краситель Вурстера в растворе неустойчив, т. к. подвергается конкурирующему процессу – дальнейшей окислительной деструкции [46].

Концентрация этой неустойчивой в водной среде формы (XXII) определяет выход продукта реакции окислительной конденсации – индамина (XXIII).

В мицеллярной среде аПАВ концентрация XXII резко возрастает (рис. 4.14, а, 1), что связано с подавлением конкурирующего процесса – окислительной деструкции (XXII) в мицеллах аПАВ.

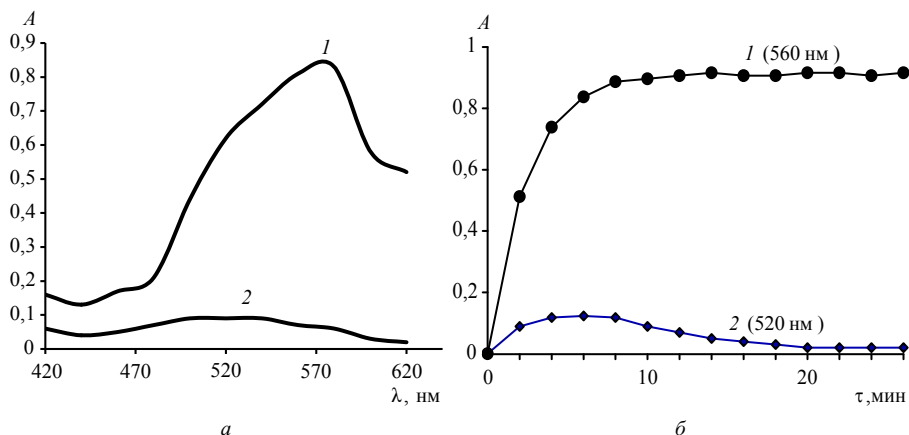


Рис. 4.14. Спектры поглощения (а) и зависимости $A - \tau$ (б) для систем: ДМФДА – ДДС – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1); ДМФДА – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2). $c_{\text{ДМФДА}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{ДДС}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1 \cdot 10^{-3}$ М. рН = 3

Трансформация электронных спектров поглощения обусловлена сольбилизацией положительно заряженной формы (XXII) отрицательно заряженными

мицеллами аПАВ (ДДС) с образованием смешанных мицелл, что приводит также и к повышению устойчивости формы (XXII) во времени (рис. 4.14, б, 1).

4.4. Применение в анализе

В табл. 4.11 сведены варианты определения карбонилсодержащих аналитов (система 2,4-динитрофенилгидразин – карбонильное соединение – катионный ПАВ, ЦПХ) и ариламинов (система 4-диметиламинокоричный альдегид – арил-амин – анионный ПАВ, ДДС) в мицеллярных растворах ионных ПАВ.

Таблица 4.11

Некоторые аналитические характеристики систем органический реагент – органический аналит – ионный ПАВ ($l = 1$ см)

№ п/п	Аналит	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ε , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	ПрО, моль/л	ДОС, мкг/мл
1	2	3	4	5	6
Система: карбонилсодержащий аналит – ДНФГ – ЦПХ [4, 36]					
1	Ацетон	430	$4.4 \cdot 10^4$	$6.8 \cdot 10^{-7}$	0.060–0.74
2	Анисовый альдегид	470	$4.0 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.28–2.1
3	Бензальдегид	470	$2.1 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	0.25–1.4
4	<i>n</i> -Бензохинон	560	$1.7 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.22–1.1
5	<i>n</i> -Диметиламино-бензальдегид	480	$2.0 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.18–2.1
6	<i>n</i> -Диметиламино-коричный альдегид	500	$1.3 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^{-7}$	0.060–0.19
7	<i>n</i> -Нитробензальдегид	530	$2.0 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.18–1.9
8	<i>m</i> -Нитробензальдегид	470	$2.0 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.18–2.0
9	<i>n</i> -Хлорбензальдегид	470	$2.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.20–2.1
10	2,4-Дисульфо-бензальдегид	480	$1.9 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	0.28–2.3
11	Стрептомицин	430	$2.9 \cdot 10^4$	$7.0 \cdot 10^{-7}$	2.1–87
Система: ариламин – ДМАКА – ДДС [3, 25–38]					
12	Анилин	520	$9.9 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.040–1.0
13	Анестезин	550	$5.8 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	0.30–4.0
14	Антралиловая кислота	520	$1.8 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	0.25–6.0
15	<i>n</i> -Аминобензойная кислота	540	$7.8 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	0.10–4.0
16	<i>o</i> -Аминофенол	540	$2.4 \cdot 10^4$	$9.2 \cdot 10^{-7}$	0.50–6.0
17	<i>n</i> -Аминофенол	540	$4.8 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^{-7}$	0.15–9.0
18	Бензидин	615	$1.1 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.10–3.0
19	Дианизидин	585	$9.6 \cdot 10^4$	$8.2 \cdot 10^{-8}$	0.30–3.0
20	Метаниловая кислота	540	$6.8 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	0.50–5.0

Окончание табл. 4.11

1	2	3	4	5	6
21	<i>m</i> -Нитроанилин	555	$7.4 \cdot 10^4$	$7.2 \cdot 10^{-8}$	0.010–8.0
22	<i>n</i> -Нитроанилин	570	$7.1 \cdot 10^4$	$7.2 \cdot 10^{-8}$	0.10–12
23	Новокаин	570	$6.3 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	0.40–5.6
24	Новокаионамид	570	$5.9 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	0.20–4.0
25	Норсульфазол	575	$5.1 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	0.10–5.0
26	Органиловая кислота	540	$2.2 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	0.25–6.0
27	ПАСК	550	$7.6 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	0.40–8.0
28	Сульфаниловая кислота	550	$6.6 \cdot 10^4$	$5.8 \cdot 10^{-7}$	0.10–6.0
29	Стрептоцид	565	$7.2 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	0.10–2.0
30	Сульфацил натрий	565	$7.4 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.10–6.0
31	Сульфapiридазин	570	$6.7 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.10–6.0
32	Сульфадимезин	575	$7.4 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.10–4.0
33	Сульфамометоксин	575	$7.1 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.10–5.0
34	Сульфадиметоксин	575	$6.9 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	0.16–6.6
35	Сульфален	575	$8.1 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.10–5.0
36	<i>n</i> -Толуидин	530	$5.3 \cdot 10^4$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	0.25–2.0
37	Уросульфан	575	$5.7 \cdot 10^4$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	0.10–1.0
38	<i>o</i> -Фенилендиамин	580	$8.6 \cdot 10^4$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.080–0.80
39	<i>m</i> -фенилендиамин	590	$9.5 \cdot 10^4$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.060–0.080
40	<i>n</i> -Фенилендиамин	630	$1.1 \cdot 10^5$	$9.3 \cdot 10^{-8}$	0.080–0.90
41	Фталазол	575	$6.3 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^{-7}$	0.10–2.0
42	Церукал	560	$5.7 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	0.20–8.0
43	Этазол	575	$5.4 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.10–5.0

Список литературы к главе 4

1. *Коренман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М., 1970.
2. *Доронин С. Ю.* Реакции конденсации в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ионных ПАВ: закономерности, прогнозы, применение в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2009.
3. *Гусакова Н. Н.* Теоретические и прикладные аспекты применения в фотометрическом анализе систем первичные ароматические амины – ароматические альдегиды – аПАВ. Саратов, 2002.
4. *Бурмистрова А. А.* Аналитические возможности реакции 2,4-динитрофенилгидразина с некоторыми карбонильными соединениями в мицеллярных средах ПАВ: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2010.
5. *Вережников В. Н.* Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж, 1984.

6. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. М., 2007.
7. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
8. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л., 1975.
9. Бельский В. Е. Влияние структуры органических соединений на их солюбилизацию мицеллами додецилсульфата // Изв. АН. Сер. Химия. 1999. № 5. С. 873–878.
10. Mittal K. L., Mukerjee P. Micellization, solubilization, and Microemulsion. N.Y., 1977. P. 1–13.
11. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттел; пер. с англ. М., 1980.
12. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72, вып. 4. С. 532–549.
13. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 11. С. 995–1008.
14. Fendler J. H. Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry // Chem. Rev. 1987. Vol. 87, № 5. С. 877–899.
15. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
16. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л., 1990. 240 с.
17. Штыков С. Н., Паришина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.
18. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов / пер. с англ. М., 1979.
19. Mchedlov-Petrosyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80, № 7. P. 1459–1510.
20. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Задымова Н. М., Потешнова М. В., Бурмистрова А. А., Юрасов Н. А. Ионные и мицеллярные эффекты в супрамолекулярных самоорганизующихся средах ионных ПАВ на примере аналитических систем амины – карбонильные соединения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 1. С. 51–58.
21. Штыков С. Н., Паришина Е. В. Кето-енольная таутомерия в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68, № 1. С. 114–118.
22. Мукерджи П., Кардинал Дж. Р. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. М. Миттала М., 1980. С. 142.
23. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Мицеллярные реакции в спектрофотометрическом анализе // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 1. С. 66–75.

24. Кудрявцева Л. М. Некоторые вопросы теории и практики применения неионных поверхностно-активных веществ в спектрофотометрическом анализе: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1980.

25. Чернова Р. К., Доронин С. Ю., Гусакова Н. Н., Гаврилова Ю. Ю. Избирательность и чувствительность спектрофотометрического определения компонентов лекарственных средств в водных, неводных и организованных средах // Фармацевтический анализ. М., 2013.

26. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. *n*-Диметиламинокоричный альдегид как фотометрический реагент на первичные ароматические амины // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 4. С. 377–387.

27. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Влияние ионов и мицелл ПАВ на физико-химические характеристики систем: первичные ароматические амины – альдегиды // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47, вып. 2. С. 55–60.

28. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Аналитические возможности реакций первичных ароматических аминов с *p*-диметиламинокоричным альдегидом в присутствии ионов и мицелл ПАВ // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 5. С. 471–478.

29. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Конденсация *n*-(диметиламино)коричного альдегида с анилином и его замещенными в мицеллярных средах // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75, вып. 2. С. 288–295.

30. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Мызникова И. В. Влияние нанореакторов – мицелл ПАВ на протонирование замещенных анилина в реакциях конденсации с альдегидами // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48, вып. 6. С. 113–116.

31. Чернова Р. К., Гусакова Н. Н., Доронин С. Ю., Еременко С. Н. Фотометрическое определение анилина и его моновитропроизводных // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39, № 6. С. 33–35.

32. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Определение примесей парааминофенола в парацетамоле // Фармация. 2001. № 3. С. 35–37.

33. Доронин С. Ю., Гусакова Н. Н., Чернова Р. К. Тест-метод определения анилина в воздухе // Заводск. лаборатория. Диагн. материалов. 2002. Т. 68, № 7. С. 7–10.

34. Чернова Р. К., Доронин С. Ю., Козлова Л. М., Панкратов А. Н., Железко О. И. Мицеллярная экстракция как способ управления аналитическими реакциями // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 714–715.

35. Кленин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин. Саратов, 1977. 176 с.

36. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Бурмистрова А. А. Влияние мицеллярных нанореакторов ПАВ на реакцию 2,4-динитрофенилгидразина с некоторыми альдегидами // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78, № 5. С. 761–765.

37. Чернова Р. К., Доронин С. Ю., Корнеева О. И. Аналитические возможности мицеллярно-каталитических реакций образования азосоединений в системах: ариламины – NO_2^- // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25, № 6. С. 86–93.

38. Корнеева О. И., Чернова Р. К., Доронин С. Ю. Кинетические аспекты взаимодействия нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином в водных и мицеллярных средах // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 4. С. 645–650.

39. Николаева Л. В., Юрасов Н. А., Доронин С. Ю., Чернова Р. К. Реакция стрептоцида с 1,2-нафтохинон-4-сульфонатом в мицеллярных средах катионных ПАВ // Межвуз. сб. науч. статей V Всерос. конф. молодых ученых. Саратов, 2005. С. 189–191.

40. Альбота Л. А., Сердюк Л. С., Заверач М. М. Фотометрическое определение ртути дитизоном и хлоридом N-цетилпиридиния // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, вып. 2. С. 271–274.

41. Альбота Л. А., Сердюк Л. С., Заверач М. М., Ранчук Л. М. Исследование соллобилизированных рубеанатов никеля и меди в присутствии ОП-10 // УХЖ. 1976. Т. 42, № 3. С. 239–242.

42. Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б., Альбота Н. К. Комплексообразование ионов галлия и алюминия с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ // УХЖ. 1985. Т. 51, № 4. С. 1290–1294.

43. Альбота Л. А. Влияние поверхностно-активных веществ на 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. С. 978–984.

44. Сердюк Л. С., Карасева Л. Б., Альбота Л. А., Денисенко В. П. Реакции редкоземельных элементов с борнопирокатехинфиолетовым комплексом в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32, вып. 12. С. 2361–2367.

45. Альбота Л. А., Мельничук С. Д. Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на фотометрические характеристики водных растворов 8-меркаптохинолина // УХЖ. 1979. Т. 45, № 9. С. 888–891.

46. Теренин А. Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М., 2013. С. 53.

Глава 5

МИЦЕЛЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТОВ

5.1. Концепции мицеллярного катализа

Солюбилизация органических реагентов мицеллярными псевдофазами ПАВ в ряде случаев приводит к изменению скорости и направления химических процессов [1–6].

При исследовании кинетики мицеллярных процессов мицеллу рассматривают как микрореактор, взаимодействующий с субстратом и изменяющий его реакционную способность как в мономолекулярной реакции, так и при взаимодействии с другим веществом. Таким образом, основные факторы, приводящие к мицеллярному катализу, связаны с особенностями солюбилизации реагентов мицеллами ПАВ и спецификой их взаимодействия с микросредой в мицелле. Так, если оба реагента попадают в мицеллу возможен катализ реакции.

Химические реакции органических реагентов в мицеллярных средах ПАВ исследовались в основном в области синтетической органической химии. К настоящему времени физическая органическая химия накопила достаточно большой материал о явлениях «мицеллярного катализа» применительно к реакциям сольволиза [7], гидратации [8], нуклеофильного замещения, окислительно-восстановительных и радикально-цепных реакций [9], а также для фото- и радиационно-химических процессов [10]. Интерес к мицеллярному катализу был преимущественно обусловлен возможностью регулирования скоростей органических реакций, что важно для исследования их механизмов, повышения селективности и увеличения выхода продуктов реакций в органическом синтезе.

Теоретические вопросы мицеллярного катализа рассмотрены в многочисленных обзорах и монографиях [3, 11, 12]. В настоящей монографии обобщены работы в области мицеллярного катализа применительно к аналитической практике.

Для количественного описания каталитического действия мицелл в основном используются две модели – «ферментативная» и «псевдофазная».

5.1.1. Ферментативная модель. Реакции азосочетания

«Ферментативная» модель мицеллярного катализа была разработана Менгером и Портным [13] и развивалась группами Бантона и Фендлера [3, 4, 14–16],

предложившими кинетическое уравнение для реакций первого порядка, с помощью которого определяются параметры мицеллярно-катализируемых реакций – константа скорости в мицеллярной фазе (k_m , с^{-1}), константа связывания субстрата с мицеллой (K , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$), ККМ ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Суть этого подхода состоит в том, что по аналогии с образованием комплекса фермент–субстрат и его превращением [3] делается допущение об образовании комплекса субстрат–мицелла в реакциях псевдопервого порядка, который затем с константой скорости k_m превращается в продукты. При этом наблюдаемая константа скорости реакции k связана с k_m и k_b соотношением [9]:

$$k = \frac{k_b + k_m \cdot K_A [M]}{1 + K_A [M]}, \quad (1)$$

где K_A – константа связывания вещества А, $[M]$ – концентрация мицелл.

Согласно этой концепции реагенты распределяются между водной и мицеллярной фазами в соответствии с законом распределения [1]:

$$P_A = \frac{[A]_m}{[A]_b}, \quad (2)$$

где P_A – коэффициент распределения, $[A]$ – равновесная концентрация солюбилизата А, индексы «м» и «в» означают принадлежность величин к мицеллярной и водной фазам соответственно.

Общую, усредненную по всему объему системы, концентрацию вещества А можно представить:

$$[A]_0 = [A]_m CV + [A]_b(1 - CV) \quad (3)$$

где $[A]_0$ – общая концентрация вещества А, C – концентрация ПАВ, уменьшенная на ККМ (моль/дм^3), V – мольный объем ПАВ, множители CV и $(1 - CV)$ – объемные доли мицеллярной и водной фаз соответственно. Тогда с учетом выражений (2) и (3) можно записать:

$$\frac{[A]_0}{[A]_b} = 1 + (P_A - 1)CV. \quad (4)$$

При условии насыщения фаз растворимость вещества А в мицеллярной фазе ($S_{A,m}$) связана с растворимостью его в чистой воде (S_b) аналогичным уравнением, которое можно представить в виде (5):

$$\frac{S_{A,m}}{S_b} = 1 + K_A C \quad (5)$$

где K_A определяется соотношением

$$K_A = (P_A - 1)V, \quad (6)$$

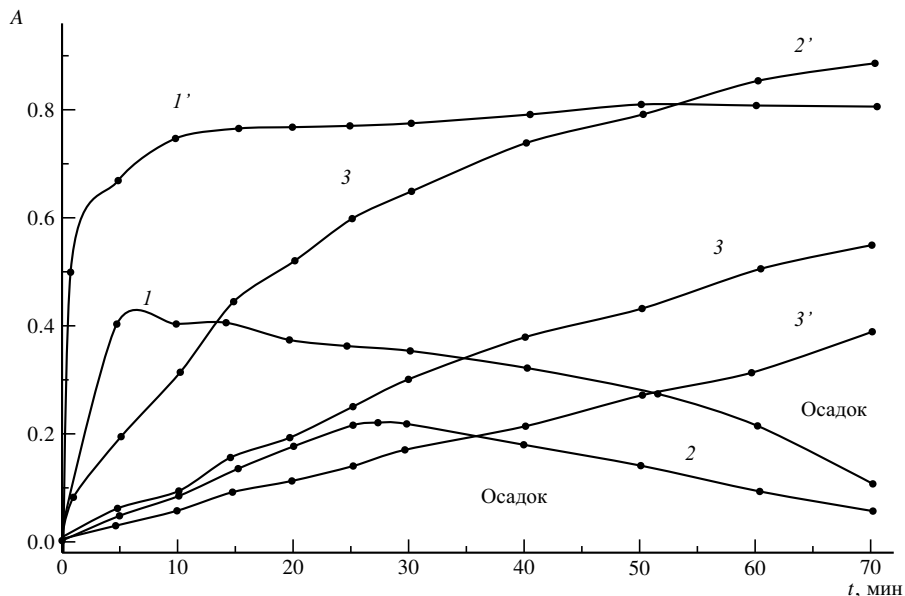


Рис. 5.1. Зависимость $A - t$ систем 1, 2, 3 в водной среде и 1', 2', 3' — в мицеллярной среде $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора додецилсульфата натрия. Концентрации ариламина и ДФА — $1 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{\text{NaNO}_2} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $\text{pH} = 1$, $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм

где K_A (л·моль $^{-1}$) и P_A (моль $^{-1}$) — константа связывания и коэффициент распределения солюбилизата А соответственно.

Таким образом, для малорастворимых солюбилизаторов зависимость растворимости вещества А от концентрации ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии, является эффективным критерием оценки константы распределения. По величинам констант распределения легко прогнозировать эффект концентрирования компонента в мицеллярной псевдофазе, приводящий к явлению «мицеллярного катализа».

Удачным примером применения ферментативной модели мицеллярного катализа является реакция азосочетания дифениламина (постоянная азокомпонента) с диазотированными производными анилина (переменная диазокомпонента): n -нитро-, n -карбокси- и n -сульфо (табл. 5.1, системы 1–3 соответственно).

В этих системах авторами [17] установлены оба мицеллярно-каталитических эффекта: катализ мицеллами анионных ПАВ азосочетания дифениламина с n -нитро- и n -карбоксианилином (рис. 5.1, системы 1, 2) и, напротив, ингибирование реакции ДФА с сульфаниловой кислотой, содержащей ионизированную, при оптимальном pH 1 сульфогруппу (рис. 5.1, система 3). Замедление скорости реакции с сульфаниловой кислотой объяснялось авторами с точки зрения «знакового правила» Хартли.

Рассчитанные значения констант скоростей в водной и мицеллярной средах додецилсульфата натрия (при оптимальной концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ М, см. табл. 5.1) показали, что реакция азосочетания с диазотированными *n*-нитро- и *n*-карбоксиипроизводными анилина ускоряется мицеллами додецилсульфата натрия \sim в 3.4 и 2.4 раза соответственно и ингибируется для реакции диазотированной сульфаниловой кислоты (диссоциированной при pH 1, существующей в растворе в анионной форме) \sim в 5 раз, что согласуется с правилом Хартли.

Таблица 5.1

Константы скоростей реакций NO_2^- с *n*-нитро-, *n*-карбоксии-, *n*-сульфо-производными анилина и дифениламином в водной и мицеллярных средах

Система	$k_s, \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$	
	H_2O	Мицеллы ДДС
1. NO_2^- – <i>n</i> -Нитроанилин* – ДФА	80 ± 5	271 ± 19
2. NO_2^- – <i>n</i> -Карбоксианилин* – ДФА	35 ± 1	85 ± 2
3. NO_2^- – Сульфаниловая кислота* – ДФА	38 ± 4	7.20 ± 0.17

* – аналиты.

Таким образом, согласно «знаковому правилу» Хартли, если реагенты имеют одинаковый заряд, и способны концентрироваться противоположно заряженной мицеллой ПАВ, то скорость реакции возрастает (системы 1, 2). В случае разноименно заряженных реагентов (система 3) мицеллы аПАВ будут их разделять (сепарирующий эффект псевдофаз ионных ПАВ), и скорость реакции уменьшается, что и наблюдалось в исследованных системах.

Аналогичные каталитические эффекты аПАВ были установлены на примерах реакций взаимодействия нитрит-иона с реактивом Грисса и α -нафтил-амином [18].

5.1.2. Псевдофазная модель. Реакции образования оснований Шиффа

Вторая кинетическая концепция «мицеллярного катализа» основана на концентрирующем протекании одной и той же реакции реагентов *A*, *B* в водной и мицеллярной фазах с различными скоростями [1]. Обе модели используют единый подход к определению P_A , K_A , согласно (2), (3), (6). см 5.1.1.

В соответствии с «псевдофазной» моделью, предложенной группой И. В. Березина реагенты распределяются между водной и мицеллярной фазами, реакция протекает в обеих фазах и характеризуется константой скорости второго порядка k_v и k_m , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$. Количественной оценкой солюбилизации реагентов мицеллами являются константы связывания субстрата и нуклеофила.

Скорость реакции v , усредненную по объему всей системы, можно выразить через скорости реакции в мицеллярной (v_m) и водной (v_v) фазах:

$$v = v_m CV + v_v(1 - CV) = k[A]_0[B]_0. \quad (7)$$

где k – наблюдаемая константа скорости реакции.

В каждой из фаз для скорости реакции справедливы выражения:

$$\begin{aligned} v_M &= k_M [A]_M [B]_M, \\ v_B &= k_B [A]_B [B]_B. \end{aligned} \quad (8)$$

Связь между общими концентрациями реагентов, $[A]_0$ и $[B]_0$, их истинными концентрациями в соответствующих фазах устанавливается при помощи уравнений (2) и (3) для каждого реагента. При условии быстрого обмена молекул между фазами из уравнений (2), (3), (7), (8) следует, что:

$$k = \frac{k_M P_A P_B C_V + k_B (1 - C_V)}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)}, \quad (9)$$

здесь K_A и P_A определяются соотношениями (2,6). При условии, что $P_A \gg 1$ и $P_B \gg 1$ (оба реагента сильно связываются с мицеллами) и небольшой объемной доли мицеллярной фазы (разбавленные растворы ПАВ), уравнение (9) можно преобразовать в уравнение (10):

$$k = \frac{k_M P_A P_B C_V + k_B}{(1 + K_A C)(1 + K_B C)}. \quad (10)$$

В этом случае результаты кинетических исследований реакции позволяют рассчитать константы распределения реагентов в водной и мицеллярной фазах и оценить их вклад в каталитический эффект реакции. Пример этой концепции реализован в работе [19] для реакции конденсации анилина с 4-диметиламинокоричным альдегидом.

Мицеллярный катализ, как указано выше, может выражаться в двух противоположных эффектах: 1) увеличении скорости реакции и, как следствие, возрастании концентрации аналитической формы; 2) снижении скорости реакции и уменьшении образующейся аналитической формы.

В соответствии с псевдофазной моделью мицеллярного катализа увеличение порядка реакции на единицу приводит к P -кратному увеличению ее эффективности, где P – коэффициент распределения реагента между водной и мицеллярной фазами.

По полученным значениям констант скоростей реакции образования k_{M_1} и гидролиза k_{M_2} построены зависимости этих констант от концентрации мицелл ДДС (см. рис. 5.2) в реакции образования ОШ с учетом числа агрегации ДДС в цитратном буферном растворе [20].

Из графических зависимостей k_{M_1} и k_{M_2} от $c_{\text{ДДС}}^M$ (см. рис. 5.2) видно, что первоначально отмечается увеличение константы скорости образования k_{M_1} (1) и уменьшение константы скорости гидролиза k_{M_2} (2) ОШ до оптимального в этих условиях значения $c_{\text{ДДС}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М ($c_{\text{ДДС}}^M = 1 \cdot 10^{-4}$ М). Дальнейшее увеличение концентрации ДДС выше $5 \cdot 10^{-5}$ М приводило к увеличению константы

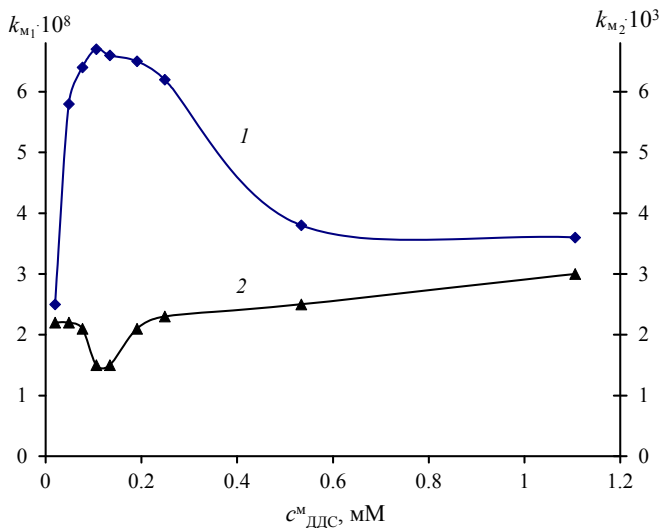


Рис. 5.2. Зависимость констант скоростей образования k_{M1} (1) и гидролиза k_{M2} (2) ОШ от концентрации мицелл ДДС.

скорости гидролиза и уменьшению константы скорости образования ОШ. Такой характер зависимостей объяснялся соотношением концентраций реагента – ДМАКА и мицелл ДДС.

Так, при постоянной концентрации ДМАКА в реакционной смеси 1×10^{-4} М, которая лимитируется растворимостью этого альдегида в воде, константа скорости реакции образования ОШ достигала своего максимума при концентрации мицелл ДДС, равной $1 \cdot 10^{-4}$ М. При этом соотношение $c_{\text{ДМАКА}} : c(\text{мицелл ДДС})$ составило 1 : 1. Следовательно, на одну мицеллу ДДС приходится 1 молекула ДМАКА, иначе каждая мицелла ПАВ сольбилизирует одну молекулу реагента, что является оптимальным условием для конденсации с анилином и образования ОШ. Дальнейшее увеличение концентрации мицелл ДДС при постоянстве концентрации ДМАКА лишь приводило к разбавлению реагента в мицеллярной псевдофазе ДДС ($c_{\text{ДДС}}^{\text{м}} > c_{\text{ДМАКА}}$). Так, при 10-кратном избытке концентрации ДДС по отношению к концентрации ДМАКА скорость реакции синтеза ОШ снижалась в 3 раза (см. рис. 5.2).

Кинетические исследования реакции взаимодействия анилина с ДМАКА в мицеллах ДДС показали, что эффект мицеллярного катализа наблюдается при $C_{\text{ДДС}} \geq 2 \cdot 10^{-3}$ М (ККМ = $1.65 \cdot 10^{-3}$ М), который заключается в 1000-кратном ускорении реакции по сравнению с водной фазой.

В сводной табл. 5.2 сопоставлены значения констант скоростей синтеза и гидролиза продукта ОШ (ДАХ) исследуемой реакции, а также значения соответствующих истинных констант равновесия в водной и мицеллярной средах.

Таблица 5.2

Константы скоростей k и равновесия $K_{\text{равн}}$ реакции конденсации анилина с ДМАКА [19]

Вода	Мицеллы ДДС
$k_1 = (6.4 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{М}^{-2}$	$k_1 = (6.9 \pm 0.4) \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{М}^{-2}$
$k_2 = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$	$k_2 = (1.5 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$
$K_{\text{равн}} = (4 \pm 0.2) \cdot 10^2$	$K_{\text{равн}} = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^3$

Как видно из табл. 5.2, соответствующие константы гидролиза (k_2) имеют сопоставимые значения, а константа скорости образования ОШ в мицеллах ДДС приблизительно в 100 раз больше, чем константа скорости образования ОШ в водной фазе (k_1). Эффект ускорения реакции преимущественно обусловлен концентрированием исходных компонентов в мицелле, о чем свидетельствуют рассчитанные значения константы распределения (810 и 1000 для анилина и ДМАКА соответственно).

Другим примером каталитического действия мицелл аПАВ является реакция окислительной конденсации N,N -диметил- n -фенилендиамин (ДМФДА) с ариламинами (табл. 4.1). Так, например, в системе ДМФДА – o -толуидин – $K_2Cr_2O_7$ (рис. 5.3) мицеллы аПАВ (ДДС) ускоряют реакцию в ~ 5 раз, снижая при этом предел обнаружения o -толуидина более, чем на порядок, по сравнению с таковым для водной среды.

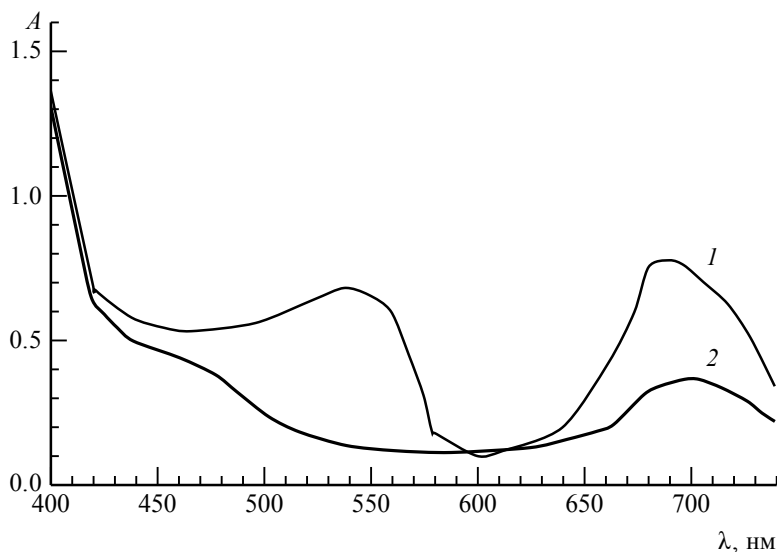


Рис. 5.3. Спектры поглощения системы ДМФДА – o -толуидин – $K_2Cr_2O_7$: 1 – ДДС; 2 – H_2O . $c_{\text{ДМФДА}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $c_{\text{ДДС}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $c_{K_2Cr_2O_7} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $c_{o\text{-толуидин}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $pH = 6$

Каталитический эффект в указанной реакции обусловлен концентрированием в мицеллах аПАВ, вероятно, в поверхностном слое мицелл всех исходных реактантов, включая протонированную форму толуидина при $\text{pH} = 3$.

5.2. Аналитические приложения

Мицеллярный катализ нашел применение в аналитической химии для определения органических аналитов. Для определения последних применяют преимущественно ионные ПАВ. Единичные публикации посвящены применению мицеллярных псевдофаз на основе неионных ПАВ. Исследованные реагенты, ПАВ, а также некоторые аналитические характеристики реакций представлены в табл. 5.3. Как следует из табл. 5.3, влияние мицеллярных сред ионных ПАВ на кинетические параметры аналитических реакций органических реактантов исследовалось в реакциях *присоединения* (№ 1–9, 18–26, 35–36; см. табл. 5.3), *азосочетания* (№ 10–17, 27, 28; см. табл. 5.3) и *замещения* (№ 29–34, 37; см. табл. 5.3).

Реакции *присоединения* представлены конденсацией аминов с О- и N-содержащими реактантами. В качестве реагентов применялись: 4-диметиламинобензальдегид (№ 1–6, 35; табл. 5.3), ариламины (№ 7, 8, 18, 22, 36; табл. 5.3), ванилин (№ 6, 9; табл. 5.3), *м*-окси-, *п*-бром, *п*-нитробензальдегид (№ 6; табл. 5.3), аскорбиновая кислота (№ 20; табл. 5.3), *п*-нитрофенилацетат (№ 21; табл. 5.3), нингидрин (№ 23–26; табл. 5.3), 1,2-нафтохинон-4-сульфокислота (№ 37; табл. 5.3) для определения аминов (гидразин, анилин и его замещенные, пиридин и производные), карбонильных соединений.

Реакции *азосочетания* преимущественно исследованы в мицеллярных средах аПАВ (№ 10–17; см. табл. 5.3). Для определения ариламинов как токсикантов и соединений, обладающих лекарственными свойствами, в качестве реагентов (азосоставляющих) применяли *N*-(1-нафтил)этилендиамин (№ 10–12; см. табл. 5.3), 1-нафтол-4-сульфокислоту (№ 13; см. табл. 5.3), 1-нафтиламин (№ 14, 17; см. табл. 5.3), 2,4,6-триметиланилин (№ 15; см. табл. 5.3), 1-нафтол-6-сульфокислоту, 2-нафтол-3,6-дисульфокислоту, 1-амино-2-метилнафталин (№ 17; см. табл. 5.3), 2-метил-8-хинолинол (№ 27; см. табл. 5.3).

Для определения преимущественно лекарственных аминов в фармпрепаратах, некоторых тиолов исследованы аналитические реакции *замещения* в мицеллярных средах на основе катионных и неионных ПАВ (№ 29–34, 37; см. табл. 5.3) с реагентами: 1-фтор-2,4-динитробензолом (№ 29–33; см. табл. 5.3), 2,6-динитро-4-трифторметилбензолсульфонатом (№ 34; см. табл. 5.3) и 1,2-нафтохинон-4-сульфонатом натрия (№ 37; см. табл. 5.3).

Мицеллярно-каталитическим реакциям с участием аПАВ посвящено 17 работ (№ 1–17; см. табл. 5.3).

Мицеллярные псевдофазы ДДС эффективны при определении бензидаина и *п*-анизидина (№ 2; см. табл. 5.3). Разработанные методики позволяют определять бензидин и *п*-анизидин при их содержании в растворе $(7.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-7}$ М и $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$ М соответственно.

Установлен каталитический эффект мицелл ДДС в реакциях конденсации карбонильных соединений, оксимов (№ 7; см. табл. 5.3) пиридина и его производных (№ 8; см. табл. 5.3) с ариламинами. Каталитическое 100-кратное действие аПАВ также отмечено при определении фенилгидразина (№ 3; см. табл. 5.3), 300-кратное ускорение конденсации 6-аминопенициллиновой и 7-аминоцефалоспориновой кислот (№ 4; см. табл. 5.3) с ДМАБА.

Предложена методика проточно-инжекционного определения пиридина и его производных в мицеллярной среде ДДС со спектрофотометрическим детектированием, основанная на конденсации глутаконового альдегида (интермедиат реакции пиридинового кольца с цианбромидом) с ариламинами и образованием полиметинового красителя (№ 8; см. табл. 5.3). Предел обнаружения составил $6 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-7}$ М для пиридина, пирролилметилпиридина и никотиновой кислоты соответственно. В отсутствие ДДС ДОС для этих аналитов – $3 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$ и $9 \cdot 10^{-6}$ М соответственно. Разработана методика количественного определения никотиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

Таблица 5.3

Реакции мицеллярного катализа в определении органических аналитов

№ п/п	Реагент	ПАВ	Условия, аналит. эффект	Про [ДОС]	Аналит (объект)	Лит.
1	2	3	4	5	6	7
Анионные ПАВ						
Реакции присоединения						
1	ДМАБА	ДДС	Катализ реакции	–	Анилин	[21]
2	То же	То же	<p>pH=2–7; $\lambda_{\text{макс}} = 465 \text{ нм};$ $c_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$</p>	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7} \text{ М}$	Бензидин	[22]
			<p>pH=2–7; $\lambda_{\text{макс}} = 435 \text{ нм};$ $\epsilon = (3.5 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1};$ $c_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$</p>	$(7.0 \pm 0.03) \cdot 10^{-7} \text{ М}$	n-Анизидин	
3	–/–	–/–	100-кратное ускорение	–	Фенилгидразин, гидразин	[23]
4	–/–	–/–	300-кратное увеличение чувствительности	–	6-Аминопенициллиновая и 7-аминоцефалоспориновая кислоты	[24]
5	–/–	–/–	Катализ реакций в 2–4.3 раза	$[(2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-4} \text{ М})]$	Амоксициллин, ампициллин, цефлаксин	[25]

Продолжение табл. 5.3

1	2	3	4	5	6	7
6	ДМАБА, ванилин, м-окси-, п-бром-, п-нитро- бензальдегид	--/--	$\varepsilon_m =$ $= 7.5 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1};$ $c_{\text{ПАВ}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М};$ $\lambda_{\text{макс}} = 468 \text{ нм}$	–	Гидразин	[26]
7	Ариламины	--/--	Катализ реакции	–	Карбонильные соединения, оксимы	[27]
8	Ариламины, цианбромид	--/--	Катализ реакции анионными ПАВ	$[(3-9) \cdot 10^{-6} \text{ М}]$	Пиридин и его производные (никотиновая кислота)	[28]
9	Ванилин	--/--	pH = 1–4	Катализ реакции	Гидразин	[29]
Реакции азосочетания						
10	N-(1-нафтил)- этилендиамин	ДДС	$c_{\text{ПАВ}} = 0.5 \text{ \%};$ pH = 1–2; $c_{\text{реаг}} = 0.01 \text{ \%}$	(0.2–0.5) мкг/мл	Ариламины, сульфонамиды (фармпрепараты)	[30]
11	То же	То же	$c_{\text{ПАВ}} = 0.1 \text{ М};$ pH = 1	$5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$	ПАБК, гидро- хлоротиазид, бендрофлумети- азид, фуросемид	[31]
12	--/--	--/--	pH = 1	–	Анилин, АБК (фармпрепараты)	[32]
13	1-Нафтол-4- сульфокислота	--/--	$c_{\text{ПАВ}} = 8.1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$	–	Ариламины	[33]
14	α -Нафтиламин	--/--	ускорение реакции в 400 раз	–	п-Метоксибен- золдиазоний	[34]
15	2,4,6-Триметил- анилин	--/--	$c_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ М};$ pH = 9.5–10; $\lambda_{\text{макс}} = 380\text{--}500 \text{ нм}$	0.02 мкМ	Фенолы	[35]
16	1-Нафтиламин, N-(1-нафтил)- этилендиамин	--/--	Катализ реакции	[10–100 мкг]	Анилин, СК, сульфонамиды (фармпрепараты)	[36]
17	1-Нафтол-6- сульфокислота, 2-нафтол-3,6- ди- сульфокислота	--/--	Ингибирование реакции	–	4-Нитробензолдиа- зоний	[37]
	1-НА, 1-амино-2-ме- тилнафталин	--/--	ускорение реакции	–	4-Метоксибензол- диазоний	

1	2	3	4	5	6	7
Катионные ПАВ						
Реакции присоединения						
18	Анилин	ЦПХ, ЦТАБ	$c_{\text{реак}} = 0.1 \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 0.1 \text{ М};$ $\text{pH} = 5;$ $\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$	$1.2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$	Никотиновая кислота	[38]
19	Бензилбромид	ГТМАБ	$c_{\text{ПАВ}} = 20 \text{ мМ};$ $t = 25^\circ \text{ C},$ $c(\text{NaHCO}_3) = 20 \text{ мМ}$	–	2,4-, 1,3-Циклопентандион; 5,5-диметил-1,3-циклогександион; этил-3-оксобутаноат; диэтилпропандиат	[39]
20	Аскорбиновая кислота	ЦТАБ	–	–	2,2,6,6-Тетраметил-4-пропионил-оксиниперидин-1-оксим	[40]
21	<i>n</i> -Нитрофенил-ацетат	То же	–	–	Оксимы	[27]
22	<i>m</i> -Фенилендиамин (ФДА); <i>N</i> -фенил- <i>n</i> -фенилендиамин (ФФДА)	ДТАБ, ДДТАБ, ГДТМАБ, ГДТМАБ, ЦПБ	$c_{\text{ФДА}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М};$ $c_{\text{ФФДА}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $\text{pH} = 4-5.5;$ $t = 55^\circ \text{ C}$	[0.5–30 мг/мл]	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	[41]
23	Нингидрин	ЦПХ, ЦТАБ	Катализ реакции	–	Аспаргиновая кислота	[42]
24	То же	ЦТАБ	$c_{\text{ПАВ}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М};$ $\text{pH} = 5,$ Катализ реакции	–	$[\text{Cr}(\text{his})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	[43]
25	То же	То же	Катализ реакции	–	Лейцин, фенил-аланин	[44]
26	То же	–/–	Катализ реакции	–	Триптофан	[45]
Реакции азосочетания						
27	2-Метил-8-хинолинол	ГТМАБ	$\varepsilon_{\text{M}} = 4.72 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$	–	<i>n</i> -Нитроанилин	[46]
28	1-Нафтол-6-сульфо-кислота, 2-нафтол-3,6-дисульфо-кислота	–/–	Ингибирование реакции	–	4-Нитробензол-диазоний	[37]
Реакции замещения						
29	1-Фтор-2,4-динитробензол	ЦТАБ, ЦПХ	$\text{pH} = 5-9.5;$ $c_{\text{ЦПХ}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $c_{\text{реак}} = 8.6 \cdot 10^{-4} \text{ М};$ $t = 25^\circ \text{ C}$	$[(5-3440) \cdot 10^{-6} \text{ М}]$	Тиолы	[47]
30	То же	ЦТАБ	$c_{\text{реак}} = 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $\text{pH} = 9.5;$ $\lambda_{\text{макс}} = 428 \text{ нм}$	$1.8 \cdot 10^{-5} \text{ М};$ $9 \cdot 10^{-7} \text{ М}$	Дигидралазин, Изониазид	[48]
			$c_{\text{реак}} = 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $\text{pH} = 9.5; \lambda_{\text{макс}} = 352 (342) \text{ нм}$	$6.3 \cdot 10^{-6} \text{ М};$ $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	Леводопа, Аспартам	

Окончание табл. 5.3

1	2	3	4	5	6	7
31	—//—	То же	$c_{\text{реар}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ М};$ $\text{pH} = 9$	$[(1-100) \cdot 10^{-4} \text{ М}];$ $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	Аминокислоты (фармпрепараты)	[49]
			$c_{\text{реар}} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ М};$ $\text{pH} = 9.5$	(0.05– 0.1) %	ЦТАБ, Тритон Х-100, Аэрозоли 22N, 501, OS	
32	—//—	ЦТАБ	288-кратное ускорение реакции	[(7–70) мкМ]	Карбоцистеин (фармпрепараты)	[50]
33	—//—	То же	230–1100-кратное ускорение реакции	–	Феноксид и тиофеноксид ионы	[51]
34	2,6-Динитро-4- трифтометил- бензол- сульфонат	—//—	Катализ реакции	–	Глицин, фенил- аланин, фенил- глицин	[52]
Неионные и смешанные ПАВ Реакции присоединения						
35	ДМАБА	Тритон Х-114, ДДС	–	[(0.5–110) нг/мл]	Гидразин (вода и био-объекты)	[53]
36	Анилин	То же	$c_{\text{реар}} = 0.033 \text{ М};$ $c_{\text{ПАВ}} = 0.22 \text{ \%};$ 15 мин	(0.05–0.08) мкг/мл	Витамин К ₃ , 1,4-нафтохинон	[54]
37	1,2-Нафтохи- нон-4- сульфонат натрия	Бридж- 35	–	–	Римантадин (фармацевти- ческие препара- ты)	[55]

Данные о протекании мицеллярно-каталитических реакций азосочетания в растворах ПАВ немногочисленны и противоречивы. Аналитический эффект преимущественно связан с псевдофазами аПАВ. Так, установлено мицеллярно-каталитическое действие ДДС на реакцию азосочетания 4-нитробензолдиазония с 1-нафтол-6-сульфокислотой и 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой; 4-метоксибензолдиазония с 1-НА и 1-амино-2-метилнафталином (№ 17; см. табл. 5.3). Авторами отмечается, что для первой реакции мицеллы ионных ПАВ (в т.ч. гексадецилтриметиламмония бромид) снижают ее скорость, для второй – отмечалось ускорение. Установлено ингибирующее действие мицелл ДДС и для реакции азосочетания ряда бензолдиазониев с 1-нафтол-4-сульфоновой кислотой (№ 13; см. табл. 5.3).

Каталитический эффект ДДС, приводящий к улучшению аналитических характеристик реакций азосочетания, выявлен для определения ариламинов, сульфонамидов с *N*-(1-нафтил)этилендиамином (№ 10–12; см. табл. 5.3); фенолов с 2,4,6-триметиланилином (№ 15, см. табл. 5.3). Каталитический эффект, выраженный в 400-кратном ускорении реакции установлен для реакции *n*-метоксибензолдиазония с 1-нафтиламином (№ 14; см. табл. 5.3).

Мицеллярно-каталитические эффекты с участием кПАВ наиболее характерны для реакций присоединения (№ 18–26; см. табл. 5.3) и замещения (№ 29–34;

см. табл. 5.3). Так, предложено определение оксимов по реакции конденсации с *n*-нитрофенилацетатом в псевдофазах бромид цетилтриметиламмония (№ 21; см. табл. 5.3) с аскорбиновой кислотой (№ 20; см. табл. 5.3). Установлен каталитический эффект мицеллярных псевдофаз ЦТАБ в реакциях нингидрина с аминокислотами (№ 23–26; см. табл. 5.3).

Предложен проточно-инжекционный метод с фотометрическим детектированием для определения никотиновой кислоты в мицеллярных псевдофазах ЦТХ и ЦТАБ (№ 18; см. табл. 5.3). Никотиновую кислоту гидролизуют в среде цианбромид (рН = 5) до глутаконового альдегида и конденсируют с анилином. Катионные ПАВ катализируют реакцию образования полиметинового красителя в 2.6–3.3 раза. Предел обнаружения никотиновой кислоты составил $1.2 \cdot 10^{-6}$ М.

Предложен вариант определения тиолов (№29; см. табл. 5.3), основанный на их катализе с 1-фтор-2,4-динитробензолом и мицеллярными псевдофазами катионных ПАВ (ЦТАБ, ЦПХ). Диапазон определяемых содержаний для ряда тиолов составил $(5-3440) \cdot 10^{-6}$ М.

Как отмечалось ранее, мицеллярные псевдофазы ПАВ могут оказывать и ингибирующее действие. Так, в реакции окислительного алкилирования фиксируется замедление скорости восстановления 2,2,6,6-тетраметил-4-пропионилоксипиридин-1-оксима аскорбиновой кислоты в присутствии ЦТАБ (№ 20; см. табл. 5.3).

Описано влияние мицеллярных псевдофаз кПАВ и на селективность реакций конденсации (№19; см. табл. 5.3).

Мицеллярно-каталитические реакции в псевдофазах кПАВ находят применение в анализе лекарственных препаратов. Проточно-инжекционным методом со спектрофотометрическим детектированием (№30, см. табл. 5.3) определяли лекарственные амины: дигидралазин; изониазид; аспартам; леводопа по реакции их с 1-фтор-2,4-динитробензолом. В качестве мицеллярных сред применяли ЦТАБ при оптимальных условиях. Пределы обнаружения соответственно составили для дигидралазина $1.8 \cdot 10^{-5}$ М, изониазида – $9 \cdot 10^{-7}$ М.

Мицеллярно-каталитическое действие нПАВ в реакциях конденсации описано в работах (№ 35–37; см. табл. 5.3). Из них в работах (№ 35, 36; см. табл. 5.3) описано сочетание экстракционного концентрирования с каталитическим действием мицелл. Так, предложен вариант применения смешанных мицелл Тритона X-114 и ДДС для экстракции азина, образующегося в результате конденсации гидразина с ДМАКА. Добавление в эту мицеллярную систему NaCl индуцирует фазовое разделение и способствует концентрированию азина в ПАВ-обогащенной фазе. Диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения для гидразина составили соответственно 0.50–110 и 0.08 нг/мл.

Другим аналогичным вариантом сочетания экстракционного концентрирования с мицеллярно-каталитическим действием нПАВ является определение витамина K_3 и 1,4-нафтохинона после их конденсации с анилином в среде Тритона X-114. Фазовое разделение достигается в пределах 15 минут при 25°C. Предел обнаружения для витамина K_3 и 1,4-нафтохинона составили соответственно 0.05 и 0.08 мкг/мл.

Каталитические эффекты в указанных реакциях приводят к снижению пределов обнаружения на несколько порядков органических аналитов.

Список литературы к главе 5

1. Березин И. В., Мартинек К., Яцимирский А. К. Физико-химические основы мицеллярного катализа // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 10. С. 1729–1756.
2. Мартинек К., Яцимирский А. К., Левашов А. В., Березин И. В. Кинетическая теория и механизмы мицеллярных эффектов в химических реакциях // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттел; пер. с англ. М., 1980. С. 224–246.
3. Фендлер Е., Фендлер Дж. Мицеллярный катализ в органических реакциях: кинетика и механизм. М., 1973. С. 228–358.
4. Fendler J. H., Fendler E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. N.Y.; San Francisco; L., 1975. 545 p.
5. Бельский В. Е. Влияние структуры органических соединений на их солюбилизацию мицеллами додецилсульфата натрия // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 5. С. 873–878.
6. Березин И. В., Кузнецова В. И. Влияние мицелл на скорости реакций и кислотно-основное взаимодействие // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 1. С. 47–51.
7. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991. 251 с.
8. Cho June-Ru, Morawetz H. Catalysis of ionic reactions by micelles. Reaction of chloropentamminecobalt ion with mercury (II) ion in sodium alkyl sulfate solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94, № 2. P. 375–377.
9. Гольдфельд М. Г., Давыдов Р. М. Мицеллярный катализ // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 7. С. 1641–1657. РЖХим. 1973. 1Б996.
10. Turro N. J., Cherry W. R. Photoreactions in Detergent Solutions. Enhancement of Regioselectivity Resulting from the Reduced Dimensionality of Substrates Sequestered in a Micelle // J. Amer. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. P. 7431–7432.
11. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М., 1972. 467 с.
12. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттелла. М., 1980. 598 с.
13. Menger F. H., Portnoy N. E. On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Aggregates // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, № 18. P. 4698–4703.
14. Bunton C. A., Moffatt J. R. Micellar effects upon substitution by nucleophilic anions // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, № 10. P. 2896–2902.
15. Bunton C. A. Micellar Effects on Nucleophilicity // Adv. Chem. Ser. 1987. Vol. 125. P. 425–441.
16. Bunton C. A., Robinson L. Micellar Effects upon the Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate with Hydroxide and Fluoride Ions // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34, № 4. P. 773–780.

17. Корнеева О. И., Чернова Р. К., Доронин С. Ю. Кинетические аспекты взаимодействия нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином в водных и мицеллярных средах // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 4. С. 645–650.

18. Доронин С. Ю., Чернова Р. К. Мицеллярный катализ в системах : ариламин – дифениламин – NO₂ // Журн. общей химии. 2008. Т. 78, № 11. С. 1783–1788.

19. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Гусакова Н. Н. Конденсация *n*-(диметиламино)коричного альдегида с анилином и его замещенными в мицеллярных средах // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75, вып. 2. С. 288–295.

20. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Задымова Н. М., Потешникова М. В., Бурмистрова А. А., Юрасов Н. А. Ионные и мицеллярные эффекты в супрамолекулярных самоорганизующихся средах ионных ПАВ на примере аналитических систем амины – карбонильные соединения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 1. С. 51–58.

21. Martinek K., Yatsimirsky A. K., Osipov A. P., Beresin S. V. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzylideneaniline // Tetrahedron. 1973. Vol. 29. P. 963–969.

22. Кривова С. Б., Митякина М. Г., Яцимирская Н. Т., Осипов А. К. Кинетические методы определения бензидаина с *p*-диметиламинобензальдегидом в присутствии мицелл додецилсульфата натрия // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32, № 4. С. 367–372.

23. Yatsimirsky A. K., Yatsimirskaya N. T., Kashina S. Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reactions and micellar-modified determination of hydrazine and phenylhydrazine // Anal. Chem. 1994. Vol. 66. P. 2232–2239.

24. Yatsimirskaya N. T., Sosnovskaya I. N., Yatsimirsky A. K. Spectrophotometric determination of 6-aminopenicillanic and 7-aminoccephalosporanic acids as the Schiff bases with para-dimethylaminobenzaldehyde in the presence of sodium dodecyl sulfate micelles // Anal. Biochem. 1995. Vol. 229, № 2. P. 249–255.

25. Rabah A. Khalil, Rawya Z. Al-Khayat Micellar catalysis in reaction of some β -lactam antibiotics with *p*-dimethylaminobenzaldehyde // Phys. and Chem. of Liquids. 2008. Vol. 46, № 1. P. 34–46.

26. Яцимирский А. К., Яцимирская Н. Г., Кривова С. Б. Конденсация *p*-диметиламинобензальдегида с гидразином в мицеллярной среде // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62, № 4. С. 916–922.

27. Yatsimirskaya N. T., Yatsimirskii A. T., Martinek K., Beresin S. V. Application of micellar catalysis by surfactants to organic analysis // Intern. Symp. Microchim. Techn. 1977. Davos, 1977. Abstr. S. 1, S.a. 216. РЖХим. 1978. ЗГ247.

28. Esteve-Romero J. S., Monferrer-Pons Ll., Ramis-Ramos G., García-Alvarez-Coque M. C. Enhanced spectrophotometric determination of nicotinic acid in a sodium dodecyl sulphate micellar medium // Talanta. 1995. Vol. 42, № 5. P. 737–745.

29. Соколовская Е. М., Кривова С. Б., Яцимирская Н. Т., Рыбалков В. Н. Кинетика конденсации ванилина с гидразином // Вестн. МГУ. Сер. Химия. М., 1990. 13 с. ил. Библ.: 7 назв. Рус.-Деп. В ВИНТИ 19.07.90 г. № 4070-В90. РЖХим. 1990, 21Б4071 ДЕП.

30. Esteve-Romero J. S., Ramis-Ramos G., Coll R. F., Martin V. C. Flow-injection spectrophotometric determination of arylamines and sulphonamides by diazotization and coupling in micellar medium // *Anal. Chim. Acta*. 1991. Vol. 242. P. 143–146.
31. Esteve-Romero J. S., Simo-Alfonso T. E. F. Garcia-Alvarez-Conque M. C., Ramis-Ramos G. Conventional and thermal lens spectrophotometric determination of p-aminobenzoic acid and arylamine diuretics previous azodye formation in a micellar medium // *Talanta*. 1993. Vol. 40, № 11. P. 1711–1718.
32. Esteve-Romero J. S., García Alvarez-Coque M. C., Ramis-Ramos G. Formation rates and protonation constants of azo dyes in a sodium dodecylsulphate micellar solution // *Talanta*. 1991. Vol. 38, № 11. P. 1285–1289.
33. Sallo A., Tomescu A. Micellar effects upon the azocoupling reaction // *Rev. Roumaine de Chimie*. 1985. Vol. 30, № 9–10. P. 875–881.
34. Tentorio A., Gatti B., Carlini F. M. The effect of surfactants on the kinetics of diazocoupling between p-methoxybenzenediazonium ions and α -naphthylamine // *Dyes and Pigment*. 1985. Vol. 6, № 2. P. 107–114. *РЖХим*. 1985. 15Б2603.
35. Esteve-Romero J. S., Rodrigues Alvarez L., Garsia Alvarez-Coque M. C., Ramis-Ramos G. Flow-injection spectrophotometric determination of arylamines and sulphonamides by diazotization and coupling in micellar medium // *Analyst*. 1994. Vol. 119, № 6. P. 1381–1386.
36. Ramis-Ramos G., Esteve-Romero J. S., García Alvarez-Coque M. C. Colorimetric determination of arylamines and sulphonamides by diazotization and coupling in a micellar solution // *Anal. Chim. Acta*. 1989. Vol. 223. P. 327–337.
37. Szele I., Zollinger H. Azo coupling reactions structures and mechanism // *Topics in Current Chemistry*. 1983. Vol. 112. P. 1–66.
38. Esteve-Romero J., Capella-Peiro E., Monferrer-Pons L., Garca-Alvarez-Coque C. Flow-injection spectrophotometric determination of nicotinic acid in micellar medium of N-cetylpyridinium chloride // *Anal. Chem. Acta*. 2001. Vol. 427. P. 93–100.
39. Bassetti M., Cerichelli G., Floris B. Chemoselectivity in the presence of surfactants. 1. C–VS o-alkylation in β -dicarbonyl compounds // *Gass. Chim. Ital*. 1986. Vol. 116, № 10. P. 583–585. *РЖХим*. 1987. 8Б4151.
40. Кочергинский Н. М., Гольдфельд М. Г., Давыдов Р. М., Шапиро А. Б. Влияние детергентов на скорость реакций иминоксильных радикалов с аскорбиновой кислотой // *Журн. физ. химии*. 1972. Т. 46, № 9. P. 2375–2376. *РЖХим*. 1973. 2Б1000.
41. Nakano S., Tsujii K., Kawashima T. Flow-injection photometric determination of nanogram levels of iron based on the catalysis of oxidatives coupling of N-phenyl-p-phenylenediamine with m-phenylenediamine in a micellar medium // *Talanta*. 1995. Vol. 42. P. 1051–1056.
42. Kabir-ud-Din A., Salem J. K. J., Kumar S., Khan Z. Effect of cationic surfactants on the addition-elimination type interaction between aspartic acid and ninhydrin // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects*. 2000. Vol. 168, № 3. P. 241–250.

43. *Din K., Akram M., Rafiquee Md. Z. A., Khan Z.* Micellar and salt effects on the rate of the condensation between ninhydrin and $[\text{Cr}(\text{his})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engin. Aspects.* 2001. Vol. 178, № 1–3. P. 167–176.
44. *Din K., Salem J. K. J., Kumar S., Rafiquee Md. Z. A., Khan Z.* Effect of Cationic Micelles on the Kinetics of Interaction of Ninhydrin with-Leucine and-Phenylalanine // *J. of Colloid and Interface Science.* 1999. Vol. 213, № 1. P. 20–28.
45. *Din K., Salem J. K. J., Kumar S., Khan Z.* The Micelle-Induced Interaction between Ninhydrin and Tryptophan // *J. of Colloid and Interface Science.* 1999. Vol. 215, № 1. P. 9–15.
46. *Tsao F.-P., Underwood A. L.* Spectrophotometric determination of nitrite with p-nitroaniline and 2-methyl-8-quinolinol in hexadecyl-trimethylammonium bromide solution // *Anal. Chim. Acta.* 1982. Vol. 136. P. 129–134.
47. *Gerakis A. M., Koupparis M. A.* Kinetic study and analytical application of the micellar catalyzed reaction of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with thiols using fluoride-selective electrode // *Analyst.* 1993. Vol. 118. P. 1001.
48. *Georgiou C. A., Koupparis M. A., Hadjiioannou T. P.* Flow-injection stopped-flow kinetic spectrophotometric determination of drugs, based on micellar-catalyzed reaction with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene // *Talanta.* 1991. Vol. 38, № 7. P. 689–696.
49. *Athanasiou-Malaki E., Koupparis M. A.* Kinetic-potentiometric study and analytical application of micellar-catalysed reactions of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with amino compounds // *Anal. Chim. Acta.* 1989. Vol. 219. P. 295–307.
50. *Pentari J. G., Efstathiou C. E., Koupparis M. A.* Kinetic determination of carbocysteine in syrup based on its reaction with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene monitored with a fluoride-selective electrode // *Intern. J. of Pharm.* 1991. Vol. 77, № 1. P. 41–46.
51. *Chaimovich H., Blanco A., Chayet L., Costa L. M., Monteiro P. M., Bunton C. A., Paik C.* Micellar catalysis of the reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with phenoxide and thiophenoxide ions // *Tetrahedron.* 1975. Vol. 31, № 9. P. 1139–1143.
52. *Bunton C. A., Wright J. L.* Micellar effects upon the reactions of amino acids and their derivatives with 2,6-dinitro-4-trifluoromethylbenzene sulfonate ion // *Tetrahedron.* 1975. Vol. 31, № 24. P. 3013–3017.
53. *Zarei A. R.* Cloud point formation based on mixed micelle in the presence of electrolyte for extraction, preconcentration, and spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in water and biological samples // *Anal. Biochem.* 2007. Vol. 369, № 2. P. 161–167.
54. *Abdollahi H., Bagheri L.* Simultaneous spectrophotometric determination of Vitamin K3 and 1,4-naphthoquinone after cloud point extraction by using genetic algorithm based wavelength selection-partial least squares regression // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 514, № 2. P. 211–218.
55. *Revilla A. L., Hamacek J., Lubal P., Havel J.* Determination of rimantadine in pharmaceutical preparations by capillary zone electrophoresis with indirect detection or after derivatization // *Chromatographia.* 1998. Vol. 47, № 7–8. P. 433–439.

Глава 6

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В РАЗДЕЛЕНИИ, КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТОВ

Экстракция является одним из основных, широко употребляемых универсальных методов *разделения и концентрирования* веществ, интерес к которому не ослабевает в связи с возрастающими требованиями к чувствительности и правильности анализа, зависящими от возможности надежного устранения «матричного эффекта», а также необходимости обеспечения экологической безопасности и приемлемой стоимости анализа.

Экстракция проводится в различных вариантах: жидкость-жидкостная, основанная на применении широкого круга органических растворителей; экстракция расплавами легкоплавких веществ; жидкостная экстракция из твердых матриц; твердофазная, газовая и сверхкритическая флюидная экстракция.

В последнее время развивается направление гомогенной экстракции, основанное на применении в качестве экстрагентов фаз: *водорастворимых полимеров* – для концентрирования аминокислот (Н. Я. Мокшина), микроэлементов (В. М. Шкинев); *поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных классов* – для концентрирования микроэлементов (Y. Shijo, H. Kohara, N. Ishibashi, K. Pytlakowska), белков, ряда органических токсикантов (W. Hinze, D. Perez-Bendito, S. Kumar и др.), которое получило название экстракции «в точке помутнения» (cloud point extraction, CPE, мицеллярной экстракции) [1–8]. Преимуществами мицеллярной экстракции являются: высокие коэффициенты абсолютного концентрирования при малых объемах проб; низкая себестоимость анализа; отсутствие органических растворителей; возможность извлечения гидрофобных и гидрофильных аналитов; экологическая безопасность и инертность по отношению к сложным биологически-активным веществам; возможность сочетания с физико-химическими методами анализа. Варьирование составов композиций ПАВ открывает новые возможности для повышения избирательности мицеллярно-экстракционного концентрирования.

Метод основан на разделении гомогенных растворов ПАВ (или их смесей) при определенных условиях на две изотропные фазы: одна из них, обогащенная ПАВ (*surfactant-rich phase; micellar-rich phase*), концентрирует вещества, до фазового разделения распределенные по всему объему раствора; другая фаза, обедненная ПАВ, или водная фаза (*micellar-dilute phase, micelle-poor; surfactant depleted, aqueous phase*), содержит ПАВ с концентрацией до ККМ и остаточные

количества экстрагируемого вещества (рис. 6.1). Обогащенная ПАВ фаза обычно является *экстрагентом*.

В последние годы определение *органических токсикантов* с предварительной СР-экстракцией привлекает все больший интерес. Это касается, например, приоритетных органических токсикантов: *полиароматических углеводородов (ПАУ)*, *диоксинов*, а также веществ, ранее не определявшихся с высокой точностью – фульво- и гуминовых кислот. В биоаналитической химии мицел-

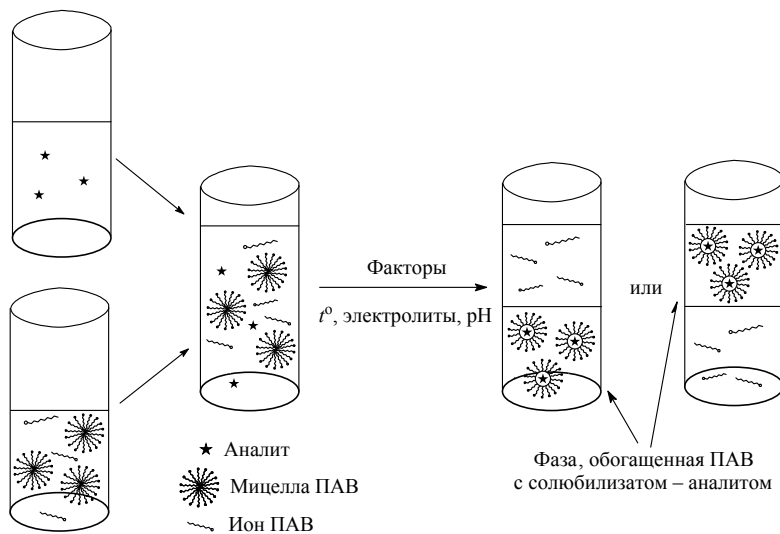


Рис. 6.1. Схема формирования мицеллярной фазы, насыщенной ПАВ и концентрирования в ней аналита в водных растворах

лярная экстракция является также эффективным способом разделения и очистки компонентов биологических жидкостей. Считается, что мицеллярная экстракция фазами неионных ПАВ является наиболее чувствительным, избирательным и экспрессным методом разделения гидрофобных и гидрофильных биоматериалов при массовых анализах большого количества образцов. Так, ряд методик биологической (биохимической) очистки протеинов с использованием мицеллярной экстракции включены в стандарты. Причем обязательным требованием применимости ПАВ для таких целей является наличие низких значений температуры помутнения (T_n). Мицеллярная экстракция стала удобной альтернативой хроматографической очистке и разделению растительных протеинов, причем устраняется мешающее влияние хлорофиллов и фенольных соединений. Большие возможности повышения избирательности разделения в области биоаналитической химии открываются при использовании композиций ПАВ – экстра-

гентов (например, алкилглюкозидных ПАВ в сочетании с водорастворимыми полимерами, полиэтиленгликолем и др.)

Известно два режима проведения мицеллярной экстракции – *изотермический* и *политермический*, с использованием в основном растворов неионных ПАВ. Фактор влияния температуры является определяющим особенно при фазовом разделении водных растворов *оксиэтилированных неионных* ПАВ.

6.1. Влияние температуры на фазовое поведение растворов ПАВ

Чаще всего для целей мицеллярной экстракции в анализе применяются неионные ПАВ с оксиэтильными группами в качестве полярных фрагментов (табл. 6.1). Гидрофобные части молекул могут быть разветвленными углеводородными радикалами, содержать ненасыщенные и ароматические группы. В отличие от ионных ПАВ, для нПАВ объемы обеих частей молекулы либо близки, либо полярная часть молекулы может быть значительно больше неполярной.

Таблица 6.1

Некоторые характеристики водных растворов нПАВ [9]

Название нПАВ	N	m	$t_{\text{пом}}, ^\circ\text{C}$	Локализация миц. фазы
Оксиэтилированные производные алкилфенолов $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$				
ОП-7	8–10	6–7	66 ± 2	Внизу
Тритон X-100	8–9	10	74 ± 3	Внизу
ОП-10	8–10	10–12	87 ± 2	Внизу
Тритон X-305	8	30	> 100	–
Оксиэтилированные производные спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$				
Синтанол ДТ-7	10–13	7	56 ± 1	Вверху
Синтанол ДС-10	10–18	8–10	74 ± 3	Вверху
ОС-20	18–20	20	88 ± 2	Внизу
Бридж 35	12	23	> 100	–
Оксиэтилированные алканоамиды $C_nH_{2n+1}CONH(CH_2CH_2O)_mH$				
Синтамид-5К	10–16	5–6	45 ± 2	Вверху
Полиэтиленгликолевые производные сложных эфиров жирных кислот и многоатомных спиртов $C_nH_{2n+1}C[CH_2O(CH_2CH_2O)_mH]_2$				
Твин-80	17	20	91 ± 3	Внизу
Блоксополимеры этиленоксида и пропиленоксида $HO(C_2H_4O)_m(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$				
Проксанол-305	52	68	76 ± 1	Внизу
Проксамин-385	86	66	85 ± 3	Внизу
Проксанол-168	61	31	90 ± 3	Внизу

Одним из самых ярких свойств растворов нПАВ является их *температурная зависимость*, приводящая к *фазовому разделению* гомогенных растворов (эффект помутнения), на чем основан применяемый в анализе метод СР-экстракции.

6.1.1. Помутнение как характеристическое свойство водных растворов оксиэтилированных неионных ПАВ

Хорошо известно, что растворы нПАВ при нагревании в определенном концентрационном интервале (в аналитической мицеллярной экстракции это $\sim 10\%$), становятся «мутными», т.е. сопровождаются сильным светорассеянием.

Для аналитических целей важное значение имеют не только температура помутнения (фазового разделения системы), но и скорость формирования фазы, ее объем, оптическая прозрачность в УФ- и видимой области спектра, вязкость, компактность.

В работе [9] на примере оксиэтилированных алкилфенолов показано, что вышеназванные требования к получению ПАВ-насыщенной фазы удобно реализовать на примере доступного и эффективного нПАВ ОП-10 (промышленного аналога Тритона X-100) с длиной углеводородной цепи C_{8-10} и числом оксиэтильных звеньев не выше 12. Температура (точка) помутнения сильно зависит от длины полиоксиэтиленовой цепи и в меньшей степени от размера гидрофобного радикала, как это видно из табл. 6.1 и рис. 6.2. На рис. 6.2 представлена зависимость точек помутнения при определенной массовой концентрации от числа оксиэтиленовых групп для нПАВ с C_{12} .

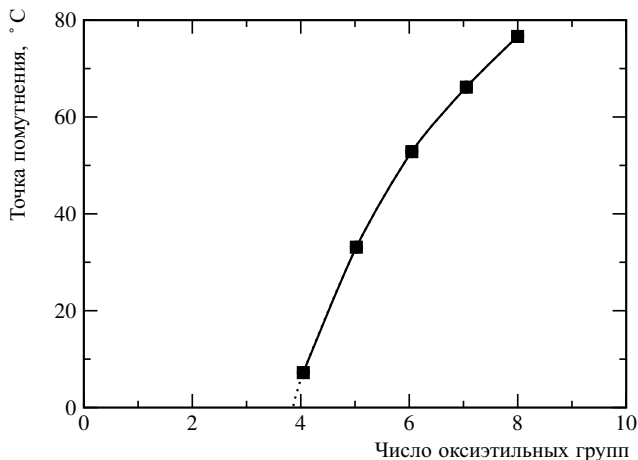


Рис. 6.2. Зависимость точки помутнения от длины оксиэтиленовой цепи для нПАВ с C_{12} в углеводородных радикалах [10]

Влияние концентрации ПАВ, на температуру, объем и скорость формирования мицеллярной фазы – экстрагента на примере ОП-10 показаны на рис. 6.3.

На основе анализа большого количества фазовых диаграмм различных нПАВ [10] установлена последовательность фазовых структур, образующихся

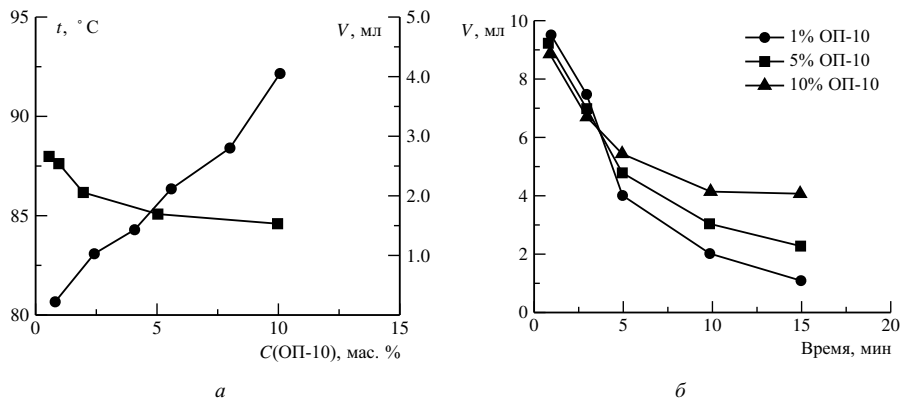


Рис. 6.3. Влияние исходной концентрации ОП-10 на температуру помутнения, объем (а) и скорость формирования (б) мицеллярной фазы [9]

в растворах нПАВ при повышении температуры: сферические мицеллы, дискретная кубическая фаза, стержнеобразные мицеллы, гексагональная, ламелярная, биконтинуальная кубическая, губчатая фазы и обращенные мицеллы (см. рис. 6.4). Повышение температуры и увеличение длины оксиэтиленовой цепи оказывают противоположные эффекты на последовательность образования таких структур.

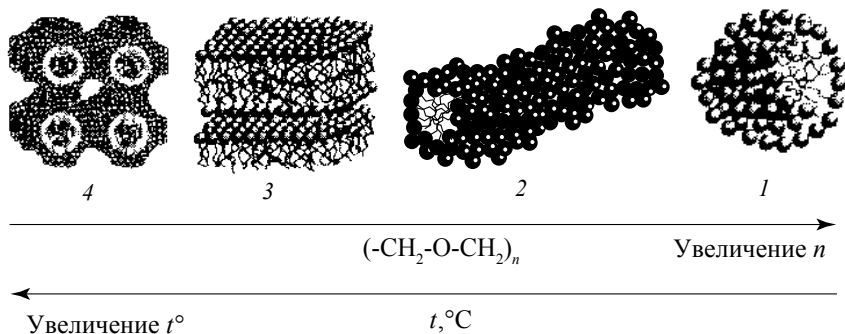


Рис. 6.4. Зависимость типа самоорганизующихся структур нПАВ от длины оксиэтиленовой цепи и температуры: 1 – сферическая мицелла; 2 – стержнеобразные; 3 – ламелярная фаза; 4 – губчатая фаза

Последовательность образующихся самоорганизованных структур свидетельствует о том, что критический параметр упаковки (КПУ, гл. 2) постепенно увеличивается с ростом температуры, что можно объяснить только уменьшением площади полярной группы при увеличении температуры. Следовательно,

полярные группы более плотно упаковываются на поверхности агрегата при повышенных температурах, что согласуется с уменьшением гидратации полярных групп (согласно результатам спектроскопических исследований и измерений коэффициентов самодиффузии воды). Аналогичным образом уменьшается с ростом температуры и спонтанная кривизна (см. рис. 6.5).

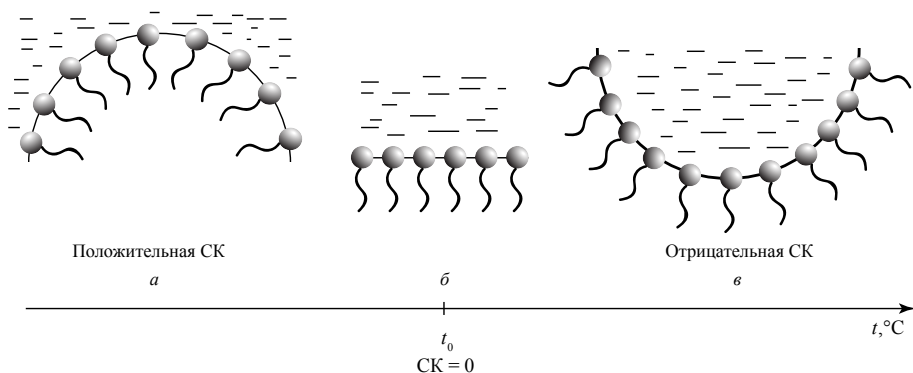


Рис. 6.5. Спонтанная кривизна молекул ПАВ положительна при низких температурах (*a*), отрицательна при высоких (*c*). При определенной промежуточной температуре t_0 СК может принимать нулевое значение (*b*)

Такие температурные зависимости характерны для всего класса неионных оксиэтилированных ПАВ. С увеличением температуры уменьшается взаимодействие между оксиэтиленовыми группами и молекулами воды (растворителя). В результате постепенно уменьшается гидратация оксиэтиленовых групп единообразно для совсем непохожих веществ.

Для фазовых диаграмм оксиэтилированных ПАВ характерна кривая растворимости с нижней критической точкой. Отсюда вытекает, что на эффективное взаимодействие между молекулами растворенного вещества сильно влияет температура, и с ростом температуры отталкивание сменяется притяжением. Это, в свою очередь, может отражать изменения взаимодействий между молекулами растворенного вещества, растворенного вещества и растворителя, молекулами растворителя или комбинацию таких изменений. Экспериментально подтверждены все изменения, однако до сих пор у исследователей нет согласия относительно эффекта, контролирующего состояние системы. Механизм, связанный с взаимодействиями вода – вода, который отражает температурное изменение структуры воды вблизи оксиэтиленовых групп, маловероятен, поскольку обсуждаемые явления наблюдаются и в других растворителях. Предложена также другая модель, отражающая изменение сетки водородных связей между молекулами воды и эфирными атомами кислорода нПАВ. Представляет интерес анализ модели, основанной на влиянии температуры на изменение конформации молекул нПАВ, поскольку эта модель имеет большую предсказательную силу [10].

Полиоксидиэтиленовая цепь может существовать во многих конформационных состояниях, характеризующихся различными энергиями, при этом *гош*-конформация (a-g-a) оксидиэтиленовой группы относительно связи C-C и *анти*-конформация относительно связи C-O обладает наименьшей энергией среди всех конформеров (рис. 6.5). Такая низкоэнергетическая конформация характеризуется большим дипольным моментом и будет доминировать при низких температурах. В то же время у такой конформации небольшой статистический вес. С увеличением температуры будут реализовываться другие конформации с большим статистическим весом. Эти конформации имеют меньший или нулевой дипольный момент, как, например, *анти-анти-анти*-конформация (a-a-a) (рис. 6.6).

Следовательно, в результате конформационных изменений полиоксидиэтиленовые цепи при повышении температуры будут постепенно становиться менее полярными, что приведет к невыгодности их взаимодействия с молекулами воды и, как следствие, к их дегидратации. В то же время взаимодействие оксидиэтиленовых групп между собой станет энергетически более выгодным, что приведет к более плотной упаковке полярных групп в агрегатах молекул нПАВ, а также к более ярко выраженной склонности к фазовому разделению. Последовательность самоорганизованных структур при повышении температуры также является логическим следствием *уменьшения полярности оксидиэтиленовых групп*. Подобные представления применимы для объяснения и других экспериментальных данных.

На помутнение сильно влияет присутствие других растворенных веществ. Как видно из рис. 6.6 электролиты могут как повышать, так и понижать точку помутнения и соответственно могут называться *всаливающими* и *высаливающими*. Это объясняется особенностями взаимодействия нПАВ с растворенным веществом. Эффект более выражен для анионов.

В работах [9, 11, 12] в *политермическом* режиме исследовано влияние катионного и анионного состава 26 солей-электролитов на температуру помутнения водных растворов ОП-10 (рис. 6.7). Объяснение наблюдаемых эффектов дано с позиций возможности адсорбции анионов на гидрофильной полиоксидиэтиленовой цепи неионного ПАВ; комплексообразования катионов металлов с полиоксидиэтиленовой цепью; влияния ионной силы вводимых электролитов.

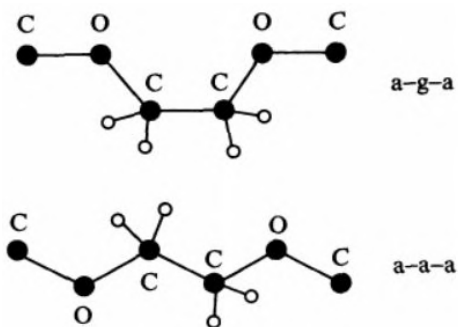


Рис. 6.6. Конформации оксидиэтиленовых групп, различающиеся по стабильности и полярности. Низкоэнергетическая *анти-гош-анти*-конформация более полярна, чем *анти-анти-анти*-конформация [10]

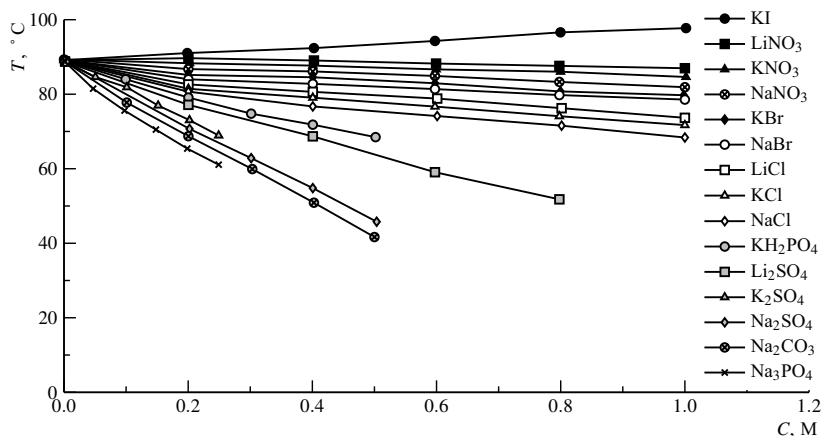


Рис. 6.7. Пример зависимости температуры помутнения водных растворов ОП-10 от концентрации солей щелочных металлов. ($c_{\text{ОП-10}} = 10\%$) [9]

Получены и охарактеризованы 2H^1 ЯМР спектры мицеллярной фазы ОП-10 в оптимальных условиях, свидетельствующие о ее *гексагональной* структуре [9].

Методом *изотермического* титрования для ряда солей натрия определены границы области фазового расслоения в системе ОП-10 – H_2O – электролиты при 25°C (рис. 6.8, 6.9) и получен лиотропный ряд анионов-высаливателей: $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$: анионы с большей высаливаю-

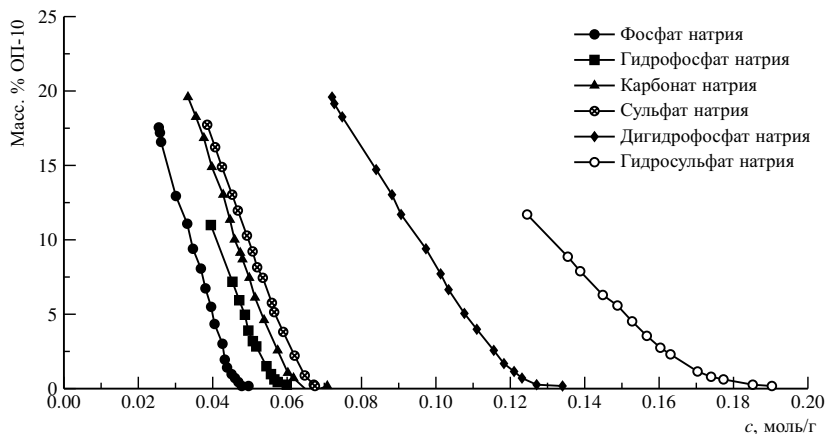


Рис. 6.8. Границы фазового расслоения в системах (ОП-10) – H_2O – соль ($t = 25^\circ\text{C}$) для солей натрия

щей способностью имеют более отрицательные значения $\Delta G_{\text{гидр}}$. Так, $\Delta G_{\text{гидр}}$ (кДж/моль) возрастает в ряду $\text{PO}_4^{3-} (-2765) < \text{CO}_3^{2-} (-1315) < \text{SO}_4^{2-} (-1080) < \text{H}_2\text{PO}_4^- (-465)$ [9, 11, 12]

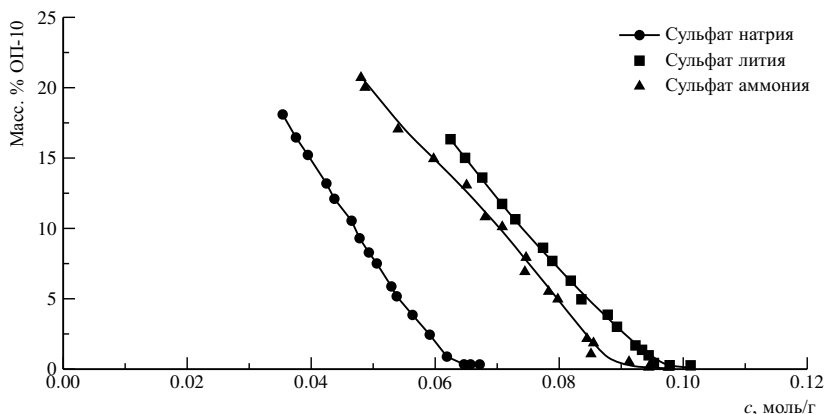


Рис. 6.9. Границы фазового расслоения в системах (ОП-10) – H_2O – соль ($t = 25^\circ\text{C}$) для сульфатов

6.1.2. Зависимость растворимости ионных ПАВ от температуры. Точка Крафта

Известно, что *растворимость* является важнейшим свойством реактантов, определяющим *концентрацию* образующейся аналитической формы, метод ее детектирования, способы расчета констант связывания реактантов с мицеллой и др. (гл. 4).

Большинство ионных ПАВ с большими углеводородными радикалами плохо растворимы в воде при комнатной температуре с образованием истинных растворов. Однако при повышении температуры, образуются типичные мицеллярные растворы (рис. 6.10).

Как видно из рис. 6.10, вначале растворимость ПАВ мала, затем резко повышается при нагревании, начиная с некоторой температуры (точка Крафта, $T_{\text{Кр}}$). Эта точка, наряду с ККМ, является важной физико-химической характеристикой ионного ПАВ.

Появление точки Крафта легко объясняется одновременным проявлением температурной зависимости молекулярной растворимости ПАВ и температурной зависимости ККМ (последняя практически не зависит от температуры). В то же время распад мицелл на составные сольватированные ионы увеличивается с температурой, как это характерно для простых солей. Если такое растворение происходит ниже ККМ, мицеллы не образуются и общая растворимость ПАВ

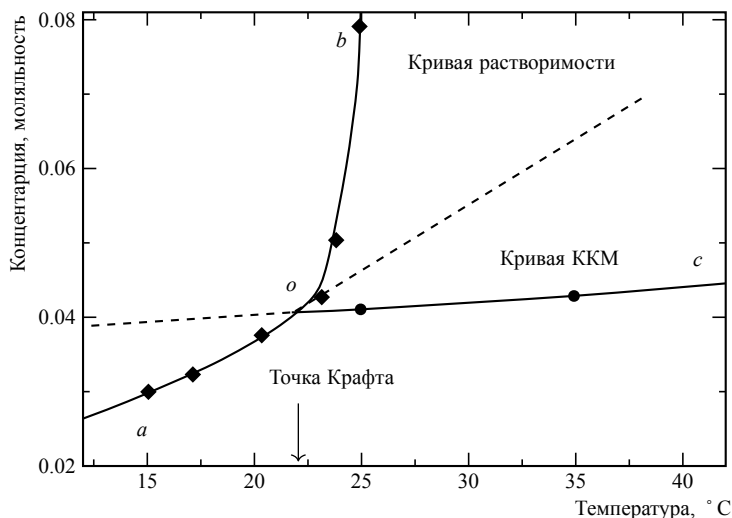


Рис. 6.10. Типичная фазовая диаграмма раствора длинноцепочечного ионного ПАВ

лимитируется низкой молекулярной растворимостью. Когда же молекулярная растворимость достигает ККМ, возникают мицеллы. Характерная особенность процесса мицеллообразования состоит в том, что при увеличении концентрации мицелл практически не происходит изменения концентрации молекулярно растворенного ПАВ. Этот факт и высокая растворимость мицелл объясняют, почему при совсем небольшом увеличении молекулярной растворимости (увеличение $T^{\circ}\text{C}$) наблюдается резкое увеличение общей растворимости ПАВ.

Поле диаграммы (рис. 6.10), ограниченное кривой растворимости aob справа, представляет собой область существования кристаллического ПАВ, ниже кривой aoc находится область мономерного ПАВ, а справа от кривой boc – область существования мицелл. При таком подходе точка Крафта является тройной точкой на фазовой диаграмме системы ПАВ – вода. В этой точке сосуществуют в равновесии все три фазы (твердое, мицеллярное и мономерное ПАВ). В соответствии с правилом фаз, система в этой точке невариантна. При изменении условий равновесие нарушается и исчезают одна или две фазы. Так, если повысить концентрацию при температуре $T_{\text{Кр}}$, то исчезнет мицеллярная фаза и избыток ПАВ перейдет в кристаллическое состояние. При этом концентрация мономерного ПАВ будет оставаться равной ККМ. Если же повышать температуру при концентрации ККМ, то становится невозможным существование кристаллической и мицеллярной фаз и раствор будет истинным.

Из сопоставления кривой общей растворимости (ob) и кривой температурной зависимости ККМ (oc) следует, что аномально резкое возрастание растворимости происходит практически только за счет перехода кристаллического ПАВ

в мицеллы, так как *ККМ* (для большинства ионных ПАВ) слабо изменяется с изменением температуры.

При этой температуре происходит *структурное превращение* в твердой фазе, определяющее возможность «плавления» гидратированного кристаллического ПАВ в водной среде [13].

Таким образом, точка Крафта определяется соотношением энергий ПАВ в твердом кристаллическом состоянии и в мицеллярных растворах. Так энергия мицеллярных растворов слабо изменяется в различных случаях (например, в зависимости от противоиона), в то время как энергия кристаллического состояния из-за параметров упаковки изменяется очень резко.

Точка Крафта может сильно изменяться при изменении строения молекул ПАВ:

- точка Крафта *возрастает* с увеличением длины алкильной цепи, причем отмечается различие в радикалах с четным и нечетным числом атомов углерода;
- точка Крафта сильно зависит от природы полярной группы и противоиона. Наличие солей повышает точку Крафта, другие растворенные вещества ее понижают. Общие закономерности, связывающие точку Крафта и природу противоиона, не установлены [10].

При использовании ПАВ в анализе, важно снизить точку Крафта, что удается варьированием состояния твердого ПАВ. Так наряду с изменением противоиона (точка Крафта выше для бромидов, чем для хлоридов, и еще выше для иодидов), следует учитывать особенности пространственной упаковки гидрофобных цепей, т. е. уменьшения *выгодности* упаковки цепей в твердом состоянии. Для этого используют следующие приемы:

- введение метильных групп или др. заместителей для разветвленных цепей;
- ведение двойных связей в алкильные цепи;
- введение полярных сегментов (обычно оксиэтиленовой группы) между алкильной цепью и ионной группой. Контроль «плавления цепей» очень важен также для биологических систем (биомембран) и достигается регулированием ненасыщенности углеводородных цепей.

6.2. Аналитические приложения

В аналитической практике для целей концентрирования, разделения и определения органических аналитов применяются практически все типы ПАВ и их смешанные композиции, как это видно из табл. 6.2. Однако наибольшее применение нашли неионные ПАВ, значительно реже используются анионные, катионные и цвиттерионные ПАВ в силу разных причин.

Применение мицеллярной экстракции в анализе

№ п/п	ПАВ – экстрагент (метод определения)	Аналит	Объект	ПрО, ДОС, <i>R</i>	Лите- ратура
1	2	3	4	5	6
Неионные ПАВ					
1	Тритон Х-100 (ВЭЖХ с УФ- детектированием)	ПАУ, полихлор- ированные ди- бензо- <i>n</i> -диок- сины	Органы человека	–	[14]
2	То же	Фульво- и гуминовые кислоты	–	$R = 82\text{--}96\%$	[15]
3	–/–	БАВ	Корень женьшеня	–	[16]
4	–/– (ГХ)	Стероидные гликозиды, сапонины	То же	–	[17]
5	–/–	Нитрозамины	Питьевые и сточные воды	ДОС = (2–40) нг/мл, ПрО = 0.87 нг/мл	[18]
6	–/– (СФМ)	Азорубин, Бриллиантовый синий	Пищевые продукты	$\text{ДОС}_1 = 0.02\text{--}3.50 \text{ мкг/мл},$ $\text{ДОС}_2 = 0.05\text{--}3.50 \text{ мкг/мл},$ $\text{Sr} = 3.3\text{--}4.14\%$	[19]
7	–/– (ВЭЖХ-УФ)	2,4-Дихлор- фенол	ООС	$\text{ДОС} = 0.005\text{--}0.5 \text{ мг/л},$ $\text{Sr} = 3.51\%$	[20]
8	–/– (ВЭЖХ)	Сульфанил- амиды	Молоко	$\text{ПрО} = 2.23\text{--}9.79 \text{ мкг/л},$ $\text{Sr} = 0.93\text{--}8.31\%$	[21]
9	–/– (ГХ)	1,6,6-триметил- 6,7,8,9- тетрагидро- фенантро[1,2- β]фуран-10,11- дион (кетон Дан Шина)	Шалфей	(0.147–0.208) мг/г	[22]
10	–/– (СФМ)	Суммарное содержание фенолов	Сточные воды	–	[23]
11	–/– Тритон Х-114	Хризидиновый краситель	Водные среды	–	[24]
12	Тритон Х-114 (ВЭЖХ с флуорес- центным детектированием)	ПАУ	Питьевая и речная вода, почва	–	[25]
13	То же	То же	Водные образцы	ПрО уровня нг/л	[26]
14	–/–	Бензо[а]пирен	–	–	[8]

1	2	3	4	5	6
15	--/	Витамины А и Е	Биообъекты и ООС	–	[27]
16	--/	Нефть	Почвы	$R = 95-98\%$	[28]
17	--/ (ВЭЖХ-УФ)	Биогенные амины и их бензоилпроизводные	Рыба	ПрО = 0.01 мг/л	[29]
18	--/ (ГХ)	Пестициды (форат, диазинон, метилпаратион, фентион, хиналфос)	Моча	ПрО = (0.04–0.08) нг/мл	[30]
19	--/ (капиллярный зонный электрофорез)	Бисфенол А, α - и β -нафтол	Речная вода	ПрО = 0.67–1.67 мкг/л	[31]
20	--/ (ГХ-МС)	Табачные алкалоиды	Табак	ПрО = 7.1 мкг/г	[32]
21	--/ (СФМ)	Парацетамол	Моча	–	[33]
22	--/ (ГЖХ)	Диэтилгексилат, ацетилтрибутилцитрат	Пищевая ПВХ пленка	ПрО = 15–19 мкг/л	[34]
23	--/ (ГХ-МС)	Казеиновые Белки	Коровье молоко	–	[35]
24	--/ (Капиллярный электрофорез)	Фенол, 3-нитрофенол	Природные Воды	ПрО = $2 \cdot 10^{-6}$ – $2.5 \cdot 10^{-6}$ М	[36]
25	--/ (СФМ)	Фенол	Вода	ДОС = 2–400 нг/мл ПрО = 1 нг/мл Sr = 1.73%	[37]
26	--/ (СФМ)	Суммарное содержание Фенолов	Сточные воды	–	[38]
27	--/ (ВЭЖХ)	Галловая, протокатехиновая, <i>n</i> -гидроксibenзойная, ванилиновая, кофейная, сиреневая, <i>n</i> -кумариновая, феруловая, кислоты, гваякол, <i>n</i> -, <i>o</i> -крезолы	Вина	ПрО = 0.01–0.1 мг/л Sr < 5%	[39]

1	2	3	4	5	6
28	--/ (ВЭЖХ)	Пропилгаллат, бу-тилгидроксид- анизол, бутилгидроксид- толуол, <i>трет</i> - бутилгидро- хинон	Пищевые масла	–	[40]
29	--/ Бридж 30 (ВЭЖХ с флуорес- центным детектированием)	ПАУ	Сточные воды	ПрО = 23 нг/л	[41]
30	АОТ (бис-2- этилгексил- сульфо-сукцинат натрия)	Клавулановая кислота	Бульоны, ферментированные бактериями вида <i>S.clavuligerus</i>	–	[42]
31	Генапол Х-080 (флуоресцентная спектроскопия)	ПАУ	Водные среды, почвенные вытяжки	$R \approx 100\%$, ПрО = (2.6–6.8) нг/л	[43]
32	То же	Производные антрахинона	Ревень	–	[44]
33	--/ (ГХ)	ПАУ	Лекарствен-ные травы	ДОС = 0.05–20 нг/мл, Sr = 4.6–6.4%	[45]
34	--/ (ВЭЖХ)	Остол, императорин	Растение <i>Cnidium monnieri</i>	ДОС = (0.52–33.5) мкг/л, ПрО = (93–124) нг/л	[46]
35	--/	Кетон Дан Шина	Шалфей	–	[47]
36	--/	Аэскулин, аэскулетин	Кора плода Цин Пи	–	[48]
37	--/ (СФМ)	Галловая, про- токатеховая, <i>о</i> - и <i>п</i> -кумарино- вая, сирене- вая кисло- ты, рутин, эпи- катехин, лютео- нин, тирозол	Сточные воды	–	[49]
38	--/ (ВЭЖХ)	Фенол, его нитро-, хлор- и метилпроиз- водные	Водные среды	ПрО = 1–10 мкг/л	[50]
39	Тергитол (15-S-7)	ПАУ	Водные растворы	–	[51]
40	То же (флуориметрия)	Варфарин	Фармпрепараты, биологические жидкости (моча)	ДОС = $3.0 \cdot 10^{-9}$ – $1.0 \cdot 10^{-6}$ М, ПрО = $3.3 \cdot 10^{-10}$ М	[52]

1	2	3	4	5	6
41	--/ (ВЭЖХ)	Эстрогены (17 β -эстрадиол, эстрон, диэтил- стильбестрол)	Моча	ДОС = = 5.0–1000 нг/мл, Sr=2.36–5.27 %	[53]
42	Полиоксизтиланы	Протеины	Мясные бульоны	–	[54]
43	--/ (ВЭЖХ)	Резорцин, гид- рохинон, фе- нол, пирокате- хин, м- и о-крезолы	Природные Воды	ДОС = 10–5000 мкг/л; ПрО = 1.7–6 мкг/л, Sr \leq 5.8%	[55]
44	<i>Agrimul NRE 1205</i> полиоксизтиланы	Белки	Грибковая биомасса <i>T. reesei</i>	–	[56]
45	--/ (ВЭЖХ)	Водораствори- мые белки	–	–	[57]
46	<i>mpet</i> -Октилфенол- полиэтоксилат	Бензол, толуол, этилбензол	Сточные воды	–	[58]
47	Смесь нПАВ (полиоксизтиланы)	Холестерол оксидаза	Штамм бактерий <i>Nocardia rhodochrous</i>	–	[59]
48	нПАВ	Билирубин	Сыворотка крови человека	ДОС = 5–120 мкг/л, ПрО = 1.8 мкг/л	[60]
49	нПАВ	ПАУ	–	–	[61]
50	Этоксированный метилдодеканат, нонилфениловый эфир полиоксизтилена	<i>DL</i> -фенил- аланин, <i>L</i> -4- гидроксипро- лин, глицин	–	–	[62]
51	6-Аминохинолил- <i>N</i> - гидроксисук- цинимидил карболат (ЖХ-УФ)	3-Нитротиро- зин, о-, м- и п-тирозин	Моча	ДОС = = (0.05–100) мкМ; ПрО = 15 нМ	[63]
52	Бридж-35 (СФМ)	Фенол	Стандартные образцы	–	[64]
53	нПАВ (СФМ)	Фенол	Сточные воды	–	[65]
54	Твин-80 Твин-20 ПЭГ-400 Спан-20	Галловая, кофейная, про- токатехиновая кислоты, рутин, катехин, эпикатехин	Апельсиновый сок, сточные воды	–	[66]
55	PONPE 7.5, PONPE 10	4-нитрофенол, 4-аминофенол, гидрохинон	Природные Воды	ПрО = 0.1–0.2 мкг/л	[67]
56	ОП-10 (СФМ)	Пищевой краситель – азорубин	Безалкогольные напитки	ДОС = 1.0–30 мг/л; ПрО = 0.3 мг/л	[68]

1	2	3	4	5	6
57	ОП-10 (ВЭЖХ)	Пищевой краситель Е-110	Пищевые продукты	ДОС = 0.7–30 мг/л; ПрО = 0.2 мг/л; Sr = 2–5%	[69]
58	ОП-10, Тритон Х-100, Тритон Х-114 (ВЭЖХ-УФ)	Фенолы	Питьевые, природные, сточные воды, водные экстракты	ДОС = 1–400 мкг/л; ПрО = 0.1–1 мкг/л; Sr = 2–6%	[70]
59	ОП-10, Бридж 35, Тритон Х-305, Синтанол ДС-10 (СФМ)	Гептаналь, бензальдегид, ацетон, 1,4-бензо-хинон	Воды	ДОС = = 0.05–1.1 мкг/мл; Sr = 2–7%	[71]
Анионные ПАВ					
60	ДДС (ГХ)	ПАУ	Почвы, осадки (ил сточных вод)	R = 71–98%	[72]
61	То же (флуориметрия)	То же	Сточные воды	R = 67–93%	[73]
62	ДДСО (ВЭЖХ с флу- ориметрической детекцией)	–/–	ООС	ПрО – нг/л и ниже	[74]
63	То же (ВЭЖХ-УФ)	1,4-Дихлор- бензол	Мёд, водные образцы	ПрО = 2.5 мкг/кг; R = 85–95%	[75]
64	ДДС, ДДБС, ДДСО, Аэрозоль ОТ (ВЭЖХ)	ПАУ, витамин Е, прогестерон	Водные образцы	R = 80–100%	[76]
65	аПАВ ЖХ с МС детектированием	кПАВ (производные алкиламмония)	Сточные воды, ил	R = 91–100%, ПрО = 40–75 нг/г	[77]
66	ДДСО	Гомологи бензалкониевых ПАВ (C ₁₂ , C ₁₄ , C ₁₆), ПАУ	Очищенная, речная и сточная воды	–	[78]
Катионные ПАВ					
67	Трикаприлметил- аммония хлорид (ВЭЖХ-УФ)	Гепатотоксин цианобактерий нодуларин-R	Природные Воды	ПрО = 330 пг/л (пресная вода), 1.3 нг/л (морская вода)	[79]
68	1-Гексадецил-3-бу- тилимидазолия бромид; 1-гексадецил-3- бисбутилимидазолия [(трифторметана)су- льфонил]имид (ВЭЖХ с УФ и флу- оресцентной де- текцией)	ПАУ	Зерновые культуры	ПрО = 0.03 мкг/кг, Sr = 14%	[80]
69	ЦТАБ (УФ-СФМ)	Диазинон	Водные объекты	ДОС = 0.02–24 нг/мл, Sr = 0.76%	[81]

1	2	3	4	5	6
Цвиттер-ионные ПАВ					
70	3-Нонил(децил)-диметиламмоний-пропил сульфат (ВЭЖХ)	Стероидные гормоны, витамин Е	–	$R = 26\text{--}35\%$	[82]
Комбинированные растворы ПАВ					
71	Бридж 35 + ОДТМАХ	Гептаналь, бензальдегид, ацетон, 1,4-бензо-хинон	Воды	ДОС = 0.035–1.1 мкг/мл; Sr = 2–3 %	[71]
72	ДДТАБ + алкилдифенилоксид дисульфонат	Бензол	Сточные воды	$R = 48\text{--}72\%$	[83]
73	ЦТАБ + Тритон X-114, Тритон X-100 (СФМ)	Пищевой краситель Е129 (красный очаровательный)	конфеты, желе, безалкогольные напитки	ДОС = 20–1400 мкг/л	[84]

Как следует из табл. 6.2, неионным ПАВ как экстрагентам посвящено более 57 работ. Наиболее часто применяются: Genapol X-080; Triton X-114; Triton X-100; Brij 30; Brij 35; Brij 56; PONPE-7,5; PONPE-10; ОП-10; и др. Детектирование экстрагированных аналитов часто проводится хроматографически, флуориметрически, УФ-спектроскопически. При этом экстрагенты нПАВ имеют недостатки: высокий фон оптической плотности [27, 72] и высокие сигналы флуоресценции при длинах волн возбуждения более 300 нм. Хроматографическое детектирование экстрактов нПАВ характеризуется большим временем удерживания, в результате чего происходит перекрывание хроматографических пиков ПАВ и более полярных аналитов. Кроме того, термически лабильные аналиты могут подвергаться разложению при температурах, необходимых для фазового разделения некоторых нПАВ в политермическом режиме. Применение смешанных растворов ПАВ в ряде случаев может устранить такие недостатки. Перспективно также использование алкиламмонийсульфатных цвиттер-ионных ПАВ в методологии СР-экстракции, однако, в настоящее время такие ПАВ получили лишь ограниченное применение в силу своей коммерческой недоступности. Описаны также варианты СР-экстракции неионными ПАВ с электрохимическим детектированием и в варианте с проточно-инжекционным анализом [8].

В работах [9–12, 68, 69] показано, что различного типа нПАВ являются универсальными экстрагентами для красителей разных классов, в том числе и для синтетических пищевых красителей (Е102, Е110, Е122, Е124, Е129, Е133, Е151) позволяющими эффективно извлекать их из сложных матриц пищевых продуктов. Разработаны способы мицеллярно-экстракционного концентрирования и фотометрического определения непосредственно в экстрактах указанных

красителей в безалкогольных напитках, концентратах желе и киселей, мармеладе, отличающиеся универсальностью, простотой, экономичностью, низким пределом обнаружения.

Интересные результаты получены авторами [71], показавшими возможность фазового разделения в растворах нПАВ без традиционного температурного воздействия и сильных электролитов, что важно для экстракции лабильных органических аналитов. Так варьированием концентрации щелочи в растворах нПАВ авторами [71] получены рН-индуцированные фазы на основе ОП-10, Тритона X-100, Бридж 35 без дополнительного нагревания, в отсутствие посторонних электролитов. Показана многофакторная роль введенной щелочи (NaOH) на примере системы 2,4-динитрофенилгидразин (ДНФГ) – 4-диметиламинокоричный альдегид (ДМАКА, аналит) – нПАВ – NaOH – C₂H₅ОН. Добавление NaOH в интервале концентраций (2.2–4) М не только приводит к фазовому разделению указанной системы, но также способствует получению аналитической аци-формы образующегося 2,4-динитрофенилгидразона альдегида. Присутствие в системе этанола (с ≤ 20 об. %) обеспечивает получение изотропной (пригодной для фотометрирования) мицеллярно-насыщенной фазы.

Цветометрически (по интенсивности G-параметра цветности (I_G)) оценен характер распределения ациформы 2,4-динитрофенилгидразона 4-диметиламинокоричного альдегида в двухфазных системах на основе Бридж 35 (рис. 6.11).

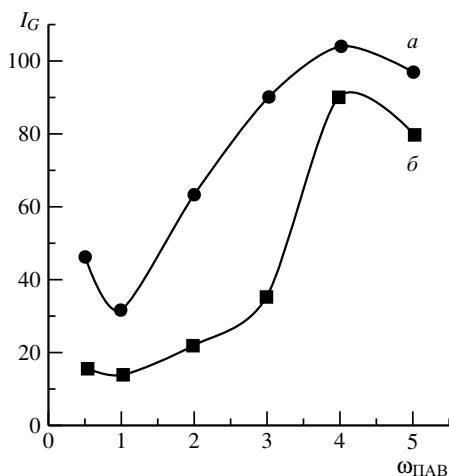


Рис. 6.11. Зависимость интенсивности параметра цветности G (I_G) от концентрации Бридж 35 в системах: а – ДНФГ – Бридж 35 – NaOH; б – ДНФГ – ДМАКА – Бридж 35 – NaOH. $c_{\text{ДНФГ}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{ДМАКА}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{NaOH}} = 3.8$ М

личные ПАУ. Эти вещества эффективно выделяются в аПАВ-обогащенную фазу за счет формирования смешанных агрегатов. Их стабильность в мицеллярной

Предложен эффективный критерий выбора оптимальной концентрации нПАВ, при которой достигается максимальная разность в интенсивности параметра G для двух систем (см. рис. 6.11).

Анионным ПАВ как экстрагентам посвящены немногочисленные работы (табл. 6.2). Наиболее интересным результатом является тот факт, что фазового разделения в растворах аПАВ при комнатной температуре (20–25°C) можно достичь добавлением минеральной кислоты (HCl, $c > 1$ М) [72–78]. Так в работе [78] впервые описано исследование устойчивости органических загрязнителей (таких, как ПАУ) после их экстракции в аПАВ-обогащенную фазу. Для экстракции применяли ДДСО, в качестве модельных соединений использовали гомологи бензалкониевых ПАВ и раз-

фазе исследовалась в трех температурных режимах (комнатная температура, 4°C и –20°C), а также при двух концентрациях HCl, необходимых для фазового разделения (3.75 М и 4.2 М). Потерь вещества не отмечалось в указанных условиях в течение трех месяцев. На стабильность выделенных аналитов не влияло даже увеличение температуры до 35°C в течение месяца. Не установлено также никакого влияния водной матрицы (дистиллированная, речная или сточная вода) на устойчивость солюбилизата. Сделан вывод о высокой стабилизирующей способности аПАВ-обогащенной фазы, а также об удобстве транспортировки и хранения аналита, в силу малого объема аПАВ-обогащенной фазы.

В отличие от аПАВ, для растворов кПАВ фазового разделения достигают добавлением солей сильных электролитов ($c > 0.5\%$) [79–81]. Однако в настоящее время этот вариант экстракции широкого распространения в практике не получил.

В работе [85] сообщается, что кПАВ – Эрицил (C₂₂) проявляет необычное фазовое поведение в водных растворах в зависимости от температуры и концентрации добавленной соли. Небольшие добавки солей со связанным противоионом, как, например, тозилат натрия, приводят к вязкоэластичным червеподобным мицеллярным растворам. С дальнейшим добавлением соли вязкость снижается и раствор мутнеет при нагревании. Температура точки помутнения и нулевой сдвиг вязкости изменяются параллельно. Аналогичное поведение системы достигается в более широком интервале концентраций салицилата натрия, который имеет большую силу связи с противоионом. Для слабосвязанной соли (NaCl) фазовый переход отмечается только при высоких содержаниях этой соли. Данные светового и нейтронного рассеяния подтверждают флуктуации критической концентрации вблизи точки помутнения. Поведение фаз и вид изменений реологических свойств объясняется мицеллярным переходом, согласующимся с результатами криоскопических исследований.

В плане применения цвиттер-ионных ПАВ (немногочисленные работы, см. табл. 6.2) авторы [82] отмечают, что растворы некоторых цвиттер-ионных ПАВ, а также кПАВ, в присутствии добавок электролита высокой концентрации (> 2 моль/л) проявляют феномен фазового разделения. Цвиттер-ионные ПАВ обнаруживают область сосуществования двух жидких фаз с верхней критической температурой, которая отличается от области «точки помутнения» растворов однозарядных или семиполярных ПАВ. Предлагается использование в качестве альтернативы неионным цвиттер-ионным ПАВ, таких как, например, [3-нонил-(или децил)-диметиламмоний-пропил сульфат] (C₉-APSO₄ or C₁₀-APSO₄). При этом отмечается ряд преимуществ (чистая, гомогенная фаза ПАВ, минимальный фон оптической плотности в УФ-области, наличие области сосуществования двух фаз при пониженных температурах и большая эффективность извлечения). Авторы применили методологию СР – экстракции в сочетании с ВЭЖХ для определения некоторых стероидных гормонов и витамина Е, а также для разделения гидрофобного мембранного белка *bacteriorhodopsin* и гидрофильного белка *cytochrome C*.

В последнее время появились работы, посвященные фазовому разделению в растворах с *комбинированием различных ПАВ* (аПАВ + кПАВ, аПАВ + нПАВ и др.) [71, 83, 84, 86].

Так, в работе [86] описано применение смешанных мицелл аПАВ (ДДС) и кПАВ для выделения белков при их очистке. При этом возможно как совместное, так и раздельное выделение компонентов. Указывается также возможность повторного фазового разделения при разбавлении ПАВ-обогащенной фазы, как следствие – многоступенчатая экстракция. При дальнейшем разбавлении фазы, ПАВ выделяется в виде осадка, что дает возможность отделять экстрагируемое вещество от матрицы (ПАВ). Кроме того, вследствие чрезвычайно низкого уровня ККМ катионно-анионных смесей ПАВ снижается концентрация мономеров ПАВ, что предотвращает их связывание с белками.

Авторами [71] предложен оригинальный вариант определения карбонильных соединений, основанный на фазовом разделении смешанных мицеллярных систем неионных и катионных ПАВ в присутствии щелочей. Кинетические кривые в координатах: интенсивность параметра G – время для систем (а) и (б) (см. рис. 6.11, кривые 1, 3), а также этих систем в присутствии кПАВ – октадецилтриметиламмония хлорида (ОДТМАХ) (рис. 6.12, кривые 2, 4) демонстрируют различные скорости экстракции исходного реагента (ДНФГ) и ациформы его гидразона с ДМАКА, т. е. введение в систему катонного ПАВ резко снижает скорость экстракции в мицеллярно-насыщенную фазу нПАВ более гидрофильной заряженной ациформы гидразона и, напротив, практически не изменяет

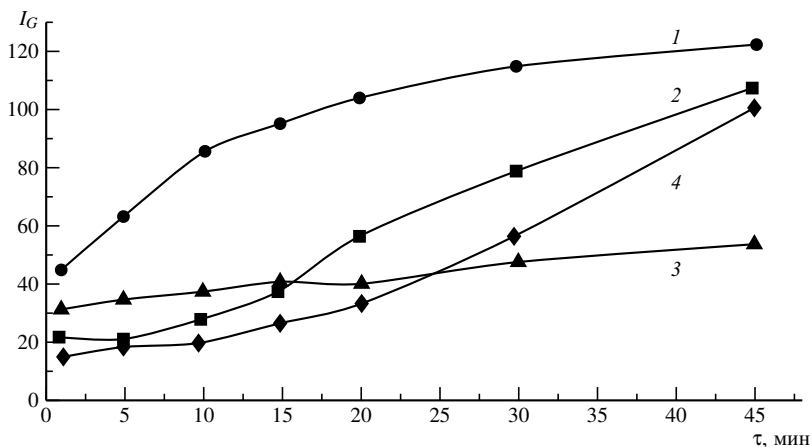


Рис. 6.12. Зависимость I_G от времени проведения экстракции в системах: 1 – ДНФГ – Бридж 35 – NaOH; 2 – ДНФГ – ОДТМАХ – Бридж 35 – NaOH; 3 – ДНФГ – ДМАКА – Бридж 35 – NaOH; 4 – ДНФГ – ДМАКА – ОДТМАХ – Бридж 35 – NaOH; $c_{\text{ДНФГ}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{ДМАКА}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{Бридж35}} = 2\%$ М; $c_{\text{ОДТМАХ}} = 1\%$; $c_{\text{NaOH}} = 3.8$ М

скорость экстракции более гидрофобного исходного ДНФГ.

Установленные различия в скоростях экстракции ДНФГ и его гидразона в комбинированной системе на основе *n*- и *k*-ПАВ позволили увеличить концентрацию исходного реагента и цветометрически определять концентрацию ациформы в ПАВ-обедненной фазе. При этом в системе через 10–15 минут достигается максимальная разность в величинах I_G для ПАВ-насыщенной и ПАВ-обедненной фаз. Выявленные эффекты положены в основу разработки оригинальных цветометрических методик определения карбонильных соединений (ацетон, гепталь, 1,4-нафтохинон) с цифровой регистрацией аналитического сигнала [71].

Смесь неионных ПАВ применяется для выделения холестеролоксидазы из *Nocardia rhodochrous* с последующей очисткой для производства фермента высокой степени чистоты. С помощью анионообменной хроматографии, был получен 160-кратно очищенный фермент с практическим выходом 80%. Для отделения и восстановления ПАВ применялся 2-метилпропан-1-ол [59].

Следует отметить малую изученность систем со смешанными ПАВ, однако уже полученные результаты свидетельствуют о новых интересных свойствах таких систем и важности их дальнейшего исследования.

Список литературы к главе 6

1. Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Moreno-Cordero B., Perez-Pavon J. L., Garcia-Pinto C. Fernandez Laespada E. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 902, № 1. P. 251–265.
2. Hinze W. L., Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications // Crit. Rev. in Anal. Chem. 1993. Vol. 24, № 2. P. 133–177.
3. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. Evaluation of the factors affecting extraction of organic compounds based on the acid-induced phase cloud point approach // Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 460, № 1. P. 13–22.
4. Rubio S., Perez-Bendito D. Supramolecular assemblies for extracting organic compounds // Trends in Anal. Chem. 2003. Vol. 22, № 7. P. 470–485.
5. Kumar S., Sharma D., Kabir-ud-Din. Cloud point phenomenon in anionic surfactant + quaternary bromide systems and its variation with additives // Langmuir. 2000. Vol. 16, № 17. P. 6821–6824.
6. Kumar S., Sharma D., Khan Z. A., Kabir-ud-Din Occurrence of cloud points in sodium dodecyl sulfate-tetra-*n*-butylammonium bromide system // Langmuir. 2001. Vol. 17, № 19. P. 5813–5816.
7. Kumar S., Sharma D., Khan Z. A., Din K. Salt-induced cloud point in anionic surfactant solutions: role of the headgroup and additives // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 11. P. 4205–4209.
8. Song G. Q., Lu C., Hayakawa K., Lin J.-M. Comparison of traditional cloud-point extraction and on-line flow-injection cloud-point extraction with a chemiluminescence

method using benzo[a]pyrene as a marker // J. Anal. and Bioanal. Chem. 2006. Vol. 384, № 4. P. 1007–1012.

9. Шестопалова Н. Б. Системы нПАВ – H₂O – электролиты в мицеллярной экстракции и фотометрическом определении синтетических пищевых красителей: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2015.

10. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М., 2007.

11. Чернова Р. К., Шестопалова Н. Б., Козлова Л. М. Фазовое разделение в системе (ОП-10) – H₂O и «cloud point» экстракция некоторых красителей // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 3. С. 32–38.

12. Шестопалова Н. Б., Чернова Р. К. Влияние солей натрия на фазовое разделение в системе (ОП-10 – H₂O) // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. 2014. Т. 20, № 2. С. 322–328.

13. Вережников В. Н., Гермашева И. И., Викин Б. П., Баясников В. И., Панашева С. А. К вопросу о физическом смысле точки Крафта // Коллоидн. журн. 1981. Т. 43, № 6. С. 1034–1040.

14. Sirimanne S. R., Barr J. R., Patterson D. G., Ma Jr. L. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins in human serum by combined micelle-mediated extraction and HPLC // Analyt. Chem. 1996. Vol. 68, № 9. P. 1556–1560.

15. Revia R. L., Makharadze G. A. Cloud-point preconcentration of fulvic and humic acids // Talanta. 1999. Vol. 48, № 2. P. 409–413.

16. Choi M. P. K., Chan K. K. C. Wun Leung H., Huie C. W. Pressurized liquid extraction of active ingredients (ginsenosides) from medicinal plants using non-ionic surfactant solutions // J. Chromatogr. A. 2003. Vol. 983, № 1–2. P. 153–162.

17. Fang Q., Yeung H. W., Leung H. W., Huie C. W. Micelle-mediated extraction and preconcentration of ginsenosides from Chinese herbal medicine // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 904, № 1. P. 47–55.

18. Afkhami A., Bahram M., Gholami S., Zan Z. Micell-mediated extraction for the spectrophotometric determination of nitrite in water and biological samples based on its reaction with p-nitroaniline in the presence of diphenylamine // Anal. Biochem. 2005. Vol. 336, № 2. P. 295–299.

19. Pourreza N., Ghomi M. Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples // Talanta. Vol. 84, № 1. 2011. P. 240–243.

20. Yang Yingchun, Yi Chongshu, Ye Zhixiang, Yu Jing, Fu Mei. Cloud Point Extraction and Determination of Trace 2,4-Dichlorophenol by High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet-Detection // Energy Procedia. 2011. Vol. 11. P. 4696–4701.

21. Wenjun Zhang, Chunming Duan, Minglin Wang. Analysis of seven sulphonamides in milk by cloud point extraction and high performance liquid chromatography // Food Chemistry. 2011. Vol. 126, № 2, P. 779–785.

22. Shi Z., He Z., Chang W. Micelle-mediated extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza bunge* with analysis by high-performance liquid chromatography // *Talanta*. 2004. Vol. 64, № 2. P. 401–407.
23. Katsoyannos K., Chatzilazarou A., Gortzi O., Lalas S., Konteles S., Tataridis P. Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (phenols) from olive mill wastewater // *Fres. Environ. Bul.* 2006. Vol. 15, № 9b. P. 1122–1125.
24. Purkait M. K., DasGupta S., De S. Performance of TX-100 and TX-114 for the separation of chrysoidine dye using cloud point extraction // *J. Hazardous Mater.* 2006. Vol. 137, № 2. P. 827–835.
25. Garcia P. C., Perwez P. J. L., Moreno C. B. Cloud point preconcentration and high performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection // *Anal. Chem.* 1994. Vol. 66, № 6. P. 874–881.
26. Ferrer R., Beltran J. L., Guiteras J. Use of cloud point extraction methodology for the determination of PAHs priority pollutants in water samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and wavelength programming // *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol. 330, № 2–3. P. 199–206.
27. Garcia P. C., Perez P. J. L., Moreno C. B. Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection // *Anal. Chem.* 1992. Vol. 64, № 20. P. 2334–2338.
28. Komáromy-Hiller G., Wandruszka R. Decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction // *Talanta*. 1995. Vol. 42, № 1. P. 83–88.
29. Paleologos E. K., Chytiri S. D., Savvaidis I. N., Kontominas M. G. Determination of biogenic amines as their benzoyl derivatives after cloud point extraction with micellar liquid chromatographic separation // *J. of Chromatogr. A.* 2003. Vol. 1010, № 2. P. 217–224.
30. GuiFang Jia, ChunGuang Lv, WenTao Zhu, Jing Qiu, XinQuan Wang, ZhiQiang Zhou. Applicability of cloud point extraction coupled with microwave-assisted back-extraction to the determination of organophosphorous pesticides in human urine by gas chromatography with flame photometry detection // *J. of Hazardous Mater.* 2008. Vol. 159, № 2–3. P. 300–305.
31. Shuxian Zhong, Swee Ngim Tan, Liya Ge, Weiping Wang, Jianrong Chen. Determination of bisphenol A and naphthols in river water samples by capillary zone electrophoresis after cloud point extraction // *Talanta*. Vol. 85, № 1. 2011. P. 488–492.
32. Shen Jinchao, Shao Xueguang. Determination of tobacco alkaloids by gas chromatography – mass spectrometry using cloud point extraction as a preconcentration step // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 561, № 1–2. P. 83–87.
33. Hayati F., Izzet S., Demirci C. S., Emine K., Resat A. Spectrophotometric determination of paracetamol in urine with tetrahydroxycalis[4]arene as a coupling reagent and preconcentration with triton X-114 using cloud point extraction // *Chem. and Pharm. Bull.* 2006. Vol. 54, № 6. P. 891–896.
34. Zygoura P. D., Paleologos E. K., Riganakos A., Kontominas M. G. Determination of diethylhexyladipate and acetyltributylcitrate in aqueous extracts after cloud point

extraction coupled with microwave assisted back extraction and gas chromatographic separation // *Chromatogr. A.* 2005. Vol. 1093, № 1–2. P. 29–35.

35. *Lopes A. S., Garcia J. S., Catharino R. R., Santos L. S., Eberlin M. N., Arruda M. A. Z.* Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 590, № 2. P. 166–172.

36. *WeiWei, Xue-Bo Yin, Xi-Wen He.* pH-mediated dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis determination of phenol and m-nitrophenol // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1202, № 2. P. 212–215.

37. *Zarei A. R., Gholamian F., Chalavi S.* Micelle-Mediated Extraction and Cloud Point Pre-concentration for the Spectrophotometric Determination of Phenol in Water Samples // *South Afr. J. of Chem.* 2011. Vol. 64. P. 158–162.

38. *Katsoyannos K., Chatzilazarou A., Gortzi O., Lalas S., Konteles S., Tataridis P.* Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (phenols) from olive mill wastewater // *Fres. Environ. Bul.* 2006. Vol. 15, № 9b. P. 1122–1125.

39. *Vichapong J., Santaladchaiyakit Y., Burakham R., Srijaranai S.* Cloud-point extraction and reversed-phase high performance liquid chromatography for analysis of phenolic compounds and their antioxidant activity in Thai local wines // *J. Food Sci. Technol.* 2014. Vol. 51, № 4. P. 664–672.

40. *Chen M., Xia Q., Liu M., Yang Y.* Cloud-Point Extraction and Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Synthetic Phenolic Antioxidants in Edible Oils // *J. Food Sci.* 2011. Vol. 76, № 1. P. 98–103.

41. *Delgado B., Pino V., Ayala J. H., González V., Afonso A. M.* Nonionic surfactant mixtures: a new cloud-point extraction approach for the determination of PAHs in seawater using HPLC with fluorimetric detection // *Anal. Chim. Acta.* 2004. Vol. 518, № 1–2. P. 165–172.

42. *Valéria Carvalho Santos, Francislene Andréia Hasmann, Attilio Converti, Adalberto Pessoa Jr.* Liquid–liquid extraction by mixed micellar systems: A new approach for clavulanic acid recovery from fermented broth // *Biochem. Engineer. J.* 2011. Vol. 56, № 1–2. P. 75–83.

43. *Böckelen A., Niessner R.* Combination of micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous media with detection by synchronous fluorescence // *J. Analyt. Chem.* 1993. Vol. 346, № 4. P. 435–440.

44. *Shi Z., Zhu X., Cheng Q., Zhang H.* Micellar extraction and preconcentration of anthraquinone derivatives from rhubarb prior to their HPLC-DAD determination // *J. of Liquid Chromatogr. & Related Technol.* 2007. Vol. 30, № 2. P. 255–271.

45. *Zhihong Shi, Junjing Yan, Yong Ma, Hongyi Zhang.* Cloud Point Extraction-HPLC Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Residues in Traditional Chinese Medicinal Herbs // *Proc. Environ. Sci.* 2011. Vol. 10. Part B. P. 1216–1221.

46. *Zhou J., Sun X. L., Wang S. W.* Micelle-mediated extraction and cloud-point preconcentration of osthole and imperatorin from *Cnidium monnieri* with analysis by high performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1200, № 2. P. 93–99.

47. Shi Z., He Z., Chang W. Micelle-mediated extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza bunge* with analysis by high-performance liquid chromatography // *Talanta*. 2004. Vol. 64, № 2. P. 401–407.
48. Shi Z., Zhu X., Zhang H. Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculin and aesculetin in *Cortex fraxini* by HPLC // *J. of Pharm. and Biomed. Anal.* 2007. Vol. 44, № 4. P. 867–873.
49. Gortzi O., Lalas S., Chatzilazarou A., Katsoyannos E., Papaconstantinou S., Dourtoglou E. Recovery of Natural Antioxidants from Olive Mill Wastewater Using Genapol-X080 // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2008. Vol. 85, № 2. P. 133–140.
50. Mahugo Santana C., Sosa Ferrera Z., Santana Rodri guez J. J. Use of non-ionic surfactant solutions for the extraction and preconcentration of phenolic compounds in water prior to their HPLC-UV detection // *Analyst*. 2002. Vol. 127. P. 1031–1037.
51. Li J.-L., Chen B.-H. Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process // *J. Colloid and Interface Sci.* 2003. Vol. 263, № 2. P. 625–632.
52. Chang Z., Yan H.-T. Cloud point extraction-fluorimetric combined methodology for the determination of trace warfarin based on the sensitization effect of supramolecule // *J. of Lumines.* 2012. Vol. 132, I. 3. P. 811–817.
53. Yan Zou, Yanhua Li, Hua Jin, Huinan Tang, Deqing Zou, Mousheng Liu, Yaling Yang. Determination of estrogens in human urine by high-performance liquid chromatography / diode array detection with ultrasound-assisted cloud-point extraction // *Anal. Biochem.* 2012. Vol. 421, № 2. P. 378–384.
54. Selber K., Collén A., Hyytiä T., Penttilä M., Tjerneld F., Kula M. R. Parameters influencing protein extraction for whole broths in detergent based aqueous two-phase systems // *Bioseparation*. 2001. Vol. 10, № 4–5. P. 229–236.
55. Ma H., Mu F., Fan S., Zhou X., Jia Q. Development of a cloud point extraction method for the determination of phenolic compounds in environmental water samples coupled with high-performance liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2012. Vol. 35, № 18. P. 1–7.
56. Collén A., Selber K., Hyyti T., Persson J., Nakari-Setälä T., Bailey M., Fagerström R., Kula M.-R., Penttilä M., Ståhlbrand H., Tjerneld F. Primary recovery of a genetically engineered *Trichoderma reesei* endoglucanase I (Cel 7B) fusion protein in cloud point extraction systems // *Biotechnol. Bioeng.* 2002. Vol. 78, № 4. P. 385–394.
57. Kamei D. T., Wang D. I. C., Blankschtein D. A fundamental investigation of protein partitioning in two-phase aqueous mixed micellar systems // *J. Chromatogr. A*. 2000. Vol. 743, № 14. P. 68.
58. Trakultamupatam P., Scamehorn J. F., Osuwan S. Removal of volatile aromatic contaminants from wastewater by cloud point extraction // *Separat. Sci. and Technol.* 2002. Vol. 37, № 6. P. 1291–1305.
59. Minuth T., Thömmes J., Kula M.-R. A closed concept for purification of the membrane-bound cholesterol oxidase from *Nocardia rhodochrous* by surfactant-based cloud-point extraction, organic-solvent extraction and anion-exchange chromatography // *Biotechnol. Appl. Biochem.* 1996. Vol. 23, № 2. P. 107–116.

60. Lu C., Song G., Lin J.-M., Huie C. W. Enhancement in sample preconcentration by the on-line incorporation of cloud point extraction to flow injection analysis inside the chemiluminescence cell and the determination of total serum bilirubin // *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 590, № 2. P. 159–165.

61. Hung Kun-Chih, Chen Bing-Hung, Yu Liya E. Cloud point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants // *Separ. and Purif. Technol.* 2007. Vol. 57, № 1. P. 1–10.

62. Materna K. The recovery of amino acids by cloud-point extraction // *Przem. Chem.* 2006. Vol. 85, № 8–9. P. 615–616.

63. Du M., Wu W., Ercal N., Ma Y. Simultaneous determination of 3-nitro tyrosine, o-, m-, and p-tyrosine in urine samples by liquid chromatography–ultraviolet absorbance detection with pre-column cloud point extraction // *J. Chromatogr. B*. 2004. Vol. 803, № 2. P. 321–329.

64. Wang Z., Zhao F., Li D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. Vol. 216. P. 207–214.

65. Taechangama P., Scamehornb J. F., Osuwana S., Rirksomboona T. Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009. Vol. 347. P. 200–209.

66. Katsoyannos E., Gortzi O., Chatzilazarou A., Athanasiadis V., Tsaknis J., Lalas S. Evaluation of the suitability of low hazard surfactants for the separation of phenols and carotenoids from red-flesh orange juice and olive mill wastewater using cloud point extraction // *J. Sep. Sci.* 2012. Vol. 35, № 19. P. 1–6.

67. Stege P. W., Sombra L. L., Messina G. A., Martinez L. D., Silva M. F. Environmental monitoring of phenolic pollutants in water by cloud point extraction prior to micellarelektrokinetic chromatography // *Ana. and Bioanalyt. Chem.* 2009. Vol. 394. P. 567–573.

68. Чернова Р. К., Шестопалова Н. Б., Козлова Л. М. некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10) – H₂O // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2012. Т. 12, вып. 4. С. 11–16.

69. Шестопалова Н. Б., Чернова Р. К., Токарева М. Е. Экстракция «в точке помутнения» и фотометрические определение красителя Е110 в пищевых продуктах // *Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по материалам XX междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск, 2014. № 7 (19). С. 76–81.*

70. Жестовская Е. С., Доронин С. Ю. Мицеллярная экстракция в «точке помутнения» – как способ концентрирования фенолов // *Бутлеровские сообщения*. 2016. Т. 45, № 2. С. 66–81.

71. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Бурмистрова А. А. Экстракционное концентрирование органических аналитических форм системами на основе ПАВ // *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т. 25, № 6. С. 94–101.

72. Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D. Acid-induced cloud point extraction and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solid samples // J. Chromatogr. A. 2002. Vol. 962, № 1. P. 1–8.

73. Goryacheva I. Y., Shtykov S. N., Loginov A. S., Panteleeva I. V. Preconcentration and fluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on the acid-induced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // Anal. Bioanal. Chem. 2005. Vol. 382, № 6. P. 1413–1418.

74. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Maniasso N., Zagatto E. A. G. Anionic surfactants in acid media: a new cloud point extraction approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 392, № 1. P. 29–38.

75. Paleologos E. K., Giannakopoulos S. S., Zygoura P. D., Kontominas M. G. Acid-induced phase separation of anionic surfactants for the extraction of 1,4-dichlorobenzene from honey prior to liquid chromatography // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54, № 15. P. 5236–5240.

76. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D. An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds // Analyt. Chem. 1999. Vol. 71. P. 4519–4526.

77. Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D. Mixed aggregate-based acid-induced cloud-point extraction and ion-trap liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of cationic surfactants in sewage sludge // J. Chromatogr. A. 2003. Vol. 23, № 1–2. P. 143–154.

78. Luque N., Rubio S., Pérez-Bendito D. Use of coacervates for the on-site extraction / preservation of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzalkonium surfactants // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 584, № 1, 12. P. 181–188.

79. Yu H., Man B. K. W., Chan L. L. N., Lam M. H. W., Lam P. K. S., Wang L., Jin H., Wu R. S. S. Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 509, № 1. P. 63–70.

80. Germá n-Hernández M., Pino V., Anderson J. L., Afonso A. M. A novel in situ preconcentration method with ionic liquid-based surfactants resulting in enhanced sensitivity for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from toasted cereals // J. Chromatogr. A. 2012. Vol. 2, № 1227. P. 29–37.

81. Sohrabi M. R., Jamshidi S., Esmailifar A. Cloud point extraction for determination of Diazinon: Optimization of the effective parameters using Taguchi method // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2012. Vol. 110, № 1. P. 49–54.

82. Saitoh T., Hinze W. L. Concentration of hydrophobic organic compounds and extraction of protein using alkylammoniosulfate zwitterionic surfactant mediated phase separations (cloud point extractions) // Anal. Chem. 1991. Vol. 63, № 21. P. 2520–2525.

83. Weschayanwivat P., Kunanupap O., Scamehorn J. F. Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures // Chemosphere. 2008. Vol. 72, № 7. P. 1043–1048.

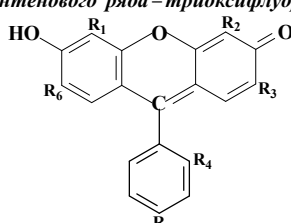
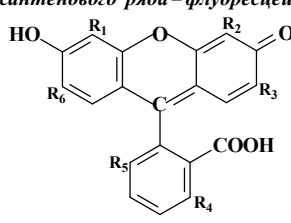
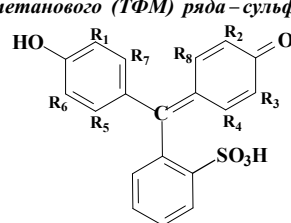
84. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles // Food Chem. 2011. Vol. 126, № 3. P. 1465–1469.

85. Raghavan S. R., Edlund H., Kaler E. W. Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 4. P. 1056–1064.

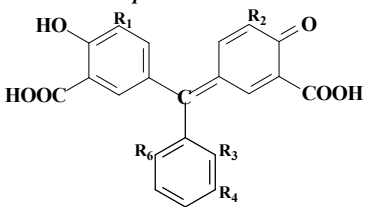
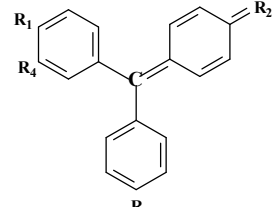
86. Xiao J.-X., Sivars U., Tjerneld F. Phase behaviour and protein partitioning in aqueous two-phase systems of cationic-anionic surfactant mixtures // J. Chromatogr. A. 2000. Vol. 743, № 327. P. 327–338.

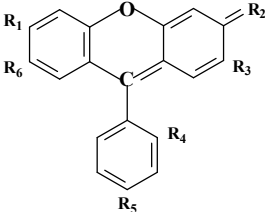
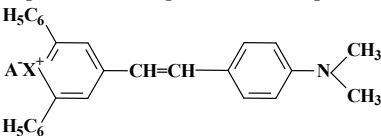
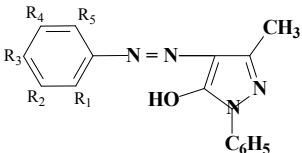
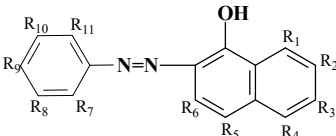
Приложение

Органические реагенты, применяемые в системах ОР–ПАВ

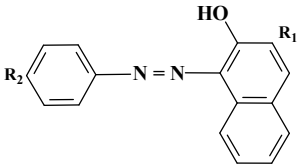
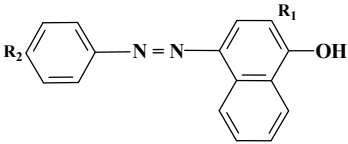
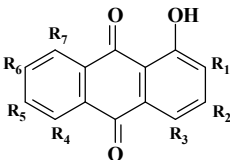
Название	Заместители (без указания $R_n - H$)
1	2
<p>Кислотные органические реагенты Ксантенового ряда – триоксифлуороны</p> 	
–	$R_3, R_6 - OH$
Дисульфофенилфлуорон (ДСФФ)	$R_3, R_6 - OH, R_4, R_5 - SO_3H$
–	$R_3, R_6 - OH, R_4 - NO_2$
–	$R_3, R_4, R_6 - OH$
Пирокатехиновый красный (ПК)	$R_1, R_2 - OH, R_4 - SO_3H$
Бромпирокатехиновый красный (БПК)	$R_1, R_2 - OH, R_3, R_6 - Br, R_4 - SO_3H$
–	$R_1, R_2, R_3, R_6 - Br$
<p>Ксантенового ряда – флуоресцеины</p> 	
Флуоресцеин (ФЛ)	–
Дибромфлуоресцеин (ДБФЛ)	$R_1, R_2 - Br$
Эозин (ЭО)	$R_1, R_2, R_3, R_6 - Br$
Эритрозин (ЭР)	$R_1, R_2, R_3, R_6 - J$
Бенгальский розовый (БР)	$R_1, R_2, R_3, R_6 - J, R_4, R_5 - Cl$
Фенилфлуорон (ФФ)	$R_3, R_6 - OH$
Галлеин (ГА)	$R_1, R_2 - OH$
Дибромгаллеин (ДБГ)	$R_1, R_2 - OH, R_3, R_6 - Br$
<p>Трифенилметанового (ТФМ) ряда – сульфофталейны</p> 	
Феноловый красный (ФК)	–
–	$R_3, R_6 - CH_3$

Продолжение прил.

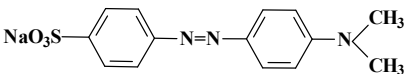
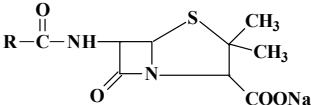
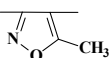
1	2
— — — — Бромкрезоловый пурпурный (БКП) — — — Пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) Бромфеноловый красный (БФК) Бромфеноловый синий (БФС) Бромкрезоловый зеленый (БКЗ) Крезоловый красный (КК) Тимоловый синий (ТС) Бромтимоловый синий (БТС) Ксиленоловый оранжевый (КО)	$R_1, R_2, R_4, R_5 - CH_3$ $R_1, R_2 - CH(CH_3)_2, R_4, R_5 - CH_3$ $R_3, R_6 - Br$ $R_3, R_6 - Cl$ $R_1, R_2 - CH_3, R_3, R_6 - Br$ $R_1, R_2 - Br, R_3, R_6 - CH(CH_3)_2$ $R_1, R_6 - Br, R_4, R_5 - CH_3$ $R_1, R_6 - Br$ $R_1, R_2 - Br, R_3, R_6 - Cl$ $R_3, R_6 - OH$ $R_1, R_2 - Br$ $R_1, R_2, R_3, R_6 - Br$ $R_1, R_2, R_3, R_6 - Br, R_7, R_8 - CH_3$ $R_1, R_2 - CH_3$ $R_1, R_2 - i-C_3H_7, R_4, R_5 - CH_3$ $R_1, R_2 - i-C_3H_7, R_4, R_5 - CH_3, R_3, R_6 - Br$ $R_1, R_2 - CH_3, R_3, R_6 - CH_2N(CH_2COOH)_2$
<p style="text-align: center;">Фенолкарбоновые кислоты</p> 	
— Алюминон (Ал) Сульфохром (СХ) Эриохромцианин R (ЭХЦ-R) Хромазуrol S (ХАЗ) Эриохромазуrol B (ЭХАЗ-B)	$R_1, R_2 - CH_3$ $R_4 - COOH, R_5 - OH$ $R_1, R_2 - CH_3, R_3, R_5 - SO_3H$ $R_1, R_2 - CH_3, R_3 - SO_3H$ $R_1, R_2 - CH_3, R_3, R_6 - Cl, R_4 - SO_3H$ $R_1, R_2 - CH_3, R_3, R_6 - Cl$
<p style="text-align: center;">Основные органические реагенты, ТФМ ряда</p> 	
Малахитовый зеленый (МЗ) Бриллиантовый зеленый (БЗ) Метиловый фиолетовый (МФ) Кристаллический фиолетовый (КФ) Метиловый зеленый (МетЗ) Фуксин (Фк)	$R_1 - N(CH_3)_2, R_2 - N^+(CH_3)_2$ $R_1 - N(C_2H_5)_2, R_2 - N^+(C_2H_5)_2$ $R_1 - N(CH_3)_2, R_2 - N^+(CH_3)_2, R_3 - NHCH_3$ $R_1 - N(CH_3)_2, R_2 - N^+(CH_3)_2, R_3 - N(CH_3)_2$ $R_1 - N^+(CH_3)_3, R_2 - N^+(CH_3)_2, R_3 - N(CH_3)_2$ $R_1 = R_3 - NH_2, R_2 - NH_2^+, R_4 - CH_3$

1	2
<p>Ксантенового ряда (родамины)</p> 	
Родамин Б (РБ)	$R_1 - N(C_2H_5)_2$, $R_2 - N^+(C_2H_5)_2$, $R_4 - COOH$
Родамин 200Б (Р200Б)	$R_1 - N(C_2H_5)_2$, $R_2 - N^+(C_2H_5)_2$, $R_4 = R_5 - SO_3H$
Родамин 6Ж (Р6Ж)	$R_1 - NHC_2H_5$, $R_2 - N^+HC_2H_5$, $R_3 = R_6 - CH_3$, $R_4 - COOC_2H_5$
Бутиловый эфир родамина Б (БутЭФРБ)	$R_1 - N(C_2H_5)_2$, $R_2 - N^+(C_2H_5)_2$, $R_4 - COOC_4H_9$
<p>Производные пирилия и тиопирилия</p> 	
2,6-дифенил-4-(4-диметил-амино)стирилпирилий	$X = O$, $A = Cl^{--}$
2,6-дифенил-4-(4-диметил-амино)стирилтиопирилий	$X = S$, $A = Cl^{--}$
<p>Азосоединения. Производные пиразолидона</p> 	
—	—
—	$R_2 - SO_3H$
—	$R_2, R_4 - SO_3H$
—	$R_2 - SO_3H$, $R_4 - NO_2$
—	$R_2 - Cl$, $R_4 - SO_3H$
—	$R_3 - NO_2$
—	$R_2 - NO_2$
—	$R_2, R_4 - NO_2$
<p>Производные фенилазо-1-нафтола</p> 	

Продолжение прил.

1	2
— — — — — — —	$R_1, R_{11} - OH, R_4, R_6, R_{10} - SO_3H$ $R_1, R_{11} - OH, R_8 - Cl, R_3, R_6 - SO_3H$ $R_1, R_{11} - OH, R_8, R_{10} - NO_2, R_3, R_6 - SO_3H$ $R_{11} - OH, R_3, R_1 - NH_2, R_4 - NO_2, R_7,$ $R_{10} - SO_3H$ $R_{11} - OH, R_8, R_{10} - NO_2, R_1 - NH_2,$ $R_4 - SO_3H$ $R_{11} - OH, R_{10} - Cl, R_2 - NO_2, R_1 - NH_2,$ $R_3, R_6 - SO_3H$ $R_{11} - AsO(OH)_2 [PO(OH)_3, COOH],$ $R_1 - OH, R_3, R_6 - SO_3H$
<p><i>Производные фенилазо-2-нафтола</i></p> 	
Судан ФАНА-1 ФАНК-1 Тропеолин СФАНА-1	— $R_1 - CHO$ $R_1 - COOH$ $R_2 - SO_3H$ $R_1 - CHO, R_2 - SO_3H$
<p><i>Производные фенилазо-4-нафтола</i></p> 	
ФАН ФАНК-2 СФАНК-2 ФАНС СФАНС СФАН	— $R_1 - COOH$ $R_1 - COOH, R_2 - SO_3H$ $R_1 - SO_3H$ $R_{1,2} - SO_3H$ $R_2 - SO_3H$
<p><i>Производные 1,2-диоксипантрахинона</i></p> 	
Ализарин (А) Хинизарин (Х)	$R_1 - OH$ $R_3 - OH$

Окончание прил.

1	2
Хризазин (ХР)	$R_7 - OH$
Ализариновый красный С (АКС)	$R_1 - OH, R_2 - SO_3Na$
Ализаринкомплексон (АК)	$R_1 - OH, R_2 - CH_2N(CH_2)_2(COOH)_2$
Хинализарин (ХА)	$R_1, R_4, R_7 - OH$
Ализарин сафирол SE (АСЕ)	$R_1 - SO_3H, R_{3,7} - NH_2, R_4 - OH$
Карминовая кислота (КК)	$R_{1,4,6} - OH, R_2 - CO(CHOH)_4CH_3, R_4 - CH_3,$ $R_7 - COOH$
<p>Производные сульфаниловой кислоты</p> 	
Метиловый оранжевый	
<p>β-Лактамные антибиотики</p> 	
Бензипенициллин (Pen)	$R - C_6H_5-CH_2-$
Ампициллин (Am)	$R - C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-$
Амоксициллин (Амох)	$R - HO-C_6H_4-CH(NH_2)-$
Феноксиметилпенициллин (Fen)	$R - C_6H_5-O-CH_2-$
Оксациллин (Ох)	$R - $ 

Научное издание

**Чернова Римма Кузьминична,
Доронин Сергей Юрьевич**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛИТОВ
В РАСТВОРАХ ПАВ:
ИОННЫЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ**

Редактор *Е. А. Митенёва*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*
Корректор *Е. Б. Крылова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*

Подписано к использованию 10.08.2017. Формат $60 \times 84^{1/16}$.

Усл. печ.л. 11.62 (12.5). Объем данных 19 Мб.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.



Чернова Римма Кузьминична – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (заведующая кафедрой в 1971–2012 гг.). Заслуженный деятель науки РФ. Член Научного Совета РАН по аналитической химии. Член-корр. РАЕН. Почетный профессор Саратовского университета. Научные интересы: разработка теории и практики применения в анализе гидрофобно-гидратированных органических реагентов, ионометрия, тест-методы, экология. Автор 4 монографий, более 590 научных публикаций, 35 патентов РФ.



Доронин Сергей Юрьевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, научный руководитель Испытательной лаборатории Института химии СГУ. Член Поволжского отделения Научного Совета РАН по аналитической химии. Научные интересы: концентрирование и определение органических аналитов в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ПАВ. Автор более 220 научных трудов, 3 патентов РФ.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА