

ПО МАТЕРИАЛАМ ИЗМАЙЛОВСКИХ ЧТЕНИЙ

УДК 547.633.6

ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ СИЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ИСТИННЫХ И ОРГАНИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2002 Н.О.Мчедлов-Петросян

...Эти данные показывают еще большую сложность влияния растворителей на индикаторы, чем на простые кислоты, что, естественно, является результатом больших возможностей этих больших молекул, со многими функциональными группами, к индивидуальному взаимодействию с растворителем.

Н. А. Измайлова. Свойства кислот в неводных растворах. Труды НИИ химии ХГУ. 1951. Т.9. С. 159.

1. Введение

Явления дифференцирования и нивелирования различных (например, кислотно-основных) свойств растворенных веществ растворителем играют ключевую роль в химии растворов. Понятие о нивелирующем и дифференцирующем действии растворителей *пі оаї і оаї е? е піааааіе?* солей и кислот было введено в работах П. Вальдена [1] и А. Гантча [2], соответственно, причем эти авторы вкладывали в данные термины несколько различный смысл. Современные представления о дифференцирующем и нивелирующем действии растворителей по отношению к свойствам электролитов основаны в значительной мере на работах Н. А. Измайлова [3-10], который предложил классификацию и детальную интерпретацию указанных явлений, выявив при этом некоторые новые их стороны.

Докторская диссертация Н. А. Измайлова (1948) называлась «Влияние растворителей на силу кислот» [3]. В этой работе и в публикациях Измайлова кі і оа 30-х – начала 60-х годов проблема дифференцирующего действия растворителя на кислотно-основную диссоциацию рассматривается как центральная. Дальнейшее исследование данного вопроса важно потому, что здесь открываются все новые возможности управления химическими процессами при помощи растворителя.

Что же такое дифференцирование силы кислот? Под этим термином обычно подразумевается существенно неодинаковое изменение значений pK_a разных кислот при переходе от одного растворителя (условно – стандартного, исходного) к другому (называемому поэтому дифференцирующим). В результате кислоты, близкие по силе в одном растворителе (например, в воде), становятся различными по силе в другом растворителе (например, в ацетоне, ацетонитриле или нитрометане). В нивелирующих растворителях таких эффектов не наблюдается. Поскольку в качестве стандартного растворителя как правило рассматривается вода, а дифференцирующее действие растворителей в ранних работах иллюстрировалось главным образом на примере карбоновых кислот и некоторых нитрофенолов, значения pK_a которых в воде близки, то обсуждаемый эффект ассоциируется прежде всего с увеличением различий в константах диссоциации. Но, вообще говоря, неодинаковое изменение силы двух кислот может приводить и к их сближению,² что явля-

¹ По материалам докладов, сделанных 20 июня 1997 года на научном семинаре, посвященном 90-летию со дня рождения Н.А. Измайлова (Харьков) и 19 сентября 2002 года на чтениях, посвященных 95-летию со дня рождения Н.А. Измайлова (Харьков).

² Например, значения pK_a бензойной кислоты, 2,4-динитрофенола и 4-нитрофенола в воде равны 4.20, 4.11 и 7.15, соответственно. В ацетонитриле, по данным И. Кольтгофа, они составляют 20.7, 16.0 и 20.7, соответственно. Следовательно, при переходе от воды к ацетонитрилу константа диссоциации бензойной кислоты расходится с константой диссоциации одного из нитрофенолов, и одновременно сближается с соответствующей величиной другого нитрофенола.

ется разновидностью дифференцирования; мы рассматриваем дифференцирующее действие именно в таком широком смысле.

Цель настоящего сообщения: рассмотреть ряд как традиционных, так и неизвестных ранее аспектов дифференцирующего и нивелирующего действия растворителей. Вначале напомним основные положения, выдвинутые Измайловым, и дадим краткий, не претендующий на полноту обзор развития представлений о поведении электролитов (включая, наряду с «истинными» электролитами, или ионофорами,³ и «псевдоэлектролиты», или ионогены, каковыми являются, в частности, кислоты-индикаторы) в растворах.

2. Представления Н.А. Измайлова и дальнейшее развитие теории диссоциации

электролитов в растворах

Работы Н. А. Измайлова, посвященные интерпретации влияния растворителя на химическое равновесие [3-10], и поныне не утратили своего фундаментального значения. Предложенная им общая схема диссоциации электролита (в простейшем случае – KA) в растворах, учитывающая сольватацию (нижний индекс « c ») и образование соединений с молекулами растворителя M :

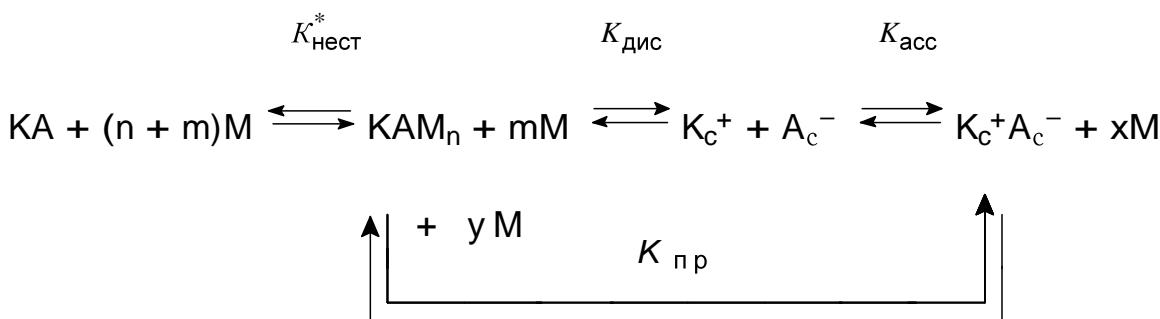


Схема 1

позволяет объяснить поведение электролитов в растворителях различной природы, например, дифференцирование силы растворенных кислот. Считая «обычными» константы равновесия электролитов, определяемые электрохимическими методами ($K_{\text{об}}$), Измайлов выразил их через константы отдельных стадий:

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K_{\text{нест}}^* + 1) K_{\text{дис}}^{-1} + K_{\text{acc}} = K_{\text{дис}}^{-1} (K_{\text{нест}}^* + 1 + K_{\text{пр}}), \quad K_{\text{пр}} = K_{\text{дис}} K_{\text{acc}} \quad (1)$$

а также получил выражение для разности значений $\text{p}K_{\text{об}}$ в данном и в стандартном растворителе (в качестве последнего обычно рассматривается вода). Схема позволяет понять различие в результатах определения констант равновесий, возникающее при односторонних подходах (например, при некритическом применении электрохимических и спектрофотометрического методов), и с единых позиций рассматривать слабые и «сильные» электролиты. Особенность поведения кислот заключается в образовании ионов лиония MH^+ — особо прочных соединений протона с молекулой растворителя M , в результате чего возможно образование частиц $\text{HM}_c^+\text{A}_c^-$ и HM_c^+ .

Основные соотношения были даны Н. А. Измайловым в докторской диссертации [3], затем развиты в серии работ [4-9] и обобщены в классической монографии [10]. Уже в 1957 году С. В. Горбачев отметил: «Замечательной заслугой Н. А. Измайлова явилось убедительное доказательство того, что не взаимодействие электрода с раствором, а равновесие диссоциации молекулы на ионы является наиболее прямым и надежным объектом и методом изучения наиболее глубоких проблем теории растворов. На этом основании Н. А. Измайловым даны контуры количественной теории растворов электролитов в различных растворителях» [11].

Как известно, многие авторы рассматривали лишь отдельные частные случаи этой общей схемы. Приоритет Н. А. Измайлова в создании адекватной картины диссоциации

³ Здесь имеются в виду ионофоры в классическом химическом, а не в биохимическом смысле.

электролитов в растворах на основе синтеза «физических» и «химических» представлений последовательно отражен в работах Ю. Я. Фиалкова [12,13].⁴ Наиболее полной среди предложенных различными авторами признается схема диссоциации Измайлова и десятки лет спустя [15].

Разумеется, схема Измайлова (схема 1) лишь в самых общих чертах дает представление о сложности и многообразии процессов, протекающих в электролитных растворах различной природы. В частности, Н. А. Измайлов оговаривал, что процессы ассоциации молекул растворителя, молекул растворенного вещества (например, образование димеров карбоновых кислот в неполярных аprotонных растворителях) и их сольватов им сознательно не рассматриваются [10] («полимеризация» веществ в неводных растворителях была хорошо известна еще во времена П. Вальдена и многократно изучалась уже в ранних работах криоскопически [1,16]). В схеме Измайлова, очевидно, представлены главным образом частицы и равновесия, доминирующие в тех или иных условиях, в том числе концентрационных. Как показывает опыт исследований, в ряде промежуточных случаев получить термодинамические значения всех констант очень сложно, и они определяются как концентрационные.

Вообще, схема 1 изначально подразумевает возможности дальнейшей детализации. Так, для иона $M^{z\pm}$ в растворе Г. А. Крестов [17] предложил следующее строение:

$$\left\{ \left[M (S) \frac{z_1 \pm}{m} \right] S \frac{z_2 \pm}{p+t} \right\} \quad (2)$$

Здесь m — число молекул растворителя S , находящихся в непосредственном контакте с ионом, $p + t$ — число молекул в объеме растворителя, изменяющих свои свойства при сольватации иона; при этом $z = z_1 + z_2$. Отсюда понятна, в частности, множественность типов ионных пар, образованных сольвированными или десольвированными катионом и анионом.

Детальную классификацию основных типов процессов в растворах, в том числе и без участия ионов, можно найти в монографиях Ю. Я. Фиалкова [12,13] и Хр. Райхардта [18]. Схема Измайлова подробно рассмотрена в классическом труде А. И. Шатенштейна [19]. Ценная информация, касающаяся ионных (в том числе протолитических) равновесий в растворах имеется и в других монографиях и обзорах [20-27].

В растворителях, где можно пренебречь осложняющими процессами, например, ассоциацией ионов и димеризацией, и где схема электролитической диссоциации кислоты HA принципиально не отличается от таковой в водном растворе, традиционно принимаемом за стандартную среду, значения pK_{ob} , получаемые при помощи как электрохимических (потенциометрия, кондуктометрия), так и спектрофотометрического методов (равно как и несколько менее распространенных, таких, как метод растворимости или ЯМР) с точностью до погрешностей эксперимента совпадают и отвечают принятому в физико-органической химии обозначению pK_a (нижний индекс обозначает ‘acidity’). Изменения значений pK_a кислот (ΔpK_a) при переходе от воды к таким растворителям выражаются через комбинацию значений коэффициентов активности переноса из воды в неводный растворитель, γ (по Н. А. Измайлову, единые нулевые коэффициенты активности, γ_o)

$$\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w = \lg \gamma_{H^+} + \lg (\gamma_A / \gamma_{HA}) \quad (3)$$

Часто допускают, что энергия Гиббса сольватации $i - ai$ и $ii a$ условно может быть представлена как сумма:

$$RT \ln \gamma_i = \Delta G_{пер}^{\text{эл}}(i) + \Delta G_{пер}^{\text{неэл}}(i), \quad (4)$$

где $\Delta G_{пер}^{\text{эл}}(i)$ и $\Delta G_{пер}^{\text{неэл}}(i)$ — электростатический и «неэлектростатический» вклады в энергию Гиббса переноса, соответственно. Это допущение, в предположении сферичности

⁴ см. также статью Ю.Я. Фиалкова в настоящем журнале [14].

ионов, приводит к известному соотношению, которое мы [28], вслед за Ю. Я. Фиалковым [12], считаем справедливым называть уравнением Бренстеда–Измайлова:

$$\Delta pK_a = \frac{e^2 N_A}{4.605RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \left[\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{z_A^2}{r_A} - \frac{z_{HA}^2}{r_{HA}} \right] \times \left[\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right] + \frac{\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(H^+) + \Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(A) - \Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(HA)}{2.302RT}, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, e – элементарный заряд, z – заряд соответствующей частицы, ε и ε_w – относительные диэлектрические проницаемости данного растворителя и воды, соответственно, r_i – радиусы соответствующих частиц, предполагаемые неизменными при варьировании растворителя; использована система единиц СИ. Значения $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}$ отражают эффекты, обусловленные избирательной сольватацией, образованием молекулярных комплексов, ион–дипольным взаимодействием, образованием водородных связей, и так далее.

Детализация значений $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}$, заключалась, по Н. А. Измайлову, в учете констант обмена протоном между водой и неводным растворителем, а также во введении в рассмотрение констант нестойкости комплексов молекул HA с молекулами растворителей и активности растворителей [3-10]. **Xioy** точные значения этих параметров, как правило, неизвестны, а стехиометрия сольватных комплексов может быть весьма сложной, уравнение (5) дает общее представление о различных факторах, играющих роль в формировании значений γ , а следовательно, и ΔpK_a .

Дальнейшее уточнение уравнения (4) проводилось различными авторами путем учета изменения радиусов ионов, диэлектрического насыщения, а также несферичности ионов [20,29]. Но условны и сами по себе деление энергии сольватации на «электростатическую» и «неэлектростатическую» составляющие, а тем более — моделирование последней для ионов соответствующими значениями для нейтральных молекул сходного строения. Попутно возникают и другие вопросы, в частности, о способах оценки значений $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}$ цвиттерионов.

Дифференцирование и нивелирование кислотных свойств происходит за счет различий в стабилизации молекул и особенно ионов при переходе от одних растворителей к другим. Прежде всего достаточно удобными для интерпретации оказались низшие спирты, кетоны, нитрилы, нитроуглеводороды [3-10]. В таких растворителях применимы понятия $p\alpha_{H^+}^*$ (этим символом сейчас принято обозначать значения pH, стандартизованные с использованием представления о гипотетическом растворе в данном растворителе с активностью иона лиония, равной единице (молярная либо моляльная шкалы) и со свойствами бесконечно разбавленного раствора, возможно построение шкал $p\alpha_{H^+}^*$ (по Н. А. Измайлову: pH_p) и единой шкалы кислотности (по Н. А. Измайлову: pA):

$$pA = p\alpha_{H^+}^* - \lg \gamma_{H^+} \quad (6)$$

Построение шкал $p\alpha_{H^+}^*$ и pA в различных чистых и смешанных растворителях было продолжено в работах В. В. Александрова с сотрудниками при помощи потенциометрического метода в различных его вариантах [30].⁵

Влияние состава и температуры растворителя на диссоциацию карбоновых кислот по данным об ЭДС цепей без переноса с водородным электродом было исследовано

⁵ Важным шагом вперед явилось также построение шкал pM и создание металло-буферных систем в водно-органических средах [31,32].

В. И. Лебедем с сотрудниками [33,34]. В смесях воды с метанолом, пропанолом-2, этиленгликолем, 1,4-диоксаном, ацетоном и ДМСО в диапазоне температур 278-358 К увеличение содержания органического сорасторителя приводит к возрастанию значений pK_a , а при повышении температуры в большинстве случаев, особенно в смесях, богатых водою, значения pK_a проходят через минимум. В чистых неводных растворителях значения pK_a всегда уменьшаются с ростом температуры, что связывается с увеличением подвижности молекул растворителя и повышением вероятности ориентаций, благоприятных для передачи протона от лионий-иона к другой молекуле растворителя. В то же время значения ΔG_{diss}^o во всех случаях возрастают при повышении температуры $\{|T\Delta S_{\text{diss}}^o| > |\Delta H_{\text{diss}}^o|\}$. В растворителях заданного состава величина ΔG_{diss}^o является линейной функцией ε^{-1} при различных температурах. По-видимому, изменение температуры не сказывается на химической природе растворителя, и “химическая” составляющая остается практически постоянной в некотором температурном интервале, а изменения значений ΔG_{diss}^o обусловлены, в основном, “электростатической” составляющей, зависящей от диэлектрических свойств растворителя [33].

Значения γ отдельных ионов и связанных с ними энергий Гиббса переноса ($\Delta G_{\text{пер}} = RT \ln \gamma_i$) представляют большой интерес для понимания процессов экстракции, межфазного катализа, процессов на границе раздела жидких фаз, биоэнергетики. Для вычисления значений $\lg \gamma_{H^+}$ и эффектов среды для других ионов существуют десятки экстратермодинамических подходов (многие из которых были предложены в свое время Н. А. Измайловым). Наиболее признанным на сегодня является метод, основанный на тетрафенилборатной гипотезе (предположении о равенстве значений γ иона $B(C_6H_5)_4^-$ и катионов тетрафениларсония, тетрафенилfosфония либо триизоамилбутиламмония), предложенной Е. Грюнвальдом и соавторами в 1960 году [35] и развитой в дальнейшем О. Поповичем [36], а затем и другими авторами для получения значений γ отдельных ионов, сводки которых имеются в литературе [37]. Одним из доводов в пользу справедливости такого способа деления суммарных значений $\Delta G_{\text{пер}}$ (катион + анион) на ионные составляющие явилось неплохое совпадение суммарных значений $\Delta G_{\text{пер}}$ для стандартного катиона и аниона со значениями $2\Delta G_{\text{пер}}\{C(C_6H_5)_4\}$. Этот же подход, а также родственные ему, использовались и для определения энталпий и энтропий переноса отдельных ионов [38], а также и транспортных свойств [12,39].

Интересно, что подобные идеи о стандартном электролите, катион и анион которого имели бы делокализованный заряд и экранированный центральный атом, высказывались еще Измайловым⁶. Ввиду важности значений $\lg \gamma_{H^+} \{ \text{ур. (3),(6)} \}$ и вообще эффектов среды для отдельных ионов, остановимся на четырех обстоятельствах, требующих внимательного отношения к использованию тетрафенилборатной гипотезы.

(1) Согласно Дж. Киму [40], даже при одинаковом размере «сферических» катиона и аниона с хорошо экранированным зарядом [тогда как ион $As(C_6H_5)_4^+$ на 5% больше, чем $B(C_6H_5)_4^-$] энергии ион-квадрупольных взаимодействий для катиона и аниона в общем случае различны, что желательно учитывать при разделении суммарного эффекта перено-

⁶ Для элиминирования потенциала на границе контакта двух растворов в различных растворителях им предлагалось использовать растворы CsI или, как еще более надежный, «... раствор соли с большим органическим анионом и катионом. Например, соли четвертичного аммониевого основания и аниона иода или органической кислоты с большим радикалом, подобным по строению с радикалом катиона четвертичного аммониевого основания» [10, стр.736]. Можно считать, что такими анионами и оказались тетрафенилборат и тетра-н-бутилборат.

са на ионные составляющие. Так, по вычислениям Дж. Кима значение $\lg \gamma$ (вода → диметилсульфоксид) для тетрафениларсония на 0.48 единиц отрицательнее, чем для тетрафенилбората (представляют также интерес некоторые данные по сольватации тетрафенилборат-иона, опубликованные впоследствии [41]).

(2) По данным А. Попова с сотрудниками [42], сигналы в спектрах ЯМР ^{75}As , ^{31}P и ^{11}B хлоридов тетрафениларсония и тетрафенилфосфония, а также тетрафенилбората натрия, практически не зависят от природы растворителя и концентрации соли. В то же время, сигналы ^{13}C и ^1H указывают на некоторые различия в характере сольватации «стандартных» катионов и аниона, причем эти различия зависят от растворителя. В результате делается вывод – гипотеза «стандартного амфолита» должна быть использована с осторожностью, с учетом возможных специфических взаимодействий.

(3) Еще в 70-е годы И. Кольтгоф отметил идиосинкразию некоторых солей «стандартного» аниона (например, тетрафенилбората серебра) по отношению к воде [43].

(4) Ю. Масуда и Х. Иокояма в 1988 году при помощи методов ЯМР-спектроскопии и осмометрии обнаружили, что уже при сантимолярных концентрациях ионы $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ и особенно $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ образуют в воде агрегаты, содержащие два и более ионов [44]. В случае хлорида тетрафениларсония анион в состав этих агрегатов не входит, что не противоречит кондуктометрическим данным [45] о практически полной диссоциации соли на катион и анион. Агрегация имеет гидрофобную природу и в метаноле не наблюдается. Одно время полагали, что ионы $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ в воде могут образовывать кластеры типа мицелл, но эта точка зрения не получила дальнейшего подтверждения [46].

3. О классификации растворителей по их действию на состояние электролитов

3.1. О различных подходах к классификации растворителей

Для количественно обоснованной классификации растворителей и корреляции с данными о равновесиях и скоростях различных процессов в этих жидкостях средах путем учета полярности, кислотности, основности и других свойств используются те или иные комбинации нескольких параметров растворителей (ϵ , дипольный момент, поляризуемость, донорные и акцепторные числа, pK_s , частоты поглощения или химсдвиги различных «стандартных» реагентов, и многие другие); предложены также классификации с помощью многомерного статистического анализа [12,18,47-54]. Не рассматривая данной проблемы подробнее, отметим лишь, что при использовании слишком большого числа параметров утрачивается физический смысл (в частности, из-за очевидной возможности взаимной компенсации слагаемых в корреляционных уравнениях, основанных на принципе ЛСЭ). Примером являются недавние попытки количественно интерпретировать данные о растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в нескольких десятках растворителей самой различной природы [55].⁷ Тем более условны классификации растворителей на основе какого-либо одного параметра; в качестве наиболее приемлемого среди всех таких подходов мы считаем использование нормализованного параметра Райхардта E_{T}^{N} [18,56,57].

Поэтому весьма плодотворным представляется подход Н. А. Измайлова, при котором классификация растворителей осуществляется по характеру влияния последних на диссоциацию электролитов, в частности, по дифференцирующему действию растворителей. Здесь речь идет о способности растворителей изменять соотношение в силе электролитов, прежде всего – кислот. При этом в качестве начала отсчета (стандартный растворитель) принимается вода.

3.2. Диполярные аprotонные (полярные НДВС) растворители

А наноіуuaа в?aiy накоплен громадный материал по зависимостям $pK_{\text{об}}$ электролитов от диэлектрической проницаемости и от других свойств чистых и смешанных растворителей, главным образом по значениям pK_a . В последние десятилетия особое внимание уделяется

⁷ Впрочем, причина может заключаться в особых свойствах молекул фуллеренов (см. ниже).

лялось поведению кислот в растворителях со сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 30$), не содержащих при этом группы OH — «диполярных аprotонных» растворителях (диполярные негидроксилсодержащие, или, по Бордуэллу, полярные НДВС⁸ растворители) [18]. К ним относятся, в частности, ацетонитрил, бензонитрил, нитрометан, нитробензол, диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид, отчасти — кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон), а также пропиленкарбонат, сульфолан и прежде всего — диметилсульфоксид (ДМСО).

У этих растворителей шкала $\rho\alpha_{\text{H}^+}^*$ довольно протяженная ($\text{p}K_s$ — обычно до 30 единиц и более), они в большинстве своем хорошо сольватируют катионы и плохо — анионы.⁹ Диполярные аprotонные растворители обладают ярко выраженным дифференцирующим действием, по-разному изменяя силу кислот различной природы. Продление шкалы кислотности приводит к резкому увеличению влияния любых структурных различий на относительную силу кислот. Кроме того, неспособность растворителя выступать донором водородных связей приводит к дестабилизации прежде всего анионов с локализованным зарядом. В результате происходит заметное дифференцирование силы карбоновых кислот и фенолов.

Особенно ценными свойствами обладает ДМСО. Этот высокоосновный растворитель стал широко применяться, начиная с 60-х годов XX столетия. Он хорошо растворяет многие соединения, ионная ассоциация слабо выражена вследствие высокого значения ϵ , а дифференцирующее действие значительно [58-61]. Относительную силу органических кислот в газовой фазе [62,63] часто сравнивают с их $\text{p}K_a$ в ДМСО [61,64,65].

Если в ацетонитриле значения $\text{p}K_a$ карбоксильных кислот и фенолов «растягиваются» почти вдоль всей шкалы $\rho\alpha_{\text{H}^+}^*$ (так, $\text{p}K_a$ бензойной кислоты составляет 20.7 [66]), то в ДМСО они, несмотря на определенный рост, остаются в пределах первой половины шкалы кислотности ($\text{p}K_a$ бензойной кислоты в ДМСО составляет 11.1 [58]). Зато СН-кислоты заметно усиливаются, так как сочетание высокой основности и полярности в молекулах аprotонного ДМСО стабилизирует карбанионы [59,60]. ДМСО как растворитель широко применяется в электрохимических исследованиях. В частности, в полярографии проявляется свойство ДМСО стабилизировать ион-радикалы.

Проведенное И. Колтгофом с сотрудниками исследование [58] показало, что значения $\text{p}K_a$ серии кислот и сульфофталеиновых индикаторов в ацетонитриле обычно на 10-11.5 единиц выше, чем в ДМСО, что ориентировочно соответствует разности значений $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ в этих растворителях (+8.1 и -3.4, соответственно, по тетрафенилборатной гипотезе). Это может свидетельствовать о том, что значения ($\gamma_A / \gamma_{\text{HA}}$) для данной кислоты в этих двух растворителях относительно близки.

В диполярных аprotонных растворителях противоположно заряженные ионы как правило ассоциируют слабо, в силу сравнительно высоких значений ϵ . Исключение составляют ионные пары, в которых возможно сильное специфическое взаимодействие, например: $\text{BH}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{B}\text{H}^+ \cdots \text{A}^-$. В сущности, подобные эффекты и обусловливают различия в ассоциации четвертичных ионов алкиламмония и катионов с NH-группой со слабо сольватированными в ацетоне, метилэтилкетоне и ацетонитриле растворителями, вызывая выявленное П. Вальденом дифференцирующее действие по отношению к диссоциации солей.

Другой важной особенностью диполярных аprotонных растворителей оказалось достаточно выраженное образование в их среде ассоциатов между кислотой и сопряженным с ней анионом либо основанием и сопряженным катионом ($\text{A}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- \cdots \text{HA}$;

⁸ Аббревиатура НДВС означает, что молекулы растворителей не являются донорами водородных связей.

⁹ Лишь нитрометан и нитробензол проявляют слабокислые свойства, что проявляется в крайне низких значениях донорных чисел Гутмана.

$\text{BH}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{BH}^+ \cdots \text{B}$). Это явление получило название «гомосопряжения»; протекание подобных процессов, наряду с процессами «гетеросопряжения» ($\text{BH}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{BH}^+ \cdots \text{A}^-$), обусловлено дефицитом водородных связей в диполярных аprotонных растворителях. Систематическое исследование гомосопряжения началось с публикации в октябре 1961 года важной работы И. Кольтгофа с сотрудниками по кислотно-основным равновесиям в ацетонитриле [67]. Наряду с комплексными частицами HA_2^- (в том числе и HCl_2^-) ими были обнаружены и смешанные комплексы, например такие, как HACl^- . Нужно отметить, что еще в начале XX столетия А. Н. Саханов указывал на вероятность образования комплексов типа ABA^- и BAB^+ , образованных ионами A^- и B^+ [10]; для интерпретации данных по электропроводности растворов электролитов и в наше время привлекаются представления об образовании ионных тройников [68]. Что же касается строения частиц $\text{BH}^+ \cdots \text{A}^-$, то проблема смещения протона к B или к A^- внутри ассоциата подробно рассмотрена в работах Г. Цунделя [69].

По данным И. Кольтгофа с сотрудниками, в ацетонитриле для уксусной и бензойной кислот, а также для 3,5-динитрофенола значения константы образования частицы $\text{A}^- \cdots \text{HA}$, $K_{\text{HA}_2^-}^f$, составляют $(4-4.7) \cdot 10^4$, для 3,5-динитробензойной кислоты — $1 \cdot 10^4$.

Для последнего соединения в метилизобутилкетоне $K_{\text{HA}_2^-}^f = 2 \cdot 10^4$ [70]. Гомосопряжение

сильно выражено в нитрометане, ацетонитриле, ацетоне, метилизобутилкетоне [66, 70-75]; несколько слабее в ДМФА, еще слабее в ДМСО [29, 58]. Вероятно, сложность равновесий в ацетоне ставит под сомнение смысл имеющихся в литературе значений стандартной ЭДС цепи $\{\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}\}$ в этом растворителе. В самом деле, при 298 К значения $E^\circ = -(303-325)$ мВ [30, 76], с учетом значения +222.4 мВ данной цепи в воде, приводят к значениям $\lg \gamma_{\text{H}^+} + \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = 8.9-9.2$ (имеющееся в литературе значение 6.6 [77] по всей видимости тем более занижено). В то же время, значения $\lg \gamma_{\text{Cl}^-}$, найденные при помощи тетрафенилборатной гипотезы из комбинации данных о растворимости солей в ацетоне и в воде, составляют около 10 [37]. Естественно, что вытекающее отсюда значение $\lg \gamma_{\text{H}^+} = -1$ выглядит крайне странным, с учетом слабой основности ацетона, напоминающего в этом отношении скорее ацетонитрил. Если в CH_3CN ($\epsilon = 36$) для хлороводорода $pK_a = 8.9$ и $K_{\text{HA}_2^-}^f = 200$ [70], то в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, растворителе с $\epsilon = 20$, эти значения могут быть еще выше [74]. В таком случае оценки E° должны быть пересмотрены. Интересно, что в сводках, составленных на основе тетрафенилборатной гипотезы, значение $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ для ацетона не приводится вовсе, а для ацетонитрила дается значение 7.8 [37].

Сложность исследования подобных равновесий, накладывающихя на «обычную» кислотную диссоциацию, наглядно иллюстрирует и то обстоятельство, что в серии публикаций И. Кольтгофа с сотрудниками [67, 71] значения $\lg K_{\text{HA}_2^-}^f$ и pK_a пикриновой кислоты в

CH_3CN неоднократно существенно пересматривались, пока не были получены окончательные значения (0.3 и 11.0, соответственно).

Способ учета подобных явлений заметно влияет на вычисляемые значения pK_a . Так, значение pK_a бензойной кислоты в нитрометане, по данным различных исследовательских групп, составляет 13.2 [78], 15.0 [79], 17.7 [80] и 19.5 [81].

Диполярные аprotонные растворители оказались также удобными средами для исследования протолитических превращений производных фуллеренов. Так, сравнительно легко генерируемые ионы $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ и C_{60}^{2-} протонируются с образованием сопряженных кислот

HC_{60} , HC_{60}^- и H_2C_{60} , соответственно [82]. Вольтамперометрические исследования в смеси ДМСО с толуолом (33:67 по объему) позволили оценить значения $\text{p}K_{a1}$ и $\text{p}K_{a2}$ H_2C_{60} в ДМСО: 4.7 и 15.8-16.5, соответственно [82]. Однако равновесия удается интерпретировать лишь при учете частиц более сложного состава¹⁰.

3.3. Проблема ассоциации противоположно заряженных ионов

В растворителях со средними значениями ϵ (примерно от 15 до 30) построение шкал активности иона лиония часто становится затруднительным без учета неполноты диссоциации солей, что делает необходимым привлечение кондуктометрии [30]. Как известно, этот метод имеет и самостоятельное значение и, несмотря на экстрапермодинамический характер применяемых экстраполяций, позволяет в сочетании с вискозиметрическими исследованиями получить ценную информацию о сольватации ионов в растворах [12,39,89].

Обычно считается, что в метаноле и в этаноле картина протолитических равновесий в целом практически такая же, как в воде; $\text{p}K$ большинства солей не превышает 2 [27,90]. Но уже в бута^{iiea}-1, по нашим данным, неполнота диссоциации солей явно дает о себе знать (для многих солей здесь $\text{p}K_{\text{об}} \approx 4$) и должна быть учтена. В связи с неполной диссоциацией компонентов буферных растворов необходимо вновь рассмотреть данные, относящиеся к кислотно-основным равновесиям в бута^{iiea}-1 [10,13,91]. Возможно, большой разнобой в опубликованных значениях $\text{p}K_a$ в пропаноле-2 [92] также вызван отчасти и этим обстоятельством; у этого растворителя $\epsilon = 18.3$.

Для кислот со сравнительно низкими $\text{p}K$, определяемыми при помощи кондуктометрии, таких аномалий не отмечено. Так, в ряду одноатомных нормальных спиртов (C_1-C_6) зависимость $\text{p}K_{\text{об}}$ метансульфокислоты [93] от ϵ^{-1} линейна:

$$\text{p}K_{\text{об}} = 1.047 + 34.013 \epsilon^{-1}, r = 0.989 . \quad (7)$$

При этом значения ϵ изменяются от 32.6 до 13.3. Весьма вероятно, что в растворителях со средними значениями ϵ недиссоциированная форма кислот средней силы, таких, как сульфоновые кислоты, трифтормукусная и пикриновая кислоты, может представлять собой не столько молекулы HA , сколько ассоциаты $\text{HM}_c^+ \text{A}_c^-$ и $\text{HM}^+ \text{A}^-$. Если значения ϵ все еще не слишком низкие, то возможно образование ионов BH_c^+ , A_c^- , а также H_c^+ .

¹⁰ Для фуллеренов в растворах вообще типична агрегация, приводящая к образованию кластеров (по некоторым данным – фрактальных) в самых разных растворителях [83]. Образование ассоциатов между молекулами и ионами и в этом случае может относиться к разряду процессов «гомосопряжения», тем более что донорно-акцепторные взаимодействия для фуллеренов характерны [84]. Диаметр сферической молекулы C_{60} составляет около 1 нм, что соответствует границе между истинными и коллоидными растворами; по существу, это – размер так называемых субколлоидных частиц. Примерно такой же размер имеют молекулы тетрафенилметана и тетрафенилгермана, а также ионы тетрафенилбората, тетрафениларсония и тетрафенилфосфония. Известные на сегодня подходы к интерпретации растворимости фуллеренов в органических растворителях [55,83] не дают вполне адекватной картины. Используя данные о теплоте сублимации фуллерена C_{70} [85] и оценивая значение энталпии растворения из температурной зависимости растворимости [83], приходим к оценке энталпии сольватации ΔH_{298}^0 (C_{70}) в сероуглероде, ксиоле и толуоле от -190 до -200 кДж моль $^{-1}$. Водные растворы C_{60} – уже типичные лиофобные коллоидные системы [86]. Некоторыми исследователями были приготовлены коллоидные растворы фуллеренов не только в воде [87,88], но и в ацетонитриле [88]. Но, вероятно, даже в истинных растворах фуллеренов в толуоле и бензоле изолированная молекула отчасти напоминает коллоидную частицу, и если в будущем удастся исследовать «истинные» растворы таких молекул, как C_{180} , это проявится еще заметнее.

Водородная связь усиливает ассоциацию противоположно заряженных ионов, поэтому даже при средних значениях ϵ образование частиц типа $\text{BH}^+ \cdots \text{A}^-$ учитывать необходимо [94,95].

При более низких значениях ϵ начинают утрачивать смысл такие привычные понятия, как pK_a и pH ($p\alpha_{\text{H}^+}^*$). Здесь наиболее важны работы И. Кольтгофа [96] и Б. Тремийона [97] по исследованию кислотно-основных равновесий в ледяной уксусной кислоте; М. Дэвис (НБС США) [98], Н. А. Измайлова и Л. Л. Спивак [99] по исследованию равновесий в бензоле, 1,2-дихлорэтане и CCl_4 . В системе, содержащей кислоту HA и основание B , при практически полном отсутствии свободных ионов кислотно-основные равновесия протекают через образование ионных ассоциатов:



Вообще, протекание кислотно-основного взаимодействия через образование электронейтральных ионных ассоциатов (ионных пар) характерно для растворителей с низкими значениями ϵ . Это смеси пропанола-2 с толуолом [100], это циклогексан и 4-хлортолуол [101], этилацетат, тетрахлорметан [102], хлорбензол [102,103], и другие. В результате константы кислотно-основных взаимодействий зависят от устойчивости ионных пар, что порождает множественность шкал кислотности [104].

В бензоле ($\epsilon = 2.3$) не только практически отсутствуют свободные ионы, но весьма вероятна дальнейшая агрегация ионных пар [10,12,22,23,26,27,105]. В случае ассоциатов красителя бромфталеина магента Е ($\text{yoei ai a' yoe?a 3,3',5,5'-oao?aa?iioaiieoooaeaeia}$) с аммониевыми соединениями с NH -группой возможно, по М. Дэвис [19,22,98], образование квадруполей (димеров ионных пар), стабилизированных водородными связями. Электронные спектры поглощения этилэозина во влажном бензоле в присутствии первичных, вторичных и третичных аминов [106] также свидетельствуют о сложном характере равновесий, включающих стадии образования частиц $\text{ArOH} \cdots \text{NR}_3$, $\text{ArO}^- \cdots \text{HNR}_3^+$, а также продуктов присоединения к этим частицам нескольких молекул амина (концентрация аминов от 10^{-5} до 5-7 М). Это напоминает поведение бромфталеина магента Е [98]. Спектры сложного эфира красителя бенгальского розового Б в толуоле [107] также указывают на возможность образования ассоциатов подобного типа. Тетрабутиламмониевая же соль этилэозина в бензоле характеризуется полосой, обычной для аниона этого красителя в неводных средах. С другой стороны, в растворах этилэозина в полярном нитробензоле ($\epsilon = 35$) даже в присутствии первичных аминов наблюдается равновесие между ArOH и ArO^- n $\text{чаoei vi?a?aiiie исinaanoe?aneie t?eie}$ [106], как, например, в системе вода-ацитон [108].

Значительный интерес представляют процессы ассоциации в различных растворителях анионных флуорофоров гидроксиксантенового ряда с катионами лантаноидов [109], а также катионов полиметиновых красителей с противоионами различной природы [110].

Своебразный характер носят равновесия CH -кислот в 1,2-диметоксиэтане [111] и тетрагидрофуране [112]; в подобных системах исследования проводят в терминах реакций переметаллирования и ион-парной кислотности. Заслуживает внимания серия работ, посвященных построению в таких системах критатных шкал ион-парной кислотности (в тетрагидрофуране, бензоле и в других растворителях) [113].¹¹

3.4. Теоретические подходы к исследованию сольватации и кислотности

В последнее время все большее значение приобретает теоретическое моделирование сольватации, основанное как на континуальных, так и на дискретных подходах. Еще в работах школы Н. А. Измайлова был реализован подход к сольватации ионов как к комплексообразованию [114]; эено?aiiieuoey зависимостей cOii и разностей энергий сольватации от величины, обратной квадрату главного квантового числа внешней электронной оболочки ионизированного иона к $n^{-2} = 0$ $\text{pi}caieeeeaa$ Н. А. Измайлова оценить ионные энергии сольватации [105,114]. Рассмотрение сольватации и комплексообразования с еди-

¹¹ Вообще, проблема ионных пар и влияния ионной ассоциации на кислотно-основные взаимодействия настолько сложна, что требует отдельного рассмотрения.

ных позиций было осуществлено в дальнейшем в работах Г. А. Крестова и его школы [115]; в работах школы Ю. Я. Фиалкова также последовательно проводилась трактовка сложных процессов в растворах, в том числе и комплексообразования, как процессов пересольватации [116]. Приложение методов теоретической химии к растворам основано, с одной стороны, на модели сольватации как комплексообразования, а с другой – к рассмотрению иона или молекулы в растворителе как диэлектрическом континууме; возможны и комбинированные подходы («сольвато-комплекс в диэлектрике»). При этом используются полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические расчеты, методы Монте Карло и молекулярной динамики.

Применению полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии, а также статистических методов к изучению растворов электролитов и неэлектролитов посвящена монография Б. Я. Симкина и И. И. Шейхета [117]. Имеются обзоры и оригинальные статьи, посвященные методам исследования межмолекулярных взаимодействий в растворах, основанным на континуальном распределении растворителя [118], а также нековалентным взаимодействиям [119], учет которых важен для понимания процессов сольватации. В частности, в работах А. В. Лузанова и сотрудников предложена обобщенная модель реактивного поля, учитывающая электронный («оптический») вклад в диэлектрическую восприимчивость. При этом показано, что, в отличие от предыдущих моделей, обобщенное реактивное поле в дипольном приближении приводит к результатам, согласующимся с традиционными сольватохромными теориями [118]. В работах В. И. Лузанова и И. В. Бойченко для построения полости молекулы в среде предложена новая модель заведомо непрерывной и гладкой поверхности и даны конкретные примеры построения оптимизированной ван-дер-ваальсовской полости сопряженной молекулы в органическом растворителе, а также оценена сольватация ряда органических катионов.

Классическое молекулярно-динамическое моделирование позволяет внутренне-согласованным образом одновременно изучать термодинамические, структурные, динамические и кинетические свойства систем [120]. В качестве примера применения методов молекулярной динамики к комплексообразованию можно указать цикл работ, посвященных гидратации и взаимодействию с краун-эфирами, криптандами и каликсаренами катионов некоторых металлов и иона UO_2^{2+} [121].

Совершенствование электростатической модели Борна для расчета свободных энергий и энталпии гидратации и переноса ионов из растворителя в растворитель проводилось с учетом диэлектрического насыщения, сольвофобных взаимодействий и радиуса полости, занимаемой ионом в растворе [122]. Диапазон применимости электростатической модифицированной модели Борна может быть расширен путем учета изменения энтропии образования полости в растворителе [123]. Теоретическое рассмотрение сольвофобных эффектов имеется в монографии Ю. М. Кесслера и А. Л. Зайцева [46]. А также в [124] рассмотрена структура воды вблизи заряженных поверхностей и очень больших ионов.

Имеется множество работ, посвященных квантово-химическим *ab initio* расчетам гидратации различных ионов и молекул как в газовой фазе, так и (с использованием континуальной модели) в жидкой воде [125]. Некоторые из этих данных использованы для оценки энергии гидратации протона.¹²

Следует отметить принципиально новый этап в развитии квантовой теории сольватации, который начался с основополагающей работы Р. Кэра и М. Парринэлло. В ней и в последующих работах [127] построена корректная неэмпирическая квантово-химическая процедура вычисления ‘*in fly*’ многочастичных межатомных сил для всего ансамбля частиц, участвующих в молекулярно-динамическом эксперименте. Тем самым снята проблема некоторой неоднозначности применявшихся до этого подходов, основанных на использовании атом-атомных потенциалов.

¹² Здесь необходимо упомянуть предложенный недавно [126] простой и острумный метод расчета энергий сольватации ионов лиония и лиата, требующий лишь знания констант автопротолиза растворителей, их газофазной кислотности и давления паров.

Из работ, в которых значения pK_a органических кислот различной природы в воде оценивались как с использованием континуальной модели растворителя [128], так и путем квантово-химических *ab initio* расчетов [129].¹³

3.5. К вопросу о кислотно-основном взаимодействии в расплавах

Кратко остановимся еще на одной своеобразной разновидности растворов – высокотемпературных расплавах. Разнообразным расплавам (например, солей или оксидов) как средам, в которых протекают кислотно-основные взаимодействия, посвящен целый ряд исследований. Сошлемся здесь лишь на некоторые работы [130], в которых можно найти важнейшие сведения и более обширную библиографию. В появившейся сравнительно недавно большой серии работ В. Л. Чергинца [131] взаимодействие катионов металлов с ионами O^{2-} проводилось в расплавах галогенидов щелочных металлов или в эвтектических смесях их, с использованием методики потенциометрического титрования. При этом из одних и тех же кривых титрования получались как константы кислотно-основного взаимодействия, так и произведения растворимости оксидов (в общем виде: MeO).

В задачу настоящей статьи, вообще говоря, не входило рассмотрение расплавов как таковых; речь пойдет лишь об одной стороне проблемы, имеющей методическое значение. Дело в том, что в упомянутой серии работ [131] значения произведений растворимости оксидов металлов, P , существенно (иногда – на несколько порядков) выше литературных данных для тех же систем, полученных методом изотермического насыщения. Автор указывает, что причиной может быть различная кривизна частиц твердой фазы [131], и в ряде работ ссылается на известную формулу Гиббса – Фройндлиха – Оствальда, не проводя, впрочем, с ее помощью численных расчетов.

Попытаемся поэтому получить хотя бы ориентировочные численные оценки. Соотношение произведения растворимости малорастворимого соединения над сферической поверхностью с положительной кривизной, P , и аналогичной величины над ровной поверхностью, P_0 , определяется межфазным натяжением σ , температурой T , радиусом кривизны r , плотностью ρ и молярной массой M растворенного вещества:

$$\ln(P/P_0) = (2\sigma M/\rho RT)r^{-1} \quad (9)$$

Как известно [132], в первом приближении можно значение поверхностного натяжения твердого тела приравнять значению для того же вещества в жидким состоянии. Далее, по правилу Антонова значение σ можно найти как разность поверхностных натяжений взаимно насыщенных фаз, например, $\sigma = \sigma_{MeO}^* - \sigma_{NaCl}^*$. Однако для ориентировочных подсчетов можно, вероятно, применять значения для чистых фаз, так как MeO может рассматриваться как поверхностно-инактивное вещество, к тому же концентрация его в жидкости мала. Сведения о поверхностных натяжениях солей и оксидов имеются в литературе [133]. В жидком $NaCl$ и ее KCl (либо в их смеси) $\sigma_{ClCl} \approx 90 \text{ мДж м}^{-2}$. У жидких оксидов MeO значения σ_{MeO} могут варьировать в широких пределах. Возьмем, как наиболее типичное и достаточно высокое, значение 690 мДж м^{-2} . Для ρ и M примем условно 3000 кг м^{-3} и $0.15 \text{ кг моль}^{-1}$, соответственно; пусть $T = 973 \text{ К}$. Тогда имеем: $\lg(P/P_0) = 3.2 \times 10^{-9} r^{-1}$. Таким образом, для того, чтобы значение P отличалось от значения P_0 на один или на два порядка, размер частиц должен быть около 2-3 нм. При других разумных значениях σ , ρ , M и T результаты мало изменяются по сути. Мы не затрагиваем здесь вопрос о форме частиц, о возможной полидисперсности и о коагуляции в ходе титрования.

¹³ Согласно точке зрения Уора с соавторами [129], высказываемой им и в других работах, лабильный атом водорода в гидросалицилат-ионе расположен таким образом, что можно с равным основанием считать ионизированной как карбоксильную группу, так и фенольную. В связи с этим нельзя не заметить, что электронные спектры поглощения в УФ области принципиально изменяются у салициловой кислоты все же только при полном отщеплении второго протона, а первая ступень диссоциации на спектрах отражается очень слабо. Поэтому традиционное изображение гидросалицилат-иона представляется более обоснованным, по крайней мере для основного (невозбужденного) состояния.

Из этого можно сделать два вывода. Во-первых, при столь значительных различиях в растворимости растворы должны быть коллоидными, с размером частиц порядка нескольких нанометров, а вся дисперсная система будет являться лиофобной. Во-вторых, в таких случаях более надежными, более близкими к равновесию, являются именно более высокие значения pP , и неудивительно, что такие-то значения и получены были методом изотермического насыщения, а не титрования, как это предлагает В.Л. Чергинец [131]. Возможно, все это свидетельствует о неудовлетворительности применения метода титрования для определения pP оксидов в расплавах галогенидов.

Достигается ли равновесие в ходе титрования, использованного автором обсуждаемых работ [131]? Во всяком случае, без исследования оптическими или другими методами размеров частиц осадка, получаемых при различных методиках исследования, обсуждение выглядит неполным, и ценность всего массива опубликованных данных [130] остается пока под вопросом.

4. Анализ причин дифференцирования кислотных свойств в органических растворителях

4.1. Признаки дифференцирования силы кислот

Касаясь вопроса о причинах дифференцирующего действия, рассмотрим три наиболее типичных проявления этого свойства растворителей. При этом речь будет идти о тех системах, где с хорошей точностью можно пренебречь ионной ассоциацией, и где, следовательно, $pK_{\text{об}} = pK_a$.¹⁴

1) Во-первых, рассмотрим массивы данных, при обработке которых критерием дифференцирования принимается отличие от единицы углового коэффициента α зависимости pK_a от pK_a^w . Л. Н. Быкова и С. И. Петров [134] подробно рассматривают уравнение, фигурировавшее еще в работе Н. А. Измайлова и И. Ф. Забары [135] и в более ранних работах:

$$pK_a = \alpha \cdot pK_a^w + \beta \quad (10)$$

В дифференцирующих растворителях $\alpha > 1$ [134]. Анализ значений α и β для различных групп кислот в растворителях разной природы имеется в работах Н. П. Дзюбы [136]. Следует, однако, сразу же отметить, что из уравнения Бренстеда–Измайлова (5) никак не вытекает отличие α от единицы. Поэтому необходимо проанализировать природу коэффициента α в ур. 10.

2) Во вторых, классический случай дифференцирования по Измайловой [3-10] сводится к тому, что на графике зависимости pK_a от pK_a^w кислоты различного зарядного типа и/или различной химической природы располагаются на разных прямых (параллельных друг другу – это согласуется с выводом о том, что $\alpha = 1$). Например, при переходе от воды к органическим растворителям наиболее сильно увеличиваются значения pK_a карбоновых кислот, pK_a нитрофенолов – меньше, pK_a сульфоароматических и неорганических кислот – еще меньше, а катионных кислот – иногда даже снижаются. Со временем классических работ Измайлова [3-10] было опубликовано множество примеров подобного рода [12,13,18-21,58-61,65,66,99,61,137,138]. Проблемой здесь является степень достоверности отнесения различных соединений целиком и полностью к той или иной группе кислот; только в наиболее сильно дифференцирующих растворителях и при условии резкого различия в строении кислот различных групп здесь не возникает никаких сомнений.

В случае диссоциации соединений, склонных к таутомерным превращениям, ситуация осложняется [139]. Например, даже в пределах одной серии однотипных соединений могут диссоциировать различные функциональные группы. К тому же положение таутомерных равновесий при смене растворителя может смещаться [140]. Много данных об исследовании таутомерии методом ЯМР имеется в монографии Л. А. Федорова [141].

¹⁴ Сюда же относятся те случаи, когда можно сравнительно легко внести поправку на неполноту диссоциации солей.

3) Третий важный случай дифференцирования – увеличение различий в pK_a ступенчатой диссоциации одного и того же соединения (например, значений pK_{a1} и pK_{a2} кислоты H_2A при переходе от воды к спиртам, ацетону, ацетонитрилу, и т.п.). В простейшем случае дикарбоновых кислот это можно объяснить тем, что снижение эффективного значения ϵ усиливает влияние отрицательного заряда в ионе HA^- , затрудняющее отщепление второго протона. Эффект описывается уравнением Бъеррума – Кирквуда – Вестхаймера [21,142]:

$$\delta pK_a = \frac{e^2 N_A}{2.302RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \frac{1}{\epsilon_{eff} r} = \frac{24.3}{\epsilon_{eff} r} \quad (11)$$

где δpK_a – разность между значениями pK_a двух кислот – содержащих и не содержащих дополнительную отрицательно заряженную группу, ϵ_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость, r – расстояние между заряженной и диссоциирующей группой (в нм); $T = 298.15$ К. Эффекты подобного рода особенно подробно рассмотрены в книге А. Н. Верещагина [143]. Как показано Н. А. Измайловым [10, с. 671-673, 881-882], снижение значения ϵ может оказаться важнее, чем снижение ϵ_{eff} , так как, в соответствии с ур. (5), значение pK_{a2} кислоты H_2A при переходе от воды к средам с более низкой ϵ будет возрастать сильнее, чем pK_{a1} .

Кроме того, в средах, плохо сольватирующих анионы, особенно с локализованным зарядом (в частности, карбоксилатные), например, в ацетоне, появляются дополнительные причины дестабилизации двухзарядного аниона A^{2-} . Между тем, в зависимости от природы ионизирующихся групп можно иногда предположить и сближение значений pK_a ступенчатой диссоциации (например, pK_{a1} и pK_{a2} кислоты H_2A). Далее мы покажем, что не такими уж редкими являются случаи не только сближения значений pK_{a1} и pK_{a2} , но даже их инверсии ($pK_{a1} > pK_{a2}$). Эти данные интерпретированы с привлечением сведений о таутомерии.

4) Наконец, четвертый тип – дифференцирование, обусловленное избирательной сольватацией в смешанных растворителях. Из общих соображений такое действие представляется очевидным, но проблема разработана еще сравнительно недостаточно.

Перечисленные типы дифференцирования иллюстрируются нами ниже с использованием в качестве объектов главным образом индикаторных красителей – хромофорных органических реагентов, даже разбавленные растворы которых интенсивно поглощают свет (включая ультрафиолетовую часть спектра). Соединения этого типа использовались для разработки теорий кислот и оснований (в том числе для иллюстрации взаимодействия с кислотами Льюиса [144]), для фотометрического измерения $p\text{H}$ [20,66], дея?пин?иаиey шеае кенеi oi i noe a нааiaiuo с?ааao и функций кислотности (H_0 или, в общем случае, H_x) а концентрированных раноai?ao мейa?аеuiuo и некоторых органических кенеio и оснований [22], в качестве сольватохромных индикаторов полярности среды [18,56,57], а впоследствии – а ка?аноaa зондов и проб, для изучения уеuo?аiee?iaaoa?iaaiiuo сеноai, в том числе для определения критических концентраций мицеллообразования коллоидных ПАВ [145], при исследовании биологических объектов [146,147], и так далее. Традиционным направлением остается и применение красителей в качестве органических реагентов (с самыми разнообразными механизмами действия) в аналитической химии [148,149], а также в качестве люминофоров и сцинтилляторов [150-152]. Без использования красителей невозможно представить себе такие отрасли науки, как лазерохимия, фототехника и фотомедицина. В настоящее время красители нашли новые области применения при разработке сенсорных устройств [153], для исследования двумерно-протяженных систем, в том числе пленок Лэнгмюра–Блоджетт [154]. Красителями допирают i i eo?ai i ua ci eu-ааeu маоiaii частицы SiO_2 и других неорганических соединений [155], которые могут использоваться, в частности, как биомаркеры.

Наши исследования были сосредоточены главным образом на трифенилметановых и ксантеновых красителях, в том числе оксиксантинах, аминоксантинах и сульфофталеинах.

Они относятся к числу соединений, наиболее широко используемых в различных областях химии и сопредельных наук, главным образом благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Наряду с ранее известными областями их применения все время появляются новые. Так, ксантеновые красители используются для сенсибилизации фотокаталитического восстановления воды [156], для мониторинга углекислого газа, кислорода и амиака [157] и в качестве элементов волоконно-оптических систем (например, в сенсорах для контроля pH) [158]. Флуоресцентные красители могут закрепляться на поверхности наночастиц кремнезема при помощи ковалентной связи, а также применяться при исследовании биообъектов, в том числе в составе микрочипов или в виде «молекулярных маяков» [159]. Гидрофобизированные длинными алкильными радикалами флуоресценты применяются в качестве двухфазных индикаторов [160], в мембранных электродах [161] и в спектрофлуориметрической гидродинамической вольтамперометрии [162]. Ценные спектрально-флуоресцентные свойства ксантеновых красителей используются в супрамолекулярной химии [163] и вnano-метрологии (для контроля изменения размеров частиц в ходе оставальдовского созревания) [164]. Область применения этих соединений непрерывно расширяется.

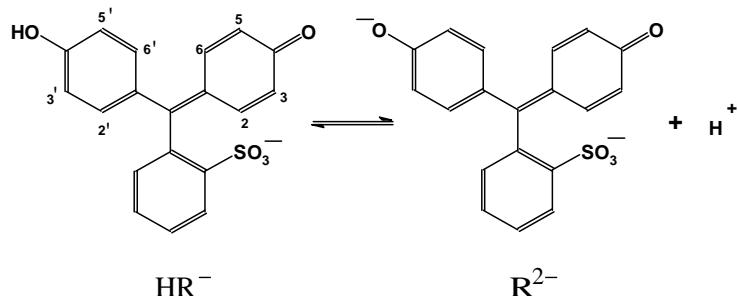
Рациональное применение красителей во всех указанных областях невозможно без максимально полного учета всех возможных равновесий в жидких средах, содержащих эти соединения. Вместе с тем, исследование равновесий с участием индикаторных красителей дает богатый материал для выяснения вопроса о влиянии растворителя на свойства растворенных веществ.

4.2. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) кислот с одинаковыми функциональными группами.

Интерпретация углового коэффициента зависимости pK_a от pK_a^w

Если в конце 40-х – начале 50-х годов исследования Н. А. Измайлова были направлены в значительной мере на выяснение природы взаимодействия молекул карбоновых кислот и фенолов с молекулами спиртов, кетонов, ацетонитрила и других растворителей в инертной среде (бензоле) с использованием криоскопического метода, то есть интерпретации величин, обозначенных в ур.(5) через $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(\text{HA})$, то в середине 50-х годов он все больше внимания стал уделять вкладу сольватации ионов в значения ΔpK_a . Речь идет, в частности, о величинах $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(\text{A}^-)$: «чем меньше локализован заряд аниона, чем больше его поляризуемость или рефракция, тем сильнее кислота и тем в меньшей степени она будет ослабляться при переходе к менее полярным растворителям с низкими диэлектрическими постоянными» [8]. В статье Н. А. Измайлова это положение иллюстрировалось дифференцированием растворителями силы карбоновых кислот и кето-енолов, а также сопоставлением значений pK HCl , HNO_3 , HBr и HClO_4 в амиаке, пиридине и уксусной кислоте и другими примерами. Проблеме оценки коэффициентов активности переноса ионов [ур. (5)] посвящена была, в частности, и дипломная работа В. Н. Измайловой [5].

Последствия различной делокализации заряда в анионах однотипных соединений, различающихся лишь природой и количеством заместителей, хорошо видны на примере сульфофталеинов (табл. 1).¹⁵



{Положение заместителей в ионах незамещенного фенолсульфофталаина (фенолового красного): бромфеноловый синий – 3,3',5,5'-тетрабром, бромкрезоловый зеленый – 2,2'-диметил-3,3',5,5'-тетрабром, бромкрезоловый пурпурный – 3,3'-диметил-5,5'-дибром, бромтимоловый синий – 2,2'-диметил-5,5'-дизопропил-3,3'-дибром, орто-крезоловый красный – 3,3'-диметил, мета-крезоловый пурпурный – 2,2'-диметил, ТС – 2,2'-диметил-5,5'-дизопропил}.

Значения pK_{a2} при фиксированном составе растворителя согласуются с электронными эффектами заместителей ($-I$, $+M$ для Br , $+I$, $+M$ для алкилов). Значения же ΔpK_{a2} существенно зависят от природы растворителя. Если в спиртах эффекты среды для всех сульфофталаинов сравнительно близки [10,172], то в дифференцирующих растворителях, например, в водно-ацетоновых смесях (рис. 1), они закономерно изменяются, монотонно увеличиваясь от бромфенолового синего (в воде $pK_{a2}^w = 4.20$) до тимолового синего (в воде $pK_{a2}^w = 9.20$). Такое изменение автоматически приводит к росту параметра α в ур. (9) для этого ряда из восьми однотипных индикаторных кислот в дифференцирующих растворителях (табл. 1; коэффициент корреляции r обычно около 0.99). Таким образом, ослабление кислотной силы тем существеннее, чем слабее данная кислота, и наоборот (примечательно, что это напоминает ситуацию с изменением значений pK_a фенолов при замене группы OH на группу OD [173]).

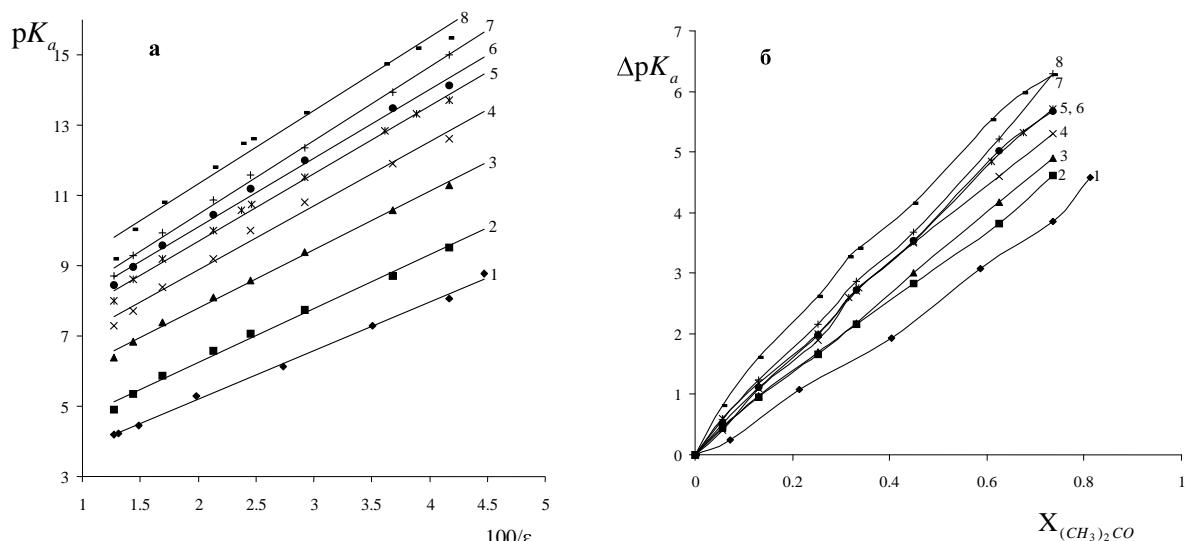


Рис.1. Влияние ацетона на показатели констант диссоциации сульфофталаинов (1 – бромфеноловый синий, 2 – бромкрезоловый зеленый, 3 – бромкрезоловый пурпурный, 4 – бромтимоловый синий, 5 – феноловый красный, 6 – ортокрезоловый красный, 7 – метакрезоловый пурпурный, 8 – тимоловый синий):

а – зависимость pK_a от ε^{-1} ;

б – зависимость $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$ от мольной доли ацетона.

Принимая, вслед за Н. А. Измайловым, что решающим фактором, определяющим силу кислоты, является степень делокализации заряда в ее анионе (в данном случае – в ионе B^{2-}), нетрудно объяснить причину дифференцирования в ряду сульфофталаинов. Ведь именно в диполярных аprotонных растворителях (ацетон, ацетонитрил, ДМСО) особенно усиливается роль ион-дипольных взаимодействий, стабилизирующих прежде всего анионы с делокализованным зарядом [18,21-23,59-61,111-113,174]. Так, в ацетоне весьма стабилен анион 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина [174], а в ДМСО пикриновая кислота становится на полтора порядка сильнее ($pK_a \approx -1$ [58]), чем в воде. Делокализация заряда в пикрат-ионе заметно проявляется и в спиртах [175].

¹⁵ Все значения pK в настоящей работе выражены в молярной шкале концентраций (1 M = 1 моль/л).

Таблица 1. Дифференцирующее действие растворителей на диссоциацию сульфофталеиновых индикаторов: параметры уравнения $pK_a = \alpha pK_a^w + \beta$

Растворитель ^a	α	β
91%-ный водный этанол [165]	1.24	1.65
90%-ный водный ацетон [166]	1.43	2.11
91%-ный водный ДМСО [167]	1.60	-1.84
ДМФА [168]	1.55	1.44
Ацетонитрил [66]	1.97	8.93
Мицеллярный раствор ЦПХ ^b , $I = 0.05 (\text{Cl}^-)$ [169]	1.30	-3.30
Мицеллярный раствор ЦТАХ ^b , $I = 4.00 (\text{Cl}^-)$ [165,169,170]	1.27	-1.24
Микроэмulsionи на основе ЦПХ ^b , $I = 0.05 (\text{Cl}^-)$ [171]	1.27	-3.00

^a Содержание органического компонента выражено в массовых долях (%); I – ионная сила, M ; ^b ЦПХ – цетилпиридиний хлорид; ^b ЦТАХ – цетилtrimетиламмоний хлорид.

В таблице 1 отсутствуют данные для абсолютного ацетона. Ввиду крайне слабой основности этого растворителя даже незначительные следы влаги или малые (0.2-0.5%) примеси этанола [135] могут резко снизить значения pK_a вследствие пересольватации протона. И действительно, в 80-е годы выяснилось, что в чистом ацетоне все pK_a гораздо выше, чем это считалось в ранних работах. Например, значения pK_a 2.4- и 2.5-динитрофенолов в абсолютном ацетоне составляют по новым данным 15.7 и 19.8, соответственно [176]. Новые данные показывают, что для многих соединений значения pK_a в ацетоне и в ацетонитриле сравнительно близки, особенно с учетом значительного их отличия от значений pK_a^w . Так, значения pK_a 3,5-динитрофенола в ацетоне и в ацетонитриле составляют 22.7 [176] и 20.5 [66]; $pK_a^w = 6.7$.

Следует отметить, что в смесях воды с ацетоном (как и со многими другими растворителями) до области пересольватации протона для многих нейтральных кислот наблюдается линейность зависимости pK_a от ϵ^{-1} . Впрочем, как отмечалось нами ранее [166], для значений pK_{a2} сульфофталеинов в системе вода-ацетон (до массовой доли ацетона 90%) зависимость от мольной доли ацетона, x_2 , еще ближе к линейной; во всяком случае, обе зависимости можно использовать для интерполяции, а резкое повышение pK_{a2} вблизи 100%-ного ацетона следует отнести за счет резкого роста величины $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ вследствие пересольватации протона (последняя является фактически химической реакцией). Если зависимость из области ее линейности продлить до абсолютного ацетона, то получатся значения pK_a , много меньшие экспериментально найденных. Если допустить, что пересольватация вблизи 100%-ного ацетона мало затрагивает сопряженные формы кислоты и ее аниона (при этом не обязательно считать данные среди «условно-универсальными» [12]), а имеет место лишь для протона, то разность экспериментального и найденного экстраполяцией значений pK_a позволяет оценить вклад в $\lg \gamma_{\text{H}^+}$, вызванный пересольватацией протона (в простейшем случае: $\text{H}_3\text{O}^+ + M \rightleftharpoons \text{MH}^+ + \text{H}_2\text{O}$, где M – молекула органического растворителя). Для ацетона использование данных о диссоциации семи фенолов дает значение этого дополнительного вклада в $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ от 9 до 11. Аналогичная обработка данных о pK_a карбоновых кислот, сульфофталеинов и ксантенов в системе вода-этанол приводит к значению ≈ 2 для вклада в величину $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ за счет пересольватации протона в абсолютном этаноле; интересно, что такое же значение имеет $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), оцененное на основании тетрафенилборатной гипотезы. Для ДМСО

такой подход неприемлем, так как пересольватация протона будет заметна уже при малых добавках этого растворителя к воде, ввиду высокой его основности [177].

4.3. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) кислот с различными функциональными группами.

Типы зарядов кислотно-основных пар

Как было показано Н. А. Измайловым [3-10], теория Бренстеда, объясняющая различие эффектов среды для катионных и нейтральных кислот, не способна объяснить существенно различные значения ΔpK_a [ур. (3)] для кислот одного типа заряда¹⁶, но с различными функциональными группами, например, ΔpK_a для карбоновых кислот и фенолов. Н. А. Измайлов ввел понятие химической природы (химического типа, «природной группы») кислот, подразумевая близость эффектов среды для кислот, принадлежащих к одному химическому типу, что вполне естественно, так как особенности сольватации, формирующие значения $\lg (\gamma_A / \gamma_{HA})$ [ур. (3), (5)], определяются химическим строением и, прежде всего, природой диссоциирующей (протонирующейся) функциональной группы.

По мере накопления данных о значениях pK_a все новых и новых объектов понятие химического типа кислот стало подвергаться критике как неопределенное [178]. Впрочем, цитированная работа [178] в свою очередь была подвергнута критике [137]. К этой дискуссии можно добавить следующее. Во-первых, можно представить себе абстрактный «идеально дифференцирующий» растворитель, в котором малейшее различие в строении кислот будет приводить к значимым (далеко выходящим за пределы случайных погрешностей) различиям в ΔpK_a . Тогда количество химических типов кислот формально будет равно числу кислот – каждая будет образовывать свой отдельный тип. Во-вторых, в каждом конкретном случае, и в особенности в сложных кислотно-основных системах, где есть возможность существования различных таутомеров или/ и конформеров, необходим учет особенностей строения.

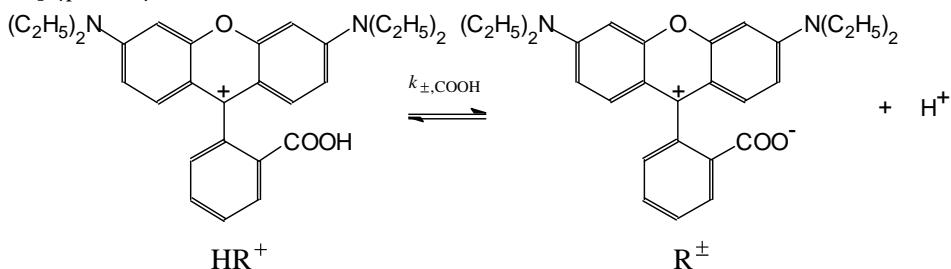
Хорошей иллюстрацией является работа М. И. Кабачника и Т. А. Мастрюковой [137]. Эти авторы разработали общую систему $p\sigma$ -корреляций pK_a СН-кислот различного типа (CH_3X , CH_2XY , CHXYZ) в *дасаа rannio?aeе віcii?iinou* распространения этой системы на СН-кислотность кетонных форм карбонильных соединений. Исследовав 35 реакционных серий, содержащих более 240 соединений (β -дикетонов, β -кетонитрилов и простых кетонов), эти авторы выявили, наряду с превосходной (главным образом) и хорошей корреляцией, еще и принадлежность реакционных серий к различным типам СН-кислот. Поскольку такая возможность представлялась менее очевидной, чем принадлежность к различным типам OH-кислот (таких, например, как ArCOOH , ArOH , ArPO_3H_2), М. А. Кабачник и Т. А. Мастрюкова рассмотрели этот вопрос более подробно, сформулировав, в частности, для енолов условия принадлежности кислот к одному химическому типу. Дикарбонильные соединения, содержащие группировку $-\text{CO}-\text{CHX}-\text{CO}-$, не всегда принадлежат к одному и тому же химическому типу кислот. Оказалось, что химический тип кетонных β -дикарбонильных соединений и β -кетонитрилов как кислот зависит от их строения (природа заместителей в α - и γ -положениях), причем для каждого химического типа строго соблюдается уравнение Гамметта.

На рисунке 2 представлена зависимость pK_a в 91%-ном водном ДМСО от pK_a^w , взятая из диссертации Р. Салинаса Майорги [167]. В некоторых случаях здесь даны показатели микроконстант диссоциации, вычисленных исходя из экспериментально найденных значений pK_a и констант таутомерных равновесий красителей (об этом подробнее будет сказано в разделе 5). Эта картина довольно типична – точки, соответствующие карбоксильным группам (1-5) явно образуют отдельную группу. Прочие точки соответствуют диссоциации гидроксильных групп сульфофталеиновых и гидроксиксантеновых красителей, причем различия в типах зарядов также дают о себе знать (например, точки 7, 8 соответствуют диссоциации цвиттер-ионов, а 9, 10 – нейтральных молекул). Но при этом точка 6, соответствующая салициловой кислоте, явно не укладывается на зависимость

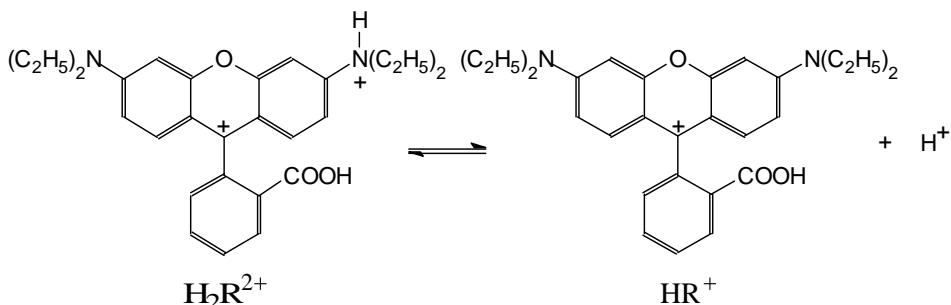
¹⁶ Или «зарядного типа»; вообще, точнее говорить о *типе заряда кислотно-основной пары (charge type of the acid-base couple)*, например, A^+B^0 , A^0B^- [20,172], или, сокращенно, $+/0$, $0/-$, и т.п.

1....5. Возникает вопрос: можно ли считать, что салициловая кислота, однозарядный анион которой стабилизирован внутримолекулярной H -связью даже в аprotонных средах, принадлежит к иной природной группе, нежели прочие рассмотренные здесь карбоновые кислоты? При переходе от H_2O к CH_3CN различие в ΔpK_a бензойной и салициловой кислот составляет 1.6 [58,66,71], как и в 91%-ном ДМСО (рис. 2).

Характер влияния добавок органических растворителей на протонирование нейтральной формы родамина Б в водном растворе подтверждает ее цвиттерионное строение; значение pK_{a0} , отвечающее равновесию $\text{HR}^+ \rightleftharpoons \text{R}^\pm + \text{H}^+$, изменяется в соответствии с типом заряда $+/\pm$ [167,179-181]. Лишь в средах со значительным содержанием аprotонных растворителей преобладание бесцветного лактонного таутомера нейтральной формы приводит к типу заряда $+/\text{O}$. В этом случае резко возрастает лишь значение $pK_{\pm,\text{COOH}}$ [167,179-181] (рис. 2).



Изомерия родамина Б, имеющая место в водных растворах, резко ослабляется при добавлении органических растворителей различной природы (спирты, ацетон, 1,4-диоксан, уксусная кислота). Сильное снижение значения $pK_{a(-1)}$ ($\text{H}_2\text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{HR}^+ + \text{H}^+$) находится в соответствии с типом заряда $2+/+$ [182].



Подобные эффекты наблюдались нами и для других родаминов, а также пиронинов и прочих катионных красителей: двухзарядный катион дестабилизируется при добавлении органических растворителей. Обнаруженный эффект позволяет определять макроколичества этанола в его смесях с водой, например, в лекарственных настойках. В 1 М растворе H_2SO_4 лейсаноуза светопоглощения родамина Б при 560 нм при содержании этанола наблюдается в интервале 0–30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [183].

Еще один пример зависимости pK_a в смешанном растворителе от pK_a^w дан на рис.3 [184]. Смесь воды с бутанолом-1 при массовой доле спирта 82% содержит почти одинаковое количество молекул H_2O и $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (47 : 53), имеет значение ε , равное 20.8 при 298 К, и проявляет определенное дифференцирующее действие [184,185]. В отличие от рис. 3, зависимость pK_a исследованных соединений в данном смешанном растворителе от pK_a в метаноле линейна, с единичным угловым коэффициентом:

$$pK_a \text{ (в 82%-ном бутаноле-1)} = -1.84 + 0.997 \text{ } pK_a \text{ (в метаноле)} \quad (12)$$

$$n = 25; r = 0.988, s = 0.53$$

Очевидно, дифференцирующее действие 82%-ного водного бутанола-1 примерно такое же, как метанола, а свободный член ур. (12) отражает различие значений $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ в этих двух растворителях, причем, в согласии с соображениями, приведенными в конце раздела 4.2,

это различие должно быть отнесено главным образом за счет процесса пересольватации протона (H^+ , гидратир., в 82%-ном бутаноле-1 $\rightarrow \text{H}^+$ в CH_3OH).

Следует отметить, что прямые линии на рис. 3 проведены исходя из типов зарядов и зарядов и природы функциональных групп, что достаточно субъективно. В самом деле, в

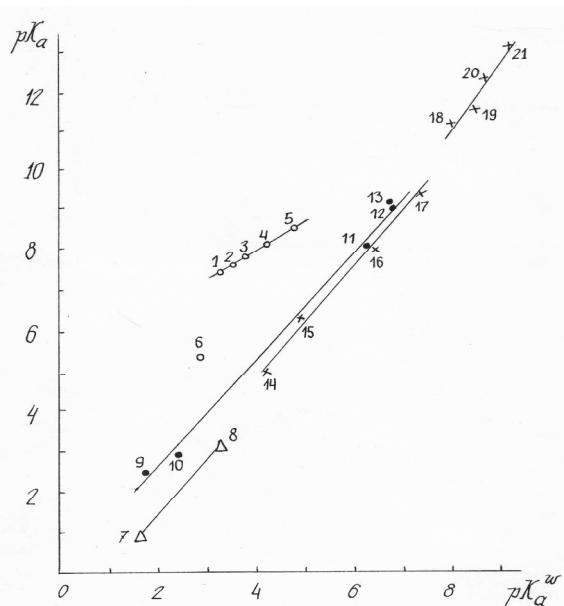


Рис.2. Зависимость значений $\text{p}K_a$ в 91.3 %-ном водном ДМСО от $\text{p}K_a$ в воде ($\text{p}K_a^w$) [167]: 1 – родамин Б, $\text{p}k_{\pm,\text{COOH}}$; 2 – флуоресцеин, $\text{p}k_{1,\text{COOH}}$; 3 – эозин, $\text{p}k_{2,\text{COOH}}$; 4 – $\text{p}K_a$ бензойной кислоты; 5 – $\text{p}K_a$ уксусной кислоты; 6 – $\text{p}K_a$ салициловой кислоты; 7 – тимоловый синий, $\text{p}k_{1,Z}$; 8 – сульфофлуоресцеин, $\text{p}k_{1,Z}$; 9 – этилэозин, $\text{p}k_{1,\text{OH}}$; 10 – эозин, $\text{p}k_{1,\text{OH}}$; 11 – 6-гидрокси-9-фенилфлуорон, $\text{p}k_{1,\text{OH}}$; 12-21 – флуоресцеин, сульфофлуоресцеин, бромфеноловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, феноловый красный, орто-крезоловый красный, метакрезоловый пурпурный, тимоловый синий (все – $\text{p}k_{2,\text{OH}}$)

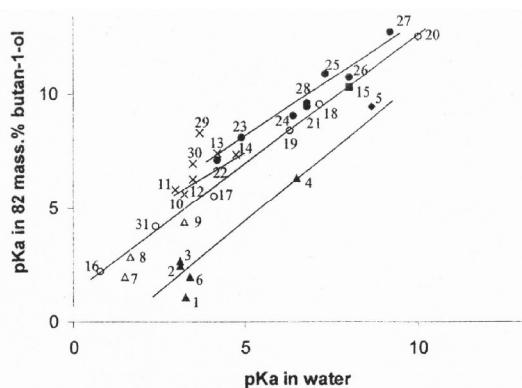


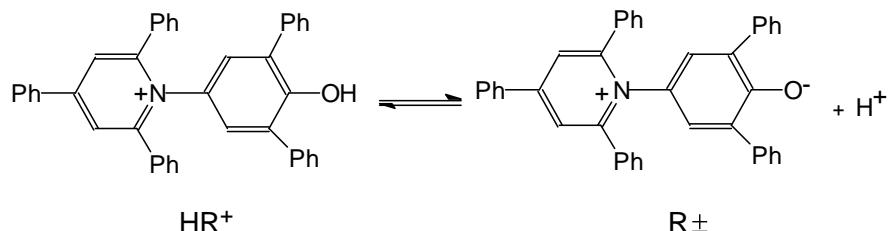
Рис.3. Зависимость значений $\text{p}K_a$ в 82

%-%ном бутаноле-1 от $\text{p}K_a$ в воде ($\text{p}K_a^w$) [184,185]; в скобках указаны типы заряда: 1 – метиловый желтый (+/0), 2 – тексаметоксикрасный (+/0), 3 – этилфлуоресцеин (+/0), 4 – нейтральный красный (+/0), 5 – 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенилфенол (+/±), 6 – метилоранж (±/–), 7 – феноловый красный (±/–), 8 – тимоловый синий (±/–), 9 – сульфофлуоресцеин (±/–), 10 – родамин Б (+/±), 11 – салициловая кислота (0/–), 12 – 3-нитробензойная кислота (0/–), 13 – бензойная кислота (0/–), 14 – уксусная кислота (0/–), 15 – диэтилбарбитуровая кислота (0/–), 16 – пикриновая кислота (O/–), 17 – 2,4-динитрофенол (0/–), 18 – 4-нитрофенол (0/–), 19 – этилфлуоресцеин (0/–), 20 – фенол (0/–), 21 – сульфофлуоресцеин (–/=), 22 – бромфеноловый синий (–/=), 23 – бромкрезоловый зеленый (–/=), 24 – бромкрезоловый пурпурный (–/=), 25 – бромтимоловый синий (–/=), 26 – феноловый красный (–/=), 27 – тимоловый синий (–/=), 28 – флуоресцеин (–/=, гидроксигруппа), 29 – эозин (–/=, карбоксигруппа), 30 – флуоресцеин (0/–, карбоксигруппа), 31 – эозин (O/–, гидроксигруппа)

некоторых случаях тип заряда может играть даже меньшую роль, чем природа диссоциирующей группы, а в общем случае значение этих факторов может быть соизмеримым. Очень часто та или иная кислота может быть отнесена к определенному химическому типу лишь частично. Да и понятие «тип заряда» носит достаточно условный характер. Точка 5 на рис. 3 соответствует индикатору Райхардта, нейтральная форма которого имеет дипольный момент около 15 D^{17} [18] и безусловно является цвиттерионом, что и при-

¹⁷ 1 D = $3.3356 \times 10^{-30} \text{ Кл.м.}$

водит к росту pK_a сопряженного катиона: тип заряда не $+/\text{O}$, как у традиционных катионных кислот, а $+/ \pm$.



Но можно представить себе катионные кислоты, продукты диссоциации которых имеют меньший постоянный дипольный момент и обычно не рассматриваются как цвиттерионы, но для которых отнесение к типу заряда $+/\text{O}$ возможно лишь с оговоркой. Диссоциацию некоторых нитрофенолов и сульфофталеинов в неводных средах И. Кольтгоф, Г. Шварценбах и Р. Бейтс [20,172] описывают, рассматривая нейтральные молекулы или нейтральные хромофорные части анионов как цвиттерионы.

Поэтому, как нами уже отмечалось ранее [184], представляется целесообразным рассматривать отнесение той или иной кислотно-основной пары к определенному типу заряда и к определенному химическому типу в духе представлений о нечетких множествах (*fuzzy sets*) [186,187]. В этом случае *vanu* массив диссоциирующих кислот должен рассматриваться не как совокупность объектов, полностью принадлежащих к тому или иному множеству (например, катионных или нейтральных кислот), а как континuum, в котором каждый объект с той или иной степенью принадлежит к каждому из множеств. Возможно, введение в рассмотрение «функции принадлежности» [186] может в подобных случаях сделать анализ эффектов среды менее субъективным.

Особого внимания заслуживает проблема констант диссоциации кислот в 100 %-ном бутаноле-1.¹⁸ Хотя протолитические равновесия в спиртах изучены наиболее детально, подавляющее большинство достоверных данных относятся прежде всего к метанолу и этанолу [10,12,13,18-21,23,26,90,172]. Анализ литературы показывает, что сведения, относящиеся к бутанолу-1, весьма противоречивы. Например, в то время как значения pK_a кислот средней силы, в частности, метилсерной кислоты, $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$, закономерно повышаются от метанола к гексанолу-1 и линейно зависят от ϵ^{-1} [93] {см. ур. (7)}, многие значения pK_a слабых кислот, опубликованные в литературе для бутанола-1 и для других бутиловых спиртов [10,13,91,188], даже ниже соответствующих значений в этаноле. Значение pK_a бензойной кислоты, использовавшееся в ранних работах в бутаноле-1 как «реперная точка», составляет в молярной шкале концентраций 10.24 [10,91], в то время как в этаноле: 10.25 [20]. Применявшийся ранее В.И. Дуловой с сотрудниками безбуферный индикаторный метод исследования диссоциации слабых кислот может приводить, вероятно, к достаточно сильному искажению абсолютных значений pK_a . Кроме того, достаточно низкое значение ϵ бутанола-1 ($\epsilon=17.4$) уже не позволяет, очевидно, применить простую схему равновесий, оправдавшую себя в отношении метанола и этанола [10,18,20,172] и предполагающую практически полную диссоциацию всех простых солей в достаточно разбавленных растворах. Поскольку бутанол-1 относится к числу важнейших растворителей в научной практике и в промышленности, мы поставили цель систематически исследовать протолитические равновесия в бутаноле-1, сочетая спектрофотометрический, потенциометрический и кондуктометрический методы [168,185,189,190].

Спектры поглощения серии сульфофталеиновых и ксантеновых красителей были исследованы нами в трифторацетатных, трихлорацетатных, салицилатных, бензоатных и 5,5-диэтилбарбитуратных буферных растворах, а также в растворах HCl в бутаноле-1. Предполагалось, что в буферных растворах доминируют два процесса: диссоциация буферных кислот HA и диссоциация солей NaA (LiA). Исходя из значений pK_{dis} сieae, полученных

¹⁸ Еще в диссертации Н.А. Измайлова [3, Т.1, стр. 122] отмечалось, что «Падение величины P_k в бутаноле [по сравнению с этанолом – Н.М.] нам кажется ошибочным», и далее: «Вероятно, величина 10,24 для бензойной кислоты все же несколько преуменьшена...».

при помощи кондуктометрического метода, учитывая неполноту диссоциации солей NaA и используя значения $p\alpha_{\text{H}^+}^*$ для набора буферных растворов, разработанных ранее при помощи метода НБС США [185,189], рассчитали при помощи итерационной процедуры истинные значения pK_{HA} буферных кислот.¹⁹ Некоторые значения pK_{HA} определены из дополнительных потенциометрических измерений со стеклянным электродом в цепях с переносом и без переноса, а также при помощи индикаторного метода. Полученный таким образом набор значений pK_{HA}

pK_a в бутаноле-1

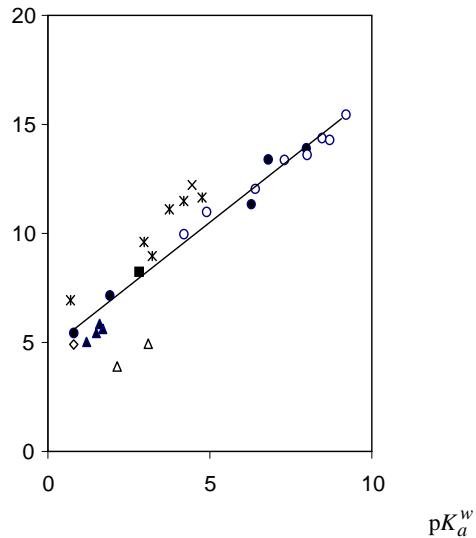


Рис.4. Зависимость pK_a в бутаноле-1 от pK_a в воде (pK_a^w)

* – карбоновые кислоты; ○ – $pK_{a,2}$ сульфофталеинов (группа OH); ● – фенолы; ▲ – $pK_{a,1}$ цвиттерионов сульфофталеинов (группа OH); Δ – катионные кислоты; ✕ – $pK_{a,1}$ флуоресцеина; ■ – $pK_{a,1}$ эозина; ◇ – *n*-толуолсульфокислота.

и pK_{dis} позволяет рассчитывать значения $p\alpha_{\text{H}^+}^*$ рабочих буферных растворов, использованных затем для определения значений pK_a индикаторных красителей. Поскольку концентрации буферных кислот на 2-3 порядка превышали концентрации красителей, учитывали лишь ассоциацию NaA , а соответствующие соли красителей считали полностью диссоциированными. Коэффициенты активности ионов красителей (в том числе двухзарядных), необходимые для пересчета значений pK_a в термодинамические, вычисляли по второму приближению уравнения Дебая-Хюкеля. Найденные нами значения pK_a в бутаноле-1 по своему смыслу соответствуют значениям $pK_{\text{дисс}}$ в схеме Измайлова (схема 1). Они в среднем на 1-2 единицы выше значений, имевшихся до сих пор в литературе. Например, для бензойной кислоты $pK_a = 11.48$, что, в соответствии с предсказанием Н.А. Измайлова [3], гораздо выше значения 10.24, найденного Р. Мэзоном и М. Кильпатриком.

Представленные на рис. 4 данные могут быть описаны одной прямой, но коэффициент корреляции при этом невысок:

$$pK_a \text{ (в бутаноле-1)} = 4.42 + 1.23 pK_a^w \quad (13)$$

$n = 28; r = 0.93$

Попытки выделения из всей этой совокупности кислот нескольких групп, например, катионных кислот, карбоновых кислот, цвиттерионов, и т.п., кажутся естественными, но могут оказаться в значительной мере субъективными. Возможно, в подобных случаях может оказаться полезным анализ в терминах нечетких множеств.

4.4. Изменение констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения под влиянием растворителя. Инверсия констант ступенчатой диссоциации. Учет сдвига тautомерных равновесий

Согласно Н.А. Измайлова [10, с. 671-673, 881-882], при переходе от воды к органическим растворителям снижение ϵ может приводить к увеличению разности $pK_{a1} - pK_{a2}$. В частности, это было надежно показано для случая дикарбоновых кислот в этаноле [191]. Впрочем, если первая константа отвечает диссоциации карбоксильной группы, а вторая – гидроксигруппы, то тип заряда (электростатический фактор) и природа функциональной группы будут оказывать противоположное влияние.

¹⁹ Алгоритм описан в другой статье в настоящем выпуске [190].

В зависимости от природы диссоциирующих групп возможно не только увеличение, но и уменьшение разности $pK_{a1} - pK_{a2}$. Однако большинство описанных в литературе случаев инверсии имеют несколько ино? п?е?еio. Здесь достаточно упомянуть *л*-дигидроксиглутакондианил [192], аква-комплекс ртути (II) [193], ион диазония [194] (перечисленные случаи относятся к водным растворам). В ДМСО инверсия была обнаружена для *тетра(трет-бутил)* фталоцианина: $pK_{a1} = 12.48$, $pK_{a2} = 11.75$ [195]; в циклогексиламине для цезиевых солей 9,9'-бифлуоренила константы по первой и второй ступени найдены примерно равными [196]. Новые примеры «одновременной» диссоциации: комплексы ионов РЗЭ с глюконовой кислотой [197], комплексы меди (II) с N-D-глюконилглицином [198] в воде и *пара-трет-бутилкаликс[n]арены* в тетрагидрофуране [199]. Ряд других случаев, где инверсия не так однозначна, упомянут в предыдущей работе [200].

Существенно, что даже в случае одинаковых по силе кислотных групп (например, в алифатических дикарбоновых кислотах с практически изолированными карбоксильными группами) значения pK_{a1} и pK_{a2} еще не совпадают. Так, для кислот $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ при $n \rightarrow \infty$, когда влияние заряда, образующегося при диссоциации первой группы (ур. 10), пренебрежимо мало, предел разности ($pK_{a2} - pK_{a1}$) равен не нулю, а $\lg 4 = 0.60$ [21].²⁰ Поэтому инверсию констант ступенчатой диссоциации следует ожидать в том случае, когда при высокой стабильности двухзарядного аниона (A^{2-}) имеются факторы, дополнительно стабилизирующие нейтральную форму (H_2A). Причем эти факторы не должны играть стабилизирующую роль в случае моноаниона (HA^-).

И действительно, наши исследования показали, что в системах с таутомерией, например, при диссоциации флуоресцина в органических растворителях, традиционное соотношение $K_{a1}/K_{a2} > 1$ нарушается [200]. Рассмотрение двух ступеней диссоциации флуоресцина ($\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- + \text{H}^+$, K_{a1} ; $\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$, K_{a2}) с учетом детальной схемы протолитического равновесия (схема 2) приводит к соотношению:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = pk_{2,\text{OH}} - pk_{1,\text{COOH}} + \lg \alpha_{\text{III}} \quad (14)$$

Здесь α_{III} – доля хиноидного таутомера III в равновесной смеси с общей стехиометрической формулой H_2R . Моноанион HR^- флуоресцина (но не эозина!) существует в растворах в виде структуры V. Таєєі oa?acii, значение pK_{a2} соответствует диссоциации гидроксильной группы ($pk_{2,\text{OH}}$ на схеме 2). Так как константы диссоциации таких групп уменьшаются при переходе от воды к органическим растворителям не так резко, как в случае карбоксильных групп [и действительно, после оценки «микроконстант» диссоциации k (схема 2) оказалось, что $\Delta pk_{1,\text{COOH}} > \Delta pk_{2,\text{OH}}$], а положение таутомерного равновесия нейтральной формы с ростом содержания ацетона в смешанном растворителе заметно смещается (III \rightarrow IV; цвиттерионный таутомер II исчезает при уже первых добавках ацетона к воде), то значения K_{a1} и K_{a2} постепенно сближаются, в области 60% ацетона происходит инверсия, а затем константы вновь расходятся, но уже в обращенном порядке (рис. 5). Такая тенденция к сближению K_{a1} и K_{a2} наблюдается для флуоресцина при переходе от воды ко всем исследованным водно-органическим смесям [200,202,203], даже если инверсии и не удавалось достичь.

При интерпретации эффектов среды (ΔpK_a) в системах с таутомерией возможны два пути: либо рассматривать только экспериментально определяемые значения pK_a , подразумевая, что сдвиг положения таутомерных равновесий вносит вклад в γ_{HA} или/ и γ_{A} (ур. 3-5), либо рассматривать равновесие между определенными таутомерами (i-м и j-м),

²⁰ В 1964 г. Б.П. Никольский и В.В. Пальчевский утверждали: «Случай, когда константы диссоциации двух протоногенных групп имели одинаковые значения, неизвестны» [201, с. 83]. К тому времени надежных примеров, подтверждающих противоположное мнение, было действительно немного. Но при этом может создаться впечатление, будто бы инверсия констант ступенчатой диссоциации противоречит фундаментальным законам химии.

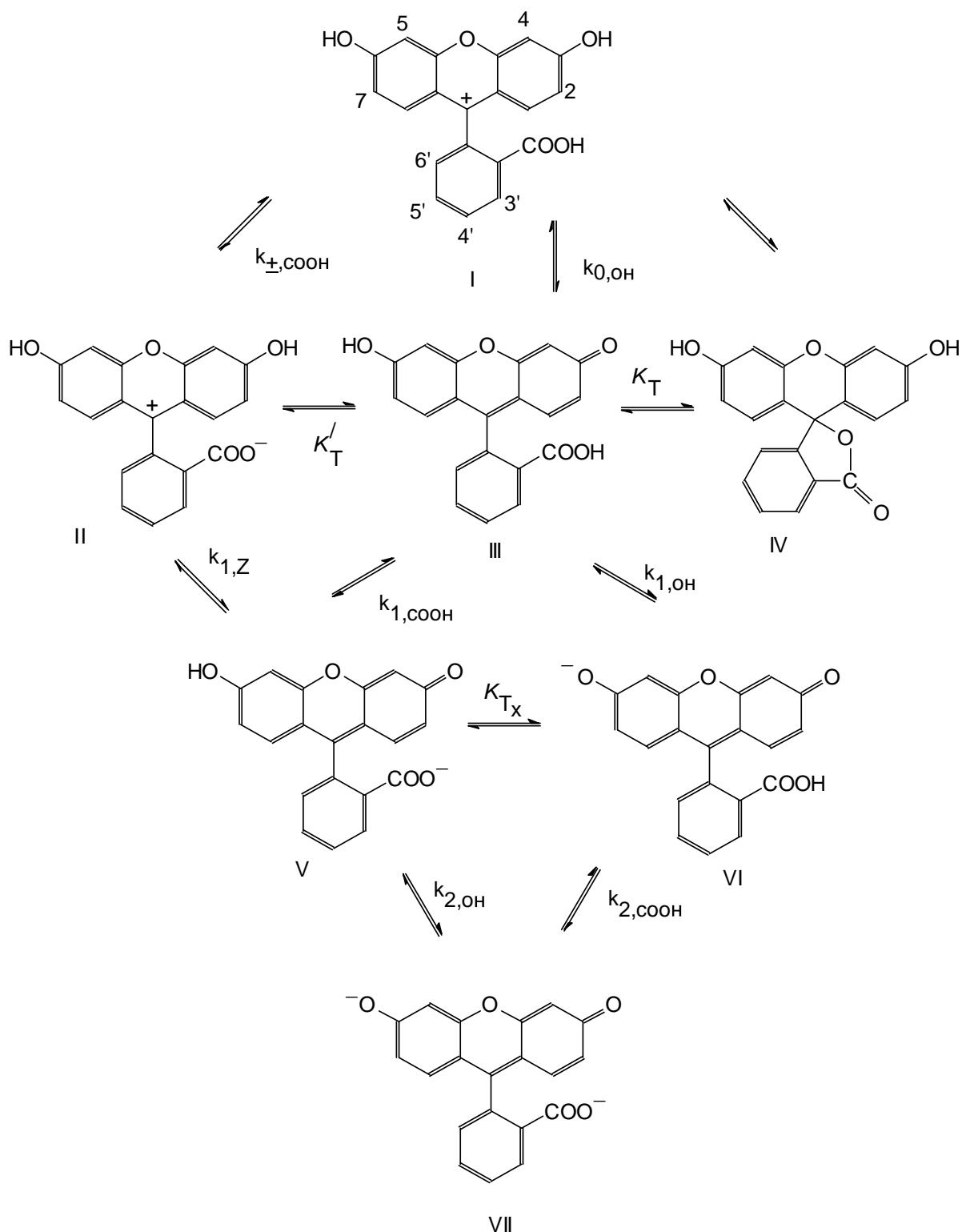


Схема 2. Протолитические равновесия гидроксиксантеновых красителей (флуоресцеин – незамещенный краситель, эозин и эритрозин – соответственно 2,4,5,7-тетрабром- и тетраиодпроизводные).

$$K_T = [IV] / [III]; \quad K'_T = [III] / [III]; \quad K^{II}_T = K_T / K'_T = [IV] / [V]; \quad K_{T_x} = [VI] / [V];$$

$$k_{\pm, \text{cooh}} = a_{H^+}^* a_{II} / a_I; \quad k_{0, \text{oh}} = a_{H^+}^* a_{III} / a_I; \quad k_{1, Z} = a_{H^+}^* a_{V} / a_{II}; \quad k_{1, \text{cooh}} = a_{H^+}^* a_{V} / a_{III};$$

$$k_{1, \text{OH}} = a_{H^+}^* a_{VI} / a_{III}; \quad k_{2, \text{OH}} = a_{H^+}^* a_{VII} / a_V; \quad k_{2, \text{COOH}} = a_{H^+}^* a_{VII} / a_{VI}.$$

дополняя соответствующие уравнения еще одним слагаемым, $\Delta \lg(\alpha_j / \alpha_i)$, отражающим изменение долей соответствующих таутомеров:

$$\Delta pK_a = \lg \gamma_{H^+} + \lg(\gamma_{A_j} / \gamma_{HA_i}) + \Delta \lg(\alpha_j / \alpha_i) \quad (15)$$

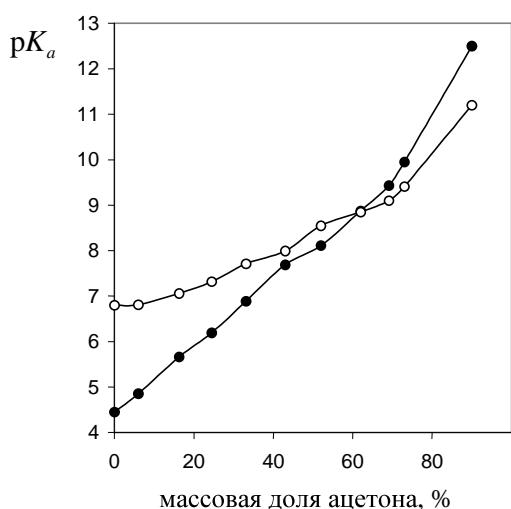
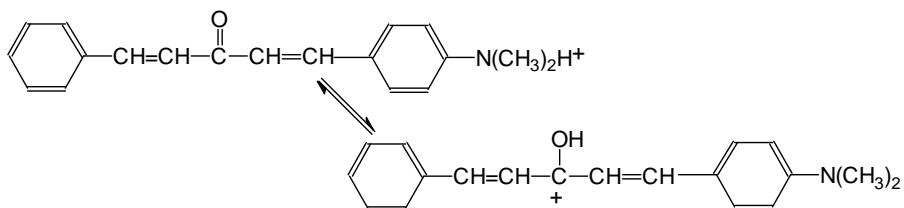


Рис.5. Инверсия констант ступенчатой диссоциации флуоресцеина в системе вода-ацетон; ● – pK_{a1} ; ○ – pK_{a2}

растворитель может быть отнесен к числу «условно-универсальных», по Ю. Я. Фиалкову [12]. Рассмотрим упомянутые эффекты на примере одного из соединений: $C_6H_5-CH=CH-CO-CO-CH=CH-C_6H_4-n-N(CH_3)_2$. При плавном варьировании концентрации CF_3COOH на первой стадии (до ~ 0.001 М кислоты) образуется водородно-связанный комплекс, как обычно в подобных системах [206]. Затем (при концентрации кислоты порядка 0.01 М) происходит протонирование по диметиламиногруппе. Дальнейшее повышение кислотности (0.05-1.0 М CF_3COOH) приводит к тому, что растворы приобретают глубокую окраску, что связано с депротонированием диметиламиногруппы и появлением оксикарбониевого катиона:



(очевидно, эти таутомеры существуют в толуоле в виде соответствующих ионных ассоциатов с анионами CF_3COO^-). Образование оксикарбониевого иона сопровождается батохромным сдвигом (~130 нм) и в случае 2,5-бис-(3'-диметиламинопропен-2'-илиден) циклопентанона, нового индикатора для малополярных сред, содержащего карбонильную группу в середине полиметиновой цепи и две концевые диметиламиногруппы [207]. При дальнейшем повышении концентрации кислоты (> 6 М), а также в 96%-ной водной H_2SO_4 , полоса в видимой области исчезает, вследствие протонирования обоих центров основности.

Подобная аммониево-оксикарбониевая таутомерия напоминает таутомерию аминоазосоединений в системе $H_2O-H_2SO_4$ [208]. Зависимость константы таутомерного равновесия от состава смешанного растворителя может быть обусловлена, в частности, процес-

Поскольку сдвиг положения таутомерного равновесия происходит по причине различной стабилизации таутомеров, то данный эффект может рассматриваться как модель влияния сольватации на относительную стабильность различных **кiioi?ia?**ов [204], а также сопряженных форм (например, HA , A^-).

Превращение $B \cdots HA \rightleftharpoons BH^+ \cdots A^-$ [69,94,102] (по Ю.Я. Фиалкову: «ионизация гетеромолекулярного ассоциата» [12]) – тоже своего рода таутомерное превращение. Константа этого равновесия родственна константе K_{pr} в схеме Измайлова (схема 1).

Таутомерия может проявляться в ходе варьирования состава растворителя весьма неожиданным образом. Так, аномальные спектральные эффекты были обнаружены при исследовании поведения серии диметиламиналканов в системе толуол – трифтормукусная кислота [205]. Этот раствори-

сами ассоциации трифторуксусной кислоты в толуоле [209] и более сложными процессами, протекающими с участием ионных ассоциатов «протонированный аминохалкон + о?еоої?аоаоао». Рассмотренный случай таутомерии иллюстрирует сложность возникающих ситуаций; роль растворителя: кислый компонент начинает уже играть роль сорасторовителя. Формально такие случаи относят к системам, описывающимся двумя функциями кислотности [22,208].

4.5. Анализ эффектов среды (ΔpK_a) в смешанных растворителях. Избирательная сольватация

В смешанных растворителях возможность преимущественной сольватации тех или иных участников протолитических равновесий различными сорасторовителями (вплоть до избирательной сольватации) является очевидной.

Особенно много исследований было посвящено пересольватации протона в смешанных растворителях, например, в водно-органических [10,12,21,93,116,210]. Уже в ранних работах [10,21,210] были оценены константы обмена протоном между молекулами воды и спирта ($H_3O^+ + M \rightleftharpoons MH^+ + H_2O$) при добавлении небольших количеств H_2O к растворам HCl в спиртах; при этом применялись различные методы: индикаторный, кондуктометрический, кинетический, а также метод ЭДС. Простая схема обмена протоном между молекулой воды и органического растворителя M в ряде случаев может не отражать все происходящие в растворе процессы. Если гидратированному протону приписать другое строение, то и константа равновесия будет иной.

В работах М. И. Винника [211] иону лиония в воде приписывается строение $H_5O_2^+$, а процессы протонирования молекул оснований в рассматриваются в виде обменной реакции ($H_5O_2^+ + B \rightleftharpoons H_3O^+B + H_2O$); соответственно могут быть представлены и реакции пересольватации протона, например, в водно-этанольных смесях [211]. Той же точки зрения придерживается Г. Цундель [69], а также другие авторы [212]. Отметим, что доказательства существования иона $H_5O_2^+$ получены лишь в сильнокислых средах [211].

По другим данным, в случае водных растворов точнее говорить об ионе $H_{11}O_5^+$, а пересольватация при добавках спирта, ацетона, 1,4-диоксана и других органических растворителей сводится к замене одной молекулы воды в комплексном катионе на молекулу органического растворителя [213]; на таком подходе основан даже способ определения значений γ_{H^+} в водно-органических смесях [213], не лишенный, впрочем, некоторых недостатков [214].

По И. Кольтгофу и М. Чантуни [215], в ацетонитриле могут быть идентифицированы продукты ступенчатой гидратации протона H_3O^+ до $H(H_2O)_4^+$, а п?иоаннао жа пересольватации протона в ДМСО, происходящих при добавках воды, И. Кольтгоф и И. Редди рассматривают ион H_3O^+ [216]. Интересно, что Г. А. Крестов с сотрудниками, исследуя пересольватацию протона в системе $HClO_4-H_2O$ -ДМСО [177], не конкретизируют структуру гидратированного протона. Отметим также, что в результате изучения взаимодействия $HClO_4$ с небольшими количествами H_2O в сульфолане сделан вывод о возможности существования иона H_4O^{2+} в этом растворителе [217].

В большом цикле работ школы Ю. Я. Фиалкова по термодинамике пересольватации протона [12,93,116,218] в различных смешанных растворителях гидратированный протон рассматривается в виде иона H_3O^+ .

Упомянем также точку зрения Г. Герца [219], сіаєанії кіої?іе понятие «ион H^+ в растворе» (водном) обозначает некое динамическое свойство раствора. Это согласуется с тем фактом, что многие авторы предпочитают не конкретизировать стехиометрию гидрата протона и применяют менее обязывающий символ H^+ .

В работе Е. Пинеса и Р. Флеминга [220] продемонстрирована поразительно четкая аналогия между зависимостями pK_a катионных кислот и логарифма времени жизни фотодиссоциации катиона 1-аминопирена от состава смесей воды с метанолом, ДМСО, ацетонитрилом и 1,4-диоксаном. Авторы связывают это обстоятельство с разрушением структуры воды при разбавлении ее органическими растворителями. Интересно, что поведение фотокислот в области малых добавок воды к метанолу и ацетонитрилу коррелирует со значениями соответствующих констант обмена протоном. О. Попович [221] отметил па-

раллелизм между изменением γ_{H^+} и константы скорости кислотного катализа мутаротации α -глюкозы в водно-этанольных смесях.

По данным ИК спектроскопии [212], в таких растворителях, как CCl_4 и CH_2Cl_2 , спирты образуют с HCl и HBr комплексы не только состава 1:1, но и 2:1 (по аналогии с ионом H_5O_2^+ , но ввиду низкого значения ϵ возникает ионный ассоциат с анионом галогена), что может отражаться на механизме реакций галоидирования спиртов [212].

Интересно масс-спектрометрическое исследование газофазной сольватации протона смесью молекул воды и спирта [222]. Оказалось, что в кластерах общего состава $\{(ROH)_n(H_2O)_m\}\text{H}^+$ при $n + m < 20$ для пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, 2-фторэтанола и 2-хлорэтанола наблюдается следующая закономерность: в малых кластерах протон сольватирован главным образом молекулами спирта, а при увеличении размера кластера — *mieaeoeiae* воды. Авторы [222] анализируют связь этих эффектов со значениями поляризуемости и протонного сродства молекул воды и спиртов; из работ П. Кебарле известно, что хотя высокая подвижность протона затрудняет установление структур ассоциатов (по сравнению, например, с катионами металлов), но все же маленькие кластеры $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$ и $(\text{CH}_3\text{OH})_3\text{H}^+$ в газовой фазе идентифицированы [222].

Алео?аоо?а наеiiееину большое количество данных по значениям pK_a в смешанных растворителях; сошлемся лишь на некоторые наиболее типичные [10,12,13, 18,20,21,32,33,34,90,93,116,134,135,137,166,167,174,178,182,200,223-238]. Эти данные относятся в основном к водно-органическим растворителям и имеют большое практическое значение, так как позволяют рассчитывать равновесия диссоциации кислот в различных условиях и в ряде случаев удобны для иллюстрации свойств веществ, например, в терминах $\rho\sigma$ -анализа. В то же время, интерпретация таких результатов осложнена вероятной преимущественной (избирательной) сольватацией различных частей таких больших молекул, как приведенный выше бетаин Райхардта.

Анализ зависимостей pK_a от состава водно-органической смеси проводился различными способами. Так, рассматривались зависимости pK_a карбоновых кислот и фенолов от значений ϵ^{-1} [224,228-230], причем наблюдались отклонения от линейности, которые объяснялись различием значений ϵ вблизи ионов и в объеме раствора, а также геометрическими особенностями реагентов [230]. В отличие от постулата Гаммета, пригодного для различных реакционных серий, подход Е. Грюнвальда, связанный с введением «функция активности» [223], не оказался универсальным [227]; к тому же он ведет к значению γ_{H^+} в этиловом спирте, почти на три порядка превышающему значение, полученное при помощи тетрафенилборатной гипотезы [37].

А руаа рaaio п?iaaaaи $\rho\sigma$ -анализ данных в водно-органических смесях [134,137,227,232,239]. Б. Л. Финкельштейном и Б. И. Истоминым было показано, что зааенеiiину pK_a 4-нитробензойной кислоты от pK_a бензойной кислоты в смесях воды с метанолом, этанолом, метилцеллозольвом, сульфоланом, ДМСО, 1,4-диоксаном, ацетоном и тетрагидрофураном линейна ($r = 0.9998$, $n = 26$, $s = 0.086$), имеет угловой коэффициент 0.817 ± 0.002 и проходит через начало координат; выпадают лишь точки для чистого метанола, этанола и водно-диоксановые смеси с низкими значениями ϵ [232]. Далее, был обнаружен еще ряд реакционных серий с n - и m -заместителями, для которых наблюдалась чисто мультиплективное соотношение, позволяющее разделить сольватационную и структурную составляющую. Прохождение прямой через точку (0,0) предполагает наличие гипотетического растворителя, в котором значения pK_a для всех заместителей равны нулю.

Константы равновесия гидролиза анионов карбоновых кислот и фенола в водно-этанольных и водно-акетоновых смесях ($\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$) сравнительно мало изменились вплоть до массовой доли органического сорасторителя 72 % [228]. Для нескольких карбоновых кислот в изодиэлектрических смесях воды с метанолом, этанолом и 1,4 диоксаном при ϵ не ниже 40 совпадают не значения K_a , а константы равновесия ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) [224]. В остроумном исследовании Я. Кондо и Н. Токуры

[233] из анализа зависимостей pK_a 2,6-динитрофенола, бензойной и уксусной кислот, хлороводорода и бромоводорода, а также анилина, N-метил- и N,N-диметиланилиния от состава водно-метанольной смеси получен набор констант равновесий между сольватами протона с различным соотношением H_2O и CH_3OH . К. Ивачидо с соавторами [174] из анализа зависимостей pK_a пикриновой кислоты и 2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламина от концентрации воды в ацетоне, метилэтилкетоне и метилизобутилкетоне сделан вывод о том, что при малых добавках воды к кетонам протон существует в виде ионов $H_9O_4^+$.

Ю. Я. Фиалковым развит подхօд к анализу температурных изменений констант диссоциации в водно-органических смесях, основанный на учете изменения ϵ с температурой [12], а также одновременный учет влияния пересольватации и изменения ϵ в водно-органических [235] и смешанных безводных [116,236] растворителях на диссоциацию кислот. В работах В. И. Лебедя [33,34] содержится несколько иной подхօд к проблеме пересольватации, позволяющий удовлетворительно описать зависимость pK_a карбоновых кислот от состава смешанного растворителя с помощью уравнения, учитывающего активности сорасторителей и значение ϵ .

А. В. Агафонов [237] ввел понятие «избыточных» значений pK , $pK_{изб}$, которые отражают неаддитивность изменений pK_a . Зависимости $pK_{изб}$ от молярной доли метанола и этанола в их смесях с H_2O совпадают для кислот различной химической природы и типов заряда, $x_0?a ciaiaaaaiea$ для ДМСО, а для оксида дейтерия значения $pK_{изб}$, естественно, весьма малы [237]. Все же нужно заметить, что сам характер зависимости $pK_{изб}$ от x_2 в значительной мере отражает пересольватацию протона. В частности, наименьшие значения $pK_{изб}$ в системе вода-спирт примерно на единицу отрицательнее, чем в системе вода-ДМСО, хотя абсолютные значения pK_a карбоновых кислот в ДМСО выше, чем в спиртах (например, pK_a бензойной кислоты в метаноле, этаноле и ДМСО составляет соответственно 9.40, 10.25 и 11.1).

Другой развивающийся в последнее время подхօд заключается в получении уравнений, связывающих значения pK_a органических кислот с составом водно-спиртовой смеси [234]. При этом рассматривается взаимодействие электролита с двумя чистыми растворителями и со смешанным растворителем в терминах преимущественной сольватации; метод разработан на примере нитробензолов, бензойных и уксусной кислот в системе вода-пропанол-2 и может найти применение для прогнозирования значений pK_a и pH при использовании указанных смесей в жидкостной хроматографии [234].

Поскольку нейтральные формы реагентов также участвуют в протолитических равновесиях, представляет интерес количественное исследование избирательной сольватации неэлектролитов в водно-органических смесях с использованием химических сдвигов в спектрах ПМР [240]. Оценка значений коэффициентов активности переноса нейтральных молекул проводится с использованием метода растворимости [231]; в ряде случаев удобнее бывает использовать для этой цели распределение молекул между водой и ограниченно смешивающимся с водой органическим растворителем [241], а также $pani?aaaeeiaeama?ao$ водно-диметилсульфоксидной смесью и *n*-гептаном [242]. В случае, когда нейтральные формы реагентов могут существовать в виде различных таутомеров, варьирование растворителя сводится прежде всего к сдвигу положения таутомерного равновесия, как это было показано Г. Вадой с соавторами на примере глицина [243].

Имеются примеры исследования термохромных эффектов индикаторов в терминах коэффициентов активности переноса γ [244]. В работе В. В. Кузнецова [245] вновь показана целесообразность использования величин γ при прогнозировании поведения органических аналитических реагентов. Имеются большие сводки значений функций кислотности минеральных кислот в водно-органических растворителях, полученных при помощи индикаторов [246].²¹

²¹ Критика, высказываемая иногда по поводу H_0 и других функций кислотности в связи с их недостаточностью в качестве критерия активности иона лиония, в значительной мере беспредметна. Значение функции H_0 или в общем случае H_x в водно-минерально-кислой смеси есть всего лишь величина, которую

В качестве примера изучения смешанных безводных растворителей с помощью индикаторов можно привести исследование определения двойных смесей этилендиамина с диполярными аprotонными (или НДВС) растворителями. Основность таких смесей, исследованная при помощи индикатора тимолового синего, изменяется монотонно [247]; напротив, экстремальный характер зависимости основности от состава смесей этилендиамина со спиртами указывает на сильные специфические взаимодействия между молекулами сорасторителей, что подтверждается и другими методами [247].

Проблема пересольватации протона в смешанных растворителях в общем случае с трудом поддается решению, но вполне возможно при переходе от стандартного растворителя (воды) к водно-органической смеси делать выводы относительно избирательной сольватации в ряду однотипных кислотно-основных пар, различающихся своей гидрофобностью. Нами было показано, что в ряде случаев преимущественная (избирательная) сольватация в водно-органических смесях может проявляться довольно явным образом. В таблице 2 представлено отношение значений K_{a2} индикатора фенолового красного (незамещенного фенолсульфофталеина) и его 2,2'-диметил-5,5'-дизопропил-3,3'-дibромпроизводного, бромтимолового синего, в различных системах. В зависимости от природы растворителя это отношение изменяется более чем в десять тысяч раз: от 0.002 в ацетонитриле до 25 в мицеллярных растворах неионного ПАВ. При этом прослеживается такая закономерность: в воде значения pK_{a2}^w фенолового красного и бромтимолового синего составляют соответственно 8.00 и 7.30 [248], и в диполярных аprotонных (НДВС) растворителях и их смесях с водой это различие увеличивается; в частности, в ацетонитриле [66] – до 2.7 единиц pK_{a2} .²² В то же время, в спиртах и в некоторых спирто-водных смесях значения pK_{a2} двух соединений несколько сближаются по сравнению с pK_{a2}^w , а в смешанных растворителях бутанол-1 – вода и 2-метил-пропанол-1 – вода со значительным содержанием воды, а также в тройной смеси этанол – бензол – вода происходит даже инверсия констант: pK_{a2} (бромтимолового синего) > pK_{a2} (фенолового красного).²³ Очевидная причина – ближайшее сольватное окружение ионов бромтимолового синего относительно обогащено неводным растворителем по сравнению с ионами фенолового красного.

Эти данные позволяют говорить о двух типах дифференцирующего действия смешанных растворителей. (1) С одной стороны, в смесях воды с диполярными аprotонными растворителями ключевую роль играют ион-дипольные взаимодействия, и pK_a кислот с сильно делокализованным зарядом аниона не так резко повышаются по сравнению с pK_a^w , как в случае кислот, заряд в анионе которых локализован. Это влечет за собой сильный рост углового коэффициента α в ур. (10); см. также раздел 4.2. (2) С другой стороны, в смесях воды со спиртами и 1,4-диоксаном возрастает роль преимущественной сольватации: в результате «сортировки» молекул воды и спирта (1,4-диоксана) соединения с гидрофобными заместителями оказываются в более «осущенном» окружении, что отражается на их значениях γ_{A^-}/γ_{HA} . Вероятно, эффекты, наглядно проявляющиеся в смесях воды с бутиловыми спиртами и в тройной смеси, вносят свой вклад в общие эффекты

нужно прибавить к логарифму индикаторного отношения, чтобы получить термодинамическое значение pK_a в воде. Такой же способ стандартизации чаще всего избирается и для водно-органических смесей [246], и в этом случае функция кислотности включает в себя также коэффициенты активности переноса из воды в смешанный растворитель.

²² Интересно, что подобный эффект наблюдается также для 4-нитрофенола и 4-нитро-2,6-ди-трет-бутилфенола: значения pK_a^w близки (7.1 и 7.2, соответственно), а в CH_3CN значение pK_a соединения, не содержащего объемистых алкильных заместителей в положениях 2 и 6, уже на 1.7 единицы выше, чем у его ди-трет-бутилпроизводного [251]. Некоторые авторы [252,253] дают для 4-нитро-2,6-ди-трет-бутилфенола более низкое значение pK_a^w (6.65; 6.92), но это не влияет на указанный эффект в целом.

²³ См. также рисунок на стр. 148 в другой статье в этом журнале [190].

среды в смесях воды с метанолом, этанолом и пропанолом-2, но проявляются там не столь явно. Например, при переходе от 45% к 76%-ному водному этанолу значение pK_a уксусной кислоты увеличивается на 1.18 единицы, а значения pK_a дифенилметилуксусной и диметилфенилуксусной кислот – на 1.44 единицы [226].

Таблица 2. Два типа дифференцирующего действия растворителей: изменение соотношения констант диссоциации фенолового красного и бромтимолового синего

Среда	$\frac{K_{a2}(\text{фенол.красн.})}{K_{a2}(\text{бромтимол.син.})}$
Ацетонитрил [66]	0.002
ДМСО [58]	0.004
91% ДМСО [167]	0.018
90% ацетона [166]	0.08
72.4% ацетона [166]	0.19
52% ацетона [166]	0.16
Вода [248]	0.20
5% бутанола-1 [185,190]	0.33
82% бутанола-1 [185,190]	1.62
86% бутанола-1 [185,190]	1.17
90% бутанола-1 [185,190]	1.19
94% бутанола-1 [185,190]	0.92
96% бутанола-1 [185,190]	0.69
98% бутанола-1 [185,190]	0.56
Бутанол-1 [185]; различные значения I	0.35 - 0.59
Метанол [172]	0.4
Этанол [172]	0.4
91% этилола [165]	0.69
64% 1,4-диоксана [203]	0.55
47% этилола – 47% бензола – 6% воды [250]	1.44
Мицеллярный раствор бридж 35 [203]	25
Микроэмulsionи, НПАВ [249]	2.5
ЦПХ, 0.05 М Cl^- [169]	0.19
ЦТАХ, 4.0 М Cl^- [165]	0.35
МЭ, ЦПХ, 0.05 М Cl^- [171]	0.42

В мицеллах и микроэмulsionях на основе катионных ПАВ (табл. 1,2) проявляется скорее первый тип дифференцирующего действия, а в аналогичных дисперсиях на основе неионных ПАВ (табл. 2) – второй тип. В последнем случае, помимо различий в характере сольватации в дисперсной фазе иногда имеет место и неполное связывание ионов фенолового красного, вследствие их большей гидрофильности.

Вероятно, исследование дифференцирующего действия смешанных растворителей все еще представляет собой широкое поле деятельности.²⁴

4.6. Солевые эффекты в водных растворах

В литературе имеются большие сводки данных о коэффициентах активности органических ионов и молекул в водных растворах, например, обзор Н. П. Комаря, в котором подводятся итоги определения полного набора параметров равновесий реагентов в водно-

²⁴ Рассмотрение влияние растворителя на комплексообразование с участием ионов металлов не входило в нашу задачу; этой проблеме посвящен ряд обзоров [254].

солевых растворах [255]. Известны некоторые особенности солевых эффектов для многозарядных органических ионов и цвиттерионов [256], а также некоторых индикаторов сложного строения [248]. Зависимость значений pK_{a2} сульфофталеинов от I бывает расширенным уравнением Дебая–Хюккеля [257]. Детальный анализ и классификация солевых эффектов имеются в ценных монографиях Дж. Гордона [23], А. Лупи и Б. Чубар [258]. Так же рассмотрено множество примеров специфических солевых эффектов, не описывающихся теорией Дебая–Хюккеля и сводящихся к ассоциации ионов исследуемых реагентов с противоположно заряженными ионами фонового электролита. Подробно рассматривает данную проблему А. В. Агафонов [237]. Изопиестические исследования позволили утверждать, что ионы тетраметилгуанидиния и H_3O^+ в воде образуют ионные пары весьма необычного строения с различными анионами, например, трихорацетат-ионом [259]. Введение в рассмотрение ионных пар позволило М.И. Виннику с сотрудниками утверждать, что неподчинение различных индикаторов функции H_0 является кажущимся [260].

Нами было исследовано достаточно необычное влияние солей на значения $pK_{a(-1)}$ родамина Б ($\text{H}_2\text{R}^{2+} \rightleftharpoons \text{HR}^+ + \text{H}^+$). В водных растворах HCl , HClO_4 , H_2SO_4 в области, пограничной между «обычным» интервалом pH и началом шкалы H_x , удалось показать образование малоустойчивых (pK_{dis} от 0.1 до 1.2) ионных ассоциатов $\text{H}_2\text{R}^{2+}\text{A}^-$ [261].

Другим примером «замаскированных» слабых побочных эффектов электролитов является выявленное нами усиление димеризации катиона родамина 6Ж под действием минеральных кислот, происходящее параллельно с протонированием красителя [262]. Наблюдать усиление димеризации родамина 6Ж в воде под действием неорганических солей затруднительно, так как происходит высаливание красителя в виде R^+A^- . В отличие от родамина 6Ж, родамин Б в щелочной и нейтральной среде существует в виде хорошо растворимого в воде цвиттериона (см. выше), и введением значительных количеств соли (например, 11.7 М LiCl) можно уже в разбавленных растворах красителя получить спектр димера [263].²⁵

Хотя в ряде случаев концентрированным растворам неорганических солей в воде и свойственно дифференцирование силы кислот [265], однако в большинстве случаев сильного дифференцирующего действия достичь не удается. Так, для флуоресцина в водных растворах KCl (0.05-2.3 М) смешанные константы диссоциации зависят от ионной силы достаточно традиционным образом [266]:

$$pK_{a0} = 2.14 + 0.50 |^{1/2} - 0.32 | + 0.04 |^{3/2}; \quad (16)$$

$$pK_{a1} = 4.45 - 0.64 |^{1/2} + 0.46 | - 0.07 |^{3/2}; \quad (17)$$

$$pK_{a2} = 6.80 - 1.34 |^{1/2} + 1.09 | - 0.22 |^{3/2}; \quad (18)$$

(впоследствии сравнительно близкие результаты для pK_{a2} были получены в растворах NaCl при $| \leq 1.0 \text{ M}$ [267], но в качестве термодинамического шведские авторы приводят заниженное, с нашей точки зрения, значение: 6.43 [267]). На положение тautомерных равновесий флуоресцина концентрация KCl также не оказывает заметного влияния.

По сравнению с солевыми эффектами [ур. (16-18)] влияние органических растворителей огромно (рис. 5) и, следовательно, дает гораздо больше информации о свойствах красителей, в том числе об их реакционной способности. Другой способ радикального изменения протолитических свойств – введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Так, если в водный раствор флуоресцина при $| = 0.05 \text{ M}$ ввести катионное ПАВ при концентрации свыше ККМ,²⁶ значение pK_{a1} , оцененное спектрофотометрически, снижается на

²⁵ В настоящей статье мы не рассматриваем димеризацию красителей, которая имеет место главным образом в их достаточно концентрированных водных растворах [264].

²⁶ ККМ = критическая концентрация мицеллообразования.

0.7, а pK_{a2} – на 1.0 единицы [169,170]. Если теперь повысить концентрацию KCl до 4.0 М, то значения pK_{a1} и pK_{a2} возрастут соответственно на 2.8 и 1.6 единицы [170]. Налицо значительное дифференцирующее действие, которое достигается в неводных растворителях при гораздо больших изменениях абсолютных значений pK_a ; концентрированные водные растворы тетраалкиламмониевых солей оказывают заметное дифференцирующее действие лишь при очень высоких концентрациях их {например, 7.75 моль/ кг ($n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ } [268].

С другой стороны, если значения pK_{a2} сульфофталеинов в водно-солевых растворах при изменении I от 0.01 М до 4.0 М варьируют в пределах десятых долей единицы pK_a , то в присутствии катионного ПАВ при концентрации выше ККМ изменения составляют около двух единиц, причем характер зависимостей уже совершенно иной [269].

Рассмотренные довольно типичные примеры показывают, почему эти два пути управления свойствами растворенных веществ – введение органических растворителей и ПАВ – являются особенно эффективными. Поэтому раздел 5 данной статьи посвящен особенностям поведения ксантеновых и трифенилметановых красителей в неводных растворителях, а раздел 6 – анализу различных типов дифференцирующего действия мицеллярных растворов ПАВ и подобных им систем на силу индикаторных кислот.

5. Протолитические равновесия трифенилметановых и ксантеновых соединений в неводных растворах

5.1. Константы диссоциации трифенилметановых и ксантеновых соединений в неводных растворах

В литературе накоплено большое количество данных по протолитическому поведению красителей, в частности, трифенилметановых и ксантеновых, в неводных, главным образом в органических, растворителях. Однако значительная часть этих сведений получена при помощи спектров поглощения и люминесценции в безбуферных смесях, в условиях варьирования состава смешанного растворителя. В подобных случаях, как было показано нами ранее [203,270], возможно одновременное изменение положений кислотно-основных и таутомерных равновесий, накладывающихся на сольватохромные эффекты, не говоря уже об изменении характера ионной ассоциации. Поэтому для получения надежных выводов о влиянии растворителя на протолитические свойства индикаторных красителей, в частности, для проверки общих закономерностей, ранее сформулированных для кислот более простого строения, мы провели цикл исследований в достаточно унифицированных условиях, на примере серии трифенилметановых и ксантеновых соединений.

Нами исследована диссоциация в растворах серии красителей — аминоксантеновых, гидроксиксантеновых, аминогидроксиксантеновых, фталеиновых и сульфофталеиновых — в метаноле, этаноле, бутаноле-1, в смесях воды с этанолом, бутанолом-1, 1,4-диоксаном, ацетоном и ДМСО, а также в ДМФА. Использовалась следующая нумерация констант:



Таким образом, равновесия превращений катиона в молекулу, молекулы в однозарядный анион (моноанион) и аниона – в двухзарядный анион (дианион) описываются соответственно константами K_{a0} , K_{a1} и K_{a2} . В зависимости от числа лабильных протонов, а также центров основности в молекуле того или иного красителя катион может быть изображен брутто-формулой H_3R^+ , H_2R^+ , HR^+ или R^+ , анион — формулой HR^- и R^- , и так далее. В таблице 3 представлено около двухсот пятидесяти достаточно типичных значений pK_a , дающих общее представление о характере равновесий; получены также данные о pK_a и при других составах смешанных растворителей (вода–ацетон, вода–ДМСО, вода–этанол, вода–1,4-диоксан).

Значения pK_a были найдены при помощи спектрофотометрического метода, в буферных смесях с невысокой ионной силой, при низких концентрациях красителей (как правило, порядка 10^{-5} М). Значения pK_a^* определялись при помощи стеклянных электродов в градуированных надлежащим образом цепях с переносом, либо рассчитывались на осно-

вании данных о константах диссоциации буферных кислот. Существенно, что результаты, полученные нами спектрофотометрически [167], биее піаоaa??aaіu д?оaeie аao?aiе при помощи потенциометрического метода [272], причем в одном из наиболее трудных для определения pK_a случаев, а именно, в той области составов смеси вода-ДМСО, когда $K_{a1} \approx K_{a2}$. Составы растворителей были выбраны таким образом, чтобы можно было пренебречь димеризацией и вообще агрегацией красителей, ассоциацией их ионов с компонентами буферных смесей и гомосопряжением. Для получения термодинамических значений pK_a использовано второе приближение уравнения Дебая–Хюкеля. В некоторых случаях было необходимо также учитывать ассоциацию анионов буферных кислот с ионами щелочных металлов, а при изучении равновесий в ДМФА — и гомосопряжение буферных кислот. Вместе с константами были также получены электронные спектры поглощения всех брутто-форм (катионов, молекул, анионов, дианионов).

Анализ условий определения констант позволяет считать, что значения pK_a , представленные в таблице 3, вполне могут быть отнесены к категории «обычных» ($pK_{об}$) и, с учетом высокой устойчивости сольватов, с хорошей точностью могут рассматриваться как $pK_{дис}$ (схема 1), хотя в общем случае определяемое спектрофотометрически так называемое «индикаторное отношение» есть скорее отношение сумм равновесных концентраций различных форм, например, для индикаторного красителя НА: $\{[HA] + [HAM_n]\} / \{[A_c^-] + [HM_c^+ A_c^-] + [K_c^+ A_c^-]\}$.

Эффекты среды [значения ΔpK_a , ур. (3)] часто имеют трудно предсказуемый характер. В ряду однотипных реагентов, различающихся только заместителями, значения ΔpK_a , отвечающие одной и той же ступени диссоциации, совершенно различны. Так, для флуоресцина переход от воды к неводным средам приводит к сближению значений pK_{a1} и pK_{a2} , а затем — даже к расхождению, но уже в обратном порядке (рис. 5, табл. 3), в то время как для его 2,4,5,7-тетрабромпроизводного ситуация противоположная.

Нами показано, что интерпретация значений pK_a и ΔpK_a в этих многофункциональных индикаторных системах может быть проведена лишь с учетом влияния растворителя на равновесия тautомеризации; один пример такого подхода был уже дан в разделе 4.4.

5.2. Детальная схема протолитических равновесий красителей в растворах

Гидроксиксантины. Исследование тautомерии гидроксиксантеновых красителей в растворах проведено главным образом методом электронной спектроскопии а ві аа [273-276], в неводных средах [28,108,167,180,200,202,203,271,276-279], а также в растворах ПАВ [169,170,280, 281] и неионных водорастворимых полимеров [282]. Для идентификации некоторых структур в растворах применялась ИК спектроскопия [167,283]. Для сравнения привлекались также ИК спектры красителей и их солей в твердом состоянии.

Детальная схема равновесий гидроксиксантенов в растворах (схема 2) учитывает особенности различных красителей данного ряда. Геаaiui экстрапотермодинамическим діiouaieai, необходимым для идентификации различных структур на основании спектров поглощения, яаеуаony п?aaі i ei ? ai ea i насia?eoaeuiiное веeyiey иiесаoee ка?aieneeuiie г?oi i u a pi ei ? ai ee 2' ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$) на длинноволновую полосу поглощения красителя, что позволило моделировать спектры частиц типа II и III спектрами частиц I и V соответствующего красителя. Это, с учетом бесцветности лактонов IV, обусловленной sp^3 – гибридизацией центрального (узлового) атома углерода, позволило рас считать доли тautомеров II, III и IV.

Тautомерия моноанионов во всех растворителях исследована при помощи электронной спектроскопии (рис. 6). Хотя в видимой области узкие полосы дианионов типа VII в результате протонирования ($\text{COO}^- \rightarrow \text{COOH}$) и претерпевают небольшой батохромный сдвиг,²⁷ характер светопоглощения частиц типа VI и VII в целом аналогичен. Моноанионы в случае флуоресцина, 3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцина и сульфофлуоресцина ио-

²⁷ Этот сдвиг увеличивается при переходе от воды к спиртам и особенно – к НДВС растворителям.

низированы по карбоксильной (сульфо-) группе, а в случае эозина и прочих 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных — по гидрокси-группе. Для 2,7-дихлор- и 4,5-дibромфлуоресцина таутомерное равновесие [«карбоксилат» (V) \rightleftharpoons «фенолят» (VI)] носит промежуточный характер, и оба таутомера существуют в растворах в соизмеримых количествах [180,276,284].

Обоснованность допущений, позволивших оценить доли различных таутомеров и константы таутомерных равновесий, подтверждается данными об электронных спектрах ряда простых и сложных эфиров флуоресцина, эозина и других гидроксиксантенов, содержащимися как в наших цитированных выше работах, так и в публикациях других авторов [285,286].

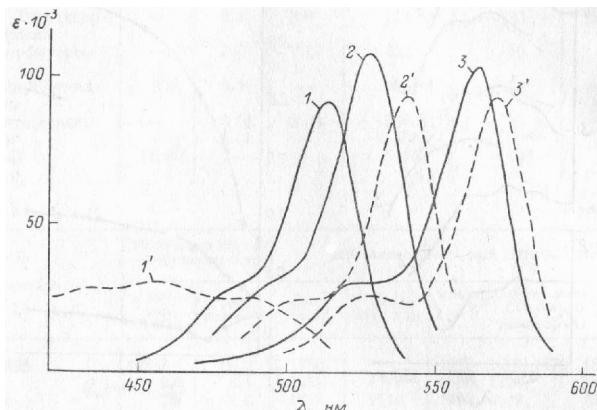


Рис. 6. Электронные спектры поглощения дианионов R^{2-} (1-3) и моноанионов HR^- (1'-3') флуоресцина — 1,1', эозина — 2,2' и бенгальского розового Б 3,3' в 91.3 %-ном водном ДМСО [167].

работе [287] спектры таутомеров II и III моделируются спектрами ионов I и V, соответственно, а также сопоставляются константы диссоциации флуоресцина и сульфофлуоресцина, но отсутствуют ссылки на публикации, в которых такой подход уже был использован ранее [200,202,273,288]. Значения $pK_{a1} = 3.10$ и $pK_{a2} = 6.25$, найденные З. Тамурой и соавторами для сульфофлуоресцина в фосфатных буферных растворах указанной концентрации, с учетом типов зарядов кислотно-основных пар неплохо согласуются с термодинамическими значениями $pK_{a1}^w = 3.10$ и $pK_{a2}^w = 6.76$, опубликованными нами ранее [169,200]. К сожалению, в обсуждаемой работе вообще **маеi** ссылок на предыдущие исследования; в частности, отсутствует ссылка на обстоятельное исследование другой группы японских авторов [289], и тем более нет сопоставления своих результатов с выводами, сделанными в этой важной работе.

В работе З. Тамуры с соавторами [287] для флуоресцина в фосфатных буферных растворах найдены значения: $pK_{a0} = 2.24$, $pK_{a1} = 4.20$ и $pK_{a2} = 6.39$. По нашим данным, при $I = 0.2 \text{ M}$ {ур. (16-18) [266]}: соответственно 2.30, 4.25 и 6.40.

Из других сравнительно новых публикаций можно отметить еще серию работ, посвященных превращениям флуоресцина в воде и в водно-солевых растворах [267,290-294].²⁹ В работах Х. Диля с соавторами значения $pK_{a0} = 2.13$, $pK_{a1} = 4.44$ и $pK_{a2} = 6.36$ ($I = 0.1 \text{ M}$) были найдены методами растворимости и потенциометрии [290,291], а 2.18, 4.40 и

²⁸ Нелишним будет отметить тот факт, что в момент публикации нашей работы [273] З. Тамура с соавторами еще придерживались той точки зрения, что нейтральная форма флуоресцина в воде представлена исключительно лактонным таутомером IV [285].

²⁹ В этих работах также отсутствуют ссылки на наши статьи, напечатанные в международных журналах или реферированные в *Chemical Abstracts*. При этом многие количественные характеристики неплохо согласуются с опубликованными нами ранее. Поскольку трудно допустить, чтобы указанные авторы [267,287,290-294] знали о наших публикациях и не ссылались на них, остается лишь рассматривать эти работы (или отдельные их части) как независимые подтверждения наших результатов, сделанные впоследствии.

Здесь нет возможности перечислить все публикации, посвященные константам диссоциации и таутомерии гидроксиксантеновых красителей. Кратко упомянем лишь некоторые работы последних лет.

З. Тамура с соавторами [287], ип-пееаоу равновесия флуоресцина в воде, в 0.2 М фосфатных буферных растворах, при помощи спектрофотометрического метода, приводит следующие значения долей таутомеров: $\alpha_{II} = 0.20$, $\alpha_{III} = 0.13$, $\alpha_{IV} = 0.67$. Это удивительно совпадает с опубликованными нами на пятнадцать лет раньше [273] значениями $\alpha_{II} = 0.22$, $\alpha_{III} = 0.11$, $\alpha_{IV} = 0.67$.²⁸ При этом в цитированной

6.36 – методом спектрофотометрии. Наши **даііua п?е тіe** же ионной силе: 2.26, 4.32, 6.50 [266].

А са?ееe важных работ Д. Фомпеди и П. Левийена [295,296] содержится вывод о том, что в случае эозина и других 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных флуоресцина моноанион HR^- существует не в виде таутомера V, как в случае флуоресцина, а в виде таутомера VI. Справедливо ради здесь нужно добавить, что подобные утверждения делались и много ранее [297]. С другой стороны, окончательный вывод о строении моноаниона можно сделать лишь после выделения его спектра «в чистом виде» из спектров смесей различных форм (H_2R , HR^- , R^2-), что является непростой задачей ввиду близости значений $\text{p}K_{a1}^w$ и $\text{p}K_{a2}^w$ (по нашим данным, соответственно 2.81 ± 0.06 и 3.75 ± 0.09 [274]). Это выделение спектра HR^- из экспериментальных спектров, измеренных при различных значениях pH , с помощью значений $\text{p}K_a$ было впервые произведено в нашей работе [274].

В свете представленной общей схемы равновесий (схема 2) становится очевидной недостаточность представлений, развиваемых рядом авторов. Утверждая, что нейтральная форма флуоресцина в водных растворах существует исключительно в виде цвиттериона и относя значения $\text{p}K_{a0} = 2.13$, $\text{p}K_{a1} = 4.44$ и $\text{p}K_{a2} = 6.36$ ($I = 0.1 \text{ M}$) к группам COOH , OH и OH соответственно, Х. Дильт с сотрудниками предполагают, что аномальное усиление кислотности карбоксильной группы обусловлено высоким эффективным положительным зарядом на гетероатоме кислорода [291]. Однако в этом случае трудно объяснить, почему $\text{p}K_{a0}^w$ на единицу ниже аналогичной константы для родамина Б (3.22), у которого в воде эта ступень диссоциации бесспорно отвечает карбоксильной группе цвиттериона.

В 50%-ном водном этаноле эти авторы получили значения $\text{p}K_{a1} = 6.35$ и $\text{p}K_{a2} = 7.19$ ($I = 0.1 \text{ M}$), соответственно, причем нейтральной форме приписывают исключительно хиноидное строение, а значения констант относят к группам COOH и OH [291]. Тогда неясно, почему столь резко (на 4 единицы) повышается $\text{p}K_a$ карбоксильной группы при переходе от воды к 50%-ному спирту, если $\text{p}K_a$ бензойной кислоты при этом увеличивается всего примерно на 1.5 единицы? К тому же резкое обесцвечивание формы H_2R в этих условиях [202,203,284,298] свидетельствует о преобладании лактонной структуры. Наше же объяснение эффектов среды ($\Delta\text{p}K_a$) основывается на учете сдвига положения таутомерных равновесий при варьировании растворителя [ур. (14,15); см. также ниже].

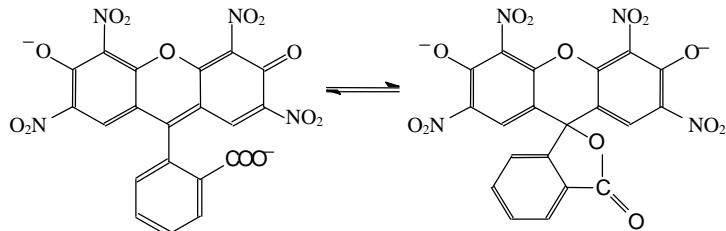
Между тем, Д. Фомпеди и П. Левийен [294] значение $\text{p}K_{a1}$ флуоресцина в водном растворе (= 4.4) полностью относят к карбоксильной группе, сопоставляя с другим значением $\text{p}K_a$ карбоксильной группы, а именно, со значением $\text{p}K_{a2}$ эозина (= 4.4) [294], чем отчасти и аргументируют адекватность своей схемы превращений красителей. Но в более поздней работе [295] они дают несколько иные значения $\text{p}K_a$ эозина, а кроме того, при диссоциации одной и той же группы в случае нейтральной кислоты $\text{p}K_a$ должно быть ниже, чем у анионной [ур. (11); см. также раздел 4.4]. В исследовании австралийских авторов [158] значение $\text{p}K_{a1}$ 4'-иодацетамидофлуоресцина в воде и в водно-диоксановых смесях приписывается целиком карбоксильной группе.³⁰

Укажем также, что значения констант диссоциации и таутомеризации тиоаналогов флуоресцина, эозина и других гидроксиксантенов, исследованных нами в воде и в водно-органических смесях [284,299], оказались очень близкими к значениям соответствующих параметров соответственно флуоресцина, эозина и др.

В последнее время совместно с Д. В. Самойловым и А. В. Ельцовым нами было показано, что в случае производных флуоресцина, содержащих группу NO_2 в положениях 2 и 7, схема дополняется анионами-лактонами [298], ранее наблюдавшимися лишь для фенолфталеина и его производных [300,301]. Особенно выражен данный эффект для 2,4,5,7-

³⁰ При этом отмечается, что данные о $\text{p}K_a$ флуоресцина в неводных средах отсутствуют, хотя многие из наших работ, посвященных указанному вопросу, к 1989 году уже были опубликованы [202] и прореферированы в *Chemical Abstracts* [например, Chem. Abstr. 1986:105:467516; 1985:103:567095, 103:543346, 102:173550].

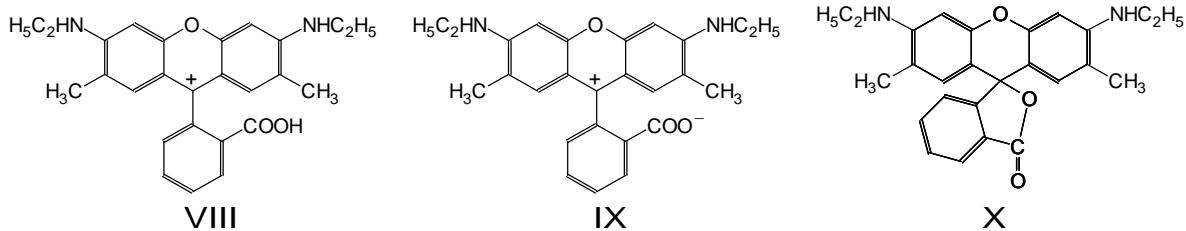
тетранитрофлуоресцеина, для которого в большинстве растворителей таутомерное равновесие



практически полностью сдвинуто вправо; при этом благодаря «нитрофенолятному» поглощению анионы-лактоны могут быть не бесцветными, а желтыми. Такая таутомерия свойственна как ди-, так и моноанионам нитропроизводных; в этом случае схема 2 усложняется, пополняясь новыми структурами [299], которые здесь не рассматриваются.

Для исследования превращений в растворах флуоресцеина, эозина, эритрозина и других красителей методом ИК спектроскопии удобным растворителем оказался ДМСО [167,283]. В случае эозина и эритрозина превращение превалирующей в этом растворителе лактонной формы (**IV**) нейтральных молекул H_2R в моноанион при титровании растворов красителей щелочью (**KOH**) приводит к появлению полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы COOH ($\approx 1710 \text{ см}^{-1}$) взамен полосы $\text{C}=\text{O}$ лактона ($1765-1768 \text{ см}^{-1}$). Последующая нейтрализация по второй ступени приводит к исчезновению полосы $\approx 1710 \text{ см}^{-1}$ ввиду диссоциации карбоксильной группы ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$) на стадии превращения эозина и эритрозина из моноаниона HR^- в дианион R^{2-} . При этом спектр дианиона R^{2-} (существующего, возможно, отчасти в виде ионных ассоциатов с ионами K^+) становится сходным с ИК спектром серебряной соли Ag_2R соответствующего красителя в твердом состоянии.³¹ Таким образом, ИК спектры подтверждают как последовательность превращения 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных, установленную при помощи электронной спектроскопии, так и строение дианиона (**VII**).³²

Родамины. Типичные структуры родаминовых красителей представлены ниже на примере родамина 19. Наряду с катионной формой **VIII** в растворах могут существовать цвиттерионы **IX** и бесцветные лактоны **X** (последние преобладают в НДВС растворителях и в их смесях с водой) [167,179-181,279]. Протонирование катиона до двухзарядного катиона рассмотрено выше на примере родамина Б (раздел 4.3); дальнейшее протонирование до трехзарядного катиона происходит в концентрированной водной серной кислоте, $\text{pK}_{a(-2)} = -7.40 (\text{H}_0)$ [303].



ИК спектры серии родаминов в ДМСО (рис. 7) и в CHCl_3 позволили идентифицировать лактонные структуры [167,283,304]. Интенсивные полосы в области 1750 см^{-1} в ДМСО (с добавкой щелочи, для диссоциации карбоксильной группы) относятся к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ лактона. В исходных растворах солей HR^+Cl^- и Al^{III} на аэрации

³¹ Водные растворы Ag_2R обладают ярко выраженным коллоидными свойствами, особенно в случае эритрозина, бенгальского розового А и бенгальского розового Б [302].

³² В то же время, как показали опыты, проведенные нами недавно совместно с Н.А. Водолазкой и Ю.Н. Суровым, дианион 2,4,5,7-тетранитрофлуоресцеина в ДМСО имеет интенсивную полосу 1765 см^{-1} , что дополнительно подтверждает его лактонное строение.

полосы $\nu(\text{C=O})$ группы COOH ($\approx 1700 \text{ см}^{-1}$); в ИК спектрах имеется также ряд характерных признаков карбкатионов.

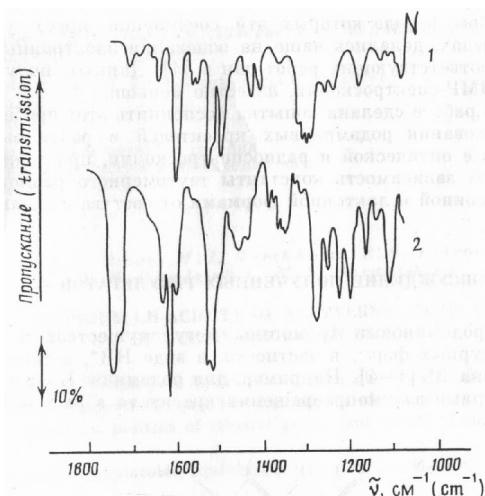
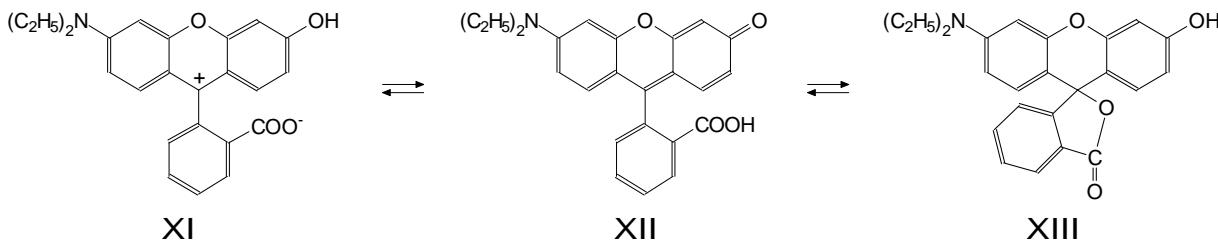


Рис. 7. ИК-спектры родамина 19 в ДМСО: 1 – спектр катиона HR^+ (структура VIII); 2 – спектр лактона (X), измерен с добавкой KOH [304].

максимумах их полос. Следует, однако, отметить, что в НДВС растворителях конфигурации полос поглощения R и HR^+ уже не так похожи, как в спиртах (рис. 8), и точные количественные оценки положения таутомерного равновесия затруднены [167,181].

Протолитические равновесия родаминов были предметом исследования многих авторов; упомянем лишь работы по определению pK_{a0} в спиртах [305] и отметим, что иногда при исследовании таутомерии нейтральной формы [306] не учитывается наличие в растворах примеси катионов, спектры которых в условиях варьирования состава растворителя легко могут быть приняты за спектры цвиттериона. Соответствующая критика была высказана нами [179,181], а также и другими авторами [307]. Знание параметров протолитических равновесий родаминов важно в связи с использованием этих красителей для исследования межфазных границ (например, вода/толуол [308]), а также при изучении возбужденного состояния [309].³³

Родолы. Родол и N,N-диэтилродол, являющиеся своеобразными «гибридами» флуоресцина и родаминовых красителей, занимают промежуточное положение и по характеру равновесий; катион диссоциирует в две ступени ($\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^-$), а нейтральная форма может существовать в виде трех таутомеров [167,168,277,279]:



В принципе подход к оценке долей таутомеров остается тем же, что и в случае «материнских» красителей, но спектры катионов и анионов, а следовательно – и структур типа XI

³³ Интересно, что в свое время Н.А. Измайлов совместно с В.А. Кремером исследовал оптические свойства родамина Б в неводных средах [310].

и XII более похожи друг на друга, чем спектры таутомеров II и III гидроксиксантенов [167,168,277,279].

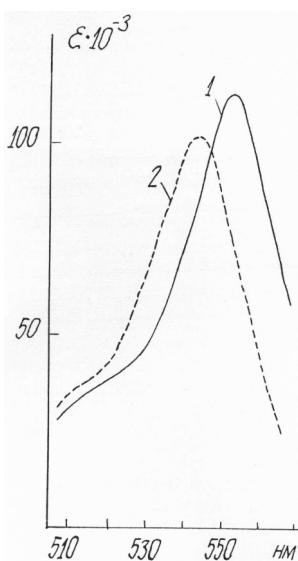


Рис.8. Спектры родамина Б в метаноле: 1 – катион HR^+ ; 2 – нейтральная форма R [203].

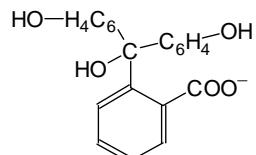
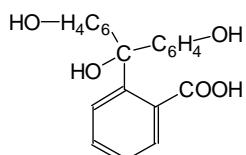
Фталеины. Детальная схема протолитических равновесий фталеинов представлена на примере фенолфталеина (схема 3). Фенолфталеин является типичным примером необычайно распространенного и многократно исследованного индикатора, строение и свойства которого, тем не менее, уяснены явно недостаточно. Поскольку фталеины при высоких значениях pH являются одноцветными индикаторами, диссоциацию их часто рассматривают как одноступенчатую и характеризуют одним значением $\text{p}K_a$, что, конечно, неверно. Подробное сопоставление и анализ работ разных авторов имеются в наших предыдущих работах [203,301]. Среди старых работ одной из наиболее важных является статья Г. Шварценбаха и О. Хаггера [311]. Любопытно, что хотя первая работа, посвященная количественному исследование протолитических равновесий фенолфталеина в воде, появилась в 1904 году, авторы новых работ, посвященных этому соединению, зачастую совершенно не знакомы с работами своих предшественников.³⁴

Нами исследованы равновесия фенолфталеина и его алкилпроизводных в водных растворах [301,313]. Приведем в качестве примера значения $\text{p}K_a$, определенные (за исключением $\text{p}K_{a0}$) при $\text{l} = 0.2 \text{ M}$ и 298 K : $\text{p}K_{a0} = -5.32 \pm 0.05$ (H_0), $\text{p}K_{a1} = 8.83 \pm 0.08$, $\text{p}K_{a2} = 9.32 \pm 0.10$, $\text{p}K_{a3} = 11.73 \pm 0.03$ (здесь K_{a3} отвечает равновесию $\text{R}^{2-} \rightleftharpoons \text{ROH}^3-$ $+ \text{H}^+$).

Как ни странно, последнее значение в условиях равновесия (через 3-4 суток после приготовления растворов) было, насколько нам известно, найдено нами впервые, несмотря на то, что обесцвечивание фенолфталеина в сильнощелочной среде является хрестоматийным фактом, и кинетика процесса изучена многократно. Оценки $\text{p}K_{a1}$ и $\text{p}K_{a2}$ в прежних работах делались путем немедленных измерений оптической плотности с тем, чтобы избежать необходимости учета последней ступени равновесий, причем обычно принималось, что при $\text{pH} 12$ краситель полностью превращен в R^{2-} .

Нами было показано, что в водном растворе значение K_{T_2} равно 0.9; в воде и в водно-спиртовых смесях с малым содержанием спирта концентрации таутомеров XIX и XX соизмеримы. Введение в кольца фенола алкильных радикалов дестабилизирует дианион-лактон XX, а также увеличивает значение $\text{p}K_{a3}$ [301] (наиболее убедительный пример: тимолфталеин), в то время как заместители-галогены вызывают противоположный эффект [300].

Для фталеинов константа K_T очень велика: косвенные оценки для фенолфталеина приводят к значению $\approx (0.3-2) \times 10^8$ [203]. Таким образом объясняется доминирование бесцветного таутомера XVI нейтральной формы H_2R *pi c?aaiaie?* с окрашенным хиноидом XV. Цвиттерионные структуры для фталеинов еще менее вероятны. В работах некоторых авторов, в том числе И. Кольтгофа, рассматривается возможность существования иной структуры – бесцветного же триарилкарбинола, продукта присоединения молекулы воды к лактону, а также бесцветногоmonoаниона, продукта диссоциации карбинола по группе COOH :



³⁴ Примеры подобного рода разобраны нами в других местах [203,301,312].

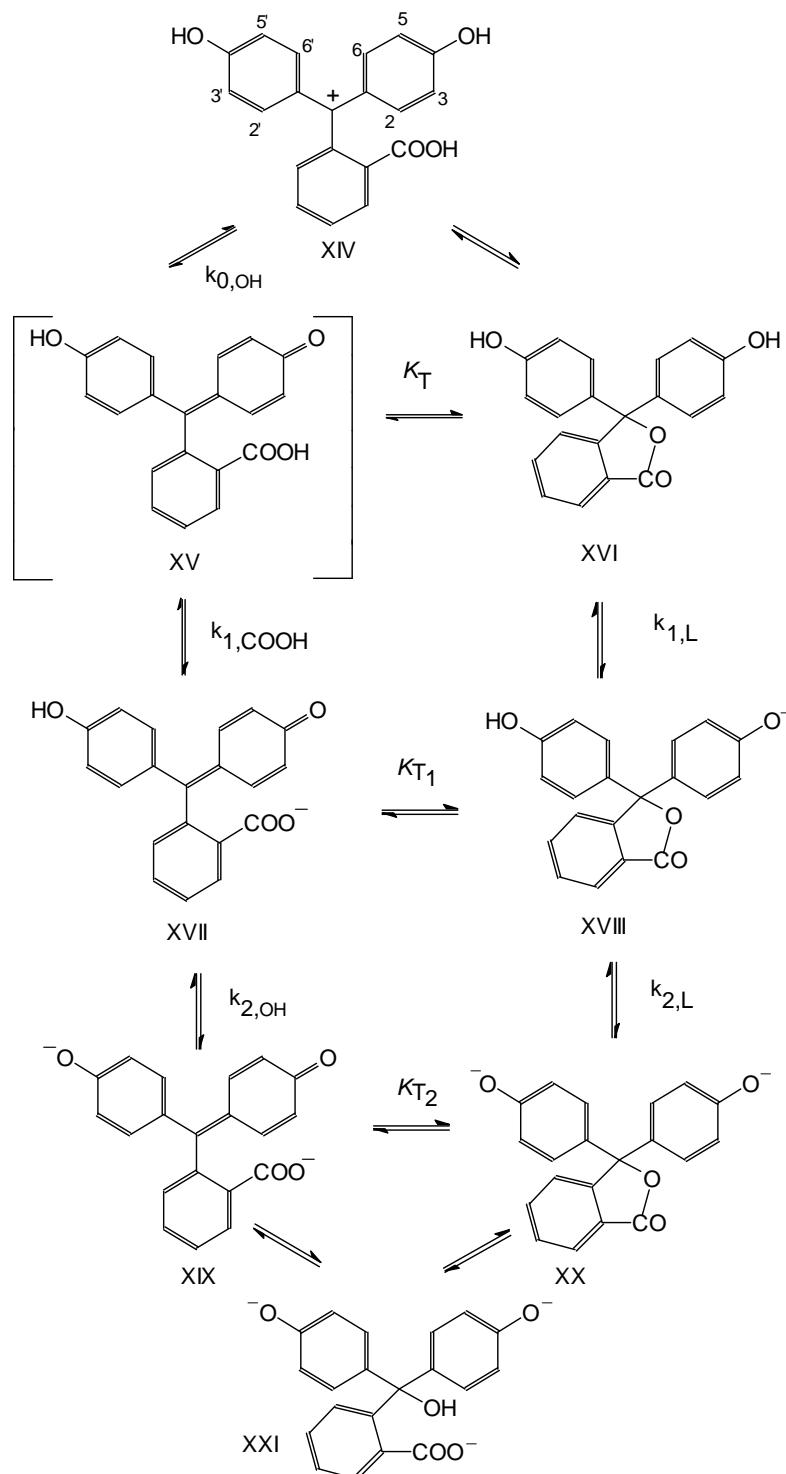


Схема 3. Протолитические равновесия фталеинов (на примере незамещенного фенолфталеина).

$$\begin{aligned}
 K_T &= [XVI]/[XV]; & K_{T_1} &= [XVIII]/[XVII]; & K_{T_2} &= [XX]/[XIX]; & k_{0,\text{OH}} &= a_{\text{H}^+}^* a_{XV} / a_{XIV}; \\
 k_{1,\text{COOH}} &= a_{\text{H}^+}^* a_{XVII} / a_{XV}; & k_{1,\text{L}} &= a_{\text{H}^+}^* a_{XVI} / a_{XVIII}; & k_{2,\text{L}} &= a_{\text{H}^+}^* a_{XVIII} / a_{XX}; \\
 k_{2,\text{OH}} &= a_{\text{H}^+}^* a_{XVII} / a_{XIX}.
 \end{aligned}$$

Против этого можно выдвинуть по меньшей мере четыре довода. (1) Если бы и форма H_2R , и форма HR^- существовали в виде вышеуказанных карбинолов, то значение $\text{p}K_{a1}^w \approx 9$ нужно было бы отнести к карбоксильной группе, что совершенно неправдоподобно. (2) Титрование щелочью в 90%-ном водном бутаноле-1 не показывает скачков потенциала в области $\text{p}a_{\text{H}^+}^*$, отвечающей диссоциации бензойной кислоты. Зато в случае о-(4,4'-гидроксифенил)-метилбензойной кислоты, или так называемого фенолфталлина, являющегося восстановленной формой фенолфталеина и отличающегося от гипотетического карбинола наличием атома **H** вместо группы **OH** у центрального (узлового) атома углерода, такой скачок действительно наблюдается [185], и значение $\text{p}K_a$ согласуется с $\text{p}K_a$ бензойной кислоты [190]. (3) Карбинол соответствующего бензена (не содержащий карбоксильной группы) протонируется в водном растворе с превращением в окрашенный катион в гораздо менее кислой среде, чем фенолфталеин. (4) Протонирование нейтральной формы фенолфталеина в концентрированной водной H_2SO_4 удовлетворительно описывается функцией кислотности H_0 , а не H_R' или тем более H_R , как этого можно было бы ожидать в случае карбинольной структуры; в использованной области кислотности (H_0 от -3.25 до -6.28) указанные функции изменяются существенно не параллельно [313]:

$$\lg\{\text{[H}_3\text{R}^+]/\text{[H}_2\text{R}\}\} = -5.15 - 0.96 H_0; \quad (20)$$

$$r = 0.997, n = 14.$$

Таким образом, константа K_{a0} отвечает равновесию XIV \rightleftharpoons XVI + H^+ . Опять же еще обсудить возможность превращения XVI в бесцветный анион-карбинол. Но все же представляется маловероятным, чтобы присоединение молекулы воды к аниону-лактону XVIII было более выражено, чем к нейтральному лактону XVI.

Итак, нейтральная форма фенолфталеина существует в виде лактона XVI, а дианион – в виде равновесной смеси (XIX \rightleftharpoons XX). В области максимума полосы поглощения дианиона R^{2-} фенолфталеина (550 нм) или тимолфталеина (594 нм) не только нейтральные, но и моноанионные формы этих красителей не поглощают. Но нами обнаружено, что в области 420-450 нм у этих и других фталеинов имеется еще одна окрашенная форма, максимум поглощения которой перекрыт второй (мало интенсивной) полосой поглощения ионов XIX. Вероятно, это хиноидные тautомеры моноанионов, XVII, спектры которых аналогичны спектрам моноанионов соответствующих сульфофталеинов. Для различных фталеинов доля ионов HR^- , существующих в виде тautомеров типа XVII, составляет от 0.007 до 0.20 [301], что соответствует значениям K_{T_1} от ≈ 140 до 4; большинство этих данных получены в присутствии небольшого (8%) количества этанола, при ионной силе 0.1 или 0.2 М. Значения $\text{p}k_{2,\text{OH}}$ (схема 3), рассчитанные из значений $\text{p}K_{a2}$ с учетом оценок K_{T_1} и K_{T_2} , согласуются со значениями $\text{p}K_{a2}$ соответствующих сульфофталеинов, у которых анионы HR^- и R^{2-} существуют исключительно в виде структур, аналогичных структурам XVII и XIX, а именно, XXV и XXVI, соответственно (схема 4).

Таким образом фталеины, строго говоря, не могут считаться одноцветными индикаторами. Что касается значений $\text{p}k_{L,1}$ и $\text{p}k_{L,2}$ фенолфталеина, то они ближе к значению $\text{p}K_a$ фенола и различаются между собой на единицу, что отражает как «статистический фактор» ($\lg 4 = 0.60$), так и влияние заряда в структуре XVIII по сравнению со структурой XVI [см. ур. (11)].

Строение фталеинов и сульфофталеинов было исследовано нами также и методами ИК спектроскопии [283,314], а в отдельных случаях — спектроскопии КРС [314].

Сульфофталеины. Наиболее вероятные структуры сульфофталеинов представлены на схеме 4 (за исключением трехзарядных анионов-карбинолов, аналогичных структуре XXI фталеинов, которые возникают при высоких концентрациях ионов OH^-). Диссоциация моноанионов HR^- с превращением в дианионы R^{2-} уже была рассмотрена в разделе 4.2 в

связи с анализом дифференцирующего действия диполярных аprotонных (диполярных НДВС) растворителей.

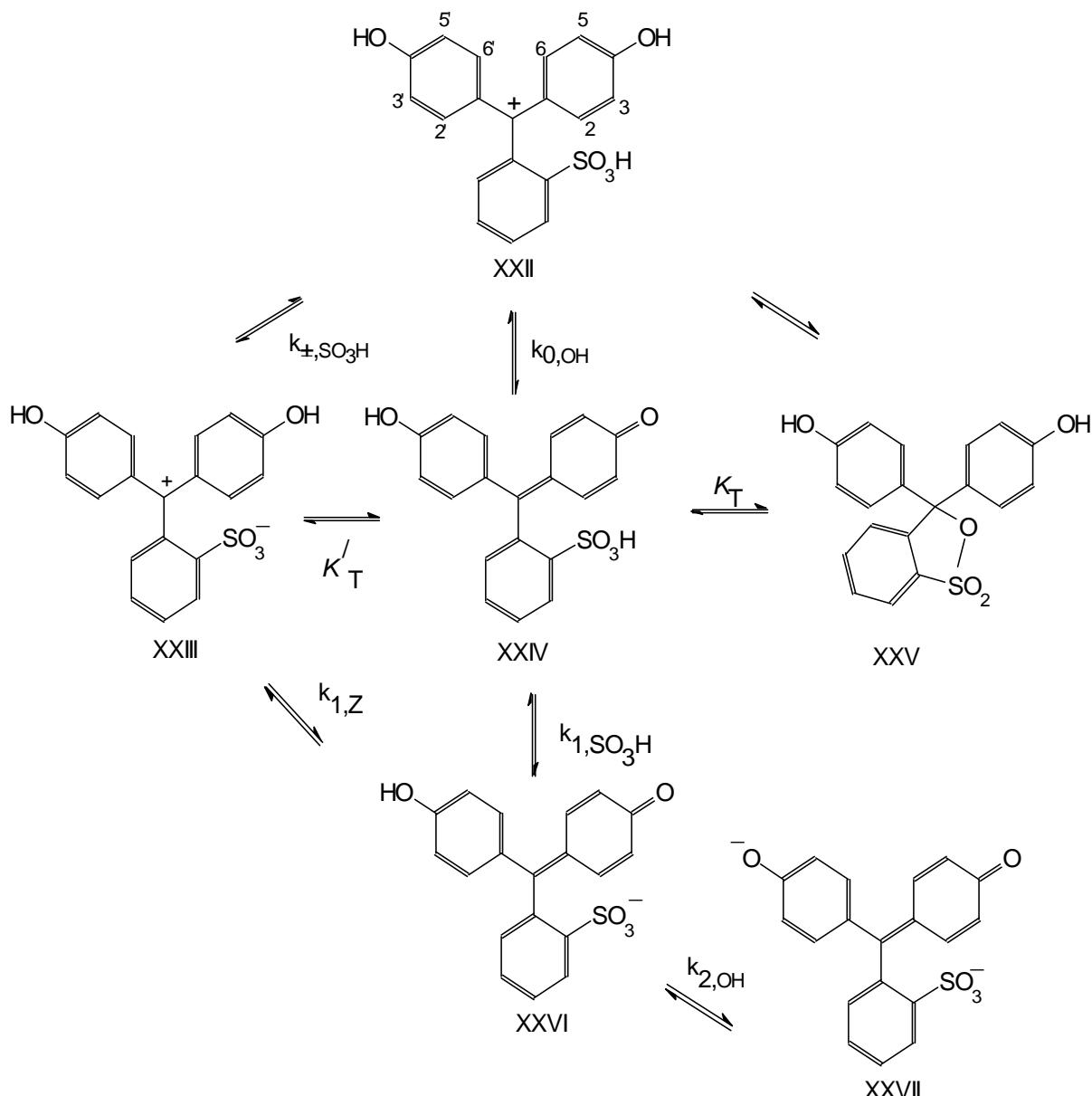


Схема 4. Протолитические равновесия сульфофталеинов (на примере незамещенного фенолового красного).

$$K_T = [XXV]/[XXIV]; \quad K_T' = [XXIII]/[XXIV]; \quad K_T'' = K_T / K_T' = [XXV]/[XXIII];$$

$$k_{\pm, SO_3H} = a_{H^+}^* a_{XXIII} / a_{XXII}; \quad k_{0, OH} = a_{H^+}^* a_{XXIV} / a_{XXII}; \quad k_{1, Z} = a_{H^+}^* a_{XXVI} / a_{XXIII};$$

$$k_{1, SO_3H} = a_{H^+}^* a_{XXVI} / a_{XXIV}; \quad k_{2, OH} = a_{H^+}^* a_{XXVII} / a_{XXVI}.$$

Гораздо менее изучены превращения, связанные с нейтральной формой H_2R сульфофталеинов. При этом даже количество переходов окраски у этих широко используемых кислотно-основных индикаторов изменяется в зависимости от природы растворителя. Так, в воде с ростом pH наблюдаются два перехода окраски [от красной к желтой и от желтой к синей (а в случае фенолового красного и некоторых алкилпроизводных – красной или пурпуровой)]. В ацетонитриле переходов окраски три: от красной (H_3R^+) к бесцветной (H_2R), от бесцветной к желтой (HR^-) и от желтой к синей или красной, или пурпуровой

(R^2^-) [66,315]; эти переходы соответствуют константам K_{a0} , K_{a1} и K_{a2} . Аналогичные три перехода окраски наблюдаются в ацетоне с небольшими добавками воды [316].

Бесцветность нейтральной формы в CH_3CN и в $(CH_3)_2CO$ позволяет с уверенностью считать, что среди таутомеров H_2R доминирует сультонная структура типа XXV. И действительно, обесцвечивание нейтральной формы сульфофталеинов, наблюдающееся в бензоле [98], м-крезоле [317], хлорбензоле [318,319], аизоле [319], тетрагидроуране [320], смесях толуола с пропанолом-2 [100], и т.д. принято связывать с возникновением сультонной структуры [98,321]. Точка зрения Я. Бренстеда с сотрудниками [317] и Д. Гриффитса [318] о бесцветности цвиттерионов не выдерживает критики с позиций теории цветности [151].

В водных же растворах, ввиду само собой разумеющегося сходства в видимой области электронных спектров структур XXIII и XXII, а также XXIV и XXVI, первый переход окраски может быть отнесен к превращению либо XXII в XXIV, либо XXIII в XXVI. В таком случае превращение XXIV в XXVI и ее, соответственно, XXII в XXIII очень мало отражается на спектрах поглощения в видимой области. Понятно, что корректное отнесение значений pK_a и тем более объяснение их изменений при варьировании растворителя, например, при переходе от воды к ацетонитрилу, становится затруднительным. В метаноле и этаноле схема превращений предполагается такой же, как в воде [172].

Однако нами было показано [203,316], что для бромфенолового синего и других бромпроизводных в метаноле, этаноле и бутаноле-1 нейтральная форма H_2R также существует преимущественно в виде бесцветного сультонного таутомера XXV. Далее, было показано [203,316,322], что для фенолового красного в неводных средах возможны все три таутомера (XXIII, XXIV, XXV), для бромпроизводных – хиноид типа XXIV и бесцветный сультон типа XXV, а для алкилпроизводных – цвиттерион XXIII и сультон XXV, хотя в некоторых случаях наличие хиноида XXIV полностью исключить нельзя. Таким образом, в воде переход окраски в кислой области для тимолового синего соответствует равновесию $XXIII \rightleftharpoons XXVI + H^+$ (что соответствует данным о растворимости индикатора в водных растворах HCl от 0.01 М до 6 М [323]); pK_{a1}^w по данным разных авторов составляет ≈ 1.6 . В более кислой среде происходит малозаметное (как визуально, так и спектрально) протонирование XXIII до XXII. В случае бромфенолового синего желтая окраска при подкислении растворов переходит в красную за счет превращения XXVI в XXII, а переход XXVI \rightarrow XXIV в спектрах практически не проявляется. Вероятно, поэтому в случае бромпроизводных спектрофотометрический метод [324-326] дает многое более отрицательные значения pK_a для «кислой» ступени диссоциации, чем метод растворимости [326,327]. Совершенно иные значения дает метод инверсионной вольтамперометрии [328]; эти данные, как и работы по полярографии красителей, должны быть рассмотрены отдельно.

В классических работах И. Кольтгофа с сотрудниками [66,315], *pinayuaio и neaaiaie?* поведения сульфофталеинов в ацетонитриле, для формы H_2R учитываются лишь сультонный (XXV) и хиноидный (XXIV) таутомеры. Положив значения pK_{1,SO_3H} и pK_{a1} (в наших обозначениях) равными 8 и 12 (среднее для сульфофталеинов значение; для тимолового синего: 13.4), авторы находят K_T равным 10^4 (для тимолового синего 2.5×10^5) [315].

Введем в рассмотрение цвиттерионы XXIII. Из схемы 4 нетрудно найти, что:

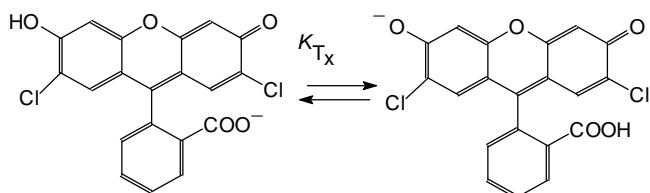
$$\lg K_T' = pK_{0,OH} - pK_{\pm,SO_3H} = pK_{1,Z} - pK_{1,SO_3H} \quad (21)$$

Используем значения $pK_{1,SO_3H} = 8$ и $pK_{1,Z} \approx 11$ (для тимолбензена $pK_{a,0} = pK_{0,OH} = 9.9$; дополнительный заряд группы SO_3^- должен повысить значение примерно на 1.3 единицы – это следует из сопоставления значений pK_{a2} тимолового синего и pK_{a1} тимолбензена). Тогда $K_T' \approx 2 \times 10^3$. Таким образом, доля цвиттериона в тысячу раз больше доли хиноида, и пренебрегать цвиттерионом нельзя. Более того, для каждого красителя

такие оценки должны вестись индивидуально; так, для бромтимолового синего аналогичные расчеты привели нас к значению $K_T^{\perp} \approx 0.5$.

5.3. Влияние растворителя на положение таутомерного равновесия

IIIaiei 2,7-дихлорфлуоресцина в воде существует преимущественно в виде карбоксилатного таутомера V (схема 2). Однако при переходе к неводным растворителям электронный спектр поглощения формы HR^- изменяется (рис. 9), что является признаком сдвига положения таутомерного равновесия в сторону фенолятногоmonoаниона VI [180,276,284]:



Из схемы 2 вытекает соотношение между константой таутомерного равновесия, K_{T_x} , и показателями микроконстант диссоциации:

$$\lg K_{T_x} = p k_{1,\text{COOH}} - p k_{1,\text{OH}} = p k_{2,\text{COOH}} - p k_{2,\text{OH}} \quad (22)$$

Поскольку $p k_{1,\text{COOH}} > p k_{1,\text{OH}}$ в условиях при переходе от воды к неводному растворителю $\Delta p k_{\text{COOH}} > \Delta p k_{\text{OH}}$, то рост K_{T_x} и сдвиг положения равновесия вправо вполне объясним. Нечасто это обстоятельство и перенесение на неводные среды представлений, развитых лишь для водных растворов, могут вести к путанице. Так, при использовании 2,7-дихлорфлуоресцина в качестве пробы для контроля локальной кислотности в обращенных мицеллах Аэрозоля ОТ в гептане, с небольшим количеством воды, группа французских исследователей [329] интерпретировала спектральные эффекты, предполагая существование только одного таутомера monoаниона (V), как в воде. В безводном растворе Аэрозоля ОТ краситель бесцветен, при увеличении концентрации анионного ПАВ предполагается превращение лактона IV в дианион R^{2-} (VII). Гиперхромный эффект и гипсохромный сдвиг полосы от 513 нм к 503 нм при увеличении содержания воды в мицеллярном растворе объяснен увеличением полярности окружения иона R^{2-} . Однако этот эффект можно объяснить иначе, если допустить, что краситель при малых содержаниях воды в растворе виде иона HR^- (VI), у которого значение λ_{\max} выше, чем у дианиона, и что только дальнейшее разбавление водой в безбуферной системе привело к появлению дианиона R^{2-} . Рисунок 2 в обсуждаемой публикации [329] очень сильно подкрепляет нашу точку зрения: это типичная картина протонирования иона R^{2-} 2,7-дихлорфлуоресцина в органических растворителях и 2,4,5,7-тетрагалогенпроизводных флуоресцина в любых средах.

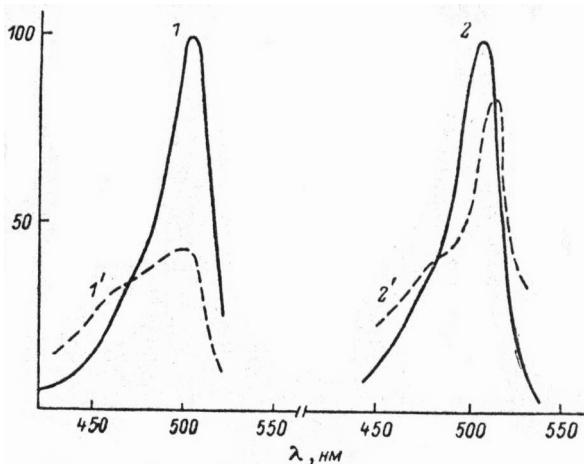


Рис.9. Спектры поглощения дианиона R^{2-} (1,2) и monoаниона HR^- (1',2') 2,7-дихлорфлуоресцина: 1,1' – в воде; 2,2' – в метаноле; спектры нормированы по максимуму поглощения R^{2-} в соответствующем растворителе [180].

Экстракция из воды в хлороформ анионов HR^- в виде ионных ассоциатов с катионами тетрафениларсония, тетра-*n*-бутиламмония и краун-эфирными комплексами металло-ионов была применена нами как способ изоляции анионов из равновесной смеси форм, сосуществующих в водном растворе даже при pH максимального выхода [330]. Mono-анионы флуоресцина, сульфофлуоресцина и 3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцина извлекаются в виде структур типа V, а красители, содержащие галогены в положениях 2,4,5 и 7 – эозин, эритрозин, бенгальский розовый А и бенгальский розовый Б – в виде структур типа VI (рис. 10). 2,7-Дихлорфлуоресцин в этом случае занимает промежуточное положение. С учетом того, что при переходе к неводному окружению значение K_T должно возрастать в соответствии с ур. (22), можно считать, что в воде для красителей первой группы структуры типа VI **тай** более не свойственны. Правда, нужно учитывать и то, что в экстрактах ионы связаны в ассоциаты с противоионами, и в этом случае группы COO^- могут образовывать более устойчивые пары с катионами, что может дополнительно стабилизировать таутомеры типа V.

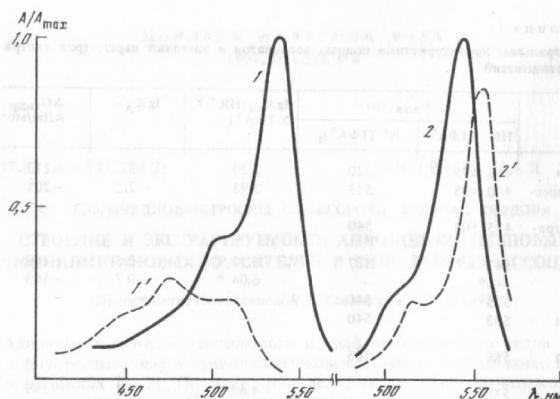


Рис.10. Спектры хлороформный экстрактов ионных ассоциатов 3',4',5',6'-тетрахлорфлуоресцина (1,1') и эритрозина (2,2') с ионами тетрафениларсония, TFA^+ : 1,2 – $\text{R}^2\text{-}(\text{TFA}^+)_2$; 1',2' – $\text{HR}^- \text{TFA}^+$ [330].

Pannio?ei taia?u влияние растворителя на таутомерию молекулярных форм красителей. В литературе давно дискутировался вопрос о том, какие параметры растворителя определяют положение таутомерных равновесий ксантеновых красителей. В частности, лактонные формы молекул красителей дестабилизируются как за счет водородных связей с молекулами растворителя, так и за счет повышения значений ϵ ; использовалась также корреляция с параметром Гильдебрандта [331].

С одной стороны, анализ может быть проведен в терминах коэффициентов активности переноса ($\Delta \lg K_T = \lg \gamma_{\text{III}} - \lg \gamma_{\text{IV}}$). С другой стороны, нами показано, что значения энергии Гиббса (в кДж моль $^{-1}$) таутомеризации (III \rightleftharpoons IV) в растворителях различной природы (спирты, хлороформ, ДМФА, смеси воды с этанолом, 1,4-диоксаном, ДМСО и ацетоном) можно описать, используя лишь один параметр растворителя, а именно – ii?iaeciaaiue параметр Райхардта [18,56,57]:

$$\text{ФЛУОРЕСЦЕИН: } \Delta G_{\text{таут}} = -26.1 + 21.59 E_T^N; \quad n = 39; r = 0.903 \quad (23)$$

$$\text{ЭОЗИН: } \Delta G_{\text{таут}} = -12.3 + 11.74 E_T^N; \quad n = 43; r = 0.890 \quad (24)$$

(В пределах одной водно-органической смеси коэффициенты корреляции выше). Возможность описания данных в самых разнообразных растворителях при помощи однопараметрического уравнения кроется в том, что функция E_T^N отражает как способность растворителя выступать донором водородных связей, так и его полярность [18,56,57]. Этим достигается компромисс между точкой зрения об исключительной роли водородных связей и электростатическими представлениями. Кроме того, избирательная сольватация исследованных красителей в смешанных растворителях, по-видимому, в какой-то мере напоминает таковую для сольватохромного красителя 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята.

Экстраполяция к $E_T^N \rightarrow 0$ позволяет предсказать “предельные” значения K_T для флуоресцина и эозина: 4×10^4 и 1.4×10^2 , соответственно. Экспериментальная оценка значений K_T в столь малополярных средах затруднена крайне низкой растворимостью красителей. Экстраполяция же к газовой фазе ($E_T^N = -0.11$ [57]) дает значения K_T , различающиеся еще сильнее: 1×10^5 и 2.4×10^2 , соответственно. В спиртах значения K_T этих

двух красителей различаются уже менее чем на порядок, а вода оказывает еще более сильное нивелирующее действие на таутомеризацию красителей.

Анализ зависимостей констант равновесий цвиттерион \rightleftharpoons лактон от состава растворителя проводился нами на примере сульфофтальенинов (тимоловый синий, *m*-крезоловый пурпурный) и родаминов (родамин Б, сукцинилродамин) [180,181,203,316,322]. Во многих случаях, например, в водно-ацетоновых смесях, зависимости $\lg K_T^{\parallel\parallel}$ от ϵ^{-1} вполне линейны ($r = 0.99$). В частности, для родамина Б при ϵ^{-1} от 1.44 до 4.17 получена зависимость:

$$\lg K_T^{\parallel\parallel} = -3.517 + 117.4 \epsilon^{-1}; r = 0.997; \quad (25)$$

Эти зависимости полезны хотя бы тем, что их можно рассматривать как интерполяционные уравнения; кроме того, экстраполяция к $\epsilon^{-1} = 0.0127$ позволяет косвенно оценить значения $K_T^{\parallel\parallel}$, слишком малые для прямого определения. Так, для родамина Б константа $K_T^{\parallel\parallel} = [\text{X}]/[\text{IX}]$ в воде оказалась равной 0.0075, а для тимолового синего $K_T^{\parallel\parallel} = 0.0043$. С другой стороны, аналогичная зависимость для родамина Б в спиртовых средах, построенная по литературным данным [307], также линейна, но с существенно меньшим угловым коэффициентом, нежели в системе вода-ацетон:

$$\lg K_T^{\parallel\parallel} = -2.334 + 44.4 \epsilon^{-1}; r = 0.96, n = 8; \quad (26)$$

Экстраполяция к воде дает значение $K_T^{\parallel\parallel} = 0.017$. Для спиртов нормального строения с низкими ϵ , начиная с гексанола-1, зависимость заметно искривляется, вероятно, из-за значительного несоответствия макроскопического и микроскопического значений диэлектрической проницаемости. В то же время, в цитированной работе [307] зависимость логарифма константы таутомерного равновесия для родамина Б от природы спирта описана трехпараметрическим уравнением, как функция ϵ , показателя преломления и числа атомов углерода, связанных с α -атомом спирта ($r = 0.99$).

Сопоставление уравнений (25) и (26) показывает, что в изодиэлектрических растворителях положение таутомерного равновесия цвиттерион \rightleftharpoons лактон может быть существенно различным; очевидно, «электростатическая» и «неэлектростатическая» составляющие сольватации [ур. (4)] могут изменяться симбатно.

По Ю. Я. Фиалкову [12, с.7], образование прочных сольватов с различными таутомерами может оказывать даже большее влияние на положение таутомерного равновесия, чем дипольные моменты таутомеров. Хотя в рассматриваемом случае дипольные моменты различаются, безусловно, очень сильно, и очевидно, что значения $\Delta G_{\text{пер}}^{\oplus\ominus}$ вносят заметный вклад в $\Delta \lg K_T^{\parallel\parallel} = \lg \gamma_{\text{IX}} - \lg \gamma_X$, все же роль специфической сольватации через водородные связи тоже очень велика. Поэтому, стремясь описать таутомерию родамина Б однопараметрическим уравнением, учитывающим влияние как ϵ , так и специфической сольватации, мы получили следующую зависимость, используя данные для спиртов [307], системы ацетон-вода [180,181] и насыщенного водой CHCl_3 [181]:

$$\lg K_T^{\parallel\parallel} = 3.80 - 6.20 E_T^N; \quad n = 15, r = -0.96, s = 0.34 \quad (27)$$

Обработка данных для системы вода-ДМСО в интервале молярных долей ДМСО от 0.221 до 0.844 [304] приводит к следующему уравнению:

$$\lg K_T^{\parallel\parallel} = 6.69 - 9.095 E_T^N; \quad n = 14, r = -0.97, s = 0.16 \quad (28)$$

При этом экстраполяция к воде дает значение $K_T^{\parallel\parallel} = 0.004$, ориентировочно согласующееся с предыдущими нашими оценками [180,181]. С другой стороны, совместная обработка данных для спиртов и смесей вода-ДМСО ухудшает коэффициент корреляции ($r = -0.81$). Возможно, в смесях воды с аprotонными (НДВС) растворителями становятся существенными эффекты, отсутствующие в спиртах.

В самом деле, по мере уменьшения содержания воды в смесях ее с ацетоном, ДМСО и 1,4-диоксаном электронный спектр структуры **IX**, регистрируемый на фоне бесцветного лактона (рис. 11), уже заметнее отличается от спектра катиона **VIII**, чем в воде и в спиртах (рис. 8), и расчет констант таутомеризации становится менее строгим. Даные спектроскопии ЯМР, поглощения и флуоресценции [167,181,304,332,333] подтверждают, что имеет место взаимодействие хромофорной ксантеновой частицы цвиттериона с карбоксилатной группировкой. Вероятно, это взаимодействие осуществляется как по индуктивному механизму, так и через растворитель.

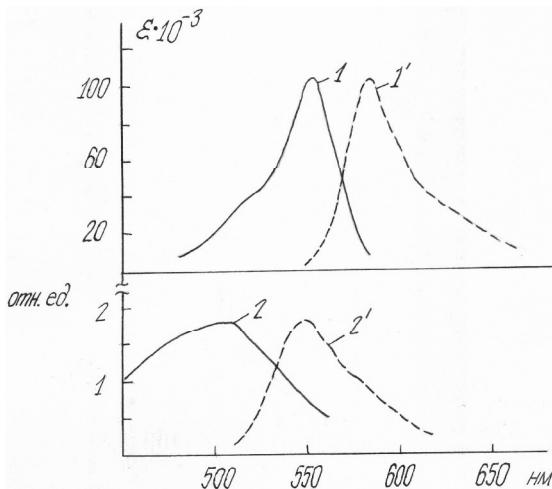


Рис.11. Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (1',2') нейтральной формы R родамина Б в 20 %-ном водном ДМСО (1,1') и в 91 %-ном водном ДМСО (2,2') [167].

Если структуру **IX** рассматривать как «внутримолекулярную ионную пару», то в аprotонных растворителях, слабо сольватирующих группу COO^- , эта структура является скорее контактным, чем сольватно-разделенным ассоциатом, что и проявляется в спектрах. В этом смысле может быть проведена аналогия с влиянием растворителя на превращение триарилкарбониевых ионов: $\text{Ar}_3\text{CX} \rightleftharpoons \text{Ar}_3\text{C}^+\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Ar}_3\text{C}^+ + \text{X}^-$ [18,334], что, в свою очередь, напоминает пре-

вращения $\text{KAM}_n + m\text{M} \rightleftharpoons \text{K}_c^+ + \text{A}_c^- \rightleftharpoons \text{K}_c^+\text{A}_c^-$ в схеме Н. А. Измайлова (схема 1). С

другой стороны, центральный (узловой) атом углерода выступает в роли кислоты Льюиса, и в широком смысле данная разновидность количато-цепной таутомерии есть разновидность внутримолекулярного кислотно-основного взаимодействия [18], в пределе приводящего к образованию внутреннего эфира (лактона).

Превращения цвиттерион \rightleftharpoons лактон и цвиттерион \rightleftharpoons лактам для родаминов [335] и родственных им соединений [336] имеют значение для биохимии и фотохромии.

Влияние растворителя на положение таутомерных равновесий может быть объяснено и другим путем – с точки зрения зависимости эффектов среды ($\Delta p k$) от строения таутомеров.

Упомянем еще о своеобразном влиянии природы растворителя на таутомерное равновесие дианиона R^{2-} фенолфталеина: **XIX** \rightleftharpoons **XX**. В отличие от таутомерии нейтральной формы флуоресцина, в данном случае ДМСО, CH_3CN и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ стабилизируют окрашенный хиноид, несмотря на наличие в нем группы COO^- , а спирты – бесцветный лактон [58,66,203,301]. Это равновесие еще недостаточно исследовано.

Исследование **taooia?ei a даоооасиie сеноаia** позволяет оценить константы распределения (P) отдельных таутомеров, которые можно также называть микроконстантами распределения. Так, схема 5 отображает таутомерное равновесие флуоресцина в двухфазной системе вода/хлороформ; растворители взаимно насыщенные. Значения $\lg P$ нейтральных форм флуоресцина, родамина Б и тимолового синего, рассчитанные из данных при pH соответственно 2.5-3.8 ($n = 11$), 3.8-6.2 ($n = 6$) и ≤ 1.6 ($n = 10$), с учетом значений pK_a^w , составляют 1.15 ± 0.02 , 2.69 ± 0.03 и 1.08 ± 0.02 [330]. Для родамина Б и тимолового синего в хлороформе, насыщенном водой, $K_T^{\parallel} = 90$ и 5.8 , соответственно. Отсюда для цвиттерионов родамина Б и тимолового синего значения P равны соответственно 5.4 и 1.8, а для лактонов этих же красителей: 6.4×10^4 и 2.4×10^3 .

5.4. Прототропная таутомерия красителей и микроконстанты диссоциации

В случае гидроксиксантенов (схема 2) связь значений K_a , констант таутомерных равновесий и микроконстант диссоциации отдельных таутомеров дается уравнениями:

$$pK_{a0} = pk_{0,\text{OH}} - \lg (1 + K_T + K_T^{\perp}) = pk_{\pm,\text{COOH}} - \lg \{1 + K_T^{\parallel} + (K_T^{\perp})^{-1}\}; \quad (29)$$

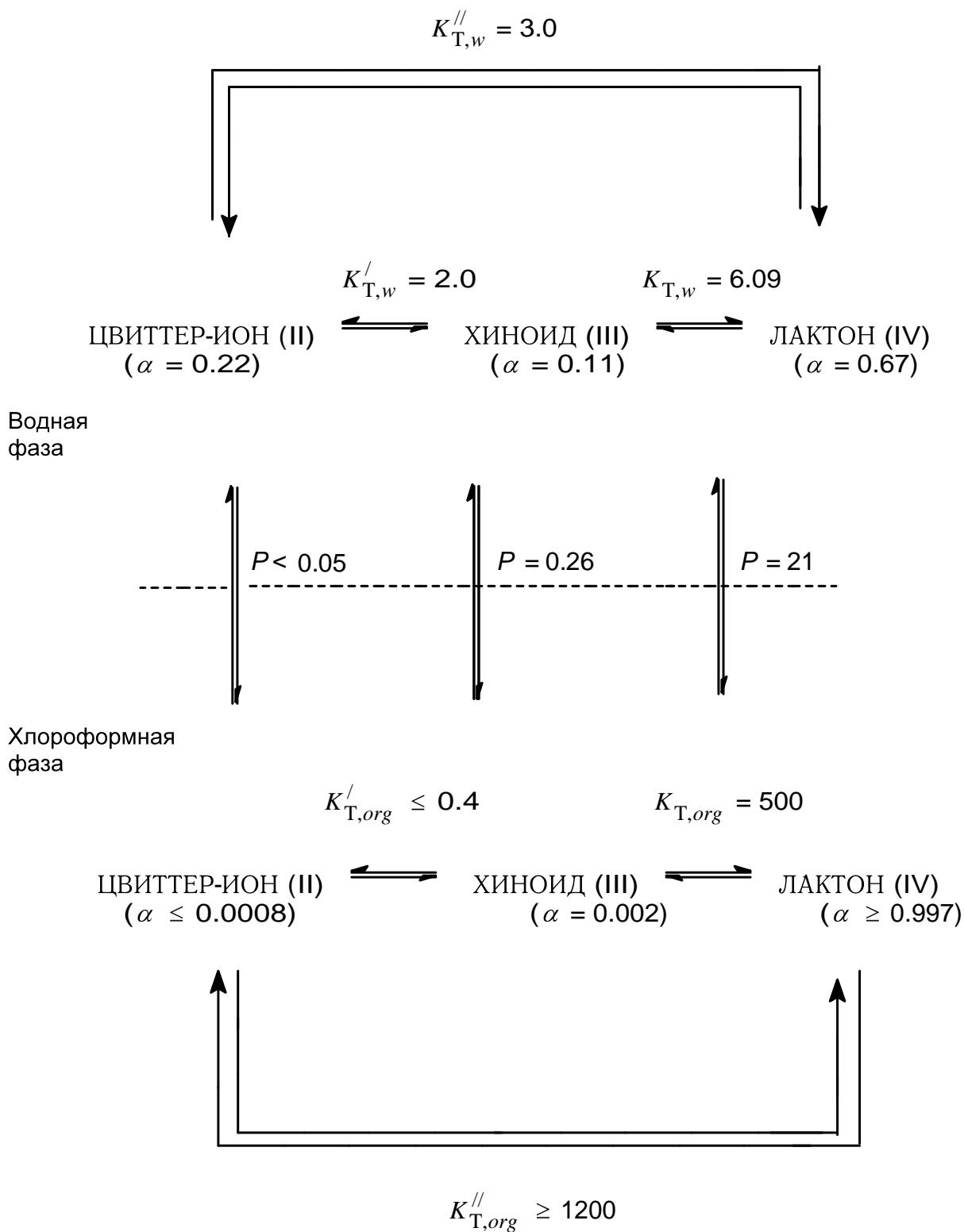


Схема 5. Таутомерия флуоресцеина в двухфазной системе вода/ хлороформ.

$$\begin{aligned} pK_{a1} &= pk_{1,\text{COOH}} + \lg (1 + K_T + K_T^{\prime}) - \lg (1 + K_{T_x}) = \\ &= pk_{1Z} + \lg \{1 + K_T^{\prime\prime} + (K_T^{\prime})^{-1}\} - \lg (1 + K_{T_x}) = \\ &= pk_{1,\text{OH}} + \lg (1 + K_T + K_T^{\prime}) - \lg (1 + K_{T_x}^{-1}); \end{aligned} \quad (30)$$

$$pK_{a2} = pk_{2,\text{COOH}} + \lg (1 + K_{T_x}^{-1}) = pk_{2,\text{OH}} + \lg (1 + K_{T_x}); \quad (31)$$

Эти уравнения носят ключевой характер. Они позволяют оценить значения микроконстант k и рассмотреть их зависимость от растворителя (отдельные примеры детализации данных таблицы 3 даны в таблице 4). Оказалось, что влияние растворителя на значения pk носит традиционный характер и определяется типом заряда и природой атомов группы — в духе представлений Кольгофа, Измайлова, Бейтса, Белла и других. Это подтверждает правильность оценок констант таутомеризации и, следовательно, адекватность детальной схемы равновесий. Сильное дифференцирующее действие проявляют диполярные аprotонные растворители.

Таблица 4. Значения pK_a , констант таутомерных равновесий и показателей микроконстант диссоциации ксантеновых соединений в различных растворителях

Соединение	константа	вода	метанол	этанол	91%-ный ДМСО	90%-ный ацетон	ДМФА
Флуоресцеин	pK_{a0}	2.14	3.1	3.3	-0.51	0.92	0.3
—“—	pK_{a1}	4.45	10.6	11.7	10.33	12.5	14.6
—“—	$pK_{a2} = pk_{2,\text{OH}}$	6.80	11.5	12.6	8.98	11.2	14.8
—“—	K_{a0} / K_{a1}	204	$3 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{14}$
—“—	K_{a1} / K_{a2}	224	7.9	7.9	0.045	0.05	1.6
—“—	K_T	6.0	54	59	587	1900	1033
—“—	$pk_{0,\text{OH}}$	3.10	4.8	5.1	2.2	4.2	3.3
—“—	$pk_{1,\text{COOH}}$	3.49	8.8	9.9	7.6	9.2	11.6
—“—	$\Delta pk_{0,\text{OH}}$	—	1.7	2.0	-0.9	1.1	0.2
—“—	$\Delta pk_{1,\text{COOH}}$	—	5.3	6.4	4.1	5.7	8.1
—“—	$\Delta pk_{2,\text{OH}}$	—	4.7	5.8	2.2	4.4	8.0
Бензойная к-та	pk_{COOH}	4.20	9.4	10.25	8.05	9.75	12.3
Родамин Б	pK_{a0}	3.22	7.4	8.7	5.60	6.47	6.5
—“—	$K_T^{\prime\prime}$	0.008	0.1	0.28	59	16.6	100
—“—	$pk_{\pm,\text{COOH}}$	3.22	7.5	8.8	7.4	7.7	8.5
—“—	$\Delta pk_{\pm,\text{COOH}}$	—	4.3	5.5	4.2	4.5	5.3
Эозин	pK_{a1}	2.81	6.9	7.7	3.9	6.4	7.1
—“—	$pK_{a2} = pk_{2,\text{COOH}}$	3.75	9.2	9.8	7.81	10.0	12.4
—“—	K_{a1} / K_{a2}	8.7	200	126	$8 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$
—“—	K_T	1.8	6.4	10	9.0	16.5	15
—“—	$pk_{1,\text{OH}}$	2.4	6.0	6.7	2.9	5.2	5.9
—“—	$\Delta pk_{1,\text{OH}}$	—	3.6	4.3	0.5	2.8	3.5
—“—	$\Delta pk_{2,\text{COOH}}$	—	5.4	6.2	4.1	6.25	8.6
	$\varepsilon =$	78	32	25	56	24	37
	$E_T^N =$	1.00	0.762	0.654	0.50	0.57	0.404

В случае соединений, содержащих нитрогруппы в положениях 2 и 7, уравнения выглядят несколько иначе [298].

Совершенно очевидно, что эффекты среды, величины $\Delta pK_a = pK_a - pK_a^w$ являются составными, и их значения определяются как значениями $\Delta p k$, так и смещением положения тautомерных равновесий (изменением значений K_T , K_T^{\prime} и $K_T^{''}$). Частично об этом было сказано выше [ур. (14), (15); $\alpha_{III}^{-1} = 1 + K_T + K_T^{\prime}$]. Без учета этого обстоятельства невозможно правильно интерпретировать значения ΔpK_a и изменения соотношений между константами ступенчатой диссоциации, происходящие при варьировании растворителя. Указанные уравнения позволяют также выделить вклад сдвигов положений тautомерных равновесий в значения ΔpK_a .

Например, для флуоресцина справедливы соотношения:

$$\Delta(pK_{a2} - pK_{a1}) = \Delta p k_{2,\text{OH}} - \Delta p k_{1,\text{COOH}} - \Delta \lg(1 + K_T + K_T^{\prime}) \quad (32)$$

$$\Delta(pK_{a1} - pK_{a0}) = \Delta p k_{1,\text{COOH}} - \Delta p k_{0,\text{OH}} + 2\Delta \lg(1 + K_T + K_T^{\prime}) \quad (33)$$

в то время как для эозина: $\Delta(pK_{a2} - pK_{a1}) = \Delta p k_{2,\text{COOH}} - \Delta p k_{1,\text{OH}} - \Delta \log(1 + K_T)$. При прочих равных $\Delta p k_{\text{COOH}} > \Delta p k_{\text{OH}}$. В результате для эозина при переходе от воды к неводным растворам наблюдается увеличение разности $pK_{a2} - pK_{a1}$, в то время как для флуоресцина из-за преобладания карбоксилатной структуры моноаниона, V, и более резкого, чем для эозина, роста значений K_T может наблюдаться даже инверсия констант ступенчатой диссоциации ($pK_{a1} > pK_{a2}$), причем различие (в «обращенном порядке») может составлять более логарифмической единицы (табл. 3).

Напротив, значения pK_{a1} и pK_{a0} флуоресцина сильно различаются, особенно — при высоких содержаниях диполярных аprotонных растворителей: на 10.8, 11.6 и 14.3 единицы в 91.3 масс. % ДМСО, 90 масс. % ацетона и ДМФА, соответственно (табл. 3, 4).

Помимо рассмотренных крайних случаев существуют и промежуточные. Так, в воде у 2,7-дихлорфлуоресцина $pK_{a0}^w = 0.35 \pm 0.05$, $pK_{a1}^w = 4.00 \pm 0.10$ и $pK_{a2}^w = 5.19 \pm 0.06$ [276]; $\alpha_{III} = 0.32$, а α_{II} мала и с трудом поддается точной оценке. Отсюда: $p k_{0,\text{OH}} = 0.85$, $p k_{1,\text{COOH}} = 3.5$, $p k_{2,\text{OH}} = 5.19$. При переходе к органическим растворителям тautомерное равновесие моноаниона смещается в сторону тautомера типа VI (схема 2), в соответствии с ур. (22), и значение pK_{a2} даже ближе к $p k_{2,\text{COOH}}$, чем к $p k_{2,\text{OH}}$. Отчетливый рост K_T и здесь приводит к сужению области существования моноаниона: в органических растворителях, представленных в табл. 3, $K_{a1} \approx K_{a2}$.

Вообще, в фиксированном неводном растворителе для показателей микроконстант гидроксиксантенов соблюдаются следующие закономерности:

$$\Delta p k_{0,\text{OH}} < \Delta p k_{1,\text{OH}} < \Delta p k_{2,\text{OH}} < \Delta p k_{1,\text{COOH}} < \Delta p k_{2,\text{COOH}} \quad (34)$$

Аналогичным образом нами был объяснен вклад явления тautомерии в дифференцирующее действие неводных растворителей по отношению к ступенчатой диссоциации родаминов, родолов, фталеинов и сульфофталеинов. Так, изменения значений pK_{a0} родаминовых красителей при варьировании растворителя, в частности, при переходе от воды к неводным средам, определяются двумя слагаемыми:

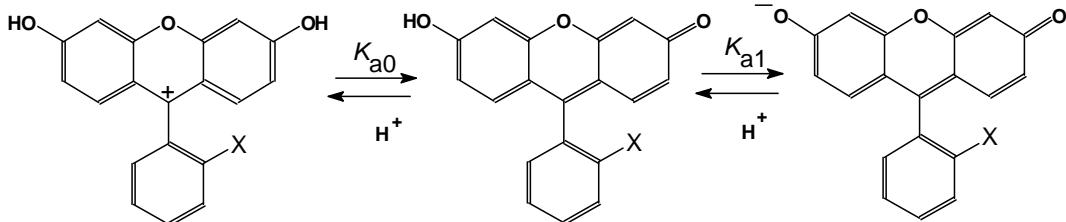
$$pK_{a0} = p k_{\pm,\text{COOH}} - \lg(1 + K_T^{\prime\prime}) \quad (35)$$

При этом $k_{\pm,\text{COOH}} = a_{H^+}^{*} a_{IX} a_{VIII}^{-1}$. Тип заряда $+/ \pm$ обуславливает рост $p k_{\pm,\text{COOH}}$ при переходе к неводным растворителям (раздел 4.3, табл. 3, 4). Однако в НДВС растворителях благодаря сдвигу тautомерного равновесия ($IX \rightleftharpoons X$) вправо становится ощутимым противоположный вклад второго слагаемого.

Иногда проблемой является даже отнесение констант к той или иной функциональной группе; в случае N,N-диэтилродола на основании электронных спектров поглощения

трудно однозначно установить, какой из окрашенных таутомеров, **XI** или **XII**, сосуществует с бесцветным лактоном **XIII**. Но резкое увеличение разности ($pK_{a1} - pK_{a0}$) при переходе от воды ($pK_{a0}^w = 3.08 \pm 0.12$, $pK_{a1}^w = 5.83 \pm 0.01$) к неводным растворителям (табл. 3) может быть объяснено существенным сдвигом таутомерного равновесия нейтральной формы **HR** в сторону лактона **XIII**, что согласуется со спектральными данными [168,277,279].

Модельные соединения играют существенную роль в подтверждении правильности интерпретации детальной схемы равновесий гидроксиксантенов.



Так, значения pK_{a0} 6-гидрокси-9-фенилфлуорона ($X = H$), этилфлуоресцина ($X = CO_2C_2H_5$) и π -децилфлуоресцина ($X = CO_2-\pi-C_{10}H_{21}$) в различных растворителях близки к значениям $pK_{0,OH}$ флуоресцина, а значения pK_{a1} этих красителей ниже значения pK_{a2} флуоресцина, в соответствии с ур. (11).

В случае сульфофлуоресцина ($X = SO_3^-$) изображенные выше ступени диссоциации описываются константами K_{a1} и K_{a2} ; протонирование сульфонатной группировки может происходить в достаточно кислых средах, образования же сультонной структуры не наблюдалось ни в одном из исследованных растворителей (табл. 3).

В случае ксантеновых красителей (схема 2, табл. 3) значения pk гидроксигрупп заметно выше в том случае, когда в положении 2' имеется отрицательно заряженная группа. Так, в 82%-ном водном бутаноле-1: $pK_{0,OH} = 2.7$ (этилфлуоресцин) и $pK_{1,Z} = 4.4$ (сульфофлуоресцин), $pK_{1,OH} = 8.4$ (этилфлуоресцин) и $pK_{2,OH} = 9.5-9.6$ (флуоресцин, сульфофлуоресцин). Аналогично этому, на кислотную силу карбоксильной группы в положении 2' оказывает заряд (положительный или отрицательный) ксантенового ядра: $pK_{\pm,COOH} = 5.6$ (родамин Б), $pK_{1,COOH} = 7.0$ (флуоресцин) и $pK_{2,COOH} = 8.3$ (эозин).

Разъясняются изменения многих констант таутомеризации, происходящие при варьировании растворителя. Например, если из схемы 2 вывести уравнения (36) и (37), подобно тому, как для сульфофталеинов было получено ур. (21):

$$\lg K_T^I = pK_{0,OH} - pK_{\pm,COOH} = pK_{1,Z} - pK_{1,COOH} \quad (36)$$

$$\lg K_T^{II} = \lg K_T^I - pK_{0,OH} + pK_{\pm,COOH}, \quad (37)$$

то практически полное исчезновение цвиттерионной структуры флуоресцина при переходе от воды к неводным средам становится понятным, поскольку типы зарядов и природа функциональных групп позволяет предвидеть соотношения значений Δpk : $\Delta pK_{\pm,COOH} > \Delta pK_{0,OH}$, $\Delta pK_{1,COOH} > \Delta pK_{1,Z}$, и т.п. Эти соотношения дополнительно подтверждаются данными о ΔpK_a модельных соединений.

Для фенолфталеина, по нашим данным [203,301,303], у a в воде разность ($pK_{a1}^w - pK_{a0}^w$) достигает значения ≈ 14.5 , за счет исключительно высокого значения K_T . Для тимолфталеина эта разность достигает почти 17 единиц, в то время как $pK_{a2} - pK_{a1}$ в воде с добавкой 8 % этанола составляет -0.37 единицы [$I = 0.2$ М (KCl); 293 К], то есть имеет место инверсия констант ступенчатой диссоциации [301]. Далее, из схемы 3 вытекает соотношение:

$$pK_{a2} - pK_{2,OH} = \lg(1 + K_{T_1}) - \lg(1 + K_{T_2}) \quad (38)$$

Используя значения pK_{a2} фенолфталеина в метаноле (14.86 ± 0.04) и в этаноле (16.76 ± 0.14), значения K_T (25 в CH_3OH и 5.2 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [203,301], а также $pk_{2,\text{OH}}$ (= pK_{a2} фенолового красного, табл. 3), можно оценить значения K_T в метаноле и в этаноле: 3×10^3 и 1×10^4 , соответственно. Таким образом, с таутомером XVII в спиртах можно не считаться, иmonoанион фенолфталеина существует здесь в виде бесцветного таутомера XVIII. Поэтому разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ для фенолфталеина можно представить следующим образом:

$$pK_{a2} - pK_{a1} = pk_{L,2} - pk_{L,1} - \lg(1 + K_T^{-1}) \quad (39)$$

в спиртах K_T^{-1} невелико, и разность $pK_{a2} - pK_{a1}$ сводится к разности $pk_{L,2} - pk_{L,1}$, увеличиваясь по сравнению с водным раствором [ур. (11)]; последнее обстоятельство и дало основания предположить, что константа диссоциации, определяемая при помощи спектрофотометрического метода в спиртах (см. предыдущий абзац), соответствует pK_{a2} . В ДМСО и ацетонитриле K_T^{-1} велико, в результате pK_{a1} и pK_{a2} сближаются, а значения $pK_a \approx 16.3$ (в ДМСО [58]) и ≈ 29.2 (в CH_3CN [66]) носят условный характер и скорее просто указывают на область $pa_{\text{H}^+}^*$ перехода окраски в этих растворителях. И действительно, в ацетонитриле зависимость логарифма индикаторного отношения от $pa_{\text{H}^+}^*$ имеет явно аномальный наклон, свидетельствующий о наложении двух ступеней диссоциации [66], в то время как в метаноле и этаноле переход окраски от бесцветной к малиновой описывается моделью одноступенчатой диссоциации [203,301].

Особенность сульфофталеинов (схема 4) заключается в том, что monoанионы существуют исключительно в виде структур типа XXVI, поскольку структура с диссоциированной гидроксигруппой ($-\text{O}^-$) *не имеет* анионной группы SO_3H невозможна, ввиду сильнокислых свойств последней. Поэтому во всех случаях $pK_{a2} = pk_{2,\text{OH}}$. Полные выражения для pK_{a0} и pK_{a1} даны ниже:

$$pK_{a0} = pk_{0,\text{OH}} - \lg(1 + K_T + K_T') = pk_{\pm,\text{SO}_3\text{H}} - \lg[1 + K_T'' + (K_T')^{-1}] \quad (40)$$

$$pK_{a1} = pk_{1,\text{SO}_3\text{H}} + \lg(1 + K_T + K_T') = pk_{1,\text{Z}} + \lg[1 + K_T'' + (K_T')^{-1}] \quad (41)$$

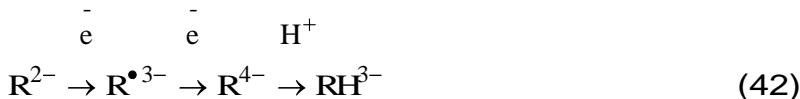
Эти уравнения позволяют не только понять характер изменений констант диссоциации сульфофталеинов при переходе от воды к неводным растворителям (например, заметное возрастание значений pK_{a1} при переходе к водно-ацетоновым смесям, способным стабилизировать сультоны [316,322]) и соотношение значений констант ступенчатой диссоциации в различных растворителях (табл. 3), но и оценить положение таутомерных равновесий. Например, в дополнение к оценкам долей таутомеров тимолового синего в ацетонитриле, сделанным в разделе 5.2, оценим K_T и K_T' при помощи ур. (40) и (41). По данным И. Кольтгофа с сотрудниками [66,315], $pK_{a0} = 3.4$, $pK_{a1} = 13.4$. Положив $pk_{0,\text{OH}}$ и $pk_{1,\text{Z}}$ равными 9.9 и 11.2 на основании данных для тимолбензена (см. раздел 5.2), несложно рассчитать: $K_T = 3 \times 10^6$, $K_T' = 2 \times 10^4$, $K_T'' = 160$. Тем самым подтверждается вывод о значительном преобладании цвиттериона тимолового синего XXIII над хиноидом XXIV в ацетонитриле, в условиях доминирования бесцветного сультона XXV, вопреки мнению И. Кольтгофа [315].

5.5. Дифференцирующее действие растворителя в полярографии красителей³⁵

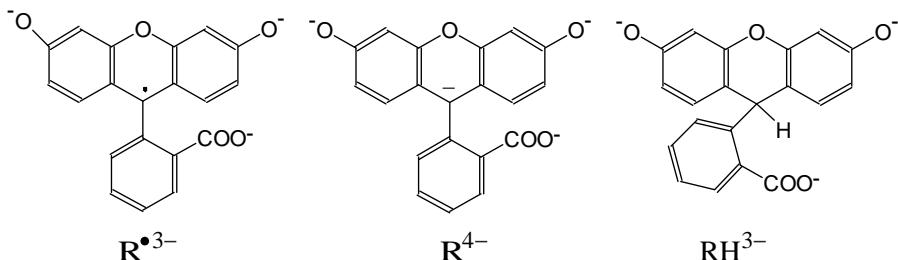
Электровосстановлению гидроксиксантеновых, фталеиновых и сульфофталеиновых красителей посвящен целый ряд исследований [339]. Использование органических растворителей в полярографии помогает предотвратить адсорбционные эффекты [340] и полу-

³⁵ По результатам исследования, проведенного совместно с В.Д. Безуглым и В.И. Кухтиком [168,337,338].

чить более четкую картину. На последней стадии электровосстановления на ртутном капающем электроде двухзарядных анионов гидроксиксантеновых и сульфофтальениновых красителей происходит превращение карбаниона R^{4-} в трехзарядный анион, являющийся CH^- -кислотой:



Структуры анион-радикала, карбаниона и продукта его протонирования представлены ниже на примере флуоресцина:



В ДМФА источником протонов для последней («химической») стадии превращений (42) является вода, небольшие количества которой (0.013 М) содержатся в растворителе.

В 91%-ном водном этаноле и в ДМФА красители существуют в виде $i i i a$ R^{2-} в области высоких значений p_{H}^* . Дианионы дают в этой области две одноэлектронные диффузионные волны: первая волна – обратимая, вторая – необратимая. Анализ значений потенциалов полуволн, $E_{1/2}$, показал, что значения $-E_{1/2}$ убывают при переходе от воды к 91%-ному спирту или к ДМФА практически для всех исследованных соединений. Очевидно, главной причиной этого является лучшая сольватация анионов в воде, чем в органических растворителях. При этом считаем, что изменения $E_{1/2}$ за счет скачка жидкостного потенциала при измерениях против насыщенного каломельного электрода незначительны и не вносят основного вклада в наблюдаемые эффекты.

Самым примечательным является тот факт, что для всех без исключения исследованных красителей при переходе от воды к 91% C_2H_5OH и затем к ДМФА заметно увеличивается «раздвижение» между первой и второй волнами. Значения $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{I}) - E_{1/2}(\text{II})$ в ДМФА по сравнению с водой увеличиваются в среднем на 0.3 В, а по сравнению с водным этанолом – на 0.15 В. Например, для флуоресцина (R^{2-}) в сильнощелочной среде в 91%-ном этаноле и в ДМФА значения $-E_{1/2}$ (I) соответственно 0.75 В и 0.86 В, а $-E_{1/2}$ (II): 1.28 В и 1.48 В, соответственно (± 0.01 В). Значения $\Delta E_{1/2}$ в воде, 91%-ном водном этаноле и в ДМФА составляют соответственно 0.25, 0.53 и 0.62 В. Столь явно выраженное дифференцирующее действие растворителя по отношению к стадиям одноэлектронного восстановления, закономерно усиливающееся при переходе от водного этанола к аprotонному ДМФА, может на первый взгляд показаться странным: ведь даже для первой, обратимой волны отмечен ряд аномалий в изменениях $E_{1/2}$ [168,337,338]. Тем более что речь идет не об аprotонной в привычном смысле слова среде; в воде восстановление протекает в данном случае также без участия протонов до присоединения второго электрона. Волны становятся более четкими и хорошо различимыми за счет раздвижения при переходе к ДМФА.

Мы предлагаем следующее объяснение. Факторы, обусловливающие возможные «аномалии» в $E_{1/2}$ (сольватация заместителей, характер диффузии красителей, стерические эффекты, ионная ассоциация с фоновыми тетраалкиламмониевыми катионами, и т.п.) носят примерно одинаковый характер как для самих деполяризаторов в окисленной форме (то есть для исходных анионов), так и для ион-радикалов. Решающим же фактором является повышенная стабильность ион-радикалов с делокализованным зарядом в органической среде вообще и тем более – в ДМФА, благодаря дисперсионным взаимодействиям с молекулами растворителя.

Однако механизм EEC реализуется лишь при высоких значениях $ra_{H^+}^*$. В кислой области ra_H^* мы зарегистрировали двухэлектронные необратимые и ra_H^* -независимые волны, не наблюдающиеся в других случаях. Таким образом, в неводных растворителях подтверждается закономерность, отмеченная в литературе для водных растворов [339]. Очевидно, что такая природа волны не противоречит протеканию электровосстановления по механизму диспропорционирования; процессы же димеризации с образованием связи С–С маловероятны. При дальнейшем снижении кислотности волны становятся ra_H^* - зависимыми и остаются таковыми вплоть до очень высоких значений ra_H^* . Восстановление трифенилметановых красителей сопровождается процессами диспропорционирования. Установленный факт подтвердили и наши результаты по определению количества электронов для первой волны. Наблюдаются нецелочисленные значения n ($n > 1$), которые приближаются к 2 при перемещении в область преобладания полностью протонированной формы данного деполяризатора. При интерпретации зависимостей следует исходить из значений pK_a красителей, ранее найденных в данном растворителе спектрофотометрически, с учетом обычного отличия «полярографических» констант диссоциации деполяризаторов от значений K_a . Изменения, связанные с влиянием двойного электрического слоя, обусловлены здесь повышением концентрации протонов в приэлектродном пространстве.

При этом оказалось, что полная редокс-схема здесь гораздо сложнее, чем схемы для углеводородов, хиона или халконов [341]; так, для флуоресцина следует учитывать до 25 различных структур, в том числе до 18 продуктов восстановления, хотя вероятность их существования совершенно различна. В ряде случаев снижение предельного тока было объяснено существованием трудно восстанавливаемых лактонов и сультонов.³⁶

6. Дифференцирующее действие лиофильных дисперсий³⁷

6.1. Лиофильные дисперсии и прочие организованные растворы как среды для химических реакций. Поверхностная кислотность

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

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

Согласно общепринятой точке зрения, мицеллы, появляющиеся в растворах ПАВ по достижении ККМ, представляют собой высокопористые, сильно гидратированные разупорядоченные кластеры, находящиеся в состоянии динамического равновесия с объемной фазой. Системы практически монодисперсны. Это образования, возникающие путем самопроизвольного диспергирования ($\Delta G_{\text{дисп}} < 0$) в воде.³⁸ Среднее время пребывания моле-

³⁶ Следует отметить, что одной из первых работ, посвященных особенностям полярографии в неводных растворителях, была опубликованная 50 лет назад статья Н.А. Измайлова и В.Д. Безуглого [342].

³⁷ Этот материал был также частично доложен 23 сентября 1999 года на VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов) и 18 мая 2000 года на Всеукраинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Н. П. Комаря (Харьков).

кулы (иона) ПАВ в мицелле составляет 10^{-7} - 10^{-5} с, а среднее время полного обновления мицеллы – порядка 10^{-3} с [149,368,369]. Лиофильность мицеллярных растворов ПАВ и родственных им систем позволяет применить термодинамический подход, основанный на концепции псевдофазы. Возникают равновесия, характерные как для гомогенных, так и для гетерогенных систем. Удобство мицеллярных растворов ПАВ заключается также в их прозрачности и стабильности; это – особая разновидность жидких сред, своеобразный мост между объектами традиционной физико-химии растворов и классической коллоидной химией золей и эмульсий. За последние десятилетия общепринятой в аналитической практике стала модификация органических реагентов коллоидными ПАВ [149,353-363].

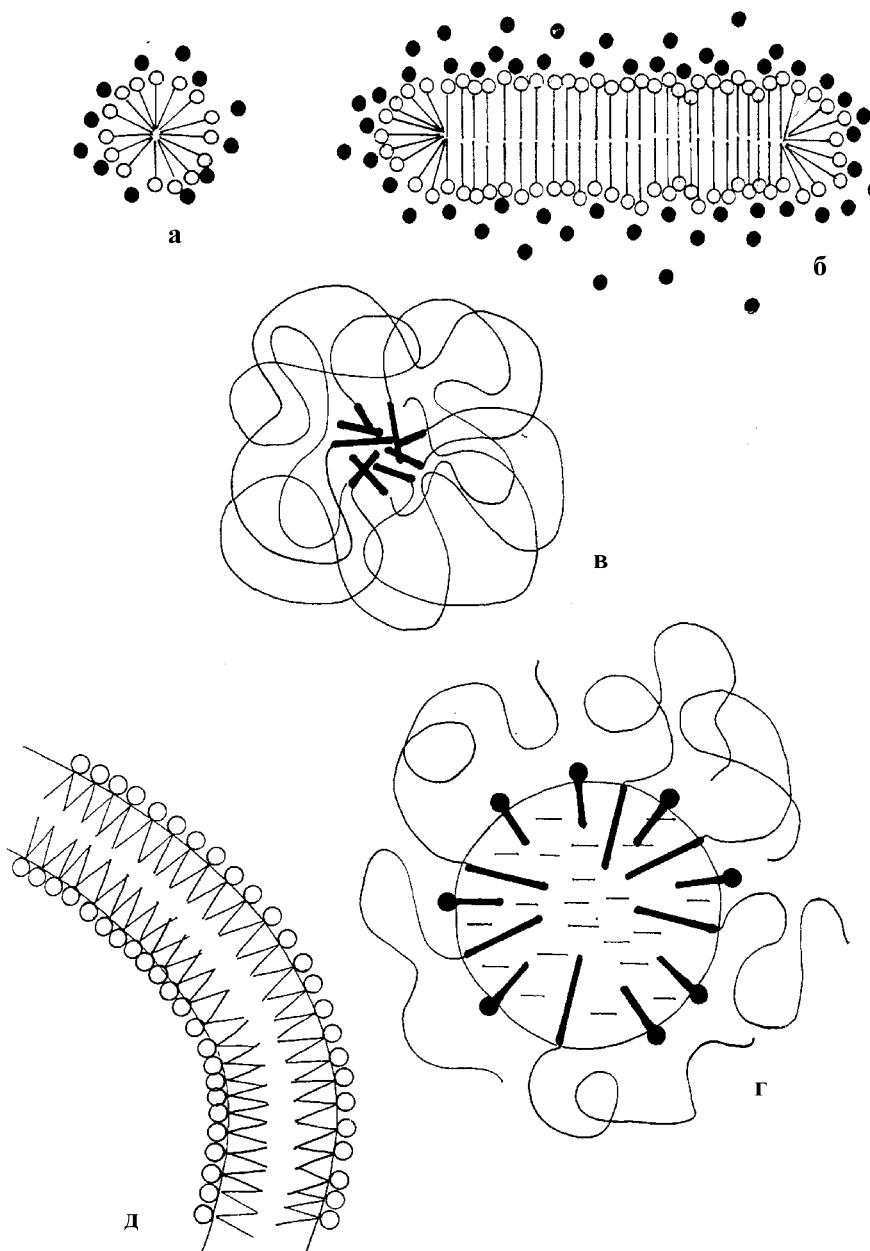


Схема 6. Различные типы ультрамикрогетерогенных систем (без соблюдения масштабов): а – сферическая мицелла ионогенного ПАВ; б – цилиндрическая мицелла ионогенного ПАВ; в – мицелла неионогенного ПАВ; г – прямая микроэмulsionя на основе неионогенного ПАВ; д – везикула.

³⁸ Здесь мы рассматриваем лишь прямые мицеллы (дисперсии ПАВ в воде).

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

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

Далее будут рассмотрены подходы к количественному описанию равновесий органических реагентов в ультрамикрогетерогенных системах с единых позиций, с использованием литературных и, главным образом, собственных результатов, с целью расширения представлений о данной разновидности жидких сред.³⁹

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

Среди катионных ПАВ широко применяется цетилтриметиламмоний бромид [ЦТАБ; $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$], сферические мицеллы которого, по данным различных авторов, имеют радиус 2.6-3.5 нм [425,426]. Сходными свойствами обладает ЦПХ (табл. 2). Среди анионных ПАВ наибольшее распространение получил додецилсульфат натрия (ДСН; $C_{12}H_{25}OSO_3Na$). Радиус его сферических мицелл: 1.8-2.0 нм [419]. Это анионное ПАВ широко используется, вероятно, потому, что в случае более длинноцепочечных алкилсульфатов мицеллы в водных растворах при комнатной температуре не образуются (температура Крафта превышает 298 К).

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

В случае традиционных неионных ПАВ гидрофильная часть представляет собой полигексаэтиленовую цепочку ($-CH_2-CH_2-O-$)_n. Такая оболочка, экранирующая углеводородное «ядро» от водной фазы, может быть весьма объемистой. Размеры капель микроэмulsion и липосом фосфолипидов могут на порядок и более превышать размеры сферических мицелл ПАВ [343,344,360,361,430,431].

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

Перенесение на организованные растворы представлений, развитых для органических растворителей, связано с рядом упрощающих допущений. В настоящее время ключевыми

³⁹ При изложении материала учитывалось, что в данном выпуске журнала имеется статья, специально посвященная ионным равновесиям в мицеллярных системах [419].

являются концепции «псевдофазы» (что подчеркивает условность применения понятия «фаза» к мицеллам ПАВ) и «кажущейся» (apparent) константы диссоциации индикатора:

$$pK_a^a = pH_w + \lg \{HB\}_t / [B]_t \quad (43)$$

Индекс t (total) означает, что концентрация выражается в молях на литр всего раствора. Значения pH_w характеризуют водную (объемную) фазу, и определяются, как правило, потенциометрически, со стеклянным электродом в цепи с переносом, а отношение равновесных концентраций сопряженных форм индикатора устанавливается спектрофотометрически. При этом концентрации выбирают таким образом, чтобы на один ансамбль молекул ПАВ приходилось не более одной молекулы индикатора; «репортерные» свойства красителей, интенсивно поглощающих свет, а также способных люминесцировать, вполне реализуются при очень малых их концентрациях.

В общем случае K_a^a – это константа двухфазного кислотно-основного равновесия, в отличие от K_a в неводных растворителях, рассмотренных выше. Обычно в подобных исследованиях доля объема, занимаемого мицеллами, составляет не более 1%, остальная же часть приходится на воду (что касается высококонцентрированных растворов ПАВ, то они уже относятся скорее к жидкокристаллическим системам, «свободной» воды в них практически нет). Концентрацию мицелл в растворе ПАВ можно оценить с помощью средних чисел агрегации, \bar{n} : $N_A(c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})/\bar{n}$.

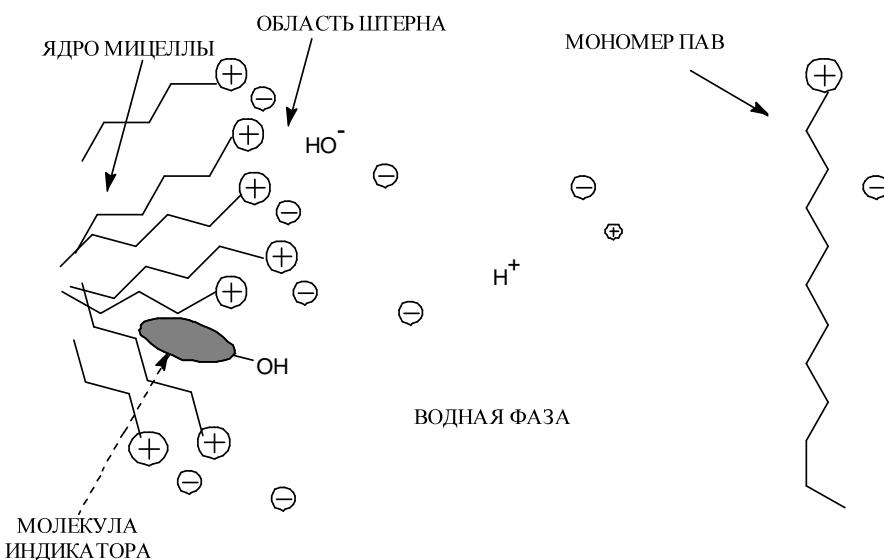


Схема 7. Фрагмент мицеллы катионного ПАВ и кислотно-основный индикатор (схематическое изображение).

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

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

Хотя количество данных о таких системах пока еще заметно меньше, чем о традиционных водно-органических смесях, оно стремительно нарастает. Так, если в 1989 году в обзоре О. Эль Сеуда было собрано немногим более 400 значений pK_a^a [395], то с тех пор только в нашей лаборатории было получено гораздо больше значений кажущихся констант диссоциации органических реагентов – кислотно-основных и сольватохромных индикаторов различных классов.

Рассмотрим основные количественные соотношения. Распределение любых ионов и молекул между объемной (водной) фазой и псевдофазой (микрофазой, мицеллярной фазой) a раиео $\text{эеаео?иноаое?анеие}$ miaaee описывается константой P_i :

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

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

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

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

Термин «поверхностная кислотность» можно понимать двояко. Во-первых, речь может идти о значениях pH_m [ур. (45)]. Во-вторых, можно говорить о кислотно-основных свойствах реагентов, находящихся на поверхности раздела. Эти свойства характеризуются значениями констант соответствующих равновесий.

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

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg R_B - \lg R_B = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{HB}} + \lg \frac{f_B^m}{f_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2.302RT} \quad (46)$$

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

Первые два слагаемых ур. (46) принято обозначать через pK_a^i . Внутренняя (**intrinsic**) константа K_a^i связана с константой равновесия в мицеллярной фазе, K_a^m ($K_a^m = a_{\text{H}^+}^m a_B^m / a_{\text{HB}}^m$), соотношением: $\text{pK}_a^i = \text{pK}_a^m - \lg \gamma_{\text{H}^+}$. При моделировании мицеллярного микроокружения органическими растворителями именно величина pK_a^m должна приравниваться величине pK_a в неводных (водно-органических) средах. Даже в случае мицелл неионных ПАВ, где упрощенно принимают Ψ равным нулю, а pK_a^{ac} , следовательно, рав-

ным pK_a^i , для оценки pK_a^m необходимо располагать «экстратермодинамическим» значением $\lg \gamma_{H^+}$. С учетом вышеуказанных допущений имеем:

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

Сходные уравнения можно найти в работах, посвященных описанию диссоциации полиэлектролитов [433] и монослоев [434]. Для мицелл ПАВ наиболее обоснованно и детально эти соотношения рассмотрены в работах Г. Хартли [370], П. Макерджи [372], Н. Фунасаки [375] и П. Фромхерца [377].

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

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

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

Линейность зависимости (48) и аналогичного выражения для активности противоионов X^- в водной фазе была подтверждена на широком интервале концентраций хлорид- и бромид-ионов для серии сульфофталеинов при 293 К [269,439]; $0.73 \leq b \leq 0.96$, $-0.998 \leq r \leq -0.985$. В дальнейшем [435-437] нами были получены аналогичные линейные зависимости для индикаторов различных типов заряда, связанных мицеллами ДСН: $pK_a^{ac} = B - b_i \lg [M_{i,w}^{z+}]$; для $M^+ = Na^+$ $b = 0.73 \pm 0.04$ до 0.92 ± 0.07 ; $r > 0.99$. Типичная картина представлена на рисунке 12.

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

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

где S_i – параметры селективности, причем для стандартного иона S_i принимается равным единице, например, $S_{Na^+} = 1$. Значения S_i по своему смыслу близки к константам ионного обмена, а параметры b_i – к степени нейтрализации ионных головок ПАВ противоионами в области Штерна. Значения B предполагаются независимыми от природы противоионов.

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

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

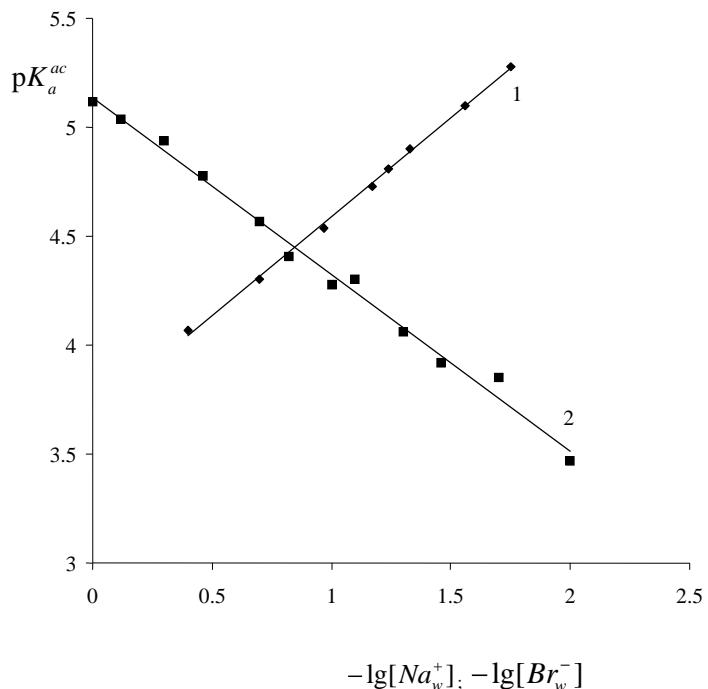


Рис.12. Зависимость pK_a^{ac} метилового желтого в мицеллах ДСН (1) и pK_a^{ac} бромкрезолового зеленого в мицеллах ЦТАБ (2) от логарифма концентрации Na_w^+ и Br_w^- , соответственно.

нает хорошо известное в учении об адсорбции на твердой поверхности представление о распределении «активных центров» по значениям констант адсорбции [187]. В то же время, несмотря на ярко выраженный полиморфизм, мицеллы ПАВ безусловно ближе к жидким (жидко-кристаллическим) фазам, нежели к твердым.

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

Значения эффективной относительной диэлектрической проницаемости ϵ_m мицеллярной псевдофазы оцениваются, как правило, путем сравнения спектров поглощения различных сольватохромных соединений (от алкилпиридиний иодида до сложных красителей и металло-комплексов) в мицеллах и в неводных растворителях (включая водно-органические смеси) [364,404,420,441]. Достаточно широкий разброс значений ϵ_m [349,368,441,442], становящийся еще более заметным в случае фосфолипидных бислоев, организованных в везикулы и биомембранны [343], бесспорно отражает множественность мест возможной локализации с различной полярностью в псевдофазе, являясь яркой иллюстрацией как неоднородности последней, так и особой ее склонности к избирательной

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

В ряде работ удавалось различить адсорбцию веществ на поверхности мицелл и абсорбцию внутренней их частью [424]. Некоторые авторы указывают на множественность мест локализации реагентов (например, люминофоров), связанных мицеллами или липосомами [347,440], что напоминает хорошо известное в учении об адсорбции на твердой поверхности представление о распределении «активных центров» по значениям констант адсорбции [187]. В то же время, несмотря на ярко выраженный полиморфизм, мицеллы ПАВ безусловно ближе к жидким (жидко-кристаллическим) фазам, нежели к твердым.

сольватации связанных реагентов. Значения ϵ_m варьируют от значений, свойственных углеводородным растворителям, до «водного» значения (ϵ_w). В случае мицелл ионных ПАВ, ввиду высокой концентрации ионов в гидрофильной части, погрешности может вносить и диэлектрическое насыщение.

Все же на основании совокупности литературных данных разумно предположить, что в области Штерна, где локализованы не слишком гидрофобные или по крайней мере дифильные индикаторы, значения ϵ_m для мицелл катионных ПАВ алкиламмониевого типа несколько ниже 40, а для анионных ПАВ типа сульфатов или сульфонатов — несколько выше 40. Более разносторонняя информация, выраженная в виде значений сольватохромных параметров Димрота — Райхардта [$E_T(30)$ и E_T^N] и Камле — Тафта (π^* и других) и отражающая наряду с полярностью также донорно-акцепторные свойства мицелл и способность их к образованию водородных связей, также указывает на некоторую «водоподобность» мицелл анионных ПАВ по сравнению с мицеллами катионных и неионных ПАВ и определенное сходство этих свойств для двух последних типов мицелл [364, 419, 420, 437].

Согласно Н. П. Комарю [443, с. 103], использование кислотно-основных индикаторов в растворах, особенно в буферных системах, является типичным образцом применения индикаторной системы, много меньшей совмещённой системы, что позволяет снизить погрешность до минимума. Но это в полной мере относится лишь к истинным растворам, в мицеллярных же системах (как и вообще в ультрамикрогетерогенных) ситуация иная. Неизбежно «возмущение» близлежащей окружающей части мицеллы индикатором, зависящее от размеров и других свойств хромофорной системы. Строго говоря, индикаторы в этом случае несут информацию не о «чистой» мицелле (гомомицелле ПАВ), а о свойствах мицеллы в области локализации индикатора, что может служить дополнительной причиной противоречивости данных о свойствах мицелл, получаемых при помощи хромофорных реагентов.

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

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

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

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

С учетом различных оценок коэффициента β значение σ_c может очень низким, порядка 10^{-5} Дж м⁻² [446], и следовательно, $\Delta p \approx 0.1$ атм. Во всяком случае, данное противоречие требует согласования. Вероятно, здесь важно всегда иметь в виду принципиальное отличие мицелл ПАВ от зародышей новой фазы, со всеми вытекающими последствиями [447]. Некоторые авторы [448] применяют выражение для сферических [ур. (50)] либо эллипсоидальных мицелл (Тритон X 100), $\Delta p = \sigma \cdot (r_1^{-1} + r_2^{-1})$, для оценки содержания воды в мицеллах, используя значение $\sigma \approx 29$ мН м⁻¹ и постулируя, что границу раздела мицелла/ объемная фаза можно рассматривать как мемброну, разделяющую два водных раствора с различной концентрацией амфи菲尔ного соединения. Помимо проблемы пра-

вильного выбора значения σ , здесь возникает еще вопрос о правомерности применения принципа доннановского равновесия, использованного и в работе М. Песавento [401]. В самом деле, весь опыт исследования мицелл ПАВ (с помощью кислотно-основных индикаторов, сольватохромных и сольватофлорных зондов, и т.п.) приводит к заключению о существенно неводном характере поверхности мицелл ионных и неионных ПАВ (схемы 6 и 7). В то же время, уравнения Доннана применимы в случае, если мембрана разделяет два раствора с одним и тем же растворителем.

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

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

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

6.2. Особенности влияния лиофильных дисперсий различных типов на положение протолитических равновесий

Мицеллы катионных ПАВ. Несмотря на имеющийся в литературе обширный материал о значениях pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионных ПАВ, отсутствует единая точка зрения относительно влияния различных факторов (длины углеводородного радикала, природы катионной группы, противоиона и коиона, а также ионной силы объемной фазы) на значения pK_a^{ac} . Данные разных авторов, полученные как для одних и тех же, так и для различных реагентов, трудно сравнивать, так как они зачастую определены в растворах катионных ПАВ различного строения, при различной ионной силе, или при одинаковой ионной силе, но при различном составе солевого фона. В некоторых сводках значений ΔpK_a^{ac} ионная сила растворов вообще не указывается [395].

Необходимость поддержания $[X_w^-] = \text{const}$ при выяснении роли природы ионных ПАВ демонстрирует следующий пример. В литературе описано исследование влияния ПАВ на значения pK_a^{ac} стандартного бетамина Райхардта [390]. При концентрации ПАВ 0.05 М значения pK_a^{ac} на 0.37-0.46 единицы выше в случае *n*-додецилtrimетиламмоний бромида или хлорида, чем в случае цетилtrimетиламмоний бромида или хлорида, соответственно. Может создаться впечатление, что здесь играет роль длина углеводородного радикала. Однако элементарные расчеты показывают, что ввиду значительно больших значений ККМ ионная сила в растворах катионных ПАВ с *n*-додецильными радикалами заметно выше, чем в случае ПАВ с *n*-гексадецильными. Различие значений $[X_w^-]$ и обусловливает наблюдавшиеся различия pK_a^{ac} .

Варьирование строения катионного ПАВ и противоиона (доминирующего аниона фоно-вого электролита) может привести к очень сильным различиям значений pK_a^{ac} при одинаковом номинальном значении I объемной фазы. Так, по нашим данным pK_a^{ac} индикатора бромфенолового синего в мицеллярном растворе $C_{12}H_{25}-NH_3^+$ при $[Cl_w^-] = 0.1\text{ M}$ составляет 1.8, в то время как в растворе $C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+$ при концентрации тозилат-иона 0.1 М значение pK_a^{ac} равно 4.3, то есть на 2.5 единицы выше [449].

На основе данных [450] позволили в идентичных условиях сравнить значения pK_a^{ac} бром-фенолового синего и некоторых других сульфофталеинов в мицеллярных растворах катионных ПАВ; погрешность определения: $\pm(0.01-0.05)$. В результате выявлены следующие закономерности:

(1) Эти значения pK_a^{ac} практически не зависят от длины углеводородного радикала ($C_{11}-C_{18}$).

(2) Практически не зависят от концентрации ПАВ при условии $c_{PAV} > KKM$ и при поддержании $[X_w^-] = \text{const}$; последнее обстоятельство иногда упускают из виду, и изменения, происходящие при варьировании концентрации ПАВ, сравнивают без учета роста ионной силы, происходящего за счет появления дополнительных противоионов.

(3) Существенно зависят от природы катионной группы, увеличиваясь примерно на единицу в ряду ($-NH_3^+ < -NC_5H_5^+ < -N(CH_3)_3^+ \approx -N(C_2H_5)_3^+$) (в частности, при $[Br_w^-] = 0.1\text{ M}$; литературные данные, полученные с 4-гептадецил-7-гидроксикумарином [402] позволяют продлить этот ряд $[\dots < -N(h-C_3H_7)_3^+ < -N(h-C_4H_9)_3^+]$). Все эти случаи допускают двоякую интерпретацию: например, переход от алкилtrimетиламмония к алкилтри-*н*-бутиламмонию может приводить как к снижению Ψ из-за понижения поверхностной плотности заряда вследствие укрупнения потенциалопределяющих катионных группировок, так и к росту pK_a^i ввиду гидрофобизации гидрофильной части мицелл.

При этом для всех сульфофталеинов наблюдаются небольшие, но четко воспроизведимые различия спектров в области максимумов полос дианионов в алкилпиридиниевой и алкилtrimетиламмониевой системах, как с бромид-, так и с хлорид-ионами в качестве противоионов. Вероятной причиной является взаимодействие π -электронной системы пиридиниевой части ПАВ и аниона красителя, могущее, очевидно, вносить вклад и в формирование значений pK_a^{ac} .

Для других индикаторов и красителей (например, для децилфлуоресцеина) эффект влияния пиридиниевой головной группы иногда проявляется несколько слабее, что вызвано, возможно, особенностями локализации хромофора в мицелле катионного ПАВ.

Хотя в области Штерна, насыщенной водой, устойчивость ионных пар, вероятно, невелика, возможно все же различие в устойчивости ионных ассоциатов анионов с четвертичными и первичными аммониевыми ионами.

В случае группы $-NH_3^+$ возможно, очевидно, двоякое влияние: образование водородных связей как типа $N^+-H \cdots -O-$, так и типа $N^+-H \cdots -OSO_2-$, причем оба фактора снижают значение pK_a^{ac} . В то же время, распространенное представление о нейтрализации сульфонатных группировок в результате ассоциации с четвертичными аммониевыми группами [392], как было показано нами ранее, не всегда оправдывается [170]. Вероятно, в области Штерна могут возникать не столько контактные (тесные), сколько гидратно-разделенные (рыхлые) ионные ассоциаты. Спектры дианиона R^{2-} бромфенолового синего в ассоциате с ионами цетилпиридиния близки к спектрам красителя в диэтиламине, пиридине и пиперидине, содержащих 5% воды [451], где весьма вероятно существование ассоциатов второго типа.

(4) Особенno существенным фактором, действующим на значения pK_a^{ac} , является природа противоиона X^- .

(5) Замена ко-иона может в определенных условиях также оказывать влияние. Так, замена иона Na^+ в фоновом электролите ($0.1\text{-}0.5 \text{ M}$) на ионы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ заметно (на 0.3-0.2 единицы) снижает значения $\text{p}K_a^a$ индикатора, что связано, вероятно, с изменением характера гидратации мицеллярной поверхности.

Перейдем теперь к рассмотрению дифференцирующих свойств. Мицеллярные растворы катионных ПАВ проявляют значительное дифференцирующее действие, по своему характеру напоминающее действие смесей воды с диполярными аprotонными (НДВС) растворителями. Эти *взаимодействия* сделаны нами главным образом на основании данных для сульфофталеинов, гидроксиксантенов и сольватохромного красителя Райхардта, 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолята [169,170,269,281,419, 449]. Значительный материал по затрагиваемым вопросам содержится также в диссертациях Н.А. Водолазкой и А.В. Тимий [452,453].

Преобразуя ур. (46,47) в духе ур. (5), нетрудно получить ур. (52):

$$\begin{aligned} \text{p}K_a^{ac} = \text{p}K_a^w + \frac{e^2 N_A}{4.605RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-12}} \times \left[\frac{z_B^2}{r_B} - \frac{z_{HB}^2}{r_{HB}} \right] \times \left[\frac{1}{\varepsilon_m} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right] + \\ + \frac{\Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(\text{B}) - \Delta G_{\text{пер}}^{\text{нейл}}(\text{HB})}{2.302RT} - \frac{\Psi F}{2.302RT}, \end{aligned} \quad (52)$$

Дифференцирующее действие мицелл катионных ПАВ по отношению к диссоциации сульфофталеинов (табл. 1,5), весьма сходно с действием ДМСО, ацетонитрила, ацетона и их смесей с водой (см. также раздел 4.2). Интересно, что в такой же ряд располагаются сульфофталеины по значениям $\Delta\text{pH}_{1/2}$ в области концентраций ЦПХ ($0.5\text{-}1 \times 10^{-4} \text{ M}$ [149,442]; данные нашей работы [169] подтверждаются результатами Н. А. Куличенко с сотрудниками [362]. Дифференцирующее действие практически не зависит от ионной силы водной фазы (от 0.005 до 4.0 M), не изменяется при замене Cl^- на Br^- или NO_3^- и при переходе от алкилпиридиниевых ПАВ к алкилтриметиламмониевым. Микроэмulsionии на основе катионных ПАВ оказывают аналогичное влияние (табл. 1, 5).

Причины дифференцирующего действия мицелл катионных ПАВ могут крыться в соединении углеводородных радикалов (как известно, по меньшей мере первая метиленовая группа вовлечена в область Штерна [387,418,427]), воды и высокой (от 3 до 6 M) концентрации электролитов. Такое сочетание, недостижимое в истинных растворах, порождает своеобразие мицелл как реакционной среды [170]. Сходство поверхности мицелл катионных ПАВ и смесей воды с диполярными аprotонными (НДВС) растворителями вытекает также и из анализа значений π^* и других параметров Камле – Тафта [364].

Дифференцирующее действие поверхности мицелл катионных ПАВ проявляется также и в существенно различных эффектах среды для индикаторных кислот различного типа заряда и природы функциональной группы. Так, исследование в растворах этих ПАВ протолитических равновесий флуоресцеина, эозина и других гидроксиксантеновых красителей (*см. 2*) в терминах микроконстант диссоциации, k [ур. (13), (29)-(31)] показало, что при прочих равных условиях значения $\Delta\text{p}k_{\text{COOH}}^{ac} > \Delta\text{p}k_{\text{OH}}^{ac}$, причем $\Delta\text{p}k^{ac}$ для нейтральных кислот (тип заряда 0/-) ниже, чем для анионных (-/=), и выше, чем для катионных (тип заряда +/0) [169,170]. Данные для последнего типа кислот получены в опытах с индикатором децилфлуоресцеином, n -декильный радикал которого обеспечивает связывание даже катионной формы мицеллами катионных ПАВ [419]. Эти закономерности в целом сохраняются при варьировании ионной силы объемной фазы, хотя абсолютные значения $\text{p}k^{ac}$ при этом и изменяются. Так, в мицеллярных растворах ЦТАХ (4 M Cl^-) для децилфлуоресцеина значения $\Delta\text{p}K_a^{ac}$, отвечающие диссоциации HB и H_2B^+ , равны 0.38 и -0.97, соответственно. Вообще, существенное увеличение $[\text{X}_w^-]$, например, до 4 M, даже несколько усиливает указанные тенденции [170], что согласуется с общепринятыми представлениями об «обезвоживании» области Штерна

при высокой ионной силе объемной фазы [170]; данное обстоятельство должно еще больше приближать мицеллярные эффекты к влиянию органических растворителей.

Далее, дополнительный вклад в результирующее значение ΔpK_a^{ac} может вносить сдвиг положения таутомерных равновесий. Это имеет место для гидроксиксантенов [169,170,452-454], совершенно аналогично тому, как это наблюдалось для них при переходе от воды к водно-органическим смесям [смотри разделы 4.4 и 5; ур. (14), (32), (33)].

Все описанные эффекты проявляются на фоне общего снижения значений pK_a^{ac} , обусловленных положительным зарядом поверхности, но дифференцирующее действие в первом приближении не изменяется и с ростом ионной силы раствора (до 4 М) [169,170]. Зависимость значений pK_a^{ac} серии сульфофталеинов, гидроксиксантенов и некоторых других индикаторов в мицеллярном растворе ЦТАХ при концентрации KCl 4.00 М от значений pK_a^w описывается уравнением (53):

$$pK_a^{ac} (\text{ЦТАХ}, 4 \text{ M Cl}^-) = -1.36 + 1.26 \text{ } pK_a^w \quad (53)$$

$$n = 17, r = 0.993$$

Все значения соответствуют диссоциации только гидроксильных групп. При этом исключены значения $pK_{1,\text{COOH}}^{ac}$ флуоресцина и $pK_{2,\text{COOH}}^{ac}$ эозина (смотри схему 2), как явно выпадающие из общей зависимости. Тип заряда также оказывает определенное влияние (что напоминает ситуацию, отображенную на рис. 2-4), и подход, основанный на представлении о нечетких множествах, возможен, вероятно, и в этом случае.

В некоторых случаях в мицеллярных растворах катионных ПАВ значения ΔpK_a^{ac} положительны даже при низких значениях I. Но классические правила Хартли [432,455] предполагают снижение значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах катионных ПАВ, однако для многих сложных реагентов — бромпирогаллолового красного, хромазурола, эриохрома черного, галлеина и других триоксифлуоронов [456] — эта закономерность выполняется лишь для первых значений pK_a^{ac} , в то время как значения, отвечающие последним стадиям диссоциации, приводящим к образованию многозарядных анионов, даже повышаются по сравнению со значениями в воде. Подобных аномалий (вероятно, кажущихся) имеется немало.

Эти результаты дают все основания ожидать, по аналогии с водно-органическими смесями, более высоких значений ΔpK_a^{ac} для тех ступеней диссоциации многоосновных органических реагентов, которым отвечает образование многозарядных (-3 или -4) анионов. Следовательно, даже при низких ионных силах водной фазы «универсальный» эффект снижения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллярными поверхностями катионных ПАВ, вполне может быть перекрыт вкладом слагаемых ур.(52), содержащих ϵ_m и $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{неэл}}(i)$. Таким образом, становится понятным вышеупомянутое ослабление диссоциации по последним ступеням галлеина и других многоосновных индикаторных кислот.

Мицеллы анионных ПАВ. Имеется целый ряд указаний на существенное различие в поведении органических реагентов в мицеллах катионных и анионных ПАВ (помимо тех, что обусловлены различным знаком величины Ψ). Так, весьма вероятной считается различная ориентация в этих мицеллах дипольной молекулы сольватохромного красителя 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята [457], что может быть вызвано различием знаков заряда поверхностей. Но то, что сдвиг таутомерного равновесия нейтральной формы гидрофобизированного флуоресцина в сторону бесцветного лактона, наблюдающийся в органических средах и мицеллах катионных и неионных ПАВ, оказался в мицеллах ДСН выраженным не столь сильно [158], связано уже с вышеупомянутой сравнительной «водоподобностью» анионных мицелл. То же самое относится к таутомерному превращению дианиона 4,5-дигидро-2,7-динитрофлуоресцина в мицеллах ПАВ трех разных типов [298,452].

Таблица 6. Значения pK_a^a и эффекты среды ($\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$) в растворе ДСН (0.02 М) при 298 К ($I = 0.05 \text{ M Na}^+$)

Индикатор	Тип заряда	pK_a^w	pK_a^{ac}	ΔpK_a^{ac}
Пинацианол	2+/+	4.00	2.40	-1.60
Псевдоизоцианин	2+/+	3.9	2.70	-1.20
Хинальдиновый красный	2+/+	2.63	3.19	0.56
Метиловый желтый	+/O	3.25	4.81	1.56
Децилфлуоресцеин	+/O	≈3.1	5.17	2.1
Гексаметокси красный	+/O	3.1	5.24	2.14
Бетаин Райхардта	+/±	8.63	10.68	2.05
Родамин Б	+/±	3.22	5.32	2.10
Децилэозин	O/-	≈1.9	4.53	2.6
Децилфлуоресцеин	O/-	≈6.3	8.96	2.7
Бромтимоловый синий	-/=	7.30	10.41	3.11

В самом деле, значения параметров $E_T(30) = 28591/\lambda_{\max}$ [18] и $E_T^N = [E_T(30) - 30.7]/32.4$ ⁴⁰ указывают на гидрофильность поверхности мицелл ДСН: $E_T^N = 0.84$, причем значения данного параметра полярности носят сходный характер и для других анионных ПАВ (см. также статью в настоящем выпуске журнала [419]). Типичные значения E_T^N для неионного или катионного ПАВ: ≈ 0.70.

В то время как сродство поверхности мицелл катионных ПАВ по отношению к иону OH^- на полпорядка ниже, чем к иону Cl^- [269,378,387,400], константа обмена ионов Na^+ на ионы H^+ на поверхности мицелл ДСН составляет, по данным различных авторов, около единицы [386,436].

Примечательно, однако, что несмотря на сильную гидратированность поверхности, мицеллы ДСН проявляют мощное дифференцирующее действие: различия в ΔpK_a^{ac} для различных реагентов при невысокой ионной силе водной фазы составляют до 4.7 единиц (табл. 6, данные получены при участии А. С. Шумахер и Н. А. Водолазкой). При этом, хотя на фоне наблюдаемого в большинстве случаев роста значений pK_a^{ac} (по причине отрицательного заряда поверхности) отчетливо проявляется влияние типа заряда кислотно-основной пары – для катионных кислот ΔpK_a^{ac} в целом ниже, чем для нейтральных, и так далее, в полном соответствии с обычным влиянием органических растворителей (раздел 4.3) – все же становится очевидной определенная условность использования этого формального критерия для объяснения и прогнозирования эффектов среды реагентов разнообразного строения. Вероятно, наборы реагентов, сгруппированных по типам заряда, следует рассматривать как уже упоминавшиеся выше **a расааеа 4.3** нечеткие, или размытые множества (**fuzzy sets**). Особенно сильно разнятся эффекты среды для дикатионных кислот; возможно, необходимо еще проводить дальнейшее подразделение на типы зарядов 2+/+ и ++/+.

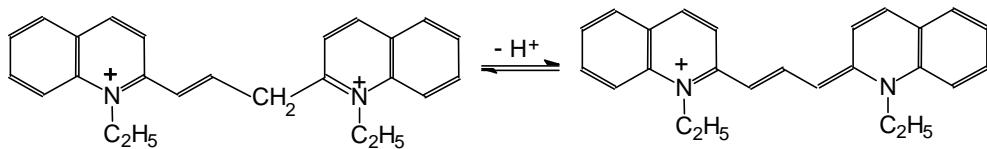
Обращает на себя внимание интересный факт: значения pK_a^{ac} для дикатионных кислот в большинстве случаев не только не повышаются по сравнению с «водными» значениями, но понижаются, причем настолько, что можно с уверенностью говорить об эффекте депротонирования дикатионов в присутствии мицелл ДСН:



Сдвиг равновесия (54) вправо подтвердился в опытах, проведенных совместно с С. А. Каневской и В. Н. Клещевниковой, для серии катионных красителей (псевдоизоциа-

⁴⁰ Для воды $E_T^N = 1.000$ [18]; на макроскопической границе раздела вода-масло значение E_T^N составляет около 0.52 [458].

нин, пинацианол, астрафлоксин, индотрикарбоцианин, родамины Б, 6Ж, 19 и 110, пиорнин Б, метиленовый синий, феносафранин, нейтральный красный, акридиновый оранжевый) при концентрациях HCl от 0.1 до 1.0 М. Мицеллы ДСН (в кислой среде превращающиеся в мицеллы додецилсульфата водорода) смещают равновесие вправо



(диссоциация дикатиона пинацианола)

настолько значительно, что надежно оценить значение $\text{p}K_a^{ac}$ как правило не удается. При этом красители, судя по спектрам, не вытесняются в воду и остаются в псевдофазе.

Это парадоксальное противоречие классическому правилу Хартли (1934) [432; 455, с.354-362] вряд ли может быть истолковано в терминах образования ионных ассоциатов катионный краситель — додецилсульфат и должно быть объяснено особенностями сольватации данного типа кислотно-основных пар в мицеллах. В самом деле, с учетом типа заряда индикаторных систем обсуждаемой группы второе слагаемое правой части ур.(52) должно обусловить значительное снижение $\text{p}K_a^{ac}$, перекрывающее рост за счет последнего слагаемого, отражающего отрицательный заряд поверхности.

Депротонирующее действие на двухзарядные катионы перечисленных красителей в водных растворах хлорводородной, хлорной и серной кислот, подобное действию мицелл ДСН, оказывают добавки этилового, метилового и изопропилового спиртов, 1,4-диоксана и ацетона (раздел 4.3). Такие эффекты в водно-спиртовых смесях могут найти и аналитическое применение [183]. Обнаруженный эффект может найти применение в случаях, когда нужно защитить катионный краситель (например, родаминовый флуорофор) от протонирования в кислой среде.

Интересно, что замена ионов Na^+ на поверхности мицелл ДСН на ионы $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ ослабляет указанный эффект, возможно, ввиду изменения «неэлектростатической» составляющей сольватации, отражаемой величинами $\Delta G_{\text{пер}}^{\text{неэл}}(i)$ в ур.(52).

Многочисленные литературные данные [375,377,386,387,390,391,392,395,397,403-406,408-410,422,424,455] в целом подтверждают роль типа заряда кислотно-основной пары и природы диссоциирующей группы, и в этом отношении данные таблицы 7 для катионных (+/ 0) и нейтральных (O/-) кислот достаточно типичны.

Как показывают наши исследования [419], эффекты среды, зарегистрированные в растворах ДСН, в общих чертах могут быть распространены на анионные ПАВ вообще. Впрочем, указания на монотонное влияние длины углеводородного радикала алкилсульфатов на значения $\text{p}K_a^{ac}$ индикаторов [381,386], не подтверждаются на исследованных нами индикаторах [419]. Мицеллы оксиэтилированных анионных ПАВ по своему влиянию на диссоциацию связанных ими индикаторов занимают промежуточное положение между мицеллами ДСН и неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью [281,419].

Мицеллы неионных ПАВ с полиоксиэтиленовой цепью. Эффекты мицелл неионных ПАВ в условиях полного связывания в целом напоминают влияние водно-органических смесей: происходит снижение значений $\text{p}K_a^a$ катионных кислот и повышение $\text{p}K_a^a$ нейтральных и тем более — анионных кислот, причем более значительное в случае карбоксильных диссоциирующих функциональных групп, чем в случае гидроксильных [372,375,377,379,390,392,397,404,422,460].

Эффекты «неводного окружения» выражены сильнее для катионных кислот, чем для кислот нейтральных и анионных.

Поскольку с хорошей точностью можно допустить, что в мицеллах НПАВ $\Psi \rightarrow 0$, то значения $\text{p}K_a^{ac}$ эквивалентны $\text{p}K_a^i$. Однако сопоставление абсолютных значений $\text{p}K_a^i$ и $\text{p}K_a^a$ в водно-органических смесях с целью получения количественных характеристик мицеллярных псевдофаз (например, эффективной ϵ_m) затруднительно. Во-первых, последние

значения pK_a соответствуют не pK_a^i , а pK_a^m , значения же γ_{H^+} являются экстратермодинамическими. Во-вторых, хорошо известно, что в изодиэлектрических водно-органических смесях значения pK_a одних и тех же реагентов могут сильно различаться. Наконец, значения как ϵ_m , так и pK_a^i в мицеллах ионных и неионогенных коллоидных ПАВ могут быть разными.

Это тем более правдоподобно, что в мицеллах неионных ПАВ, а также в микроэмulsionях на их основе наблюдается симбатность эффектов среды (ΔpK_a^{ac}) и общей гидрофобности реагентов, выражаемой числом и размерами заместителей либо значениями констант экстракции ионных ассоциатов анионов со стандартным противоионом, например, $AsPh_4^+$, из воды в хлороформную фазу (табл. 5). Это вполне уместно связать с различной глубиной погружения реагентов в область оксиэтиленовых цепочек мицеллы неионных ПАВ [375]. Этот эффект играет существенную роль наряду с типом заряда и природой функциональной группы.

Данный вывод перекликается с указаниями о том, что значения pK_a^a большой серии биологически активных диариламинов, определенные в мицеллярных растворах неионных ПАВ $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$, коррелируют со значениями pK_a в водном этаноле лишь при одновременном учете стерического фактора заместителей [407]: более объемистые заместители обеспечивают более «неводное» значение pK_a^{ac} . Последние значения, в свою очередь, коррелируют с константами распределения реагентов между водной фазой и митохондриями, что существенно для понимания механизма действия протонофоров в биомембранах [459].

С другой стороны, подобные представления могут служить хорошей основой для использования микрогетерогенных систем в качестве своеобразной модели истинных смешанных растворов, рассмотренных в разделе 4.5. Различная глубина погружения в микрофазу может служить моделью избирательной сольватации, особенно характерной для смесей типа вода – бутанол-1 или этанол – бензол – вода [185, 249, 250]. Например, инверсии значений pK_a фенолового красного и его гидрофобного производного бромтимолового синего, объясняемая избирательной сольватацией, становится особенно заметной в мицеллах неионных ПАВ и в микроэмulsionях на их основе (табл. 2). Различия в локализации реагентов могут особенно значительно проявляться в микроэмulsionях и в липосомах [461, 462].

Что касается влияния природы неионного ПАВ на диссоциацию связанных мицеллами индикаторов, то в этом отношении типичны данные табл. 7 для бромтимолового синего: различия в значениях pK_a^{ac} значимые, но незначительные. Эти данные для мицеллярных растворов семнадцати различных неионных ПАВ, в том числе для нескольких блоксополимеров оксида этилена (E) и пропилена (P),⁴¹ были получены совместно с М. И. Рубцовым и Л. Л. Лукацкой; подробности определения этих значений, частично содержащиеся в диссертации [203], будут опубликованы в дальнейшем. Примерно так же влияет в ряде случаев варьирование концентрации одного и того же ПАВ, в условиях полного связывания [419]. Саaeae пiei?aiey таутомерных равновесий молекул и ионов гидроксиксантенов, описанные в разделе 5 для неводных растворителей, наблюдаются и в мицеллярных растворах неионных ПАВ [280], причем здесь ситуация может в ряде случаев осложняться еще и неполным связыванием некоторых форм псевдофазой; так, дианион R^{2-} флуоресцина практически не связывается мицеллами НПАВ.

Влияние добавок индифферентных солей, таких, например, как $NaCl$, в случае мицелл неионных ПАВ с оксиэтиленовой гидрофильной частью выражено достаточно слабо.

Мицеллы цвиттерионного ПАВ. Сведения о значениях pK_a^a в мицеллах цвиттерионных ПАВ в известной нам литературе крайне отрывочны. Проведенное нами совместно с Н.А. Водолазкой [419, 452, 463] систематическое исследование равновесий пятнадцати ин-

⁴¹ Препараты блоксополимеров предоставлены Ю.М. Волковым, ВНИИПАВ, Шебекино.

дикаторов в мицеллярных растворах цетилдиметиламмонийпропансульфоната (ЦДАПС), $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^-$, позволило выявить сильное дифференцирующее действие этой среды, причем существенно иное, нежели влияние неионных ПАВ с полиоксиэтиленовыми цепочками. В то же время, во многих случаях дифференцирующее действие мицелл ЦДАПС напоминает таковое в случае мицелл катионных ПАВ. Необходимо иметь в виду, что солевые эффекты здесь носят особенный характер; влияние оказывают лишь достаточно гидрофобные анионы [419].

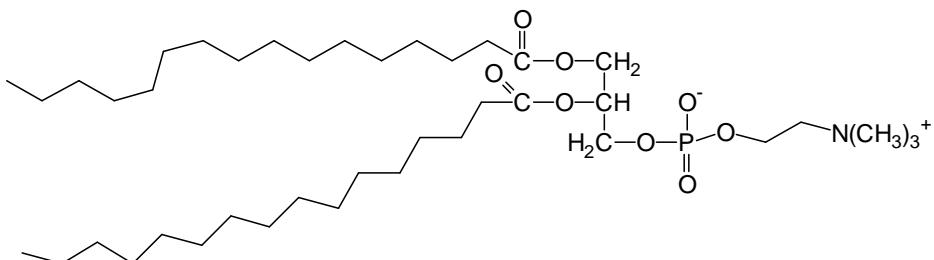
Таблица 7. Влияние природы неионного ПАВ на значения $\text{p}K_a^a$ (± 0.03) и константы связывания иона HR^- бромтимолового синего ($I = 0.05 \text{ M}$; 298 К)

№	ПАВ	концентрация, мМ	число оксиэтиленовых групп	$\text{p}K_a^a$	$\lg K_{b,\text{HR}^-}^a$
1	—	0	—	7.21	—
2	Нонилфенол 10	5	10	8.96	4.36
3	Нонилфенол 12	4	12	8.94	4.28
4	Нонилфенол 12	50	12	9.06	—
5	TX – 100	5	9.5	8.96	3.90
6	TX – 100	50	9.5	9.13	—
7	TX – 305	5	30	8.94	4.18
8	Бридж 56	5	8-9	9.25	—
9	Бридж 35	5	23	9.13	4.48
10	Бридж 35	50	23	9.19	—
11	Твин 20	5	21-22	9.19	4.26
12	Твин 40	5	18-22	9.41	4.78
13	Твин 60	5	20	9.35	4.23
14	Твин 80	1	20	8.94	4.70
15	Твин 80	5	20	9.31	—
16	Твин 80	50	20	9.43	—
17	$\text{C}_{12-14}\text{E}_6\text{P}$	4	6	9.18	4.04
18	$\text{C}_{7-12}\text{P}_8\text{E}_{32}$	4.5	32	9.06	4.0
19	$\text{C}_{7-12}\text{P}_{15}\text{E}_{34}$	4.5	34	9.17	4.36
20	$\text{C}_{7-12}\text{P}_{15}\text{E}_{57}$	4.5	57	9.09	4.11
21	$\text{C}_{7-12}\text{P}_{15}\text{E}_{15}$	5	15	9.24	4.41
22	$\text{C}_{7-12}\text{P}_{15}\text{E}_{102}$	5	102	9.00	4.34
23	$\text{E}_x\text{P}_{30}\text{E}_y^b$	5	27	7.41	—
24	$\text{E}_x\text{P}_{30}\text{E}_y^b$	50	27	8.03	—
25	$\text{E}_x\text{P}_{30}\text{E}_y^b$	50 ^b	27	9.27	—

^a Относительная погрешность определения K_{b,HR^-} : от 2% до 40% (подробнее см. раздел 6.5.2);
^b ($x+y=27$); ^b 338 К.

Липосомы фосфолипидов. Цвиттерионными ПАВ являются также и многие фосфолипиды, в частности, дистеарилфосфатидилхолин. Нами систематически исследованы ионные равновесия индикаторов в липосомах, образованных смесью фосфатидилхолина и дифосфатидилглицерина в молярном соотношении 18 : 1 [461]. Сопоставление значений $\text{p}K_a^{ac}$ и $\Delta\text{p}K_a^{ac}$ индикаторов с соответствующими значениями в мицеллярных растворах ПАВ [461] и в микроэмulsionях [249] встречает определенные трудности. Создается впечатление, что в кислой области pH_W индикаторы диссоциируют в липосомах скорее как в мицеллах неионных ПАВ, а поведение индикаторов с более высокими значениями $\text{p}K_a^{ac}$ носит промежуточный характер между поведением в мицеллах ДСН (при низкой I) и в мицеллах неионных ПАВ [461]. Вообще, в липосомах фосфолипидов наблюдается особая чувствительность к локальным электрическим потенциалам [390], и проблема уточнения характера локализации индикатора приобретает здесь еще большее значение, чем в мицеллах ПАВ. Важной особенностью липосом является сложное изменение профиля элек-

трического потенциала вдоль фосфолипидного бислоя, ввиду цвиттерионного характера фосфатидилхолиновой части и высокого дипольного момента карбонильной группы [146,344,346,347,390,464]:



Трансмембранный электрический потенциал обусловлен различием концентраций анионов и катионов в двух объемных (водных) фазах (схема 6, д); поверхностный потенциал возникает из-за наличия заряженных групп на границе раздела мембрана–вода; дипольный потенциал обусловлен наличием диполярных группировок фосфолипидов и молекул воды внутри мембраны. В итоге имеет место немонотонное изменение Ψ [344,346,347]. Анионы связываются такими бислоями лучше, чем катионы – для ионов тетрафенилбората и тетрафениларсония эта разница составляет 19 кДж моль⁻¹ [344]. Этот вывод подтверждается и нашими данными о связывании анионных и катионных красителей, несмотря на то, что примесь дифосфатидилглицерина создает дополнительный отрицательный заряд на поверхности липосом [462]. Между тем, липосомы фосфолипидов при всей своей сложности являются лишь усеченными моделями реальных биомембран.

6.3. Электрический потенциал поверхности мицелл. Способы его оценки и причины изменчивости

6.3.1. Расчетные и электрохимические оценки электрического потенциала поверхности мицелл

Для интерпретации данных о равновесиях в той или иной ~~ееюеенне~~ ультрамикрогетерогенной системе при помощи ур. (44)-(47), (52) очень важно располагать по возможности точным значением Ψ . Поэтому закономерно возникает вопрос: нельзя ли измерить это значение электрохимическими методами или рассчитать его на основании формул теории ДЭС хотя бы для хорошо исследованных мицелл ионных ПАВ?

К сожалению, оба подхода дают в общем случае лишь приблизительные оценки. Так, экспериментально можно измерить лишь значение электрохимического потенциала мицелл, ζ («дзета-потенциала»), которое, как известно, близко к значению Ψ лишь в случае слабозаряженных поверхностей. Возможно, поэтому, что такие оценки более справедливы при высоких значениях $|I|$ или при низкой плотности поверхностного заряда, например, в смешанных мицеллах ионных и неионных ПАВ, но в этих условиях и вклад члена $-\Psi F / RT \ln 10$ в ΔpK_a^{ac} невелик. Все же сопоставление оценок Ψ , полученных различными путями (смотри ниже), с измеренным значением ζ является полезным [372,419] хотя бы потому, что должно соблюдаться соотношение $|\Psi| > |\zeta|$. Интересно, что в пионерской работе Г. Хартли и Дж. Роу [370] в ур. (47) вместо pK_a^i фигурирует pK_a^w , а вместо Ψ используется ζ .

Не является выходом из положения и расчет значения Ψ . Например, для сферических коллоидных частиц решение нелинейного уравнения Пуассона–Больцмана позволило Х. Ошиме, Т. Хили и Л. Уайту получить приближенную формулу для поверхностной плотности заряда [438]:

$$q_s = \frac{2\epsilon\epsilon_0 kRT}{F} \operatorname{sh}(Y/2) \left(1 + \frac{2}{kr \operatorname{ch}^2(Y/4)} + \frac{8\ln[\operatorname{ch}(Y/4)]}{(kr)^2 \operatorname{sh}^2(Y/2)} \right)^{1/2} \quad (55)$$

Здесь q_s – поверхностная плотность заряда (число элементарных зарядов на 1 нм²), $|q_s| = \alpha \bar{n} F / s_{mic} N_A = \alpha / s_i$, s_{mic} – площадь поверхности мицеллы, s_i – площадка, приходящаяся на одну ионную головку ПАВ, $Y = \Psi F / RT$, r – радиус частиц, k^{-1} – приведенная

толщина диффузной части ДЭС, $k^{-1} = (\varepsilon \varepsilon_0 RT / 2F^2 c)^{1/2}$, c – концентрация фонового электролита в водной фазе. Отсюда могут быть вычислены значения Ψ . Например, для ЦТАБ, при концентрации ПАВ 0.003 М и $[Br_w^-] = 0.005$ М, расчет по формуле (55) при степени диссоциации ЦТАБ в мицеллах $\alpha = 0.16$ (из зависимости pK_a^{ac} сульфофталенинов от логарифма концентрации бромид-иона [203,269,453]), $r = 2.56$ и $s_i = 0.474$ нм² [465] приводит к значению $\Psi = +101$ мВ.

Но при этом неопределенность результатов, зависящих от параметров мицелл, довольно велика. Например, как показывают наши расчеты [419], даже для таких сравнительно «хорошо определенных» коллоидных объектов, как сферические мицеллы ДСН, расчетное значение Ψ при фиксированной концентрации Na^+ варьирует в широких пределах. Если принять, что радиус составляет 1.8 нм при $[Na_w^+] = 0.05$ М, то расчет по формуле (55), в зависимости от значений степени диссоциации ДСН в мицеллах (α : от 0.20 до 0.55) и s_i (от 0.663 до 0.384 нм²), приводит к значениям Ψ от -50 до -140 мВ. Кроме того, некоторую неопределенность вносит и выбор значения ε [436].

Тем более неопределенный характер будут носить подобные расчеты для многочисленных лиофильных коллоидных систем, для которых параметры α , s_i и r точно неизвестны; полиморфизм мицелл, проявляющийся при варьировании концентрации ПАВ и фонового электролита [369,427-429,447], еще больше усложняет ситуацию. Имеются работы, в которых рассматриваются различные вклады, формирующие результирующее значение Ψ в некоторых сложных лиофильных дисперсиях [346].

Для плоского двойного электрического слоя возможно точное решение, и формулы более компактные; при 298 К (без учета диэлектрического насыщения) справедливо уравнение [437]:

$$q_s = 0.73 \sqrt{c} \operatorname{sh}(\Psi/51.38) \quad (56)$$

здесь c выражена в М, а Ψ – в мВ. С учетом ур. (47) имеем:

$$\Psi = 51.38 \operatorname{arcsh} [\pm(1.37\alpha nF)/(\sqrt{c}) s_{mic} N_A] \quad (57)$$

Подобный подход широко применяется для заряженных плоских монослоев [434]. Но для мицелл возможны лишь ориентировочные оценки [437]; погрешность за счет неучета кривизны, вероятно, несколько меньше в случае капель микроэмulsionий [430,431,466] и липосом фосфолипидов [343,344,347,462], размер которых в среднем существенно превышает размер сферических мицелл ПАВ. Ниже оставлены в силе все вышеперечисленные факторы, затрудняющие получение точного результата.

Поэтому оценка Ψ с помощью индикаторов, с использованием ур. (47), остается весьма актуальной.

6.3.2. Оценка значения Ψ с помощью индикаторов

Если допустить, что индикатор находится в области Штерна, и что, несмотря на упрощающие допущения, перечисленные в разделе 6.1, электростатическая модель все же достаточно адекватна, значение pK_a^{ac} индикатора может быть использовано для оценок потенциала области Штерна. Уравнение (47) для 298 К преобразуется к следующему виду:

$$\Psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^{ac}), \text{ мВ} \quad (58)$$

В этом случае можно осуществлять мониторинг поверхностного потенциала, если есть возможность для выбранного индикатора каким-либо образом достаточно корректно оценить значение pK_a^i в той же ультрамикрогетерогенной лиофильной системе. В некоторых работах используются одновременно два индикатора, один из которых является катионной, а другой – нейтральной кислотой [377,381].

Можно попытаться оценить pK_a^i следующими способами: (1) экранировать поверхностный заряд высокой концентрацией фонового электролита; тогда pK_a^{ac} устремится к

pK_a^i [165,170,390,419]; (2) приравнять значение pK_a^i значению pK_a^w ; (3) оценить pK_a^i , используя значение pK_a данного индикатора в водно-органической смеси [375,377,378,390-393,406]; (4) приравнять значение pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ [377,378]; (5) приравнять значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ [419]; (6) использовать два индикатора с типами зарядов $+/\text{O}$ и $0/-$ в одних и тех же ионных мицеллах, считая ΔpK_a^i ($= pK_a^i - pK_a^w$) таких индикаторов равными по величине, но противоположными по знаку [377,381]. Рассмотрим последовательно эти подходы.

(1) Первый путь, наименее распространенный, не всегда возможен, так как необходимые достаточно высокие концентрации фонового (поддерживающего) электролита могут вызывать осаждение ПАВ (например, в случае ДСН или ЦПХ). В случае же мицелл ЦТАБ или ЦТАХ, даже при $[X_w^-]$ около 4 М вопрос о полноте экранирования поверхностного заряда остается дискуссионным [170,392], а более высокие концентрации солей делают растворы чрезмерно вязкими, что затрудняет получение корректных результатов [390].

(2) Приравнивание значения pK_a^i значению pK_a^w при использовании как одного [375], так и двух индикаторов [377,381], основано на пренебрежении слагаемым, содержащим комбинацию значений γ_i [например, в ур. (46)], что в общем случае неверно [372].

(3) Оценка pK_a^i с помощью моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями имеет обычно три недостатка. Во-первых, выбор органического растворителя неоднозначен (вероятно, ни один растворитель не имитирует в полной мере всю специфику границы раздела мицелла/вода) [203,419]. Во-вторых, нужно использовать значение pK_a данного индикатора в водно-органической смеси за вычетом первичного эффекта среды для протона ($pK_a - \lg \gamma_{H^+}$), и, таким образом, включать в расчеты экстраполермодинамическую величину (см. раздел 2); как показано нами [419], переход от достаточно архаичных оценок γ_{H^+} к значениям, полученным при помощи тетрафенилборатной гипотезы, приводит к резкой переоценке модели равновесий, казавшуюся ранее вполне благополучной и самосогласованной [390-393,406]. В-третьих, при использовании индикаторов, содержащих длинный углеводородный радикал (для обеспечения полноты связывания мицеллами), сравнение часто делается со значениями pK_a их аналогов, такого радикала не содержащих (поскольку гидрофобные соединения могут не растворяться в достаточной мере в смесях с высоким содержанием воды). Как показало наше исследование, проведенное в смеси бутанола-1 с водой с массовой долей спирта 82% [28,190], значения pK_a таких соединений могут различаться значимо.

(4) Приравнивание значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах неионного ПАВ является наиболее распространенным приемом. **Ва?и-уоii**, на первых порах проблем здесь не возникало ввиду использования лишь одного или нескольких однотипных индикаторов; по мере накопления данных, полученных с разнообразными индикаторами, стала выясняться общая, весьма противоречивая картина. Сразу же следует заметить, что в различных неионных системах эти значения могут заметно различаться, и необходимо иметь объективные основания для выбора какого-то определенного неионного ПАВ. Но это является еще не самым большим недостатком обсуждаемого подхода.

Высказывались мнения, что поверхность мицелл неионных ПАВ может быть заряжена по двум причинам: из-за заряда самого индикатора в его ионной форме [397] либо за счет образования макроциклического комплекса полиоксиэтиленовой цепочки с катионом металла [467]. В этом случае допущение, согласно которому в таких мицеллах $\Psi \rightarrow 0$, может оказаться неоправданным, поскольку по крайней мере одна из форм индикатора за-

ряжена, а катионы металлов обычно присутствуют в буферных растворах (замена их тетраалкиламмониевыми ионами, вследствие склонности последних связываться мицеллами, может еще больше усложнить ситуацию). Нам представляется, однако, что не менее вероятной причиной возможного возникновения электрического потенциала на поверхности мицелл неионных ПАВ является проникновение ионов электролитов из объемной фазы в гидратированную область полиоксиэтиленовых групп. При этом за счет различной подвижности катионов и анионов поверхностный потенциал может возникать по такому же механизму, как и диффузионный и фазовый потенциалы в электрохимических цепях с переносом. Все же есть основания полагать, что и этот фактор не является решающим.

Таблица 8 иллюстрирует ситуацию в этой области на основе полученных нами данных о значениях pK_a^{ac} в мицеллах анионных и неионных ПАВ. При таком разбросе разностей pK_a^{ac} некритическое применение ур. (58) ведет для мицелл ДСН в присутствии 0.05 М NaCl к разнобою в значениях Ψ в пределах ≈ 180 мВ. При этом использованы усредненные значения pK_a^{ac} , найденные в мицеллах различных неионных ПАВ, поскольку специфика последних также оказывает определенное влияние на значения кажущихся констант диссоциации [419] (см. также табл. 5, 7).

Таблица 8. Разность значений pK_a^a индикаторов в мицеллярных растворах ДСН ($I=0.05$ М, Na^+) и неионных ПАВ [419,436,437,452,453,468,469]

Индикатор	Тип заряда	pK_a^{ac} (в ДСН) – pK_a^{ac} (в неионных ПАВ)
Метиловый желтый	+/0	≈ 4.0
Децилфлуоресцеин	+/0	3.1
Гексаметокси красный	+/0	3.1
Бетаин Райхардта	+/-	1.6
Родамин Б	+/-	0.9
Децилэозин	O/-	1.9
Децилфлуоресцеин	O/-	1.8
Бромтимоловый синий	-/=	≈ 1.2

Подобная картина наблюдается и для катионных ПАВ. Так, для четырнадцати индикаторов увеличение значений pK_a^{ac} при переходе от мицелл ЦТАБ (как правило, при $I = 0.01$ М) к мицеллам неионного ПАВ составляет от 0.35 до 3.6 [377,397,422,160,452,453,470], что приводит к оценкам Ψ по традиционной схеме [ур. (58)], различающимся более чем на 190 мВ.

Разумеется, если бы для мицелл ДСН или ЦТАБ мы остановили свой выбор на каком-либо определенном значении Ψ , например, рассчитанном по ур. (55), то разность значений pK_a^i в мицеллах ионных и неионных ПАВ для различных индикаторов варьировалась бы в пределах тех же 3.1-3.3.

На сегодня имеются две основные гипотезы, объясняющие огромный разброс обсуждаемых разностей значений pK_a^{ac} индикаторов. Согласно одной точке зрения [390-393,406,470], образование ионных ассоциатов катионов (анионов) индикаторов с анионами (катионами) ПАВ может вносить дополнительный вклад в значение кажущейся константы диссоциации в мицеллах. Подробное обсуждение этой проблемы можно найти в другой статье в данном выпуске журнала [419]. В некоторых случаях эти предположения мало правдоподобны. Так, ассоциация *n*-додецилсульфата с катионным центром бетаинового красителя Райхардта, предложенная в литературе [390], вряд ли возможна из-за пространственных затруднений, создаваемых фенильными радикалами; об ассоциации катионных ПАВ с сульфонатной группой сульфофталеинов уже было сказано выше в разделе 6.2. Вообще говоря, для ионных форм индикаторов в области Штерна ионных мицелл можно представить себе образование ассоциатов самых различных типов, как с ионами ПАВ, так и с противоионами, как двойников (ионных пар), так и тройников [419], причем «химические следствия» (по терминологии Дж. Гордона [23]; см. также моногра-

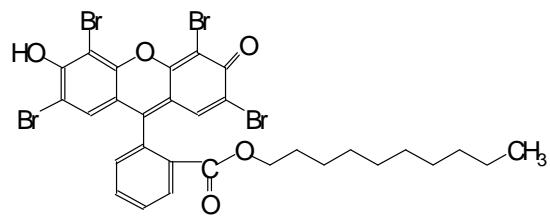
фию А. Лупи и Б. Чубар [257]) такой ассоциации не вполне очевидны из общих соображений. С другой стороны, область Штерна может напоминать ионную жидкость, расплав электролита. В этом случае свойства поверхностной части мицелл катионных ПАВ следует моделировать расплавами тетраалкиламмониевых солей или высококонцентрированными растворами этих солей в воде [23].

Другое объяснение основано на очевидном (и проиллюстрированном в разделе 6.2) соображении о том, что сам характер влияния мицелл ионных и неионных (оксиэтилированных) ПАВ на относительную силу различных индикаторных кислот существенно неодинаков, а поверхности мицелл этих двух типов весьма несходы между собой [165,437]. В самом деле, оксиэтиленовые «мантии» совершенно непохожи на концентрированный раствор электролита, соседствующий с углеводородными радикалами. Это может обусловить систематическую погрешность в оценке значений Ψ с использованием в качестве pK_a^i в растворах ионных ПАВ значения pK_a^{ac} в растворах неионных ПАВ. Вообще, нами показано, что предположение о постоянстве значения pK_a^i данного индикатора в мицеллах различных ПАВ носит чрезмерно упрощенный характер [419]. Имеются попытки учсть неодинаковость значения pK_a^i в мицеллах различного типа [397], но при этом учитывается только «борновский» вклад [второе слагаемое правой части ур. (52)]. Вероятно, более полное представление об эффектах среды дает уравнение (52).

Эти два подхода по-разному объясняют чрезмерно отрицательные значения Ψ мицелл ДСН, полученные с катионными индикаторами (тип заряда +/0) при использовании в качестве pK_a^i значений pK_a^{ac} в растворах неионных ПАВ. Так, значение $\Psi < -200$ мВ, формально получаемое с помощью метилового желтого (табл. 8), даже ниже, чем значение $-(193-199)$ мВ, рассчитанное при помощи уравнения (55) для гипотетической (не могущей существовать по причине электростатического отталкивания) «голой» мицеллы *n*-додецилсульфата, лишенной всех противоионов [391,419].

В самом деле, причиной может быть как ионная ассоциация катионных форм индикаторов с сульфатной группой анионного ПАВ, приводящая к дополнительному завышению pK_a^{ac} [390-393,406,470], так и заниженность значений pK_a^i катионных кислот в мицеллах неионных ПАВ по сравнению со значениями pK_a^i в мицеллах ДСН [419,436,437].

Использование в качестве индикатора 4-гептадецил-7-гидроксикумарина (тип заряда 0/-), удерживаемого мицеллами ДСН за счет длинного углеводородного радикала, приводит к гораздо более правдоподобным значениям Ψ [391]. Но это может быть объяснено не только отсутствием ионной ассоциации в мицеллах ДСН [391], но и тем, что, как указывалось в разделе 6.2, «неводный» характер мицелл оксиэтилированных неионных ПАВ сильнее проявляется в случае кислот с типом заряда +/O, чем 0/- . Нами показано [436], что при использовании индикатора децилэозина,



,

в анионе которого отрицательный заряд делокализован сильнее, чем в анионе гидроксикумарина, и значение ΔpK_a^i , судя по данным о pK_a в водно-органических смесях, еще меньше, разность значений pK_a^{ac} в мицеллярных растворах ДСН и неионного ПАВ еще меньше.

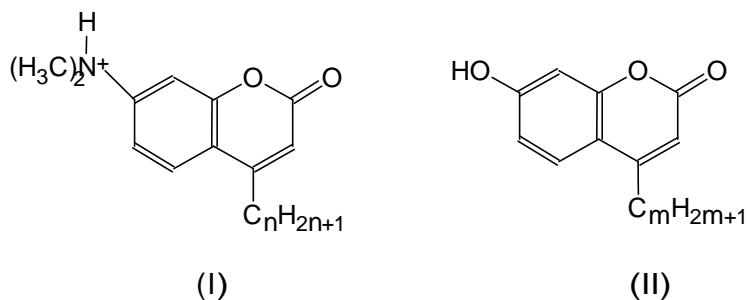
Другой предложенный нами подход основан на том, что как катион, так и цвиттерион красителя родамина Б (см. раздел 4.3), судя по спектрам флуоресценции и по значениям времен жизни флуоресценции, ориентированы примерно одинаково в мицеллах как ДСН, так и неионных ПАВ [452,468]. Положительно заряженный ксантеновый фрагмент лока-

лизован, по всей видимости, в приповерхностной области, а диссоциирующий карбоксифенильный заместитель ориентирован в сторону водной фазы. В результате, если ионная ассоциация катионной части с сульфатными группами и имеет место, то она будет происходить с обеими формами красителя, а при типе заряда $+/\pm$, судя по данным о диссоциации родамина Б в водно-органических смесях, значения pK_a^i не должны слишком сильно различаться в анионных и неионных мицеллах. Если в качестве pK_a^i взять значение pK_a^{ac} в мицеллярных растворах Твина 80, то для мицелл ДСН (0.05 М Na^+) значение Ψ по ур. (58) при использовании родамина Б получается равным -68 мВ, в то время как при использовании децилэозина: -114 мВ.

В какой мере можно использовать родаминовые красители для исследования поверхностных свойств мицелл кационных ПАВ – покажет будущее.

(5) Наконец, нами было предложено приравнять значения pK_a^i в ионных мицеллах значению pK_a^{ac} того же индикатора в мицеллах цвиттерионного ПАВ, например, ЦДАПС [419]. Для серии сульфофталеинов и некоторых других красителей расчет по ур. (58) приводит к примерно одинаковым значениям Ψ мицелл ЦПХ (в присутствии 0.05 М KCl), которые, однако, заметно отличаются от результатов, полученных для гидрофобного децилфлуоресцина и стандартного бетамина Райхардта [419].

(6) В ряде работ [377,381] используются катионный (I) и нейтральный (II) кумарины:

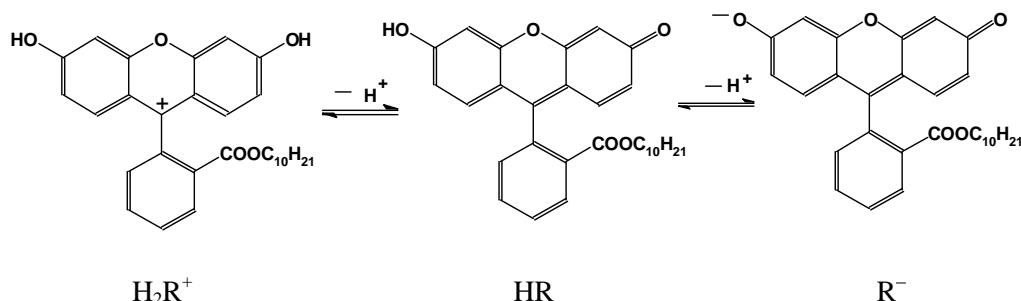


и значение Ψ находят из соотношения (59), принимая $\Delta pK_{a,\text{I}}^i = -\Delta pK_{a,\text{II}}^i$.

$$0.5[\Delta pK_{a,\text{I}}^{ac} + \Delta pK_{a,\text{II}}^{ac}] = -\Psi F / 2.3RT \quad (59)$$

Следует, впрочем, заметить, что для исследованных красителей $n \neq m$; имеются сведения, правда, одиночные [351], об определенном влиянии длины радикала на состояние сходных красителей в мицеллах ПАВ. Кроме того, допущение о взаимной компенсации эффектов, не связанных с электрическим потенциалом мицеллярной поверхности, основано лишь на данных для короткоцепочечных аналогов в смесях воды с 1,4-диоксаном [377]. В общем случае такой «зеркальной симметрии» зависимостей для кационных и нейтральных кислот не наблюдается [18,20,23,419].

Поэтому нами для исследования мицелл ПАВ и других лиофильных дисперсий был предложен «бифункциональный» индикатор децилфлуоресцин:



С помощью этого индикатора удалось получить разнообразную информацию о мицеллах; подробный анализ данных о ступенчатой диссоциации приводится в отдельной статье [419]. Однако резко выраженная индивидуальность влияния мицелл различных ПАВ на

протолитическое поведение данного соединения также пока не позволяет получить достаточно надежных оценок Ψ .

Можно констатировать, что главным препятствием на пути оценки значений Ψ индикаторным методом является мощное дифференцирующее действие мицеллярной псевдофазы. Причиной является, вероятно, исключительная неоднородность мицелл ПАВ; именно эта их черта и является главным отличием от истинных жидких фаз в строгом понимании этого слова.

6.3.3. Экранирование поверхностного заряда – влияние индифферентного поддерживающего электролита. Смесь противоионов и специфические солевые эффекты

Рост ионной силы растворов (концентрации противоионов) вызывает экранирование поверхностного заряда и снижение абсолютного значения Ψ [см. раздел 6.1 и ур. (55), (57)]. Обычные (неспецифические) солевые эффекты проиллюстрированы выше (рис. 12). В модель, описанную ур. (48), укладываются несколько десятков систем, исследованных как нами, так и другими авторами [169, 171, 203, 269, 377, 380, 386, 396, 436, 437, 439, 450, 452, 453, 469, 471]. Опыты с катионными ПАВ проводились нами при $c_{\text{ПАВ}}$ 0.001-0.01 М, с ДСН – при $c_{\text{ПАВ}}$ 0.01-0.02 М.

Характер зависимости pK_a^{ac} (а, следовательно, и спектры поглощения) индикатора, связанного мицеллами ПАВ, от $\lg[X_w^-]$ позволяет проводить мониторинг ионной силы (при известном качественном ионном составе водного раствора); при этом конструкция «мицелла + индикатор» функционирует как своеобразный микроэлектрод. Это было показано на примере катионных ПАВ [472].

Следует еще обратить внимание на одно малозаметное обстоятельство. Хотя в разделе 6.2 и указывалось, что варьирование длины углеводородного радикала катионного ПАВ практически не влияет на значения pK_a^{ac} красителя, связанного соответствующими мицеллами, но вывод этот основан главным образом на данных, полученных при 0.1-0.2 М Br^- или Cl^- . Так как угловые коэффициенты зависимостей в ур. (48), $b = d(pK_a^a)/d\lg[X_w^-]$, несколько различаются для ПАВ с различной длиной радикала [372, 453], это автоматически приводит к тому, что даже при надежно фиксированном электролитном составе объемной фазы значения pK_a^{ac} не будут полностью совпадать при очень больших и при очень малых значениях $[X_w^-]$ [453].

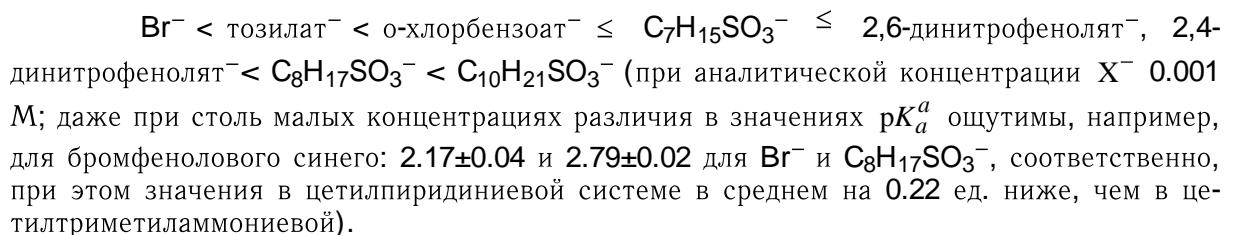
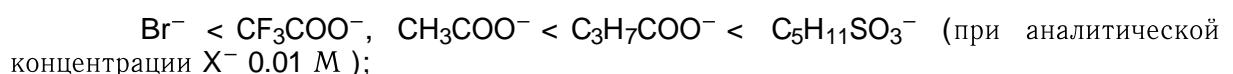
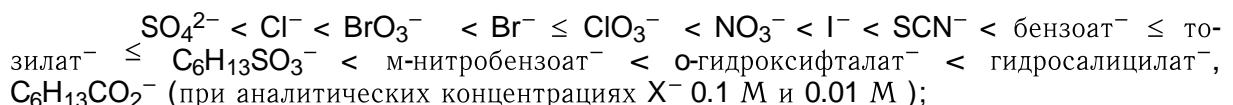
В основе подходов, приводящих к ур. (48) и аналогичному уравнению для мицелл анионных ПАВ, $pK_a^{ac} = B - b_i \lg [M_{i,w}^+]$, лежит представление о том, что значения pK_a^i и pK_a^m при варьировании ионной силы остаются неизменными (pK_a^i входит в параметр B). В то же время, рост ионной силы бесспорно приводит во многих случаях к перестройкам мицелл [145, 369, 378, 427-429, 418, 473, 474], причем при высоких концентрациях противоиона, как и при высоких концентрациях ПАВ, значения α ($= 1 - b$) уменьшаются вследствие перестройки мицелл и «обезвоживания» их поверхности [369, 428, 475]. Последнее подтверждается, например, снижением параметра E_T^N при добавлении 4 М хлорида или бромида к мицеллярным растворам катионных ПАВ [390, 419, 452]. В этих условиях можно ожидать и некоторых изменений pK_a^i [170]. Удовлетворительное выполнение линейной зависимости (48) связано, вероятно, со сравнительной незначительностью этих эффектов или/и взаимной компенсацией изменений pK_a^i и α . Анализ экспериментальных данных в терминах теории ПИО также позволяет сделать вывод о том, что варьирование концентраций ионов Cl^- и Br^- в растворах катионных ПАВ и иона Na^+ – в растворах ДСН мало влияет на «внутреннюю кислотность» [369, 378, 387, 418]. В отдельных случаях (диссоциация карбоксильных групп) в растворах катионных ПАВ значение b оказывалось выше единицы [169], что может быть следствием специфических взаимодействий группы COO^- с катионом ПАВ при малых $[X_w^-]$ [203].

Описание солевых эффектов заметно осложняется в случае присутствия в системе нескольких противоионов [ур. (49)]. При полном связывании индикатора псевдофазой катионных ПАВ сочетание представлений ионообменной теории с электростатической моделью приводит к соотношению (60), аналогичному ур. (49) для анионных ПАВ:

$$pK_a^{ac} = B + \lg \sum_i S_i [X_{i,w}^-]^{b_i}, \quad (60)$$

где $[X_{i,w}^-]$ – равновесная концентрация аниона данного сорта в объемной фазе, S_i – параметр селективности этого аниона; параметр B , а следовательно, и pK_a^i , принимаются не зависящими от сорта анионов. Сравнивая данные о pK_a^{ac} одного и того же индикатора в системах с анионом, выбранным в качестве стандартного ($S_i \equiv 1$, например, S_{Br^-}), и с исследуемым анионом, можно для последнего оценить значение параметра селективности. В отдельных случаях имеется возможность использовать вместо равновесных концентраций активности ионов в объемной фазе, $a_{X_i^-}^w$ [269]. Аналогично, с использованием данных о pK_a^{ac} в мицеллах анионного ПАВ, можно оценить параметры селективности катионов при помощи ур. (49), принимая, например, $S_{Na^+} \equiv 1$. Затем следует проверить адекватность модели, сравнивая экспериментальные значения pK_a^{ac} в системах со смешанным солевым фоном со значениями, рассчитанными по ур. (49), (60).

В литературе накоплен определенный материал о значениях S_i для нескольких неорганических анионов в мицеллярных растворах катионных ПАВ, главным образом на основе цетилпиридиния и цетилтритилеммония, однако практически отсутствуют данные о влиянии органических анионов на значения pK_a^{ac} индикаторов. Совместно с Н.А. Водолазкой и А.В. Тимий мы провели систематическое исследование, используя катионные ПАВ алкиламмониевого и N-алкилпиридиниевого рядов и 27 противоионов – 8 неорганических и 19 органических (5 алифатических карбоксилатов, 5 бензоатов, 2 нитрофенолята и 7 сульфонатов), в различных буферных системах при 298 К (в некоторых случаях при 303 К и 323 К) [450,452,453,476]. В качестве индикаторов использовались пять сульфофталеинов, главным образом – бромфеноловый синий; в некоторых опытах применялся индикатор Райхардта. Всего определено 250 значений pK_a^a , как правило, с погрешностью $\pm(0.04-0.05)$. Эти исследования проводились обычно при концентрации катионных ПАВ 0.001 М. Анионы по их влиянию на значения pK_a^a индикаторов могут быть расположены в следующий лиотропный ряд:



Для неорганических ионов указанные лиотропные ряды в целом неплохо согласуются с влиянием анионов на значения ККМ катионных ПАВ [477].

Результаты определения параметров B , b и S_i с использованием широких интервалов концентраций анионов даны в табл. 9.

Таблица 9. Параметры уравнения (48) для мицеллярных систем, исследованных при помощи индикатора бромфенолового синего, 298 К

ПАВ	Анион	B	b	r	S_i
ЦТАБ	NO_3^-	4.12 ± 0.02	0.78 ± 0.05	0.996	1.45 ± 0.04
ЦТАБ	Br^- ^{a,b}	3.95 ± 0.03	0.83 ± 0.03	0.996	1.00
ЦТАБ	Cl^- ^a	3.45 ± 0.08	0.73 ± 0.08	0.995	0.32 ± 0.02 ^a
ЦПБ	NO_3^-	3.61 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.994	1.6 ± 0.2
ЦПБ	Br^-	3.51 ± 0.02	0.71 ± 0.02	0.969	1.00
ЦПХ	Cl^-	2.96 ± 0.05	0.54 ± 0.09	0.997	0.28 ± 0.03
ЦПХ	SO_4^{2-} ^a	2.73 ± 0.02	0.26 ± 0.07	0.997	0.17 ± 0.01
ЦТАБ	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3^-$	4.80 ± 0.07	0.92 ± 0.08	0.999	5.5 ± 0.8
ЦТАБ	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-$	5.16 ± 0.07	0.89 ± 0.08	0.998	14 ± 2
ЦТАБ	Tos^- ^d	5.33 ± 0.02	1.00 ± 0.02	0.992	23 ± 5

^a По данным предыдущих исследований [269]. ^b Расчеты по литературным данным [372], при концентрациях KBr от 0.0077 до 1.05 М дают: B = 3.91, b = 0.85, r = 0.9998. ^c В шкале активностей: 0.29 ± 0.02 [269]. ^d Тозилат, $\text{H}_7\text{C}_7\text{SO}_3^-$.

Значения b для исследованных неорганических ионов лежат в интервале 0.54-0.83; $b_{\text{Cl}^-} < b_{\text{NO}_3^-} < b_{\text{Br}^-}$, в соответствии со значениями степени диссоциации ПАВ в мицеллах, α , полученными разными авторами при помощи потенциометрического метода с ионоселективными электродами, а также кондуктометрически [453]. Параметр b для цетилтрииметиламмониевой системы в 1.25 раз выше, чем для цетилпиридиниевой. Значение $b_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.26 \pm 0.07$ согласуется с величиной заряда этого иона. Относительно значений b органических ионов речь пойдет ниже. Значения S_i статистически неразличимы в случае систем на основе цетилпиридина и цетилтриметиламмония.

Значения pK_a^{ac} бромфенолового синего в мицеллах цетилтриметиламмония, рассчитанные по уравнению (61)

$$pK_a^{ac} = 3.95 + \lg \left\{ 0.32 [\text{Cl}_w^-]^{0.73} + [\text{Br}_w^-]^{0.83} + 1.45 [\text{NO}_3^-]^{0.78} + 23 [\text{Tos}_w^-] \right\}, \quad (61)$$

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

Примечательно, однако, что хотя ур. (49), (60) и выводятся из зависимости ККМ от концентрации противоионов, но значения S_i , найденные п?е пiiiiiue этих уравнений, оказываются гораздо выше, чем найденные из ККМ. И действительно, значения S_i для ионов $\text{H}_{13}\text{C}_6\text{SO}_3^-$, $\text{H}_7\text{C}_7\text{SO}_3^-$ и гидросалицилата в мицеллах на основе ЦТА⁺ равны 14 ± 2 , 23 ± 5 и ≈ 60 , соответственно [450,452,453,476], в то время как значения ККМ ряда замещенных бензоатов цетилтриметиламмония всего лишь в пять раз ниже, чем ККМ ЦТАБ. Так, для бензоата цетилтриметиламмония ККМ = 6.2×10^{-4} М, а для гидросалицилата – 2×10^{-4} М [476].

В мицеллярных растворах анионного ПАВ значения pK_a^{ac} метилового желтого, определенные экспериментально в присутствии смеси ионов Na^+ и Cu^{2+} , в пределах 0.2 единицы совпадают с рассчитанными по уравнению (62) [471]:

$$pK_a^{ac} = 3.68 - \lg \left\{ [\text{Na}_w^+]^{0.91} + 0.9 [\text{Cu}_w^{2+}]^{0.32} \right\} \quad (62)$$

С другой стороны, деу сеноai на oni i aa ANI зі a?ai ey S_i для органических катионов, найденные нами из данных о pK_a^{ac} индикаторов, главным образом, метилового желтого и $\text{aenai aoi ene k?ani i a}$, paai u 5 ± 1 деу $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, 15 ± 2 деу $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}^+$, 22 ± 3 aey $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ e 125 ± 5 aey $\text{N}(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ [435,452] (всего испытано 14 органических катионов). Между тем, оценки констант обмена ионов натрия на соответствующие органиче-

ские катионы, полученные из данных о ЕЕІ , намного, і і аа бі еаа чаі на пі ?уаі е ниже [478]. Правда, значение $S = 110$ для тетраэтиламмония, полученное Р. Габорио с сотрудниками [386], гораздо выше нашего значения и значения константы ионного обмена 6-6.5, полученного при помощи флуоресцентной техники [479]; в свою очередь, в последней работе для катиона триэтиламмония было найдено огромное значение константы ионного обмена (180) [479], что в 12 раз выше нашего значения S_i для этого иона.

Опять-таки, сама зависимость pK_a^{ac} от $[M_{i,w}^+]$ выводится из зависимости ККМ от концентрации (активности) противоиона и предположения о том, что противоион не адсорбируется избыточно, а лишь экранирует поверхностный заряд (хотя модель предусматривает [384,400], что параметры b могут в точности и не совпадать, $b_i \neq b_j$), значение же pK_a^i остается неизменным в ходе ионного обмена. Например, для метилового желтого значение pK_a^{ac} в мицеллах на основе DC^- при $[\text{Na}_w^+] = 0.05 \text{ M}$ составляет 4.81, а при той же ионной силе, создаваемой ионами тетра-*n*-бутиламмония, $pK_a^{ac} = 1.61$. При формальном подходе, в предположении неизменности значения pK_a^i , такая замена противоиона соответствует изменению Ψ на 190 мВ, что представляется маловероятным. Изменение константы протолитического равновесия на три порядка не согласуется с изменениями ККМ [386,436,471].

Нами были рассмотрены корреляции значений S_i , представленных в табл. 9, с различными параметрами анионов: с энергиями Гиббса гидратации либо переноса из воды в неводные растворители [10,12,18,23,35-37,53,221], с параметрами гидратации В.С. Шмидта ΔG_h^* [480], с константами ионного обмена на границе раздела вода/ воздух [481] и на анионообменных смолах [482]. Наиболее удачной оказалась последняя корреляция (но только в случае ионитов константы для ароматических анионов не столь велики), а также корреляция с рефракциями, \Re (cm^3), ионов Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , бензоата, гидросалицилата и тозилата [453]:

$$\lg S_i = -0.82 + 0.072 \Re ; n = 7, r = 0.963 \quad (63)$$

Связь констант ионного обмена с поляризумостью ионов вообще характерна для ионообменных процессов [483].

Органические анионы, особенно ароматические, оказывают исключительно сильное влияние на протолитические свойства сульфофталениновых и гидроксиксантеновых индикаторов, сольватохромного бетаина Райхардта. Аналогичные выводы можно сделать и из других данных [484]. Об аномальном веєуїє органических противоионов на свойства мицелл додецилсульфата уже было сказано выше. Формально дело сводится к очень высоким значениям S_i , а в случае катионных ПАВ – еще и к высоким значениям b ароматических анионов.

Можно сформулировать три основные причины такого поведения, не учитываемые простой моделью ионного обмена [ур. (49), (60)]: (1) непостоянство значений pK_a^i индикаторов вследствие перестройки мицелл; (2) сверхэквивалентная адсорбция противоионов, вплоть до нейтрализации поверхностного заряда; (3) уменьшение абсолютной величины q_s вследствие укрупнения противоионов и особенностей их расположения в области Штерна.

(1) Постоянно нарастаая с повышением концентрации органического противоиона, эффект изменения pK_a^i дополнительно снижает pK_a^{ac} индикаторов с типом заряда $+/\text{O}$ в мицеллах анионного ПАВ [435,452], и повышает – в случае нейтральных или анионных индикаторов в мицеллах катионного ПАВ [419,449,452,453]. Это может сказаться на значениях S_i , вычисляемых по стандартной методике [269,435], а также привести к тому, что в некоторых случаях, например, в системе ЦТАБ – тозилат – бромфеноловый синий [449], $b \rightarrow 1$. Формально из этого следует, что $\alpha \rightarrow 0$, но в этом случае нужно при-

знать поверхность мицелл практически незаряженной, что противоречит хотя бы результатам электрофоретических измерений.

(2) Замена одного противоиона на другой в принципе может изменить заряд мицеллярной поверхности в связи с различием значений b . В случае повышенного сродства противоионов к мицеллам того или иного ПАВ возможна, в принципе, даже перезарядка поверхности. Не вполне согласуются друг с другом данные о возможной избыточной адсорбции противоионов в системе n -тетрадецилтриметиламмоний бромид – гидросалицилат, полученные из электрофоретических измерений ζ -потенциала [485] и с помощью значений pK_a^{ac} гидрофобизированного кумарина [486]. В последнем случае выводы о перезарядке поверхности делаются в предположении, что значение pK_a^i в мицеллах катионного ПАВ равно значению pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ [486], погрешности такого допущения, естественно, особенно сильно влияют на вывод о знаке заряда поверхности при малых значениях Ψ . Тот факт, что в мицеллярных растворах цвиттерионного ПАВ (ЦДАПС) лишь гидрофобные анионы (но не катионы) оказывают существенное влияние на pK_a^{ac} [419], указывает на их адсорбцию в области четвертичного аммониевого азота. Это косвенно подтверждает вероятность подобных же специфических солевых эффектов в случае мицелл катионных ПАВ.

(3) Сильные изменения структуры области Штерна катионных [487] и анионных [488] мицелл, происходящие при внедрении соответственно ароматических анионов и тетраалкиламмониевых катионов, общеизвестны. В этом случае снижение поверхностной плотности заряда, в соответствии с ур. (55)-(57), автоматически снижает $|\Psi|$. Особый интерес представляет сильное влияние очень малых концентраций крупных гидрофобных противоионов. Опыты, проведенные совместно с Н.А. Водолазкой [452], показали, что при введении в 0.01 М растворы ЦТАБ и ДСН соответственно алкилсульфонатов и тетраалкиламмониевых ионов в концентрациях 0.001-0.003 М значения pK_a^{ac} индикаторов уже значимо изменяются. Поскольку значения S_i для этих противоионов велики, можно ожидать их довольно полного связывания, и равновесные концентрации, соответственно $[X_w^-]$ и $[M_w^+]$, стремятся к нулю. Таким образом, можно считать установленным специфическое влияние гидрофобных противоионов, не учитываемое логарифмическим членом уравнений (49) и (60) и сводящееся к изменению pK_a^i индикатора или/ и поверхностной плотности заряда мицелл.

Альтернативное объяснение заключается в допущении об аномально высоких значениях S_i при первых добавках обсуждаемых противоионов. И действительно, обработка наших данных показывает, что в ряде случаев значения S_i существенно зависят от того, в каком диапазоне концентраций противоионов они вычисляются. Например, значение S катиона тетра- n -пропиламмония, найденное при помощи индикатора гексаметоксикрасного в растворах ДСН при $c_{\text{ПАВ}} = 0.001 \text{ M}$, $[\text{Na}_w^+] = 0.031 \text{ M}$ и $[M_w^+] = 0.019 \text{ M}$, составило 66, а при $[\text{Na}_w^+] = 0.031 \text{ M}$ и $[M_w^+] = 0.199 \text{ M}$ $S = 36$. Непостоянство концентрационных констант обмена катионов на ионообменных смолах и стеклах давно известно; согласно Н.А. Измайлову [10,489], причиной является значительное изменение коэффициентов активности в фазе ионита.

Ионный обмен с участием органических ионов носит, по Н.А. Измайлову и С.Х. Мушинской [489], «гибридный» характер, и ему присущи черты молекулярной адсорбции. Непостоянство «константы» в случае конкуренции гидрофильных и гидрофобных ионов можно объяснить тем, что более выраженные эффекты имеют место при добавлении малых количеств алкиламмониевых ионов (при замене их на ионы натрия), а более слабые эффекты – при дальнейшем добавлении органических катионов.

Можно предположить аналогичные явления и для обмена на поверхности катионных ПАВ. Более того, в отличие от твердых ионообменников с жесткой матрицей (сшитых

полиэлектролитов), мицеллы ПАВ являются динамическими образованиями, и постепенное насыщение области Штерна органическими противоионами способно вызвать более глубокие структурные изменения, особенно если учесть склонность мицелл к полиморфизму. С другой стороны, имеются указания на то, что при малых концентрациях такие гидрофильные ионы, как OH^- и F^- , удерживаются мицеллами катионного ПАВ сильнее, чем этого можно было бы ожидать, исходя из констант ионного обмена, найденных при более высоких концентрациях [490]. Упомянем еще ряд работ, посвященных детальному рассмотрению проблемы связывания противоионов мицеллами [491].

Во всех случаях корректное применение соотношений (49) и (60) требует расчета равновесного состава объемной фазы с учетом констант ионного обмена на поверхности мицелл ионных ПАВ, в качестве которых можно использовать $\text{z}_{\text{i}}/\text{a}_{\text{i}} \text{e}_{\text{i}} S_i$. Кроме того, при малых концентрациях электролитов особенно важно учитывать противоионы, поступающие в объемную фазу за счет диссоциации ПАВ в мицеллах. Например, для ЦТАБ:

$$[\text{Br}_w^-] = EEl + c_{\text{Br}^-} + \alpha (c_{\text{ПАВ}} - KKM) , \quad (64)$$

где c_{Br^-} – начальная концентрация бромида в буферной смеси (включая фоновый электролит, но без учета вклада ЦТАБ). Аналогичные соотношения легко записать для ДСН и других ионных ПАВ. При каждом значении концентрации фонового электролита значение ККМ можно рассчитать по предварительно полученным или имеющимся в литературе интерполяционным уравнениям, например, для ЦТАБ [492]:

$$\lg(KKM) = -4.84 - 0.60 \lg(C_{\text{NaBr}} + KKM) \quad (65)$$

Аналогичные уравнения имеются для системы ДСН – NaCl [386,387,471,493].

В целом можно утверждать, что хотя сочетание модели ПИО и электростатического подхода позволяет в первом приближении удовлетворительно описать солевые эффекты в системах ПАВ + органический противоион, но существенное варьирование природы противоиона вызывает значительную реорганизацию мицелл, что неизбежно в конечном счете к ситуации, убеждающей в ограниченности ионообменной модели. Последняя подтверждается вискозиметрическими и электрофоретическими измерениями и опытами с солватохромными индикаторами. Таким образом, измерения с кислотно-основными индикаторами отражают изменения электрических потенциалов поверхностей и ионной силы объемной фазы, но перестройка мицелл ионных ПАВ, становящаяся явной в случае гидрофобных противоионов, ограничивает применимость концепции ионного обмена.

С этих позиций следует, вероятно, рассматривать данные о значениях Ψ в растворах коллоидных ПАВ в условиях варьирования концентрации фонового (поддерживающего) электролита [494] и концентрации ПАВ [495]. Еще сложнее эта задача в случае везикул катионных ПАВ [496], супензий фосфолипидных мембран [146,343,344,347,462,497], растворов полиэлектролитов [498], монослоев на границе раздела вода/ воздух и вода/ твердое тело [499], а также а сенсорных сенсорных аэрозолей [153,154,158,500].

К особым явлениям следует отнести вытеснение анионов сравнительно гидрофильного сульфофталеина – фенолового красного – из области Штерна и ее OAA в водную фазу под действием высоких концентраций бромидов и особенно нитратов, хотя в случае хлоридов (даже до 4 М) подобный эффект не наблюдается [380,453]. Это тем более интересно, если учесть, что наиболее гидрофобный из стандартной серии сульфофталеинов – бромтимоловый синий – в определенных условиях заметно связывается даже мицеллами анионного ПАВ (ДСН) не только в моноанионной форме HR^- , но и в дианионной – R^{2-} [468]. Подобные явления обусловливают дифференцирующее действие мицелл ПАВ, вызванное избирательным связыванием различных ионных и молекулярных форм индикаторов псевдофазой.

6.4. Изменение режима мицелл

6.4.1. Гидрофобные противоионы и специфические солевые эффекты

Изменения, происходящие с мицеллами при варьировании кислотности объемной фазы, как правило незначительны, и значения pK_a^{ac} сравнительно стабильны в достаточно широком диапазоне pH [501].

роком интервале pH. Однако практически все более сильные воздействия так или иначе влияют на мицеллы ПАВ, склонность которых к полиморфизму проявляется даже без каких-либо добавок, лишь за счет повышения концентрации ПАВ [428].

Только в первом приближении можно считать, что добавление индифферентных фоновых электролитов оказывается лишь на значении Ψ ; это воздействие учитывается моделью экранирования поверхностного заряда (см. раздел 6.3.3). Мицеллы всех ионных ПАВ в большей или в меньшей мере изменяют свою форму при введении неорганических [372,428,474,501,502] и особенно – органических [428,465,485-488,502,503] электролитов. Это приводит к изменению характера гидратации поверхности и, следовательно, может оказаться на значениях γ_i и pK_a^i индикатора. Исключаемые, как правило, из отдельного рассмотрения величины f_i^m могут отражать также и влияние внешних факторов (например, ионной силы водной фазы) на свойства мицеллярной среды.

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

1) Первый тип трансформаций выражается в усиении анизометричности мицелл – превращение сферических либо эллипсоидных мицелл ПАВ в вытянутые, характеризуемые различными авторами как веретенообразные, цилиндрические, нитеобразные, «червебобразные» ('worm-like') [372,428,465,474,485-488,501-503]. Так, мицеллы ДСН в присутствии NaCl могут удлиняться до 70 нм, а мицеллы ЦТАБ в присутствии NaBr – примерно до 50 нм [502]; усматривается даже аналогия между такими системами и растворами полиэлектролитов [502]. Эти изменения особенно наглядно проявляются в изменении реологических свойств мицеллярных растворов. В растворах катионных ПАВ добавление некоторых органических (обычно ароматических) противоионов приводит к сильному структурированию коллоидной системы.

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

В разделе 6.3.3 уже отмечалось, что структурные изменения существенно отражаются на значениях pK_a^{ac} сульфофталеинов. Аналогичные выводы можно сделать и для бетаиновых индикаторов Райхардта [476].

Но с этими сольватохромными индикаторами удалось наблюдать еще и особое явление – вытеснение этих исключительно крупных по размеру дипольных молекул на периферию мицелл катионных ПАВ, «вытягивающихся» под действием добавок тозилата, гидросалицилата, бензоата и многих других органических ионов [449,476]. Этот вывод был сделан нами на основании существенного (до 70 нм) гипсохромного сдвига полосы переноса заряда стандартного бетамина, связанного мицеллами ЦТАБ или ЦПХ, при введении 10-кратного избытка некоторых органических ионов – взамен ожидавшегося небольшого батохромного сдвига, отражающего общую гидрофобизацию мицелл. И действительно, батохромные сдвиги наблюдаются при более высоких концентрациях ПАВ; парадоксальный же гипсохромный сдвиг, наблюдавшийся лишь при определенных концентрациях ПАВ (около 0.001 М) и красителя, отражает начало тех структурных изменений, которые затем приводят к желатинированию системы. В дальнейшем совместно с Н.А. Водолазкой и А.А. Корниенко был испытан ряд других индикаторов Райхардта; всего было исследовано более двадцати анионов (включая и неорганические, например, SiO_3^{2-}), причем некоторые органические анионы не вызывают указанных эффектов ни при каких концентраци-

онных соотношениях. Так, для нитробензоатов всегда наблюдается лишь батохромный сдвиг полосы. Эти различия во влиянии анионов бесспорно связаны с особенностями строения образующихся мицелл.

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

2) Другую разновидность модификации претерпевают мицеллы катионных ПАВ при добавлении анионов с длинной алифатической цепью ($C_7H_{15}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$, $C_{10}H_{21}SO_3^-$) либо симметричных гидрофобных ионов [$B(C_6H_5)_4^-$, ClO_4^-]. В этом случае мицеллярные системы уже начинают проявлять свойства лиофобных дисперсий (скорее – суспензий), переставая быть лиофильными (термодинамически устойчивыми). Это естественно, поскольку, например, тетрафенилборат используется как осадитель катионных ПАВ [508]. А сео?ае ДСН аналогичное воздействие оказывает, например, ион $N(H-C_7H_{15})_4^+$, а также ЦП $^+$ и ЦТА $^+$; смеси катионных ПАВ с анионными в большинстве случаев также ведут себя как лиофобные дисперсии. Мутность и вязкость подобных систем, коагуляция их под действием неорганических солей, чередование зон стабильности и нестабильности исследованы в ряде работ, в том числе и выполненных в нашей лаборатории [509].

Несмотря на целый ряд особенностей и оттенков в поведении коллоидных систем можно утверждать, что первый тип структурных изменений мицелл ионных ПАВ происходит главным образом тогда, когда противоионы имеют выраженное дифильное строение, а второй тип – главным образом в случае симметричных («псевдосферических») противоионов. Дифильные противоионы способны достаточно глубоко проникать в мицеллы своей гидрофобной частью [479,487], в то время как симметричные гидрофобные противоионы остаются на мицеллярной поверхности, ослабляя ее гидратацию, а значит, и агрегативную устойчивость коллоидной системы в целом. Исключением являются лишь те противоионы, которые сами являются поверхностно-активными ионами с особенно длинным углеводородным хвостом. В этом случае углеводородные радикалы противоположно заряженных поверхностно-активных ионов образуют компактное гидрофобное ядро коллоидной частицы, поверхность же последней покрыта гидрофобной солью, вследствие чередования нейтрализующих друг друга противоположно заряженных ионных головок. В этом случае поверхность гидратирована слабо, и системы обычно нестабильны как при низких, так и при высоких температурах.

6.4.2. Неионные добавки к мицеллам ионных ПАВ. Смешанные мицеллы

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

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

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

может приводить в конечном счете к распаду мицелл ПАВ ввиду повышения растворимости мономеров ПАВ [145,513,514].

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

Модификация мицелл ионных ПАВ молекулами спиртов оказывает существенное влияние на скорости протекания различных реакций [516], на фотоионизацию тетраметилбензидина [520], на значения констант связывания ионов индикаторов мицеллами [468]; добавки пентанола-1 к подвижной фазе, содержащей мицеллы ДСН, позволяет усовершенствовать ряд аналитических определений методом ВЭЖХ [365,521].

Для нас здесь представляет особый интерес влияние добавок органических растворителей на значения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллами [391,436,437,468,469]. Однако при этом влияние органических растворителей (0.1-0.3 М ацетона, пентанола-1) оказалось гораздо заметнее в случае анионных ПАВ (рис. 13). Этот универсальный факт, наблюдаемый для всех индикаторов, отражает, как мы полагаем, тот факт, что сильно гидратированная поверхность мицелл ДСН заметно «осушается» по мере вступления молекул спирта в область Штерна.

В самом деле, значение параметра E_T^N в 0.05 М растворах ДСН (0.840) снижается до 0.796 при введении 0.3 М $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ [437].

Есть указания на то, что в монослоях ДСН – спирт на границе раздела вода/ воздух упорядоченные структуры образуются в значительной мере за счет взаимодействия сульфатной группы ПАВ с гидроксильной группой спирта [514].

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

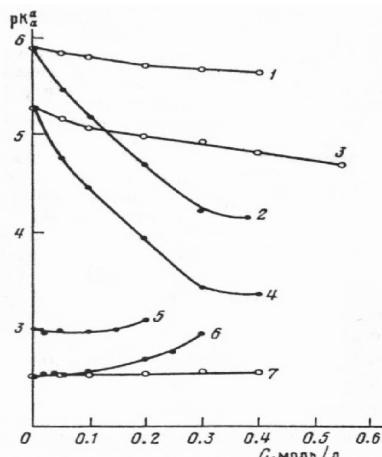
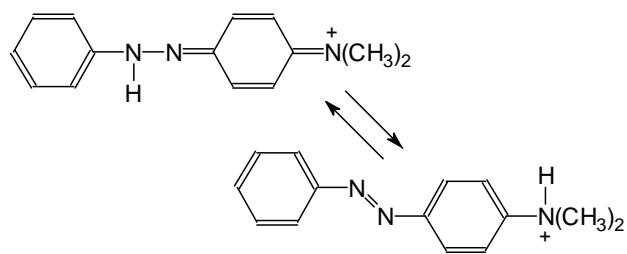


Рис. 13. Зависимость значений pK_a^{ac} катионов гексаметокси красного (1,2) и метилового желтого (3,4) в системах 0.02 М ДСН – ацетон (1,3) и 0.05 М ДСН – пентанол-1 (2,4), а также мономоногидратного бромфенолового синего в системах 0.02 М ЦТАБ – пентанол-1 (5,6) и 0.02 М ЦТАБ – ацетон (7). Ионная сила буферных растворов: 1-4: 0.01 М ($\text{NaCl} + \text{буфер}$), 5: 0.05 М ($\text{NaBr} + \text{HBr}$), 6,7: 0.01 М ($\text{NaBr} + \text{HBr}$) [437].



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

Но сильное снижение значений pK_a^{ac} в мицеллах ДСН при прибавлении пентанола-1 является весьма общим явлением и наблюдается не только для гексаметокси красного и метилового желтого (рис. 13) [436,437], но и для 4-гептадецил-7-гидроксикумарина [391], н-децилэозина [436] и родамина Б [469]. Вряд ли можно особенно сильно снижение pK_a^{ac} для катионных красителей объяснить диссоциацией ионных пар, существование которых предполагается рядом авторов [390-393,406,470] (смотри раздел 6.3.2), – ведь и при введении в мицеллы молекул спирта остаются (и даже улучшаются) возможности для ассоциации катионов индикаторов с сульфатными группами.

Далее, если угловой коэффициент зависимостей pK_a^{ac} от логарифма концентрации противоиона, b , принимается равным $1 - \alpha$ и для мицелл, содержащих спирт, то следующие данные для индикатора гексаметокси красного, полученные в 0.02 M растворе ДСН без добавок пентанола-1 [ур. (66)] и в присутствии 0.2 M пентанола-1 [ур. (67)]

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

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

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

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

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

Вероятно, наиболее существенное влияние на значения pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах ионных ПАВ оказывают добавки коллоидных неионных ПАВ, способных к мицеллообразованию. Введение этих компонентов в мицеллярные растворы ионных ПАВ приводит к образованию смешанных мицелл. Свойства смешанных ион-неионных мицелл и монослоев исследовались неоднократно [514,526-530].⁴²

Общепринята точка зрения, согласно которой образуются мицеллы только одного состава (с учетом, конечно, некоторого узкого распределения по размерам, собственного даже мицеллам ДСН). Исключение могут составлять ПАВ с перфторированными радикалами, способные проявлять несовместимость с дифильными молекулами (ионами), имеющими углеводородные хвосты. Некоторые данные о фторсодержащих ПАВ имеются в цитируемой литературе [531]. Недавно данные о поведении парамагнитных зондов (Mn^{2+} и других) в системах вода – анионное ПАВ ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\text{Na}$, $n = 10, 12, 14$) – неионное ПАВ (твин 40, тритон X-100) были объяснены существованием двух видов смешанных

⁴² В последние два десятилетия в литературе накопилось огромное количество публикаций, посвященных разнообразным свойствам смешанных мицелл. Мы упомянем лишь те из них, которые необходимы для интерпретации протолитических равновесий.

мицелл, а именно, состава 1:1 и 1:2 [532], причем последние, по мнению авторов, не способны к связыванию противоионов. Несмотря на то, что метод парамагнитных зондов способен, вообще говоря, давать ценную информацию о мицеллярных системах [533], вышеуказанный вывод о существовании мицелл различного состава, не согласующийся с данными других авторов [145,526,528,530,534-538], требует основательной проверки.

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

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

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

Смеси ионных и неионных ПАВ обладают ценными моющими и пенообразующими свойствами [514]. В них становится возможным плавное регулирование различных свойств, например, значений q_s , а следовательно, и Ψ [145,535-540], что существенно при взаимодействии мицелл ионных ПАВ с полиэлектролитами [540]. Даже поверхностный анализ литературы указывает на то, что смешанные мицеллы как реакционные среды обладают целым рядом особенностей. Известно, в частности, что смешанные мицеллы менее благоприятны для солюбилизации барбитуровых кислот, чем мицеллы индивидуальных компонентов [541]. Напротив, при исследовании ряда явлений в смесях ПАВ наблюдаются синергетические эффекты [514,528,536]. Положение таутомерного азогидразонного равновесия в мицеллах неионного ПАВ существенным образом смещается при введении ДСН, что связано с образованием смешанных мицелл [542]. Явление обесцвечивания 4-фенилазо-1-нафтола под действием синглетного кислорода наблюдалось лишь в смесях анионного и неионного ПАВ, и не наблюдалось ни в мицеллах индивидуальных ПАВ, ни в смесях катионного ПАВ с неионным [543]; авторы объясняют такую повышенную реакционную способность гидрофильно-гидрофильным взаимодействием в поверхностном слое смешанных мицелл [543].

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

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

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

В наших опытах со смесями ДСН + неионное ПАВ [437] обнаружился, в согласии с литературными данными, целый ряд особенностей этих систем. Так, имеет место сдвиг таутомерного равновесия протонированной формы метилового желтого в сторону бесцветной азо-формы (смотри выше), чего не наблюдалось в мицеллярных растворах ДСН. Далее, происходит медленное необратимое темновое обесцвечивание красной формы указанного красителя, также не происходящее в растворах ДСН. Наконец, есть основания

полагать, что равновесие в смешанных мицеллярных растворах неионных ПАВ с ДСН (но не с катионными ПАВ) устанавливается медленно, что согласуется с имеющимися косвенными указаниями [543]; было обнаружено, что индикаторы предпочтительно вносить в систему лишь после того, как смесь ПАВ после перемешивания выдерживалась несколько часов [437]. С другой стороны, здесь нужно считаться и с указаниями относительно возможного старения растворов неионных ПАВ [560].

На **відео** **п?iaaaai** цикл работ по исследованию влияния смешанных ион-неионных мицелл на кислотно-основные равновесия индикаторов [281,419,436,437,453,454,472]. Как правило, значения pK_a^a определяли в изомолярных смесях ПАВ, при переменном x и постоянной суммарной концентрации компонентов. При изучении катион-неионных смесей на всем диапазоне составов ($1 \geq x \geq 0$) испытано 5 катионных и 6 неионных ПАВ, при различных суммарных концентрациях (0.0004-0.03 М) и ионных силах (0.01-0.6 М), всего 42 системы. Было изучено также 13 систем типа «ДСН + неионное ПАВ» при суммарной концентрации ПАВ от 0.005 М до 0.10 М и $[Na_w^+]$ от 0.01 М до 0.4 М. При $x = 0$ в некоторых случаях проводилась экстраполяция pK_a^a на полное связывание ($pK_a^a \rightarrow pK_a^{ac}$; смотри раздел 6.5). Некоторые опыты проведены также в растворах оксиэтилированных анионных ПАВ [281,419]. Типичные зависимости представлены на рис. 14.

Все без исключения зависимости подобного рода монотонны. Но более подробный анализ зависимостей

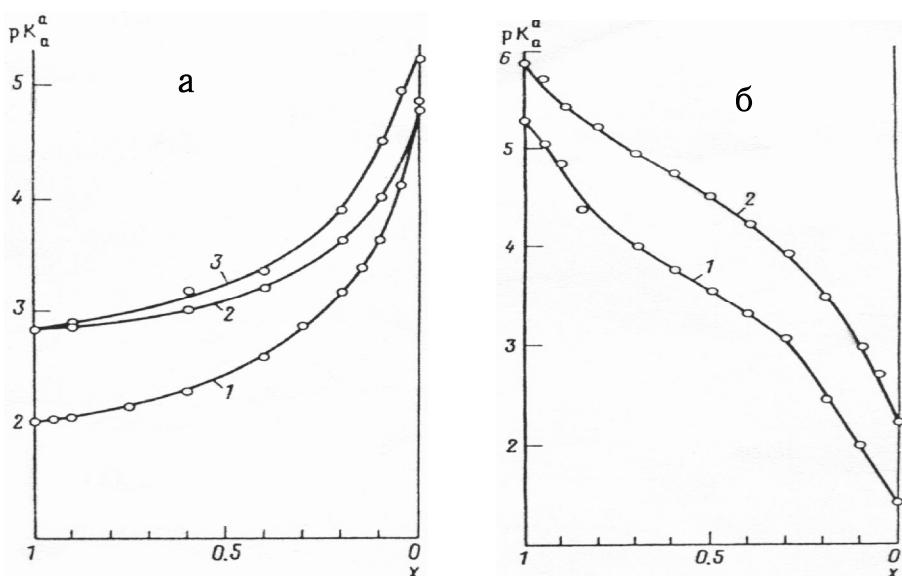


Рис. 14. а) Зависимость значений pK_a^a бромфенолового синего от молярной доли ЦТАБ в его смесях с нонилфенолом 12 (1,2) и твином 60 (3) при суммарной концентрации ПАВ 0.003 М и ионной силе 0.01 М ($NaCl +$ буфер) (1) и 0.05 М ($NaBr +$ буфер) (2,3); б) зависимость значений pK_a^a метилового желтого (1) и гексаметокси красного (2) от молярной доли ДСН в его смесях с нонилфенолом 12 при суммарной концентрации ПАВ 0.02 М и ионной силе 0.01 М ($NaCl +$ буфер). По данным работы [437].

pK_a^{ac} от x , а следовательно, от состава смешанных мицелл, осуществить непросто. Дело в том, что сильное и при этом весьма различное дифференцирующее действие мицелл ионных и неионных ПАВ, рассмотренное в разделе 6.2, уже изначально определяет неодинаковость разностей pK_a^{ac} в ионных и неионных мицеллах для различных индикаторов (таблицы 5-8), а, следовательно, и особенностей хода обсуждаемых зависимостей. Таё, например, разность pK_a^{ac} в мицеллах неионного ПАВ и ЦПХ составляет

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

Сопоставление зависимостей pK_a^a от состава смеси ионного ПАВ и неионным показало, что многие особенности строения ПАВ на общий ход кривой практически не влияют.

Что касается влияния суммарной концентрации ПАВ, то оно проявляется лишь в связи с изменением концентрации противоиона в объемной фазе при диссоциации различных количеств катионного ПАВ; по достижении определенной концентрации, существенно превышающей критическую ККМ*, влияние суммарной концентрации не ощущается.

На примере индикатора бромфенолового синего показано, что переход от одного катионного ПАВ к другому в смешанных катион-нейонных мицеллах приводит к ощутимым изменениям лишь при варьировании строения катионной головки (например, переход от алкилтриметиламмония к алкилпиридинию, см. раздел 6.2), причем лишь при больших значениях x . Варьирование природы неионного ПАВ как в смеси с катионными ПАВ, так и с ДСН (в последнем случае использовался индикатор метиловый желтый) приводит к некоторым изменениям значений pK_a^{ac} в области малых x , наподобие того, как это имеет место для бромтимолового синего (табл. 7).

Значительный рост ионной силы объемной фазы сближает значения pK_a^{ac} в ионных и неионных мицеллах, поэтому зависимости, аналогичные представленным на рис. 14, становятся более пологими.

Обычно зависимости для катион-нейонных смесей начинают резко возрастать лишь после $x \approx 0.5$ (реп. 14а), а ті в?айу кае заметное убывание зависимостей для анион-нейонных смесей начинается уже с первых добавок неионных ПАВ (рис. 14б). Причем такое поведение в смешанных мицеллах на основе анионного ПАВ особенно характерно для индикаторов с типом заряда +/0 [436,437], в то время как деу децилэозина [436] и 1-гексадецил-5-гидроксихинолина [538] па?аua порции неионного ПАВ влияют на значения pK_a^{ac} не столь сильно. Выше уже отмечались такие же особенности влияния добавок органических растворителей на pK_a^{ac} индикаторов в мицеллах катионных и анионного ПАВ. Вероятно, наряду с «разбавлением» поверхностного заряда ионных мицелл молекулами неионных ПАВ, отражающимся на значениях Ψ , имеет место и изменение сольватационных свойств поверхности, а также степень гидратации последней. «Сольватационные» факторы («осушающее действие» органических молекул) особенно значительны в случае сильно гидратированных мицелл ДСН (значения E_T^N отчетливо снижаются при добавках неионных ПАВ). И опять-таки, как обычно, «обезвоживание» более существенно оказывается на индикаторах с типом заряда +/0.

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

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

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

Если для упрощения предположить, что в правой части изменяется лишь величина y , то это уравнение в принципе объясняет круто восходящий участок зависимости 14а при малой доле катионного ПАВ, в чем нетрудно убедится путем численных расчетов [454]. Разумеется, такой подход весьма упрощенный, так как при изменении x в правой части ур. (69) изменяются не только значения y , но и значения других параметров. Если изменения \bar{n} и s_{mic} и компенсируют друг друга, то рост α совсем не обязательно будет компенсирован.

роваться изменениями значения pK_a^i , которое может при варьировании состава смешанных мицелл изменяться сложным образом. Но, во всяком случае, без роста α , безусловно имеющего место при снижении x [536,539,550,551,553], зависимость (69) возрастала бы еще более резко со снижением x и y . Но?ii eua y?anou, чоi снижение x несколько уменьшает вклад катионного ПАВ в ионную силу объемной фазы, а происходящий одновременно с этим рост α дает противоположный эффект.

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

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

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

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

Хотя различные методы, применяемые для оценок значений α , могут «чувствовать» различную часть противоионов (например, потенциометрия, кондуктометрия или электрофорез), все же общая тенденция всегда подтверждается и имеет вполне понятное объяснение: «разбавление» ионных ПАВ неионными приводит к тому, что даже при полной диссоциации ионного ПАВ поверхностная плотность заряда будет сравнительно невысокой. Некоторые авторы [539,553] полагают, что *xa?aeoa?* изменений α при малых y согласуется с теорией Мэннинга, развитой для полиэлектролитов. В соответствии с этой теорией [562], конденсация противоионов на многозарядном ионе полиэлектролита начинается лишь с определенной «критической» поверхностной плотности заряда. Для смешанных мицелл вводится даже понятие «критического состава», при котором конденсация противоионов уже не происходит [553]. Следует, однако, иметь в виду, что есть существенное различие между строением мицелл ПАВ (в том числе и смешанных мицелл) и молекулы полиэлектролита. В последнем случае при некотором критическом (пороговом) значении q_s электростатическое отталкивание, вызывающее разворачивание статистического клубка, преодолевается гидратацией заряженных участков.⁴³ В случае же мицелл

⁴³ Автор выражает благодарность Л.В. Мирошник за полезное обсуждение данного вопроса.

ПАВ, легко изменяющих свою форму и размеры, можно скорее предположить постепенное и непрерывное снижение количества противоионов, связанных в гидрофильной части.

Предварительный анализ зависимости pK_a^{ac} от y был уже дан выше [ур. (69)]. Раннее этот вопрос подробнее. Специфика сольватации индикаторов в смешанных мицеллах обуславливает некоторые особенности этой зависимости в следующих системах: 4-гептадецил-7-гидроксикумарин в смесях додецилтриметиламмоний хлорида с $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$ [538], бромфеноловый синий в смесях ЦТАБ с нонилфенолом 12 и твином 60 [437], децилфлуоресцеин в смесях ЦПХ с твин 80 [454], и других. Не вполне удачным представляется нам выбор индикатора фенолового красного **аεу εηηεаai aai εу nianae** тетрадецилтриметиламмоний бромида с бриджем 35 [539], так как анионы этого индикатора, как показывают наши опыты, недостаточно полно связываются мицеллами. Так, **а ченоii panoai?а наε i i i a I AA** даже при концентрации последнего 0.1 М возможно неполное связывание [453].

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

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

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

При этом для каждого состава смешанных мицелл использовали значения α , найденные из зависимости pK_a^{ac} от $\lg[Br_w^-]$. Однако значения молекулярных площадок получались при этом явно заниженные. Например, при $r = 3$ нм расчет дает $s_\oplus = 0.128 \text{ нм}^2$ и $s_o = 0.21 \text{ нм}^2$, а при $r = 0.165$ нм $s_\oplus = 0.144 \text{ нм}^2$ и $s_o = 0.153 \text{ нм}^2$. Для границы раздела вода/ воздух соответствующие значения гораздо выше [145,465,473,563]. В связи с использованием формулы сферического ДЭС нужно оговорить, что хотя мицеллы бриджа 35 имеют, по некоторым данным, скорее цилиндрическую форму [369], мы считаем возможным применить данный алгоритм, так как ход зависимости pK_a^{ac} от y для бромфенолового синего такой же, как с другими неионными ПАВ, в том числе и образующими сферические мицеллы.

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

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

результате изучения влияния смесей ионных и неионных ПАВ на цветные реакции ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pd^{2+} с пиридиазосоединениями [555].

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

6.4.3. Особенности влияния микроэмulsionий

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

Нельзя также исключать и погружение наиболее гидрофобных реагентов во внутреннюю часть микрокапель. Если даже для мицелл неионных ПАВ (схема 6,в), в соответствии с представлениями, развитыми В.В. Манком с соавторами [565], справедлива модель, названная «двухслойной» (а по существу – это трехслойная модель, если рассматривать и наиболее гидрофобную часть – ядро), то тем более можно предположить наличие существенно различающихся по своим сольватационным свойствам областей в микрокаплях. Таблица 10, иллюстрирующая характер влияния природы всех компонентов микроэмulsionий на значения pK_a^{ac} бромтимолового синего, является по существу продолжением табл. 7.

Таблица 10. Влияние природы компонентов микроэмulsionии на значения pK_a^{ac} бромтимолового синего ($\phi = 1.3\%$, $I = 0.05\text{ M}$; 298 К) [249,466]

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

^a $\phi = 0.65\%$.

Очевидно, что хотя значения pK_a^{ac} в среднем несколько выше, чем в случае мицелл неионных ПАВ (табл. 7), здесь также можно сделать вывод о значимости, но незначительности влияния природы компонентов неионных микроэмulsionий.

Вообще, исследования проводились нами главным образом при объемной доле органической фазы, ϕ , п?уаea одного процента. Значения ϕ могут быть и значительно выше, например, до 70% [431,566], но в этом случае в непрерывной фазе «свободной» воды практически уже не будет, и интерпретация экспериментальных значений pH (а, значит, и pK_a^{ac}) представляет собой сложную задачу.

Систематическое исследование протолитических равновесий индикаторов различных классов в микроэмульсиях было проведено нами совместно с Ю.В. Исаенко, Н.А. Водолазкой, С.Т. Гогой, Н.В. Саламановой и другими сотрудниками [171,249,461,466]. На рис. 15 представлена зависимость pK_a^{ac} серии индикаторов различного строения в микроэмульсиях от pK_a^{ac} в мицеллярных растворах соответствующего ПАВ (ЦПХ и ДСН). Очевидно, что принципиальных различий между влиянием микроэмульсии и «материнской» мицеллярной системы не наблюдается. Этот вывод важен для прогнозирования влияния микроэмульсий различного типа на положение равновесий органических реагентов.

Это важное наблюдение является доводом в пользу того, что индикаторные красители, диссоциирующие в псевдофазе как кислоты, находятся в микроэмульсиях примерно в том же окружении, что и в мицеллах соответствующего ПАВ, а, значит, локализованы в поверхностной области микрокапель микроэмульсий, а не во внутренней, менее полярной

области. Угловой коэффициент зависимости (71) близок к единице, и можно считать, что дифференцирующее действие микроэмульсий в целом близко к таковому для мицелл ПАВ.

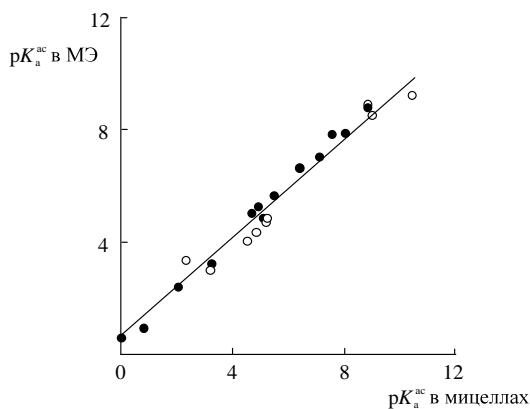


Рис.15. Зависимость значений pK_a^{ac} индикаторов различного строения в микроэмульсиях ($\phi = 1.3 \%$, ПАВ + бензол + пентанол-1) от значений pK_a^{ac} в мицеллах соответствующего ПАВ; $I = 0.05 \text{ M}$; 298 K; • – катионное ПАВ, ○ – анионное ПАВ [171].

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

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

В этих опытах, результаты которых представлены в табл. 10 и на рис. 15, мольное отношение ПАВ : спирт : углеводород обычно составляло 1 : 2.5-6.5 : 0.7-1.4, а в случае анионных микроэмульсий – 1 : 7 : 4.

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

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

Применение серии сольватохромных бетаинов Райхардта различной липофильности продемонстрировало, что область локализации даже самых липофильных бетаинов характеризуется значением параметра полярности E_T^N не ниже 0.4, и наличие в микрокаплях «чистого» углеводородного ядра маловероятно [461]. Важно подчеркнуть, что для любого индикатора в той или иной микроэмульсии мы всегда наблюдали только одну полосу переноса заряда. Таким образом, несмотря на исключительно выраженную сольватохромию бетаинов Райхардта, для них не удается обнаружить наличия двух явно выраженных состояний в псевдофазе – адсорбированного и абсорбированного, – которые наблюдались

для некоторых других соединений в мицеллах ПАВ [424,440,444] и в липосомах фосфолипидов [347], хотя именно в микроэмulsionях, с учетом их неоднородности, можно было бы ожидать подобного явления.

В среднем значения E_T^N , оцененные при помощи стандартного бетаина Райхардта в микроэмulsionях на основе ДСН, катионных и неионных ПАВ, составляют 0.810, 0.708 и 0.645-0.702, соответственно [461]. Исследование спектров и протолитических равновесий целого набора сольватохромных бетаинов различной гидрофобности (всего – 11 соединений) в мицеллах анионных, катионных и неионных коллоидных ПАВ, проведенное автором совместно с Ю.В. Исаенко и Н.А. Водолазкой, позволило провести отбор красителей этой группы, дающих наиболее объективную информацию о поверхностном слое псевдофазы; опубликованную на эту тему работу [567] можно считать предварительным сообщением.

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

Еще более низкие значения E_T^N (даже ниже 0.50) наблюдаются в водных растворах сополимеров акриламида и N-алкилакриламида, ассоциирующих вследствие гидрофобного взаимодействия [569].

Наконец, в последнее время при помощи сольватохромных индикаторов, в том числе бетаинов Райхардта, получены новые данные о полярности твердых поверхностей модифицированных и немодифицированных кремнеземов [570].

6.5. Неполное связывание реагентов псевдофазой. Избирательное связывание и дифференцирующее действие организованных растворов

6.5.1. Растворы коллоидных ПАВ при $c < KKM$

Вначале рассмотрим системы «краситель + ПАВ», в которых концентрация коллоидных ПАВ не всегда достигает ККМ. При исследовании таких систем с использованием спектров поглощения или флуоресценции концентрация красителей обычно поддерживается постоянной и достаточно низкой (порядка 10^{-5} - 10^{-6} М), а концентрация ПАВ варьируется от таких же значений до ККМ и выше. Несмотря на исключительное разнообразие подобных систем и большое число соответствующих публикаций (которые здесь невозможно охватить полностью), их объединяет нечто общее, а именно: ступенчатый характер взаимодействий. Рассмотрим некоторые наиболее типичные случаи.

Достаточно подробно изучено взаимодействие красителей с неионными ПАВ [145,320,571-581]. Исследовано связывание мицеллами ПАВ анионов бромфенолового синего [320,571], эритрозина [145,572], азо-красителей [573,578,580], антрахинонов и других красителей [574,575,577], в том числе катионных [579], определены ККМ неионных ПАВ при помощи красителей [572,576,581]. При этом в ряде случаев удается идентифицировать комплексные субмицеллярные частицы, содержащие ионы или молекулы красителей и молекулы ПАВ. Многие авторы трактуют подобные образования как смешанные мицеллы. Естественно, в таком случае значения ККМ ПАВ, определенные по изменению спектра поглощения либо флуоресценции индикатора, могут быть заниженными по сравнению со значениями, определенными другими методами.

Особенно явно проявляется ступенчатый характер взаимодействий в случае, когда ионный краситель взаимодействует с противоположно заряженным ионом ПАВ. Причем это имеет место при взаимодействии как катионных красителей с анионным ПАВ [582-591], так и анионных красителей с катионными ПАВ [592-598]. Большинство этих систем изучено спектрофотометрически; в некоторых случаях авторы оценивали константы связывания ионов красителей мицеллами ПАВ [582,584], но практически всегда исследование, начинавшееся с концентраций ПАВ, много меньших ККМ гомомицелл, указывало на образование электронейтральных ионных ассоциатов (малорастворимых солей), затем – смешанных мицелл, в которых ионов ПАВ лишь немногим больше, чем красителя, и лишь по достижении заметных избытков ПАВ возникали мицеллы данного коллоидного элек-

тролита, содержащего изолированные ионы красителя. Имеются данные о поведении родамина 6Ж и пинацианола в растворах ДСН [583,585], амфи菲尔ных гемицианинов [587], стириловых пиридиниевых красителей [588] и других гетероциклических красителей и люминофоров [584,586,589,590] в растворах того же ПАВ, а также родамина 6Ж в растворах поливинилсульфата [591]. В последнем случае спектральные эффекты рассматриваются как проявление так называемой метахромазии, сводящейся обычно к усилению димеризации красителей в присутствии полиэлектролитов и в особенности биомолекул [599,600]. Взаимодействия подобного типа, которые могут быть вызваны отчасти и «послойной укладкой» хромофорных систем красителей, *не заану не рассматриваются*.

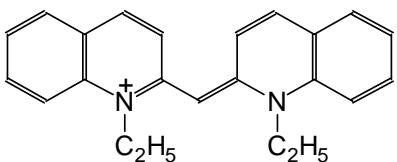
Спектрофотометрические, тензиметрические и кондуктометрические исследования Э. Колихмена позволили доказать образование непроводящих электрический ток ассоциатов анионов HR^- и R^2- с поверхностно-активными длинноцепочечными катионами в водном растворе [592]. Г. Зутроен [593] получил сходные результаты, хотя и интерпретировал их несколько иначе. Но во всех случаях отмечается, что значения ККМ катионных ПАВ, определенные при помощи анионных индикаторных красителей, будут существенно заниженными. Интересный цикл работ был проведен Р. Ривсом с сотрудниками [594,595]. Образование смешанных мицелл с катионными ПАВ (обычно – с малыми числами агрегации) может сопровождаться сдвигом положения азо-хингидразонного тautомерного равновесия в области концентраций ПАВ, заметно меньших ККМ гомомицелл. Образование смешанных мицелл краситель + катионный ПАВ (или, по другой терминологии, предмицеллярных агрегатов) наблюдалось для эриохромовых красителей [596], анионных порфиринов [597] и кумасси бриллиантового голубого Ж [598].

Еще П. Макерджи и К. Майзелз [601], *имевшуюся на тот момент литературу и проведя собственные всесторонние исследования, показали на примере катионного красителя пинацианола в растворах анионного ПАВ, а также анионов HR^- и R^2- бромфенолового синего в растворах катионного ПАВ, что в таких системах образуются вначале (при малых концентрациях ПАВ) комплексные соли красителя с ПАВ. Поэтому абсолютные значения ККМ ПАВ, оцениваемые индикаторным методом [145,602], могут быть смещены.* Следовательно, предпочтительны методы определения ККМ при помощи нейтральных индикаторов, например, люминофоров типа пирена, применимые для исследования мицеллообразования катионных, анионных и неионных ПАВ [603].

Возможность титрования растворов анионных ПАВ растворами катионных ПАВ, проводимого в присутствии красителей в двухфазных системах [604], также основывается на образовании ассоциатов разноименно заряженных ионов ПАВ и красителей. Что касается такого рода ассоциации в водных растворах, *является гидрофобное взаимодействие, усиленное электростатическим притяжением. В связи с этим здесь можно упомянуть и взаимодействие разноименно заряженных ионов красителей в водных растворах [605]*, причем соответствующие ассоциаты распадаются вследствие «отвлекающего» действия ионных ПАВ [606].

В литературе накопилось множество работ, посвященных сравнительному исследованию *кислотно-основных индикаторов, сольватохромных красителей и люминофоров в растворах ПАВ различных типов, как в домицеллярной области, так и при $C_{ПАВ} < K_{КМ}$ [607-612]*. При этом важно учесть, что часто связывание мицеллами ПАВ может сильно изменять спектр флуоресценции, мало изменяя спектр поглощения, как это имеет место, например, в случае 7-этоксикумараина [610]. Иногда принципиальное различие во влиянии одноименно и разноименно заряженных ионов ПАВ на ион красителя проявляется особенно отчетливо; так, димеры некоторых тиакарбоцианиновых красителей разрушаются в присутствии ПАВ при $C_{ПАВ} > K_{КМ}$, но в случае противоположно заряженных ионов ПАВ димеры превращаются в H- и J-агрегаты уже при $C_{ПАВ} << K_{КМ}$, и лишь вблизи ККМ происходит окончательное превращение красителей в димеры [611].

Нами было обнаружено, что анионные ПАВ различного строения оказывают совершенно различное влияние на состояние катионного красителя псевдоизоцианина [613]:



Уже при концентрации красителя порядка 10^{-5} М в разбавленных растворах оксиэтилированного алкилсульфата образуются стабильные во времени флуоресцирующие J-агрегаты красителя (которые в водных растворах при комнатной температуре возникают, как известно, лишь при концентрациях порядка 10^{-2} М), а алкилбензолсульфонаты индуцируют образование H-агрегатов красителей. По мере приближения СПАВ к ККМ во всех случаях наблюдается лишь спектр мономеров красителя, адсорбированных поверхностью мицелл [613]. Есть сообщение об образовании J-агрегатов порфиринов в предмицелярных растворах ДСН [614].

В связи с проблемой равновесия между двумя возможными состояниями связанных соединений – адсорбированным на поверхности мицелл и абсорбированным ядром [423,424,444] – представляют интерес исследования кинетики проникновения красителей в мицеллы и кинетики перехода с поверхности вовнутрь мицелл [612].

За последние полвека накопилось особенно много интересных данных о влиянии ПАВ на состояние метилоранжа [607,615-625] и гидроксиксантеновых красителей [145,350,426,572,593,602,626-641].

Спектр поглощения аниона метилоранжа при взаимодействии с традиционными катионными ПАВ [607,615,616,618,619,621,622] претерпевает существенный гипсохромный сдвиг. При этом особенно сильный сдвиг наблюдается при СПАВ << ККМ; по достижении ККМ спектр скорее напоминает полосу поглощения метилоранжа в неводных растворителях. Вначале предполагалось образование лишь ассоциатов 1:1, в частности, с катионами $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3^+$ [615], затем было показано [619], что при эквимолярных соотношениях ПАВ – краситель образуются суспензии, при небольшом избытке ПАВ – H-агрегаты красителя, индуцированные длинноцепочечными катионами, при еще больших концентрациях ПАВ – смешанные мицеллы, и далее – гомомицеллы ПАВ с адсорбированными анионами красителя. Сходный характер носят изменения спектров метилоранжа при взаимодействии с дикатионными ПАВ [625] и полиэлектролитами [617]. В этой связи представляют интерес как данные о сольватохромии метилоранжа [618,642], так и сведения о диссоциации соли, образованной анионом метилоранжа и поверхностно-активным катионом, полученные кондуктометрическим методом в водно-органических смесях [643]. Гомологи метилоранжа (этилоранж, бутилоранж) тає?а всаєїааеноа?о n катионными ПАВ [618,624]

Показана возможность аналитического определения катионного ПАВ путем связывания ионного ассоциата метилоранжа с поверхностно-активным катионом мицеллами неионного ПАВ бридж 35 [620], аналогично связыванию мицеллами тритонов X 100 и X 305 ассоциатов двухзарядного аниона бромфенолового синего с четвертичными аммониевыми катионами [556]. Исследовано распределение метилоранжа в водной двухфазной системе, образующейся при взаимодействии бромида додецилтриэтиламмония с ДСН [623], а также поведение этого индикатора в гелях SiO_2 , допированных катионным ПАВ [155], и в пленках Лэнгмюра – Блоджетт [154].

Спектры поглощения и флуоресценции дианионов R^{2-} флуоресцеина и эозина при добавлении катионных ПАВ исследовались многократно [593,602,626-628,630,631,635,637-639,641]. Малые концентрации катионных ПАВ тушат флуоресценцию дианионов этих и других гидроксиксантенов, но по достижении ККМ она, наоборот, возгорается [628,630-632,637-641]. С неионными и анионными ПАВ взаимодействие выражено слабее, хотя по причине своей гидрофобности даже дианионы R^{2-} бенгальского розового Б и эритрозина связываются мицеллами ДСН [281,629,636]. Считается, что анионы гидроксиксантенов при первых добавках катионных ПАВ также образуют электронейтральные малорастворимые ионные ассоциаты, а при несколько больших концентрациях ПАВ – смешанные мицеллы ПАВ-краситель. Достаточно типичная картина изменения спектров представлена на рис. 16.

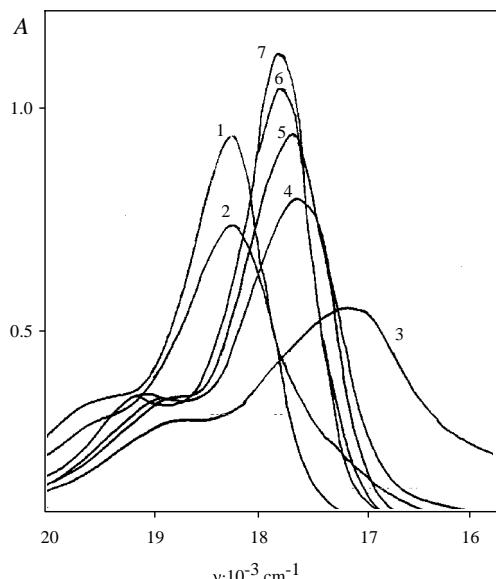


Рис. 16. Спектры поглощения бенгальского розового Б (2×10^{-6} М, длина кюветы 5 см) в водных растворах ЦПХ: 1 – 0; 2 – 1×10^{-5} ; 3 – 2×10^{-5} ; 4 – 6×10^{-5} ; 5 – 1×10^{-4} ; 6 – 2×10^{-4} ; 7 – 2×10^{-3} М ЦПХ; pH 6.9, 0.01% поливинилового спирта [439].

значения констант связывания определить не удается, вопреки данным некоторых авторов [426]. По достижении ККМ ЦПХ образуются мицеллы ПАВ, содержащие связанные (вероятно, в области Штерна) ионы красителя – не более чем один ион на одну мицеллу; такие системы (кривая 7) уже достаточно стабильны.

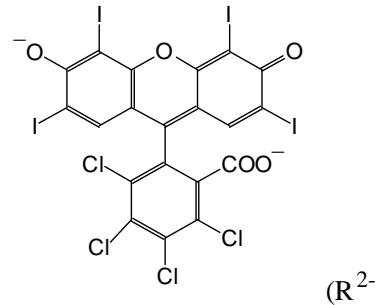
Спектры наподобие кривой 3 трактуют иногда как спектры J-агрегатов – например, для эозина при малых концентрациях ЦПХ [631]. Более типичные спектры таких агрегатов зарегистрированы в случае бенгальского розового Б с цвяттерионным ПАВ [641].

В мицеллярных растворах ЦПХ локализация иона R^{2-} в углеводородном ядре мицелл катионного ПАВ в виде ионного ассоциата с двумя катионами, например, $R^{2-} (ЦП^+)_2$ [639], представляется маловероятной [281]; спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции подтверждают, что вытеснения дианиона с поверхности мицелл ЦТАБ в присутствии 2 М KBr не наблюдается [644].

Спектральные и фотофизические свойства гидроксиксантеновых дианионов используют для определения ККМ [626] и чисел агрегации [634]. Наряду с хорошо известными экстракционными методами определения катионных ПАВ и четвертичных аммониевых соединений возможно также использование безэкстракционного метода, основанного на образовании ионных ассоциатов с гидроксиксантеновыми красителями и сдвиге равновесия диссоциации ионов HR^- [633].

Поскольку из вышеизложенного ясно, что для разноименно заряженных ионов ПАВ и красителей образование смешанных мицелл наблюдается практически во всех случаях, представляется полезным предложить следующую трактовку обсуждаемых здесь систем. Рассмотрим ион красителя как крупный гидрофобный противоион. Пусть, например, речь идет о катионном ПАВ. Тогда можно записать выражение (72), подобное тому, которое использовано при выводе уравнений (49), (60) [269,386]:

Спектры дианиона R^{2-} красителя бенгальского розового Б в области концентраций ЦПХ ниже ККМ (в чистой воде при 298 К значение ККМ составляет 0.001 М) изменяются очень сильно [439].



Картина очень напоминает имеющиеся в литературе данные [637];⁴⁴ аналогичные результаты получены нами и для эритрозина. При концентрации ЦПХ ниже ККМ образуются практически нерастворимые в воде ассоциаты анионов красителя с катионами ПАВ и смешанные мицеллы краситель – ПАВ. Хотя во избежание выпадения осадков в систему вводился поливиниловый спирт (0.01%), несколько стабилизирующий образующиеся дисперсии (вероятно, суспензии), надежные

⁴⁴ В то же время, зависимость интенсивности поглощения от pH, приведенная в цитируемой работе [637] для бенгальского розового Б, связанного мицеллами ЦПХ, никак не согласуется с нашими данными [169], неоднократно воспроизведенными для ЦПХ [203,439] и согласующимися с данными для ЦТАБ [281,644].

$$\lg KKM = \text{const} - \lg \{ [Br_w^-]^{b_{Br^-}} + S_{R^-} [R_w^-]^{b_{R^-}} \} \quad (72)$$

Здесь ион Br^- вносится в систему вместе с поверхностью-активным катионом (например, в виде ЦТАБ), а R^- – крупный органический гидрофобный противоион (анионный краситель). Имеется ряд сравнительных оценок свободной энергии гидратации ионов Br^- , Cl^- , NO_3^- с одной стороны, и анионов красителей – с другой, а также констант ионного обмена этих ионов на ионы красителей [330,480,645]; последние параметры близки к параметрам S_i . С другой стороны, имеются корреляции между свободной энергией гидратации противоиона и значением $\lg KKM$ [646]. Таким образом, образование смешанных мицелл ПАВ – краситель при $c_{\text{ПАВ}} \ll KKM$ можно рассматривать как мицеллообразование катионного ПАВ с гидрофобным противоионом с исключительно высоким значением S_i . При нарастающей концентрации ПАВ и постоянной концентрации красителя доля последнего в конечном счете настолько снижается, что образуются гомомицеллы ПАВ, лишь немногие из которых содержат ион R^- .

Константы обмена ионов Cl^- или Br^- на ароматические анионы на поверхности мицелл катионного ПАВ могут быть определены непосредственно по спектрам поглощения [647]. Вероятно, значения S_{R^-} должны быть еще выше, чем S_i для салицилат–, бензоат– или тозилат–ионов, а образующиеся смешанные мицеллы, по крайней мере при эквимолярных соотношениях ПАВ и красителя, ближе ко второму типу дисперсий, рассмотренных в разделе 6.4.1.

В заключение этого раздела отметим работы, в которых сравнивалось влияние ПАВ и циклодекстринов на спектры красителей [648], а также исследовалось взаимодействие краситель – ПАВ в присутствии мочевины и тиомочевины [649], сахаров [650] и циклодекстринов [651]. В последнем случае явно прослеживается конкуренция за анионы эозина, бенгальского розового Б и фенолфталеина между катионами ПАВ и молекулами-рецепторами.

6.5.2. Распределение молекул и ионов между мицеллами ПАВ и водной фазой

На практике чаще определяют не константы распределения, P_i , а «константы связывания», $K_{b,i}$, которые действительно являются постоянными при $[i_m]_t \ll c_{\text{ПАВ}} - KKM$:

$$K_{b,i} = \frac{[i_m]_t}{[i_w]_t} \times \frac{1}{c_{\text{ПАВ}} - KKM} \quad (73)$$

Удобство применения этих величин заключается том, что для вычислений не нужно располагать значениями параметров мицелл; фактически, $K_{b,i}$ есть константа квазихимической реакции: субстрат + мономер ПАВ, находящийся в мицелле \rightleftharpoons связанный субстрат. Константа связывания i -й молекулы или иона мицеллами ПАВ связана со значением P_i соотношением:

$$P_i = K_{b,i} (c_{\text{ПАВ}} - KKM) v_w v_m^{-1} (f_i^w)^{-1}, \quad (74)$$

где v_m и v_w – объемы мицеллярной псевдофазы и водной фазы, соответственно.⁴⁵ Причем при обычной методике работы вторая величина практически совпадает с общим объемом раствора. Помимо концентрационного коэффициента активности связываемой молекулы или иона, то есть субстрата, фактически $K_{b,i}$ и P_i различаются лишь множителем $c_{\text{ПАВ},m}$, равным концентрации ПАВ в мицеллах: $P_i = K_{b,i} c_{\text{ПАВ},m} (f_i^w)^{-1}$. Величина $c_{\text{ПАВ},m}$ есть обратный мольный объем ПАВ в мицеллах, и значение ее составляет несколько М. Сводки значений K_b и P имеются в литературе для самых различных субстратов – от благородных газов до красителей и металло-комплексов [371,382,405,445,512,653-661].

⁴⁵ В некоторых работах [368,652] в соответствующих формулах вместо P фигурирует разность ($P - 1$); это, в частности, получается в том случае, когда при выводе формул сразу же приравнивают объем водной фазы общему объему раствора.

Значения $K_{b,i}$ можно найти по ур. (73), оценивая соотношение общих концентраций $[i]_t$ связанного и несвязанного мицеллами i -го компонента при помощи того или иного метода (например, спектрофотометрического [405,571,572,582]). Для расчета P_i в молярной шкале необходимо располагать значением $c_{\text{ПАВ},m}$ или мольного объема мицеллизованного ПАВ. Значение последней величины для одного из наиболее изученных ПАВ, ДСН, составляет, по оценкам разных авторов, от 0.229 до 0.262 M^{-1} [468]. Но К. Бантон, Л. Ромстед и другие авторы, использующие модель ПИО, псевдофазой считают лишь слой Штерна, и тогда нужно принять $c_{\text{ПАВ},m}^{-1}$ равным 0.140 M^{-1} [382,387].

С другой стороны, удобно использование констант распределения, выраженных в шкале мольных долей: $P_{i,x} = K_{b,i} \cdot 55.5 \cdot (f_i^w)^{-1}$. Согласованность результатов, полученных разными авторами при использовании как одних и тех же, так и различных методов (несколько разновидностей хроматографии, УФ-спектроскопия, исследования диффузии), проиллюстрируем, сравнивая значения $-\Delta G_x = RT \ln P_{i,x}$, характеризующие распределение бензола между водой и мицеллами ДСН. Пятнадцать значений $-\Delta G_x$ попадают в интервал от 17.0 до 18.8 кДж моль $^{-1}$ [368,445,512,656,657], причем наиболее надежными могут считаться значения от 17.3 до 17.85 кДж моль $^{-1}$ [656,657].

В свое время было установлено, что бензол лучше связывается мицеллами катионного ПАВ, чем анионного [368,445]. Однако мицеллы ДСН сравнивали, как правило, с мицеллами ЦТАБ; сопоставление же данных для мицеллярных растворов ДСН и бромида додецилтриметиламмония привело к примерно одинаковым значениям $-\Delta G_x$ [656]. Вероятно, данные о распределении фенола, полученные для ЦТАБ, также не следует распространять на любые катионные ПАВ. В то же время, можно утверждать, что бутанол-1, пентанол-1 и другие спирты лучше связываются мицеллами ДСН, чем катионного ПАВ [445,656] – вероятно, из-за образования водородной связи между группами $\text{O}-\text{SO}_3^-$ и HO .

Уже давно делались попытки установить связь между параметрами распределения в системе вода – мицеллы ПАВ и строением субстратов [368,382,444,445]. В частности, исследовалось взаимодействие неионных азокрасителей с ионами и мицеллами ДСН и находилась корреляция с параметрами липофильности [654]; определены параметры связывания мицеллами ДСН серии замещенных фенолов [655]. Для мицелл как ДСН, так и для других ПАВ теперь имеются большие массивы значений K_b либо P различных нейтральных субстратов [445,656,658,659,661]. Константы связывания барбитуратов мицеллами ДСН и холата натрия определены недавно методом мицеллярной жидкостной хроматографии [660]. Вообще, в последние два десятилетия хроматографические методы широко использовались для определения констант распределения в мицеллярных системах [662,663]. Константы связывания могут быть оценены и по кинетическим данным [369,399].

Особенности связывания различных органических кислот мицеллами ПАВ находят свое выражение в значениях P_i , что, в свою очередь, может служить причиной дифференцирования силы этих кислот в связанном состоянии, с учетом ур. (46).

При распределении ионов между водой и мицеллами ионных ПАВ играет роль, наряду с их гидрофобностью, еще и знак их заряда, в соответствии с ур. (44).

С учетом сказанного в разделе 6.5.1, для оценки констант связывания ионов с использованием электронных спектров обычно удобнее либо неионные ПАВ, либо ПАВ, поверхности мицелл которых заряжены одноименно с исследуемыми ионами. Это тем более оправдано, что ионы, заряженные разноименно с поверхностью мицелл, при достаточно высокой концентрации ПАВ и достаточно низкой ионной силе объемной фазы чаще всего связываются достаточно полно.

В то же время, даже мицеллами анионного ПАВ может связываться анионный краситель, если он достаточно гидрофобен. Таким является, в частности, дианион R^{2-} бенгальского розового Б [281,629,636], для которого значение K_b , найденное в растворах ДСН (298 К, $I = 0.05 \text{ M}$) при помощи спектрофотометрического метода, составило

$(4.2 \pm 0.3) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ [203], а значение ККМ = $(2.0 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ M}$, рассчитанное совокупно с константой связывания, согласуется с литературными данными. Это значение K_b , не противоречащее имеющейся в литературе оценке $K_b \geq 10^2 \text{ M}^{-1}$ [426], получено при СПАВ = 0.001-0.02 M; при более высоких концентрациях ДСН значение K_b получается более высоким. При связывании мицеллами неионных ПАВ значение K_b на два порядка выше, чем в случае мицелл ДСН. Как в случае анионного, так и в случае неионного ПАВ таких сильных изменений спектров, как на рис. 16, не наблюдается; дело сводится лишь к батохромному сдвигу на несколько нанометров [203,281].

Значения K_b моноанионной формы бромтимолового синего, представленные в табл. 7, также найдены при помощи спектрофотометрического метода.

Спектры флуоресценции красителей гораздо чувствительнее к связыванию псевдофазой, чем спектры поглощения [405,628,632]; в частности, для ксантеновых красителей это иллюстрирует рис. 17. На этом же рисунке представлена зависимость времени жизни флуоресценции диамиона эозина, τ , от концентрации неионного ПАВ нонилфенола 12; эти данные, полученные автором совместно с Л.Л. Лукацкой, М.И. Рубцовым и А.О. Дорошенко, демонстрируют возможность использования величин τ для оценки полноты связывания люминофоров мицеллами. Такой подход реализован нами также для родамина Б [469]. Ранее [164] для другого родаминового красителя в лиофобной дисперсной системе отмечен случай, когда затухание флуоресценции во времени описывается суммой двух экспонент:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (75)$$

Здесь τ_1 и τ_2 соответствуют временам жизни флуоресценции в свободном и связанном состояниях. В литературе имеются также примеры использования спектров флуоресценции для оценки констант связывания гидроксиксантеновых люминофоров повышенной гидрофобности мицеллами ПАВ [351].

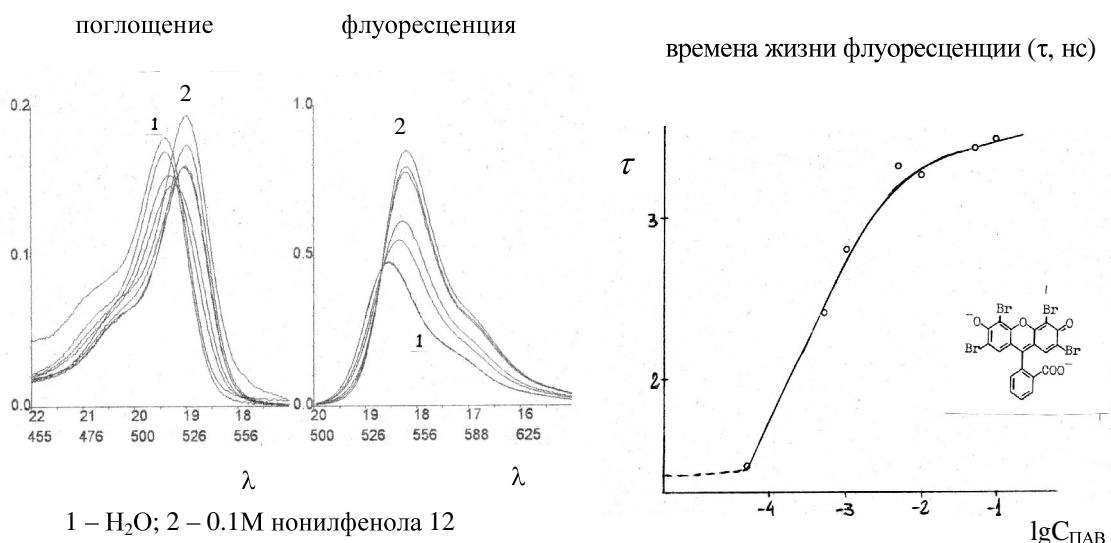


Рис. 17. Зависимость спектров поглощения, флуоресценции и времен жизни флуоресценции дианиона R^{2-} -эозина от концентрации неионного ПАВ нонилфенола 12.

Имеется множество работ, посвященных оценкам констант связывания как красителей, так и органических ионов и молекул более простого строения фосфолипидными мембранами [664].

В литературе можно найти и критику самой концепции константы связывания [665]; отмечалось, что значения K_b могут зависеть от области концентраций ПАВ, использованной для вычислений [468,556]. «Константа» в ур. (73) может изменяться, когда объем водной фазы и общий объем раствора различаются ощутимо. Но опыты, проведенные в

нашей лаборатории, показали, что «дрейф» значений K_b , вычисляемых путем обработки спектральных данных, в ряде случаев наблюдается и при гораздо меньших концентрациях ПАВ. Очевидно, одной из возможных причин является перестройка мицелл, происходящая при изменении концентрации ПАВ, и связанное с этим изменение свойств псевдофазы.

Одним из недостатков спектрофотометрического метода определения значений K_b является сравнительная узость рабочего диапазона концентраций ПАВ, пригодных для расчетов. При оценке констант связывания из зависимостей ΔpK_a^a от $C_{\text{ПАВ}}$ последние можно варьировать в более широких пределах. На рис. 18 представлено несколько типичных примеров из числа многих данных, полученных в нашей лаборатории Л.Л. Лукацкой, А.В. Тимий, А.С. Шумахер и Н.А. Водолазкой. Здесь на оси ординат отложены разности текущих значений pK_a^a и значения в воде (в отсутствие ПАВ) при данной ионной силе, pK_a^{w*} .

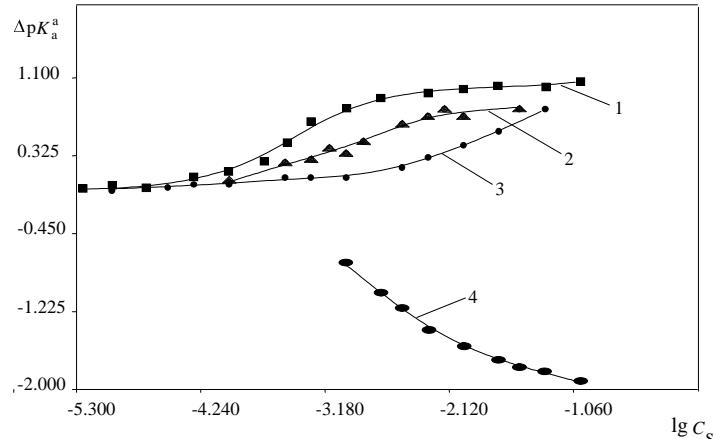


Рис. 18. Зависимости $\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^{w*}$ от логарифма концентрации ПАВ: бромфеноловый синий (1), феноловый красный (2,3) и метиловый желтый (4) в растворах бридж 35 (1,2,4) [$I = 0.01 \text{ M}$ (1,2) и 0.05 M (4)] и ЦТАБ [$I = 0.4 \text{ M}$ KBr (3)].

В литературе имеется множество работ, посвященных оценке параметров K_b или P с использованием зависимостей такого типа [371, 368, 380, 385, 388, 396, 398, 404, 408, 556, 652, 666-673]. Уравнение, используемое при этом, нетрудно вывести из ур. (43) и (73):

$$pK_a^a = pK_a^{w*} + \lg \frac{1 + K_{b,\text{НВ}}(C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})}{1 + K_{b,\text{В}}(C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ})} \quad (76)$$

Естественно, что при высоких значениях K_b ур. (76) с учетом ур. (74) превращается, с точностью до коэффициентов активности в водной фазе, в ур. (46). Линеаризацией ур. (76) можно получить ур. (77):

$$\frac{1 - (10^{pK_a^{w*}} - pK_a^a)}{C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}} = -K_{b,\text{В}} + (10^{pK_a^{w*}} - pK_a^a)K_{b,\text{НВ}} \quad (77)$$

Рассмотрим вначале типичные примеры определения значений K_b в растворах неионных ПАВ. В таблице 11 собраны значения констант связывания (M^{-1}) моно- и дианионов бромфенолового синего, найденные из зависимостей pK_a^a от концентрации различных неионных ПАВ при 298 К и постоянной ионной силе водной фазы, создаваемой ацетатными буферными растворами и NaCl. Расчеты велись при помощи ур. (77), значения $K_{b,\text{HR}}^-$ и $K_{b,R^{2-}}$ найдены с довольно большой погрешностью: соответственно $\pm(5-15)\%$ и $\pm(6-30)\%$.

Сразу же нужно отметить, что численные значения K_b заметным образом зависят от рабочего диапазона $C_{\text{ПАВ}}$, что уже отмечалось в литературе; вероятно, именно поэтому данные, полученные разными авторами, могут не совпадать. Так, для ионов бромфенолового синего в растворах бридж 35 при $I = 0.01 \text{ M}$ аналогичный анализ зависимости pK_a^a

от $C_{\text{ПАВ}}$ привел к значениям K_b ионов, равным 21×10^3 и $2.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ [670]. Значения K_b могут оказаться даже отрицательными [556], что лишено физического смысла. Аналогичная ситуация наблюдалась нами для тритона X 305: при $C_{\text{ПАВ}}$ от $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ до 0.0013 M или до 0.005 M значение K_{b,HR^-} получается равным $\approx (1.5-1.8) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, а $K_{b,\text{R}^{2-}} <$

0. А деаиасія кіїоаіо?аоее тритона X 305 $0.0014-0.003 \text{ M}$ и $I = 0.1 \text{ M}$ в цитируемой работе [556] получены значения $K_{b,\text{HR}^-} = 2678 \text{ M}^{-1}$ и $K_{b,\text{R}^{2-}} = 33 \text{ M}^{-1}$. При более высоких концентрациях нонилфенола значение pK_a^{ac} найдено равным 5.07 (табл.5). В ряде случаев значения pK_a^{ac} сульфофтальенинов, рассчитанные по ур. (78), даже несколько ниже значения pK_a^a , экспериментально зарегистрированного при максимальном значении $C_{\text{ПАВ}}$. Подобная ограниченность псевдофазной модели связывания обусловлена перестройками мицелл, происходящими, как хорошо известно, при варьировании $C_{\text{ПАВ}}$. Возможно также, что при малых концентрациях ПАВ в присутствии красителей образуются структуры, несколько отличающиеся от обычных мицелл.

Таблица 11. Значения констант связывания анионов HR^- и R^{2-} бромфенолового синего мицеллами неионных ПАВ, найденные из зависимостей pK_a^a от $C_{\text{ПАВ}}$

ПАВ	$I, \text{ M}$	$C_{\text{ПАВ}}, \text{ M}$	$10^{-3} K_{b,\text{HR}^-}$	$10^{-3} K_{b,\text{R}^{2-}}$	pK_a^{ac}
Бридж 35	0.01	$1 \times 10^{-4} - 0.01$	12	1.2	5.10 ± 0.03
Тритон X 100	0.01	$5 \times 10^{-4} - 0.005$	11	1.7	5.00 ± 0.02
Тритон X 305	0.01	$1.3 \times 10^{-3} - 0.005$	2.4	0.13	4.88 ± 0.03
Нонилфенол 12	0.05	$2 \times 10^{-4} - 0.004$	20	2.7	4.80 ± 0.03
Твин 80	0.05	$1.5 \times 10^{-4} - 0.05$	13	0.90	5.09 ± 0.03

Сильная зависимость значений P от концентрации дисперсной фазы особенно заметна в микроэмulsionях – например, в случае связывания анионов бромтимолового синего неионными микроэмulsionями [249]. Вообще, создается впечатление, что в микроэмulsionях, ввиду сильной зависимости дисперсности псевдофазы от ее концентрации, концепция «констант связывания» применима с еще большими оговорками, нежели в растворах ПАВ.

С другой стороны, в рамках принятой модели можно оценить значение pK_a^{ac} в условиях полного связывания, pK_a^{ac} , располагая значениями K_b :

$$pK_a^{ac} = pK_a^a + \lg \frac{(K_{b,\text{B}})^{-1} + C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}}{(K_{b,\text{HR}})^{-1} + C_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ}} \quad (78)$$

Детальное сопоставление значений pK_a^{ac} с литературными данными можно найти в диссертации [453]. Степень совпадения значений pK_a^{ac} для бромфенолового синего в мицеллах различных неионных ПАВ (табл. 11) согласуется с данными, полученными для бромтимолового синего (табл. 7,10). Естественно, трудно ожидать и точного совпадения значений K_b .

В работах В. Люка [320,571] было исследовано связывание анионов бромфенолового синего мицеллами неионных ПАВ при помощи спектрофотометрического метода. В зависимости от строения ПАВ значения K_b варьируют в пределах $(5.8-32) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ для иона HR^- и $(1.1-6.7) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ для иона R^{2-} . Н.А. Водолазкой были тем же методом определены значения для тритона X 305: $5.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ и $0.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Несмотря на обилие экспериментальных точек, использованных для оценок K_b как непосредственно при помощи спектрофотометрии, так и из зависимости pK_a^a от $C_{\text{ПАВ}}$, расхождения довольно значительны. Причиной может быть периферийная локализация ионов красителя, в результате чего спектры при связывании могут в определенных условиях изменяться сильнее, чем значения pK_a^a .

При помощи спектрофотометрического метода исследовано также образование ассоциатов анионов бромфенолового синего с поливинилпирролидоном [571]; поведение сульфофталеинов в присутствии водорастворимых неионных полимеров может *aoou eioa?i?aoe?iaaii e a oa?ieiao eciaiaiey no?oeoo?u aiau* [282].

В таблице 12 представлены значения констант связывания сопряженных форм индикаторов различного типа, вычисленные из зависимостей pK_a^a от концентрации бридж 35 (рис. 18); погрешности определения в целом такие же, как для бромфенолового синего в растворах различных неионных ПАВ (смотри выше).

Таблица 12. Значения констант связывания, M^{-1} , в мицеллярных растворах бридж 35 (найдены из зависимости констант диссоциации от концентрации ПАВ)

Соединение	I, M	K_{HB}	K_B	pK_a^{ac}
Метиловый желтый, $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$	0.05	65	5.8×10^3	1.12 ± 0.06
Родамин Б, $HR^+ \rightleftharpoons R + H^+$	0.05	4.0×10^3	5.9×10^2	4.08 ± 0.04
Феноловый красный, $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$	0.01	285	32	8.73 ± 0.03
Бромфеноловый синий, $HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$	0.01	1.2×10^4	1.3×10^3	5.10 ± 0.03

В случае метилового желтого концентрация ПАВ варьировалась в пределах от 0.001 до 0.05 М. В этом случае вычисленная константа связывания катиона мала, в то время как спектр этой формы изменяется по сравнению со спектром в воде уже при очень малых концентрациях бридж 35 и других неионных ПАВ. Вероятно, здесь также проявляется различная «чувствительность» двух характеристик – значений pK_a^a и спектров поглощения – к связыванию мицеллами .

С другой стороны, перестройки мицелл неионных ПАВ заметно меньше сказываются на значениях pK_a^a очень гидрофобных, заведомо связанных мицеллами красителей – бетамина Райхардта и децилфлуоресцеина [419].

Наконец, требует пояснения тот факт, что значения экстратермодинамических величин $K_{b,i}$, а, следовательно, и родственных им величин P_i и γ_i удается определить экспериментально для отдельных ионов. Вероятно, внетермодинамическим допущением, неизбежным в подобных случаях, и является принятие концепции псевдофазы.

В литературе имеется достаточно примеров оценок констант связывания кислотно-основных реагентов мицеллами ионных ПАВ. Например, *зааенеiiou pK_a^a* *p-nitroaniliда бис (хлорметил) фосфиновой кислоты ($HR \rightleftharpoons R^- + H^+$) от c_{PAV} позволила *ооаieou* значения K_b обеих сопряженных форм в водных растворах ЦТАБ и ДСН, причем связывание аниона R^- мицеллами анионного ПАВ крайне незначительно [396]. Потенциометрическое титрование других фосфорсодержащих кислот в растворах ПАВ также привело к гораздо более высоким значениям K_b анионов в растворах ЦТАБ, чем в растворах ДСН, а зависимость значений pK_a^a от концентраций субстратов обусловлена их соизмеримостью с c_{PAV} [388].*

Вообще, избирательное связывание – сильное связывание одних ионных (молекулярных) форм и почти полное несвязывание других – встречается чаще всего именно в случае ионных ПАВ [396,666,668-670]. Это наблюдается, в частности, при кислотной диссоциации фенолов в растворах ДСН [668] и анилиниевых катионов – в растворах катионного ПАВ [669]. *O?aaeaii*, что такое избирательное связывание является одним из факторов дифференцирования силы кислот с различными типами заряда в мицеллярных растворах ионных ПАВ.

В некоторых случаях допущение о том, что каплями микроэмulsionей, стабилизированных неионным ПАВ, связываются лишь нейтральные формы [652], не оправдывается. Так, приводится оценка значения P для желтой формы бромфенолового синего [652], но при этом не учитывается, что эта форма – тоже анионная (HR^-).

Необходимо отметить, что константы связывания сопряженных форм (**НВ**, **В**) являются важнейшими параметрами в модели ПИО [382,384,387,400,405]. При этом о^{au?}ii их значения предварительно определяются спектрофотометрически.

Во всех случаях согласованность значений K_b , полученных различными методами, подтверждает адекватность выбранной модели равновесий. Любопытен следующий пример. В мицеллярных растворах ДСН значение pK_a^a протонированной формы 3,3-диметил-2-фенил-3Н-индола было найдено равным 4.75 при $c_{\text{ПАВ}} - \text{ККМ} = 0.052 \text{ M}$ [404]. С другой стороны, константы связывания сопряженных форм были определены в той же работе спектрофотометрически: $K_{b,\text{HR}^+} = 12.9 \times 10^3$, $K_{b,\text{R}} = 1.01 \times 10^3 (\text{M}^{-1})$ [404], нⁱ аao^{u?}и

[404] не пытаются использовать эти значения для расчетной оценки pK_a^{w*} . Так как $pK_a^{w*} = 3.25$, по ур. (76) нетрудно рассчитать, что $pK_a^a = 4.35$; такое значение на 0.4 единицы отличается от экспериментального. Но если учесть, что значение pK_a^a определено при $I \approx 0.008 \text{ M}$, а K_{b,HR^+} – при $I = 0.11 \text{ M}$ [404], то константу связывания катиона при $I = 0.008$ можно оценить, используя ур. (44) и зависимость Ψ от ионной силы раствора (смотри раздел 6.3): $K_{b,\text{HR}^+} \approx 6 \times 10^4$. Тогда расчет по ур. (76) дает значение $pK_a^a \approx 5.0$, что ближе к результатам прямого эксперимента.

Очень часто при исследовании зависимостей pK_a^a от концентрации ПАВ наблюдается экстремум [384,385,398,400,405,667,670]. Например, минимум наблюдался в случае диссоциации сульфофталеинов ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$) в растворах катионных ПАВ [385,398,667], а максимум – в случае диссоциации катионов нейтрального красного [670], ароматических аминов и бензимидазолов [405] в растворах ДСН.

Экстремальный характер зависимости находит объяснение в рамках модели ПИО [382,384,387,400]. Причины такого характера зависимости становятся понятными, если учесть, что при повышении концентрации фонового электролита экстремум не наблюдается [378]. В самом деле, при низкой ионной силе объемной фазы рост концентрации ПАВ на первых порах приводит к увеличению степени связывания ионов индикаторного красителя. Но параллельно, вследствие диссоциации ПАВ в мицеллах [последнее слагаемое в ур. (64)], происходит и увеличение концентрации противоиона в объемной фазе. Такая «отрицательная адсорбция» [372] ведет, в свою очередь, к дополнительному экранированию поверхностного заряда мицелл и несколько повышает значения pK_a^a в случае катионных ПАВ (соответственно, понижает – в случае анионных ПАВ). Стабилизация ионной силы объемной фазы исключает этот эффект, хотя абсолютные значения pK_a^a изменяются.

Рисунок 19 иллюстрирует описанный эффект на примере диссоциации хинальдинового красного ($\text{HR}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{H}^+$) в растворах ДСН: экстремум наблюдается лишь при низкой ионной силе раствора, создаваемой добавками HCl , необходимыми для поддержания pH в области 3-4. В присутствии 0.2 M NaCl значения pK_a^a в условиях полного связывания обеих форм стабильны. Эти данные получены автором совместно с А.С. Шумахер.

Рассматривая сдвиг кислотного равновесия сульфофталеинов в присутствии катионных ПАВ в терминах образования ионных ассоциатов [149,380,385,398,556,667,674], некоторые авторы соловые эффекты объясняют разрушением этих ассо-

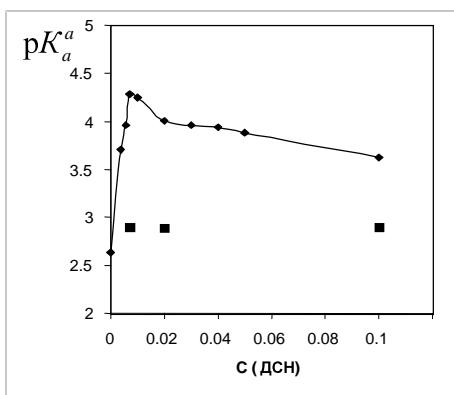


Рис. 19. Зависимость pK_a^a хинальдинового красного ($\text{HR}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{H}^+$) от концентрации ДСН при низкой ионной силе буферной смеси (верхняя кривая) и при концентрации NaCl 0.2 M (нижние точки).

циатов, например, «отвлекающим эффектом солей» [675],⁴⁶ сводящимся к ассоциации катиона ПАВ с анионом соли, или даже конкуренцией за анион красителя между ионом Na^+ и катионом ПАВ [380].

К сожалению, при малых концентрациях ПАВ в подобных системах образуются мало-растворимые осадки и смешанные мицеллы «краситель + ПАВ» (рассмотренные в разделе 6.5.1), что затрудняет количественное исследование с применением ур. (76),(77). Этим, в частности, может быть объяснен тот факт, что константа связывания диамиона R^{2-} бромфенолового синего мицеллами ЦТАБ, рассчитанная по таким уравнениям, некоторыми авторами [670] найдена практически не изменяющейся при варьировании концентрации фонового электролита (NaCl) от 0.01 до 1.0 M, что представляется мало правдоподобным.

Интересно, что значения $\text{p}K_a^a$ многих индикаторов, как содержащих длинные углеводородные радикалы, так и «обычных» (например, хинальдинового красного) в растворах додецилбензолсульфоната натрия (температура Крафта: ≈ 325 K) в целом вполне «мицеллярные» даже при комнатной температуре. Вероятно, индикаторные красители в ряде случаев могут «индуцировать» образование вокруг себя микроокружения, вполне идентичного мицеллярному, даже ниже температуры Крафта, что можно рассматривать как образование смешанных мицелл «краситель + ПАВ», приближающихся по составу к гомомицеллам ПАВ.

В случае, когда поверхность мицелл и участвующие в протолитическом равновесии ионы заряжены одноименно, связывание наблюдается лишь в случае наиболее гидрофобных соединений. Это удобно проиллюстрировать на примере сульфофталеинов ($\text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-} + \text{H}^+$) [673]. Например, значение $\text{p}K_a^a$ незамещенного фенолового красного остается практически неизменным вплоть до 0.08 M ДСН и соответствует $\approx \text{p}K_a^{w*}$, в то время как для бромтимолового синего уже при 0.06 M ДСН $\text{p}K_a^a = 9.21$ [673], что почти на 2 единицы выше, чем $\text{p}K_a^{w*}$.

Как показывает сравнительный анализ литературы [281,372,408,468,662,670], для связывания анионов мицеллами анионного ПАВ очень важно, в какой мере экранирован поверхностный заряд коллоидных частиц, а это, в свою очередь, сильно зависит от значения ионной силы раствора.

Применимость концепции констант связывания ионов одноименно заряженными мицеллярными поверхностями для описания кислотно-основных свойств красителя была проверена нами на примере бромтимолового синего в растворах ДСН при $I = 0.2$ M (NaCl) [468]. Из зависимостей $\text{p}K_a^a$ от $c_{\text{ПАВ}}$ при помощи ур. (77) были оценены значения K_b и P_i анионов HR^- и R^{2-} . Оказалось, что значения полученных констант, особенно – в случае диамиона, сильно зависят от выбранной для расчетов области концентраций ПАВ. В диапазоне $0.002 < c_{\text{ПАВ}} < 0.1$ M расчет дает $K_{b,\text{HR}^-} = (1.0 \pm 0.1) \times 10^4$ M⁻¹, но

$K_{b,\text{R}^{2-}}$ является статистическим нулем [468]. В области $c_{\text{ПАВ}}$, соответствующей перестройке мицелл ДСН при данной ионной силе, значение K_b иона R^{2-} заметно возрастает и поддается определению: $K_{b,\text{HR}^-} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^4$ M⁻¹; $K_{b,\text{R}^{2-}} = 16 \pm 4$ M⁻¹. Эти значения позволили при помощи ур. (78) рассчитать $\text{p}K_a^{ac}$: 9.90 ± 0.06 . Найденные значения K_b могут быть пересчитаны к другим значениям $[\text{Na}_w^+]$ при помощи ур.(44), если условно допустить, что варьирование ионной силы влияет лишь на значение Ψ , не вызывает перестроек мицелл и не влияет на значения γ_i . Было также показано, что добавки не-

⁴⁶ Термин заимствован из монографии Дж. Гордона [23].

ионного ПАВ бридж 35 несколько уменьшают значение K_{b,HR^-} , а добавки пентанола-1 еще и заметно увеличивают значение $K_{b,R^{2-}}$, что приводит к снижению pK_a^{ac} примерно на единицу [468].

Насколько можно судить по литературным данным [372,408,670], характер изменения значений K_{b,HR^-} в ряду сульфофталеинов в целом согласуется с гидрофобностью последних, коррелируя, в частности, с ван-дер-ваальсовским объемом заместителей или с площадью поверхности полости, занимаемой ионами HR^- в воде (смотри также табл. 5).

Влияние ионной силы (от 0.01 до 1.0 М NaCl) на степень связывания анионов HR^- бромфенолового синего мицеллами ДСН хорошо проиллюстрирована в литературе на основании зависимостей pK_a^a от концентрации ПАВ [670], п?е?ai при концентрации NaCl 1.0 М наблюдается ощутимое связывание даже ионов R^{2-} . Эти результаты качественно согласуются с данными псевдофазной жидкостной хроматографии [662]. Однако во всех этих работах не учитывается выявленная нами [468] зависимость вычисленных значений K_b от использованного диапазона концентраций ДСН.

Разумеется, модель, сводящаяся к ур.(76) и (77), в целом довольно упрощенная. В самом деле, с ростом концентрации ДСН может проявляться непостоянство степени диссоциации мицелл, α , что может повлиять на значение Ψ , и, в свою очередь, на значение K_b .

Анионы наиболее гидрофильного из сульфофталеинов, фенолового красного, в некоторых случаях (упомянутых в конце раздела 6.3) не полностью связываются даже противоположно заряженной поверхностью мицелл катионных ПАВ (кривая 3 на рис. 18). Обработка данных, полученных при концентрации ЦТАБ от 5×10^{-4} М до 6.9×10^{-3} М и концентрации KBr 0.4 М (значение pK_a^{w*} при этой ионной силе равно 7.74), п?е помоши ур. (77),(78) привела к значениям $K_{b,HR^-} = 2.5 \times 10^3$ М⁻¹; $K_{b,R^{2-}} = 2.6 \times 10^2$ М⁻¹, $pK_a^{ac} = 8.72$ [453].

Таким образом, при концентрации ЦТАБ 0.001 М только 26% ионов R^{2-} связаны мицеллами. Безусловно, такое слабое связывание вызвано значительным экранированием поверхностного заряда мицелл за счет высокой концентрации фонового электролита.

Между тем, К. Драммонд, Ф. Гризер и Т. Хили [392] полагают, что в растворах додецилtrimетиламмоний бромида анионы фенолового красного полностью связаны мицеллами даже при концентрации бромида натрия 4 М.

Вероятно, особенности морфологии кривой 3 на рис. 18 обусловлены отчасти и хорошо известными перестройками мицелл ЦТАБ под действием высокой концентрации ионов Br⁻.

Значения констант связывания сопряженных кислотно-основных форм индикаторных красителей различного типа липосомами также были оценены нами из зависимостей pK_a^a от концентрации фосфолипидов [462].

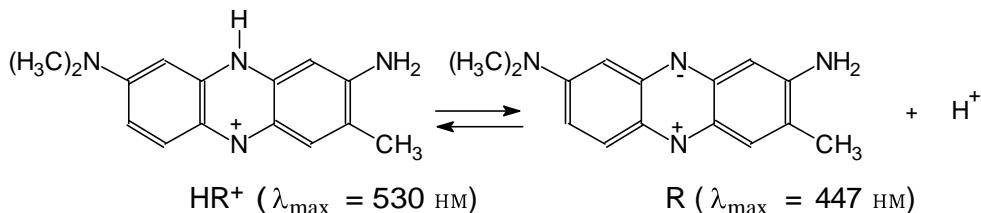
В заключение отметим, что в литературе имеются и данные о влиянии добавок коллоидных ПАВ на протолитические равновесия красителей в возбужденном состоянии [404,405,676,677].

6.5.3. Химические последствия избирательного связывания

Можно попытаться выделить некоторые наиболее типичные примеры последствий, которые влечет за собой избирательное связывание участников кислотно-основного равновесия псевдофазой.

1) Не только в мицеллярных средах, но даже в области домицеллярных концентраций ПАВ (до значений ККМ гомомицелл) может иметь место сдвиг положения кислотно-основного равновесия индикаторов [674,675,678-680]. При спав < ККМ эффекты вызываются образованием ионных ассоциатов и смешанных мицелл «краситель + ПАВ». Это

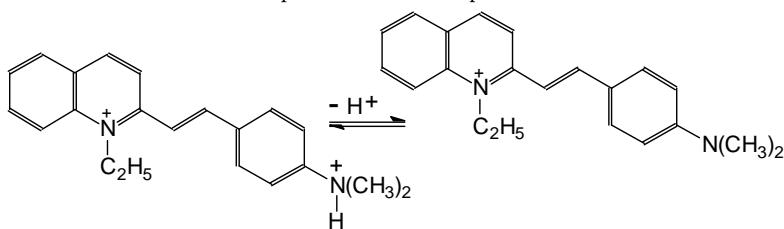
создает предпосылки для простого и удобного аналитического определения ПАВ. Использование для этих целей эозина [633] уже упоминалось выше. Наие также разработан безэкстракционный спектрофотометрический способ количественного определения алкилбензольсульфонатов, основанный на сдвиге положения кислотно-основного равновесия индикатора нейтрального красного при pH 7.3-7.4 [681]:



Сдвиг положения равновесия влево связан с образованием ассоциатов – в простейшем случае: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- + \text{HR}$; предел обнаружения анионного ПАВ: $1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$, стабилизация достигается добавлением полиэтиленгликоля ПЭГ-1500. Как известно [392,403,670], мицеллы ДСН смещают положение равновесия в том же направлении.

2) Тенденция к преимущественному связыванию моноаниона HR^- бромтимолового синего по сравнению с дианионом R^{2-} анионными поверхностями упомянуты при переходе к некоторым липосомам, в частности, к смешанным липосомам дистеарилфосфатидилхолина и кардиолипида [462]. В результате в подобных системах вполне возможна ситуация, когда экспериментально фиксируется монотонный рост значения $\text{p}K_a^{ac}$ с ростом концентрации дисперсной фазы. Это может затруднить интерпретацию данных о липосомах и биомембранных, получаемых с этим широко используемым индикатором.

3) Сильный сдвиг положения протолитического равновесия по сравнению с водным раствором может происходить не только в растворах ПАВ, но и в другой разновидности организованных растворов – в растворах полостных молекул. Исследование диссоциации дикатиона хинальдинового красного в растворах, проведенное совместно с Н. А. Водолазкой и О. Н. Тычиной, показало, что молекулы β -циклодекстринов (β -ЦД) смещают положение равновесия вправо:



Из зависимости значения $\text{p}K_a^a$ от концентрации циклодекстринов оказалось возможным оценить константы ассоциации катионов красителя с молекулами-рецепторами аналогично тому, как это делалось выше

для констант K_b . При этом константа ассоциации катиона R^+ с молекулой β -ЦД найдена равной $(3.5 \pm 1.5) \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$, в то время как в случае катиона HR^{2+} такая константа практически равна нулю; несколько иным является действие γ -ЦД [185]. Вероятно, слабое связывание дикатиона вызвано его сильной гидратацией.

Вообще, спектральные эффекты, сопровождающие связывание индикаторов и красителей циклодекстринами, обусловлены скорее сдвигами положений кислотно-основных, тautомерных и агрегационных равновесий, а не сольватохромными эффектами. В пользу такого утверждения говорят многие данные [264,312,523,682]. Поэтому исследование зависимостей $\text{p}K_a^a$ индикаторов от концентрации циклодекстринов может служить источником информации о константах ассоциации (связывания), наряду с другими используемыми для этой цели методами [683].

4) Самый кардинальный способ изменения соотношения констант ступенчатой диссоциации одного и того же соединения (смотри разделы 4.1 и 4.4) – избирательное связывание одной из трех сопряженных форм. На рисунке 20 представлена зависимость поглощении света тимолфталеином ($\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^- \rightleftharpoons \text{R}^{2-}$) при 595 нм от pH в водном растворе как в отсутствие, так и в присутствии липосом фосфолипидов.

Анализ этих данных, полученных автором совместно с Г. П. Горбенко и Т. А. Черной,

показал, что раздельно оценить значения pK_{a1}^a и pK_{a2}^a невозможно; $pK_{a1}^a + pK_{a2}^a = 23.2 \pm 0.2$. Интервал pH перехода окраски в присутствии липосом становится рекордно узким: 0.5 единицы!

Вместе с тем, данные диализа показывают, что форма R^{2-} и, вероятно, HR^- , практически не связаны псевдофазой. В то же время, в водном растворе (без спирта, при $I = 0.05 M$): $pK_{a1}^{w*} = 9.8$; $pK_{a2}^{w*} = 9.6$. Принимая поэту значение pK_{a2}^a примерно таким, как в воде (≈ 10), получаем: $pK_{a1}^a \approx 13$. Такая «суперинверсия» должна приводить к практически полному исчезновению моноанионной формы HR^- , что разъясняет невозможность раздельной оценки pK_{a1}^a и pK_{a2}^a . Нейтральная же форма связывается липосомами очень сильно ($K_{b,H_2R} \approx 8 \times 10^6 M^{-1}$), что и является

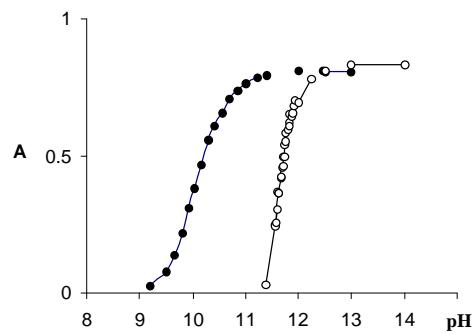


Рис.20. Зависимость поглощения растворов тимолфталеина от pH : ● – в водном растворе ($I = 0.2 M$, 8 % C_2H_5OH); ○ – в суспензии фосфолипидов (0.9 mM, $I = 0.05 M$).

причиной резкого роста pK_{a1}^a по сравнению с pK_{a1}^{w*} .

Опыты, проведенные Н. А. Водолазкой и Ю. В. Исаенко, показали, что в мицеллярных растворах ДСН раздельное определение pK_{a1}^a и pK_{a2}^a тоже невозможно. Лишь в присутствии мицелл ЦТАБ и нонилфенола 12 удается определить обе константы, причем соотношение значений становится традиционным: $K_{a1}^a > K_{a2}^a$.

Рассмотренное поведение тимолфталеина в присутствии липосом может служить моделью управления поведением субстратов в водной фазе с помощью клеточных границ.

Кроме того, подобные примеры показывают, что избирательное связывание в организованных растворах является моделью избирательной сольватации в растворах истинных (например, в водно-органических смесях).

6.6. Классификация типов дифференцирующего действия организованных растворов

Подведем некоторые итоги раздела 6. Нами был проведен анализ протолитических и ионообменных равновесий на основе данных о поведении органических реагентов – кислотно-основных и сольватохромных индикаторов – в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ различных типов, в растворах фосфолипидов, в микроэмulsionях, в смесях ПАВ, с добавками неорганических и органических солей и неводных растворителей, а также в растворах циклодекстринов. Рассмотрена роль типа заряда и природы функциональной группы в формировании значений “кажущихся” констант кислотной ионизации (K_a^a), интерпретировано дифференцирующее действие мицелл и объяснен ряд парадоксальных противоречий правилу Хартли, выявлен вклад тautомерных равновесий, показана затруднительность количественного моделирования мицеллярного микроокружения водно-органическими смесями.

Хотя индикаторы могут быть использованы для мониторинга электрических потенциалов поверхностей и ионной силы объемной фазы, перестройка мицелл ионных ПАВ, становящаяся явной в случае гидрофобных противоионов, ограничивает применимость концепции ионного обмена.

Хотя рост концентрации ионогенного ПАВ или/ и концентрации простых неорганических противоионов в большей или меньшей мере и изменяет размеры и форму мицелл, такие изменения все еще мало влияют на свойства связанных реагентов. Варьирование ионной силы объемной фазы сводится главным образом к экранированию заряда поверхности и изменению значения Ψ . Уже введение гидрофобных ионов приводит к более существенным последствиям, демонстрируя изменчивость мицелл ионогенных ПАВ. “Перерождение” мицелл ионных ПАВ при сильном варьировании химической природы противо-

ионов, подтверждаемое вискозиметрически, а также с использованием сольватохромного индикатора, обусловливает ограничения ионообменной модели для гидрофобных противоионов.

В начале данной статьи мы определили дифференцирование силы кислот (в частности, индикаторов) как существенно неодинаковое изменение значений pK_a разных кислот при переходе от стандартного растворителя (вода) к данному растворителю. Поскольку неодинаковое изменение силы двух кислот может приводить как к расхождению их pK_a , так и к их сближению, мы говорим о дифференцирующем действии в широком смысле слова.

В результате проведенного исследования можно выделить следующие основные типы дифференцирующего действия в ультрамикрогетерогенных системах по отношению к кислотно-основным свойствам реагентов.

1) Дифференцирование кислотной силы реагентов, полностью связанных псевдофазой, обусловленное типом заряда сопряженной кислотно-основной индикаторной пары и природой диссоциирующей группы, а также особенностями строения, в частности, наличием заместителей. В частности, $\Delta pK_a^{ac} (+/0) > \Delta pK_a^{ac} (0/-)$; $\Delta pK_{\text{COOH}}^{ac} > \Delta pK_{\text{OH}}^{ac}$. Этот тип дифференцирующего действия свойственен всем типам лиофильных ультрамикрогетерогенных систем и отражает сходство соответствующих псевдофаз и органических растворителей (водно-органических смесей). Сходство с влиянием органических растворителей проявляется и в сдвиге положения тautомерных равновесий, что также может вносить вклад в формирование значений ΔpK_a^{ac} .

2) Дифференцирующее действие мицеллярных растворов катионных ПАВ проявляется на фоне общего снижения значений pK_a^{ac} , обусловленного положительным зарядом поверхности. Дифференцирование кислотности сульфофтальеинов и некоторых других реагентов в мицеллах катионных ПАВ напоминает такое в смесях воды с диполярными аprotонными (НДВС) растворителями (ацетоном, ДМСО). В отдельных случаях (равновесия с участием многозарядных анионов, системы с подвижным тautомерным равновесием) может наблюдаться даже рост pK_a^{ac} по сравнению с pK_a^w , несмотря на положительный заряд мицеллярной поверхности. При этом дифференцирующее действие практически не зависит от длины углеводородного радикала ПАВ, строения катионной функциональной группы и от концентрации ПАВ (при условии постоянства равновесной концентрации противоиона в объемной фазе).

3) Рост ионной силы раствора (повышение концентрации фонового индифферентного электролита) вплоть до 4 М, а также варьирование природы противоиона лишь в отдельных случаях сказываются на характере дифференцирующего действия мицелл катионных ПАВ.

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

5) В мицеллярных растворах АПАВ на фоне общего роста значений pK_a^{ac} отчетливо проявляется дифференцирующее действие, отражающее влияние типа заряда. Этим, в частности, объясняется эффект депротонирования дикатионов — парадоксальное противоречие правилу Хартли. Добавление к мицеллам ДСН уже первых порций неионных ко-ПАВ резко снижает значения pK_a^{ac} реагентов, связанных мицеллами, что в значительной мере связано с изменением характера гидратации области Штерна (эффект «осушения»).

6) В мицеллярных растворах неионных ПАВ эффекты «неводного окружения» в целом более выражены для катионных кислот, чем для нейтральных и анионных. Кроме того, наряду с влиянием типа заряда и природы функциональной группы возрастает роль общей гидрофобности связанных реагентов, вероятно, ввиду различной глубины погружения в оксиэтиленовую область.

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

8) Дифференцирующее действие поверхности мицелл смешанных катион-нейлонных ПАВ в значительной мере определяется ионной составляющей. Вместе с тем, ход зависимости pK_a^{ac} от состава смешанных мицелл для различных индикаторных кислот носит в общих чертах сходный характер и может быть объяснен при помощи формул теории ДЭС в рамках простой модели «разбавления» ионной составляющей.

9) Универсальной причиной дифференцирующего действия организованных растворов является неодинаковое (неполное, избирательное) связывание различных ионов и молекул – участников протолитических равновесий – мицеллами ПАВ, каплями микроэмulsionей, липосомами фосфолипидов либо молекулами-рецепторами. Избирательное связывание псевдофазой (как и различная глубина погружения субстрата в мицеллу ПАВ, микрокаплю либо фосфолипидный бислой) является своеобразной моделью избирательной сольватации в истинных растворах (водно-органических смесях).

Константы связывания, K_b , удобно использовать для количественного описания равновесий в мицеллярных растворах ПАВ. Вместе с тем, в ряде случаев отчетливо наблюдается ограниченность самой концепции константы связывания субстрата мицеллами.

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

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

Можно полагать, что перечисленные закономерности, выявленные в результате исследования хромофорных реагентов, справедливы и для других кислот и оснований в организованных растворах различных типов.

7. Заключение

В настоящей статье рассмотрены различные аспекты дифференцирования силы органических кислот в истинных и организованных растворах, главным образом на примере кислот сложного строения – индикаторных красителей.

Кратко рассмотрено развитие представлений Н. А. Измайлова о растворах электролитов в работах различных авторов. Особое внимание удалено проблеме коэффициентов активности переноса отдельных ионов.

Рассмотрены различные подходы к классификации растворителей, основанные на их действии на состояние электролитов. Разобраны особенности диссоциации кислот в так называемых диполярных аprotонных (не являющихся донорами водородных связей) растворителях и в малополярных растворителях, где существенную роль играет ассоциация противоположно заряженных ионов. Кратко перечислены также теоретические подходы к исследованию сольватации и кислотности и критически разобран один из аспектов кислотно-основного равновесия в расплавах.

Далее сделана попытка упрощенного объяснения отдельных случаев дифференцирования силы органических кислот неводными растворителями. Так, последовательно рассмотрены системы, в которых решающую роль играет степень делокализации заряда в анионах, тип заряда кислотно-основных пар, сдвиг положения таутомерного равновесия под влиянием растворителя, либо, наконец, избирательная сольватация в смешанных растворителях. Классические представления о классификации кислотно-основных пар по их типам зарядов и химическим типам могут быть, вероятно, усовершенствованы путем использования представлений о нечетких (размытых) множествах.

Следующий раздел посвящен интерпретации изменений pK_a ряда ксантеновых и трифенилметановых красителей при переходе от воды к органическим растворителям. Рассмотрены детальные схемы протолитических равновесий флуоресценочных, родаминовых, фталеиновых и сульфофталеиновых красителей и показана существенная роль таутомерии в формировании эффектов среды (изменений pK_a). Выявлен и объяснен ряд случаев инверсии констант ступенчатой диссоциации ($pK_{a1} > pK_{a2}$). Адекватность предложенных

схем подтверждена вычисленными значениями микроконстант диссоциации. Развитые представления помогут управлять положением равновесий перечисленных важнейших органических реагентов и люминофоров путем рационального выбора растворителя. Продемонстрировано также дифференцирующее действие растворителей в полярографии красителей.

Наконец, последний раздел посвящен дифференцирующему действию организованных растворов, главным образом – мицеллярных растворов ПАВ. Рассмотрены различные факторы, определяющие положение протолитических равновесий органических реагентов – главным образом: индикаторных красителей – в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и в родственных системах (смеси ПАВ, микроэмulsionи, липосомы фосфолипидов). В терминах теории Бренстеда-Измайлова проанализирована роль типа заряда и природы функциональной группы в формировании значений pK_a^a , интерпретировано дифференцирующее действие мицелл и объяснен ряд парадоксальных противоречий правилу Хартли. Выявлены особенности влияния мицелл катионных, анионных и неионных ПАВ на протолитические равновесия связанных мицеллами реагентов. Рассмотрена проблема оценки электрического потенциала поверхности мицелл. Показана полезность и вместе с тем ограниченность модели псевдофазного ионного обмена применительно к интерпретации и предсказанию солевых эффектов. Рассмотрены случаи неполного связывания субстратов псевдофазой.

Выявлены различные типы дифференцирующего действия организованных растворов и дана их классификация.

* * *

Автор выражает благодарность профессорам В. И. Лебедю и Л. П. Логиновой, прочитавшим рукопись и сделавшим ряд полезных замечаний, а также профессору А. В. Лузанову, оказавшему существенное содействие при написании раздела 3.4.

Литература

1. Walden P. Elektrochemie Nichtwasseriger Lösungen. Leipzig: Verlag von J.A. Barth, 1924. 515 S.
2. Hantchsch A. Z. Elektrochem. 1923. Bd. 29. S. 234; Z. anorg. allg. Chem. 1932. Bd. 205. S. 163-179.
3. Измайлов Н.А. Влияние растворителей на силу кислот. Докт. дисс. 1948. Т. 1,2. 557 с.
4. Измайлов Н.А. Журн. физич. химии. 1950. Т. 24. №3. С. 321-336; 1954. Т. 28. № 11. С. 2047-2066; 1956. Т. 30. № 10. С. 2164-2184.
5. Измайлов Н.А., Измайлова В.Н. Журн. физич. химии. 1955. Т. 29. № 6. С. 1050-1063.
6. Измайлов Н.А. Труды НИИ химии ХГУ. 1951. Т. 9. С. 139-161; 1953. Т. 10. С. 5-47, 49-94.
7. Измайлов Н.А. Труды химического факультета и НИИ химии ХГУ. 1956. Т. 14. С. 5-27; 1957. Т. 18. С. 25-61.
8. Измайлов Н.А. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд. ХГУ: Харьков, 1960. С. 77-94.
9. Измайлов Н.А. Труды совещания по влиянию термодинамике и строению растворов. Изд. АН СССР: Москва, 1959. С. 105-118.
10. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. ХГУ: Харьков, 1959. 958 с.
11. Горбачев С.В. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд. ХГУ: Харьков, 1960. С. 15-20.
12. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
13. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
14. Фиалков Ю.Я. Вестник ХГУ. 1998. Химия. Вып. 2. С. 11-16.
15. Bosh E., Roses M. Anal. Chem. 1988. V. 60. No. 19. P. 2008-2013.
16. Стадынь Я.П., Соловьев Ю.И. Павел Иванович (Пауль) Вальден. М.: Наука, 1988. 287 с.
17. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
18. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
19. Шатенштейн А.И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М.: Изд. АН СССР, 1960. 395 с.
20. Бейтс Р. Определение pH. Л.: Химия, 1972. 400 с.
21. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. 384 с.
22. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
23. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712с.

24. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М. : Химия, 1973. 416 с.; Крещков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. 256 с.; Мискиджян С.П., Гарновский А.Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979. 152 с.; Титриметрические методы анализа неводных растворов. Ред. В.Д. Безуглый. М.: Химия, 1986. 384 с.
25. Ионы и ионные пары в органических реакциях. Ред. М. Шварц. М.: Мир, 1975. 424 с.; Смид И. Усп. химии. 1973. Т. 42. № 5. С. 799-826; Barthel J. Pure a. Appl. Chem. 1979. V. 51. No. 10. P. 2093-2194.
26. Stranski Z., Kozakova E. Chem. Listy. 1979. V. 73. No. 4. P. 337-362; Ludvig M., Pytela O., Vecera M. Vysoka Skola Chem-techn. Pardubice. 1984. V. 46. P. 81-99.
27. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
28. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N. , Berezhnaya T.A. , Alekseeva V.I. , Savvina L.P. Dyes a. Pigments. 1999. V.43. P.33-46.
29. Bates R.G. In: Solute-Solvent Interactions. Ed. J.F. Coetzee, C.D. Ritchie. N.Y., 1969. Ch. 2. P. 45-96.
30. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
31. Loginova L., Bazilyanskaya V. Anal. Chim. Acta. 1995. V. 315. P. 55-61.
32. Логинова Л.П. Дисс. докт. хим. наук. Харьков, 2001. 406 с.
33. Лебедь В.И. Дисс. докт. хим. наук. Харьков, 1991. 334 с.
34. Лебедь В.И. Хим. физика. 1996. Т.15. №11. С.138-153.
35. Grunwald E., Baughman G., Kohnstam J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. No. 22. P. 5801-5811.
36. Popovych O. Anal. Chem. 1966. V. 38. No. 4. P. 558-564; Popovych O., Gibofsky A., Berne D.H. Anal. Chem. 1972. V. 44. No. 4. P. 811-817; Popovych O. Treatise on Anal. Chem. Theory and Practice. 1978. Pt.I. V.1. Ch.12. P. 711-771; Goldberg S.S., Popovych O. Austr. J. Chem. 1983. V. 36. No. 9. P. 1767-1778; Popovych O. J. Phys. Chem. 1984. V. 88. No. 18. P. 4167-4170.
37. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. Chem. Rev. 2000. V. 100. No. 3. P.819-852; Marcus Y. Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. No. 6. P. 977-1021; 1986. V. 58. No. 12. P. 1721-1736; 1990. V. 62. No. 5. P. 900-939; Danil de Namor A.F., Berroa de Ponce H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. No. 5. P. 1569-1577.
38. Abraham M.H., Hill T., Ling H.C., Schulz R.A., Watt R.A.P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1984. V. 80. No. 2. P. 489-505; Abraham M.H., Marcus Y. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. No. 10. P. 3255-3274; Abraham M.H., Marcus Y., Lawrence K.G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1988. V. 84. No. 1. P. 175-185; Крестов Г.А., Королев В.П., Вандышев В.Н. ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 130-134; Сафонова Л.П., Колкер А.М., Кинчин А.Н. В кн. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-динамические аспекты. М.: Наука, 1998. 247 с. С. 63-105.
39. Krumgalz B.S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1983. V. 79. No. 3. P. 571-587; Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. No. 15. P. 2103-2107; Kalugin O.N., Gorobetz M.A., Jalal R.M.N., Vjunnik I.N., Zavgorodnj Y.N. Z. phys. Chem. 1997. Bd. 199. S. 145-164.
40. Kim J.I., Cecal A., Born H.-J., Gomaa E.A. Z. phys. Chem. N.F. 1978. Bd. 110. S. 209-227; Kim J.I. Z. phys. Chem. N.F. 1978. Bd. 113. S. 129-150.
41. Rudra S.P., Chakravarty B.P., Kundu K.K. Z. phys. Chem. N. F. 1986. Bd. 150. H.2. S. 211-226; Rudra S., Talukdar H., Kundu K.K. Can. J. Chem. 1987. V. 65. No. 11. P. 2595-2604.
42. Farmer R.M., Sasaki Y., Popov A.I. Austr. J. Chem. 1983. V. 36. No. 9. P. 1785-1792.
43. Kolthoff I.V., Chantooni M.K. Anal. Chem. 1972. V. 44. No. 1. P. 238-239.
44. Masuda Y., Yokoyama H. Chem. Lett. 1988. No. 10. P. 1769-1772.
45. Popov A.I., Humphrey R.E. J. Amer. Chem. Soc. 1959. V.81. No. 9. P. 2043-2047.
46. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
47. Chastrette M. J. Am. Chem. Soc. 1985. V.107. No. 1. P.1-11; Chastrette M., Carretto J. Can. J. Chem. 1985. V. 63. No. 12. P. 3492-3498; Maria P.-C., Gal J.-F., de Franceschi J., Fargin E. J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. No. 2. P. 483-492.
48. Bekarek V., Jurina J. Coll. Czech. Chem. Commun. 1982. V. 47. No. 4. P. 1060-1068; Svoboda P., Pytela O., Vecera M. Coll. Czech. Chem. Commun. 1983. V. 48. No. 11. P. 3287-3306; Pytela O. Coll. Czech. Chem. Commun. 1988. V. 53. No. 7. P. 1333-1423.
49. Abraham M.H., Grellier P.L., Prior D.V., Morris J.J., Taylor P.J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1990. No. 4. P. 521-529.
50. Joerg S., Drago R.S., Adams J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1997. P. 2431-2438.
51. Fawsett W.R. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 37. P. 9540-9546.
52. Dutkiewicz M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. No. 16. P. 2589-2592.
53. Marcus Y. Chem. Soc. Rev. 1993. P. 409-416.
54. Matyushov D.V., Schmid R., Ladanyi B.M. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. No. 6. P. 1035-1050.

55. Marcus Y. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. No. 42. P. 8617-8623; Marcus Y., Smith A.L., Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Stukalin E.B. J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. No. 13. P. 2499-2506.
56. Reichardt C. Chem. Rev. 1994. V. 94. No. 8. P. 2319-2358.
57. Райхардт Хр. Вестн. ХГУ. 1999. № 437. Сер. Хим. Вып. 3 (26). С. 9-16. Chem. Abstr. 2000 : 132 : 180091.
58. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. No. 1. P. 23-28.
59. Chrisment J., Nicole D., Delpech J.J. Compt. Rend. 1978. t. 286. P. 541-544; Mollin J., Pavelk Z., Navratilova J., Recmanova A. Coll. Czech. Chem. Commun. 1985. Vol.50. P.2670-2678; Scharlin P. Acta Chem. Scand. 1986. V. A 40. P. 207-209; Bradamante S., Pagani G.A. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. V. 2. No. 7. P. 1047-1053; Benoit R.L., Lefebvre D., Frechette M. Canad. J. Chem. 1987. V. 65. P. 996-1001; Bordwell F.G., McCallum R.J., Olmstead W.N. J. Org. Chem. 1984. V. 49. No. 8. P. 1424-1427; Bordwell F.G., Drucker G.E., Andersen N.H., Denniston A.D. J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. No. 23. P. 7310-7313; Bordwell F.G., Algrim D.J. J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. No. 9. P. 2964-2968; Bordwell F.G., Harrelson J.A. Can. J. Chem. 1990. V. 68. No. 10. P. 1714-1718; Bordwell F.G., Zhang X.-M. J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 529-535; Матвеева А.Г., Терехова М.И., Нестерова Н.И., Петров Э.С., Матросов Е.И., Кабачник М.И. Изв. АН СССР. 1988. № 9. С. 2067-2074.
60. Valter B. Chem. Listy. 1986. V. 80. P. 918-934; Bordwell F.G. Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. No. 12. P. 456-463.
61. Дюмаев К.М., Королев Б.А. Усп. химии. 1980. Т.49. № 11. С. 2065-2085.
62. Кабачник М.И. Усп. химии. 1979. Т. 48. № 9. С. 1523-1547.
63. Taft R.W. in: Progr. in Phys. Org. Chem. 1983. V. 14. P. 247-359.
64. Коппель И.А., Мельдер У.Х., Пиквер Р.И. Реакц. спос. орг. соед. 1980. Т. 17. Вып. 4. С. 460-497; Коппель И.А., Коппель Ю.В., Пихл В.О. Реакц. спос. орг. соед. 1988. Т. 25. Вып. 1. С. 73-94.
65. Taft R.W., Bordwell F.G. Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. No. 12. P. 463-469; Хуан Т. Хуасюэ тунбао. 1986. Т. 7. № 7. С. 55-61.
66. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. Anal. Chem. 1967. V.39. No. 3. P. 315-320.
67. Kolthoff I.M., Bruckensteine S., Chantooni M.K. J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. No. 19. P. 3927-3935.
68. Lindback T., Beronius P. Acta Chem Scand. A. 1980. V. 34. P. 709-715; Панченко В.Г. Автореф.... канд. хим. наук. Харьков, 1999. 19 с.
69. Zundel G. Вестник Харьковского национального университета. 2001. № 532. Химия. Вып. 7 (30). С. 9-29. Chem. Abstr. AN 2003 : 29122.
70. Juillard J., Kolthoff I.M. J. Phys. Chem. 1971. V. 75. No. 16. P. 2496-2504.
71. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. No. 20. P. 315-320.
72. Степанов Б.И., Королев Б.А., Боканов А.И. Журн. общей химии. 1969. Т. 39. Вып. 2. С. 316-321.
73. Быкова Л.Н., Петров С.И. Усп. химии. 1972. Т. 41. № 11. С. 2065-2093.
74. Евстратова К.И. Автореф. ... докт. хим. наук. Л., 1981. 38 с.; Бахолдина Л.А., Евстратова К.И. Журн. общей химии. 1984. Т. 54. Вып. 10. С. 2170-2176.
75. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Smagowski H. Anal. Chem. 1970. V. 42. No. 13. P.1622-1638.
76. Kozakova E., Kozak J., Grodlova A. Chem. Zvesti. 1982. V. 36. No. 4. P. 507-513.
77. Измайлова Н.А. Доклады АН СССР. 1963. Т. 149. № 6. С. 1364-1367.
78. Козаченко А.Г. Авт. ... канд. хим. наук. М., 1977. 23 с.
79. Smagowski H., Wawrzyniak G. Pol. J. Chem. 1982. V. 56. No. 1. P. 201-205.
80. Bartnicka H., Bojanowska I., Kalinowski M. Austr. J. Chem. 1993. V. 46. P. 31-46.
81. Королев Б.А., Кацковская Е.И. Журн. общей химии. 1979. Т. 49. Вып. 4. С. 909-917.
82. Niyazymbetov M.E., Evans D.H., Lerke S.A., Cahill P.A., Henderson C.C. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 49. P. 13093-13098.
83. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977-1009; Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195-1220; Окунь М.В. Автореф. ... канд. физ-мат. наук. М., 1999. 16 с.
84. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Усп. химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23-44.
85. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Усп. химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107-117.
86. Mchedlov-Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V. J. Chem. Soc., Faraday Transactions. 1997. V. 93. No. 24. P. 4343-4346; Mchedlov-Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V., Karyakina E.L., Ishchenko A.A. Mendeleev Communications. 1999. No. 2. P. 63-65; Mchedlov-Petrossyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V., Ishchenko A.A. Chem. Phys. Lett. 2001. V. 341. No. 3-4. P.237-244.
87. Wei X., Wu M., Qi l., Xu Z. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1997. P. 1389-1393.
88. Deguchi S., Alargova R.G., Tsuuji K. Langmuir. 2001. V. 17. No. 19. P. 6013-6017; Alargova R.G., Deguchi S., Tsuuji K. J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. No. 43. P. 10460-10467.
89. Fuoss R.M. J. Phys. Chem. 1978. V. 82. No. 22. P. 2427-2440; Barthel J., Gores H.J., Kraml L. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 4. P. 1283-1287; Вьюник И.Н. Автореф. ... докт. хим. наук. Харьков, 1995.

- 31 с.; Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. No. 15. P. 2097-2101; Сафонова Л.П., Сахаров Д.В., Шмуклер Л.Э., Колкер А.М. Электрохимия. 1999. Т. 35. № 12. С. 1439-1446.
90. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.; Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1984. 304 с. Под ред. Г.М. Полторацкого.
91. Mason R.B., Kilpatrick M. J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 572-578; Петров С.М. Автoref...канд. хим. наук. Харьков, 1952. 14 с.; Измайлов Н.А., Черный В.С., Спивак Л.Л. Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 4. С. 822-828; Личкова Н.В., Дулова В.И. Изв. вузов СССР. Химия и химтехнология. 1966. Т.3. № 1. С. 18-21.
92. Петров С.М., Боголюб Г.Б. Изв. вузов СССР. Химия и химтехнология. 1979. Т. 22. С. 1205-1209; Barbosa J., Bosch E., Suarez F. Analyst. 1985. V. 110. P. 1473-1476.
93. Фиалков Ю.Я., Ковальская В.П. Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 126-132.
94. Smagowski H. Polish J. Chem. 1986. V. 60. No. 7-12. P. 901-907; Pawlak Z. J. Mol. Struct. 1988. V. 175. P. 245-250; Smagowski. H. Polish J. Chem. 1990. V. 64. No. 1-6. P. 175-181.
95. Suttiger R., Strohbusch. F. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. Bd. 88. No. 8. S. 744-748.
96. Kolthoff I.M., Bruckenstein S. J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. No. 1. P. 1-9; Bruckenstein S., Kolthoff I.M.. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. No. 7. P. 2974-2979.
97. Tremillon B. Bull. Soc. chim. France. 1960. No. 11-12. P. 1940-1948; Lapidus M., Lucas M., Tremillon B. Bull. Soc. chim. France. 1960. No. 11-12. P. 1949-1955.
98. Davis M.M., Schuhman P. J. Res. Bur. Stand. 1947. V. 39. P. 221-263; Davis M.M. Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents. NBS Monograph. 105. 1968. 151 р.
99. Спивак Л.Л. Труды совещания по влиянию растворителей на свойства электролитов. Изд. ХГУ: Харьков, 1960. С. 107-112; Измайлов Н.А., Спивак Л.Л. Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 6. С. 1158-1163.
100. Popovych O. J. Phys. Chem. 1962. V. 66. No. 5. P. 915-920.
101. Друпова В.И., Царевская М.Н. Журн. физич. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2808-2812; 1974. Т. 48. № 10. С. 2416-2419.
102. Jasinski T., El-Harakany A.A., Taha A.A., Sadek H. Croat. Chem. Acta. 1977. V. 49. No. 4. P. 767-777.
103. Афонькин А.А., Шумейко А.Е., Попов А.Ф. Журн. общей химии. 1993. Т. 63. Вып. 9. С. 1964-1971.
104. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 414 с.
105. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
106. Guhaniyogi S.C., Mandal B.M., Palit S.R. Indian J. Chem. 1975. V. 13. P. 560-563.
107. Lamberts J.J.M., Neckers D.C. J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. No. 10. P. 7465-7467; Lamberts J.J.M., Schumacher D.R., Neckers D.C. J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. No. 20. P. 5879-5883.
108. Мчедлов-Петросян Н.О. Укр. хим. журн. 1987. Т.53. №12. С.1304-1308.
109. Шахвердов Т.А. В кн. Возбужденные молекулы: кинетика превращений. Л.: Наука, 1982. С. 75-88.
110. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. 232 с.
111. Петров Э.С., Терехова М.И., Шатенштейн А.И. Журн. общей химии. 1974. Т.44. Вып. 5. С. 1118-1124.
112. Gronert S., Streitwieser A. J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. No. 22. P. 7016-7022; Kaufman M.J., Gronert S., Bors D.A., Streitwieser A. J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. No. 2. P. 602-603; Kaufman M.J., Streitwieser A. J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. No. 20. P. 6092-6097; Gronert S., Streitwieser A. J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. No. 9. P. 2836-2842.
113. Антипов И.С., Ведерников А.Н., Коновалов А.И. Журн. орг. химии. 1985. Т.21. № 6. С.1355-1356; 1986. Т. 22. № 6. С.446-447; 1989. Т.25. № 1. С.3-12; Антипов И.С., Ведерников А.Н., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Журн. орг. химии. 1988. Т.24. № 63 С. 664-665; Коновалов А.И., Антипов И.С. Металлоорг. химия. 1989. Т.2. № 1. С. 177-183; Ведерников А.Н. Авт.... канд. хим. наук. Казань, 1986. 18 с.
114. Измайлов Н.А., Кругляк Ю.А. Доклады АН СССР. 1960. Т. 134. № 6. С. 1390-1393.
115. Крестов Г.А. В кн. Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. С. 6-22.
116. Фиалков Ю.Я. Сольватационные процессы в растворах. Иваново, 1985. С. 6-10.
117. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Кvantovomehanicheskaya i statisticheskaya teoriya rastvorov. Vyčislitel'nye metody i ikh primenenie. M. : Khimija, 1989. 256c.
118. Tomasi J., Persico M. Chem. Rev. 1994. V. 94. No. 7. P. 2027-2094; Barone V., Cossi M., Tomasi J. J. Chem. Phys. 1997. V. 107. No. 8. P. 3210-3221; Floris F., Persico M., Tani A., Tomasi J. Chem. Phys. Lett. 1992. V. 199. No 6. P. 518-524; Лузанов А.В., Иванов В.В. Укр. физ. журн. 1997. Т. 42. № 10. С. 1187-1195;

- Luzanov A.V. Functional Materials. 1998. V. 5. No 3. P. 308-314; Бойченко И.В., Лузанов А.В. Вестник ХГУ. 1999. № 454. Химия. Вып. 4 (27). С. 185-187; Бойченко И.В. Автореф. ... канд. хим. наук. Харьков, 1999. 18 с.
119. Muller-Dethelfs K., Hobza P. Chem. Rev. 2000. V. 100. No. 1. P. 143-167.
120. Калугин О.Н., Волобуев М.Н., Колесник Я.В. Вестник ХГУ. 1999. № 454. Химия. Вып. 4 (27). С. 58-79; Сахаров Д.В. Автореф. ... канд. хим. наук. Иваново, 2000. 16 с.
121. Guilbaud P., Wipff G. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 21. P. 5685-5692; J. Inclus. Phenom. a. Molec. Recogn. in Chem. 1993. V. 16. P. 169-188; Wipff G., Troxler L. In: Computational Approaches in Supramolecular Chemistry. Ed. G. Wipff. Printed in the Netherlands: Kluwer, 1994. P. 319-348.
122. Kornyshev A.A., Volkov A.G. J. Electroanal. Chem. 1984. V. 180. No. 1-2. P. 363-381; Gersten J.I., Sapse A.M. J. Comput. Chem. 1985. V. 6. No. 5. P. 481-485; Rashin A.A., Honig B. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 26. P. 5588-5593.
123. Выонник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М. Журн. общей химии. 1988. Т. 88. Вып. 3. С. 665-669.
124. Haymet A.D.J. J. Mol. Liquids. 1995. 65/66. P. 139-147.
125. Tunon I., Silla E., Bertran J. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 21. P. 5547-5552; Tortonda F.R., Pasqual-Ahuir J.-L., Silla E., Tunon I. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 42. P. 11087-11091; Tunon I., Silla E., Pasqual-Ahuir J.L. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 2. P. 377-379; Laasonen K., Sprik M., Parrinello M., Car R. J. Chem. Phys. 1993. V. 99. No. 11. P. 9081-9089; Zhang N.R., Shillady D.D. J. Chem. Phys. 1994. V. 100. No. 7. P. 5230-5236; Feller D., Glendening E.D., Kendall R.A., Peterson K.A. J. Chem. Phys. 1994. V. 100. No. 7. P. 4981-4997; Feyereisen M.W., Feller D., Dixon D.A. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 8. P. 2993-2997; Estrin D.A., Kohanoff J., Laria D.H., Weht R.O. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. P. 280-286; Tarakeshwar P., Choi H.S., Lee S.J., Kim K.S., Ha T.-K., Jang J.H., Lee J.G., Lee H. J. Chem. Phys. 1999. V. 111. No. 13. P. 5838-5850; Холин Ю.В., Жикол О.А., Коняев Д.С., Шабаева Ю.В. Вестник Харьковского национального университета. 2001. № 532. Химия. Вып. 7(30). С. 44-51.
126. Киреев А.А. Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 2. С. 105-107.
127. Car R., Parrinello M. Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. No. 22. P. 2471-2474; Ramaniah L.M., Bernasconi M., Parrinello M. J. Chem. Phys. 1999. V. 111. No. 4. P. 1587-1591; Trout B.L., Parrinello M. J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. No. 34. P. 7340-7345; Lyubartsev A.P., Laasonen K., Laaksonen A. J. Chem. Phys. 2001. V. 114. No. 7. P. 3120-3126; Tobias D.J., Jungwirth P., Parrinello M. J. Chem. Phys. 2001. V. 114. No. 6. P. 7036-7044; Raugei S., Klein M.L. J. Chem. Phys. 2002. V. 116. No. 1. P. 196-202; Jungwirth P., Tobias D.J. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. No. 2. P. 379-383; Izvekov S., Voth G.A. J. Chem. Phys. 2002. V. 116. No. 23. P. 10372-10376.
128. Lim C., Bashford D., Karplus M. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 14. P. 5610-5620.
129. Shapley W.A., Bacska G.B., Warr G.G. J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. No. 11. P. 1938-1944.
130. The Physical Chemistry of Melts. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1953. 106 p.; Блюм Г., Хасти Дж. В. В кн. Неводные растворители. Ред. Т. Ваддингтон. М.: Химия, 1971. С. 337-372; Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1960. 325 с.; Делимарский Ю.К. Электрохимия расплавов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.; Рыбкин Ю.Ф., Середенко А.С. Укр. хим. журн. 1974. Т. 40. № 5. С. 489-492; Рыбкин Ю.Ф. Автореф. ... докт. хим. наук. Харьков, 1974. 46 с.; Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 233 с. С. 225-228; Тезисы докладов совещания по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков. Киев, 1963. 107 с.; Физическая химия расплавленных солей. М.: Металлургия, 1965. 355 с.; Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л.: Химия, 1968. 364 с.; Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев: Наукова думка, 1969. Ч.1, 429 с., Ч.2, 295 с.; Андрийко А.А. Автореф. ... докт. хим. наук. Киев, 1993. 45 с.; Соловьев В.В. Автореф. ... докт. хим. наук. Киев: 1996. 43 с.; Малёваный С.М. Автореф. ... канд. хим. наук. Киев, 2000. 19 с.
131. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Журн. неорг. химии. 1991. Т.36. № 5. С. 1277-1280; Т. 36. № 12. С. 3205-3207; 1993. Т. 38. № 1. С. 175-178; Т. 38. № 8. С. 1281-1285; Журн. физич. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1654-1655; Чергинец В.Л., Баник В.В. Журн. физич. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 145-147; Демирская О.В., Хайлова Е.Г., Чергинец В.Л. Журн. физич. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1677-1679; Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г. Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 734-736; Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демирская О.В. Журн. физич. химии. 1997. Т. 1997. Т. 71. № 2. С. 371-373; Cherginets V.L. Functional Materials. 1996. V. 3. No 2. P. 233-247; Cherginets V.L. Electrochim. Acta. 1997. V. 42. No. 10. P. 1507-1514; No. 23-24. P. 3619-3627; Чергинец В.Л. Усп. химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 661-677; Cherginets V.L., Rebrova T.P. Electrochim. Acta. 1999. V. 45. P. 469-476; 2001. V. 46. No. 1. P. 25-30.
132. Русанов А.И., Прохоров В.А. Поверхностная тензиометрия. СПб : Химия, 1994. 400 с.
133. Беляев А.И., Жемчужина Е.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1952. 143 с.; Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. 488 с. С. 155-159; Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Металлургиздат, 1962. 480 с. С. 107-123,

- 152-161; Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка, 1971. 296 с.; Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова думка, 1972. 347 с. С. 296; Приходько Э.В., Хамхолько А.Ф. Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2828-2830; Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с. С. 348-350.
134. Быкова Л.Н., Петров С.И. Усп. химии. 1970. Т.39. №9. С. 1631-1660.
135. Измайлов Н.А., Забара И.Ф. Сб. работ по физич. химии. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947. С. 310-328.
136. Дзюба Н.П. Вестник ХГУ. 1979. № 192. Вопросы физической химии. Вып. 10. С. 56-60; Вестник ХГУ. 1993. № 378. Химический анализ и экология. С. 89-92.
137. Кабачник М.И., Мастрюкова Т.А. Журн. общей химии. 1985. Т.55. Вып. 4. С. 713-720.
138. Савёлова В.А., Соломойченко Т.Н., Ведь Т.В., Садовский Ю.С., Симаненко Ю.С. Журн. орган. химии. 1993. Т. 29. № 4. С. 666-677.
139. Дулова В.И., Молчанов Н.Р., Гуреева Л.И., Гордиенко Н.С., Скидан Н.А., Калиниченко Л.Т., Бреже А.Л., Гребенкина В.Н. Вестник ХГУ. 1979. № 192. Вопросы физической химии. Вып. 10. С. 21-26.
140. Дзвинчук И.Б., Лозинский М.О. Журн. орг. химии. 1988. Т.24. № 10. С.2167-2174; Рубцов Н.М. Хим. физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 122-127.
141. Федоров Л.А. Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. М.: Наука, 1987. 296 с.
142. Ингольд К.К. Механизм реакций и строение органических соединений. М.: Изд. иностр. лит., 1959. 673 с.
143. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 325 с.
144. Lewis G.N. J. Franklin Inst. 1938. V. 226. P. 293-313.
145. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир. 1966. 320 с.
146. Владимиров Ю.А., Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. М.: Наука, 1980. 320 с.; Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. М.: Наука, 1989. 277 с.
147. Левин С.В. Структурные изменения клеточных мембран. Л.: Наука, 1976. 224 с.
148. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. М.: Наука, 1973. 182 с.; Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974. 277 с.; Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолитандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.; Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 248 с.; Иванов В.М. Гетероциклические азосодержание азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
149. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука, 1991. 251 с.
150. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
151. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
152. Шефер Ф.П. Лазеры на красителях. М.: Мир, 1976. 330с.; Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336с.; Красовицкий Б.М. , Афанасиади Л.М. . Моно- и бифлуорофоры. Харьков: Институт Монокристаллов, 2002. 448 с.; Рожицкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А. Электрохимическая люминесценция. Харьков: ХГТУР, 200. 320; Sauer M., Schulz A., Seeger S., Wolfrum J., Arden-Jacob J., Deltau G., Drexhage K.H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 12. P. 1734-1737.
153. Fuh M.R.S., Burgess L.W., Hirschfeld T., Christian G.D., Wang F. Analyst. 1987. V. 112. No. 8. P. 1159-1163; Pringsheim E., Zimin D., Wolfbeis O.S. Adv. Mater. 2001. V. 13. No. 11. P. 819-822.
154. Штыков С.Н., Клинов Б.Н., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Истрашкина Е.В., Сумина Е.Г. Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. №7. С.1292-1295; Штыков С.Н., Клинов Б.Н., Науменко Г.Ю., Мельников Г.В., Смирнова Т.Д., Глуховской Е.Г., Русанова Т.Ю., Горин Д.А. Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. №9. С. 1689-1691.
155. Ocana M., Levy D., Serna C.J. J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 147-148. P. 621-626; Rottmann C., Gradner G., De Hazan Y., Melchior S., Avnir D. J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. No. 37. P. 8533-8543; Rottmann C., Avnir D. J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. No. 24. P. 5730-5734; Reisfeld R. J. Fluorescence. 2002. V. 12. P. 317-325.
156. Neckers D.C., Valdes-Aguilera O.M. Adv. in Photochem. 1993. V.18. P. 315-394; Ельцов А.В., Смирнова Н.П., Поняев А.И., Захаренко В.С., Ярцев А.И. Журн. общей химии. 1989. Т. 59. Вып. 11. С. 2587-2600.

157. Choi M.F., Hawkins P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. No. 5. P. 881-885; Anal. Chem. 1995. V. 67. No. 21. P. 3897-3902; C. Preininger, G.J. Mohr, I. Klimant, O.S. Wolfbeis. Analyt. Chim. Acta. 1996. V. 334. P. 113-123.
158. Kibblewhite J., Drummond C.J., Grieser F., Thistlethwaite P.J. J. Phys. Chem. 1989. V. 93. No. 21. P. 7464-7473.
159. Van Blaaderen A., Vrij A. Langmuir. 1992. V. 8. No. 12. P. 2921-2931; Li J.J., Fang X., Schuster S.M., Tan W. Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. No. 6. P. 1049-1050; Yan Y., Myrick M.L. Analyt. Chim. Acta 2001. V. 441. P. 87-93; Yakovleva J., Davidsson R., Lobanova A., Bentsson M., Eremin S., Laurell T., Emneus J. Anal. Chem. 2002. V. 74. No. 13. P. 2994-3004.
160. Brown L., Halling P.J., Johnston G.A., Suckling C.J., Valivety R.H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1990. P. 3349-3353; Halling P.J., Han Y., Johnston G.A., Suckling C.J., Valivety R.H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1995. P. 911-918.
161. Mi Y., Bakker E. J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. No. 2. P. L27-L28.
162. Compton R.G., Winkler J., Riley D.J., Beaarpark S.D. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 27. P. 6818-6826.
163. Jin L., Liu Y. Chin. J. Chem. 2000. V. 18. P. 432-434; Liu Y., Chen Y., Liu S.X., Guan X.D., Wada T., Inoue Y. Org. Lett. 2001. V. 3. No. 11. P. 1657-1660; Yuan D.Q., Koga K., Kourogi Y., Fujita K.. Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 6727-6729; Zhang Y.J., Cao W.X., Xu J. Chin. J. Chem. 2002. V. 20. P. 322-326.
164. Geddes C.D., Karolin J., Birch D.J.S. J. Fluorescence. 2002. V. 12. No. 1. P. 113-117.
165. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л., Салинас Майорга Р., Кухтик В.Н. Доклады АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 122-126.
166. Мчедлов-Петросян Н.О., Любченко И.Н. Журн. общей химии. 1987. Т. 57. Вып. 6. С. 1371-1378.
167. Мчедлов-Петросян Н.О., Салинас Майорга Р., Суров Ю.Н. Журн. общей химии. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 225-233; Салинас Майорга Р. Дисс... канд. хим. наук. Харьков, 1990. 200с.
168. Кухтик В.И. Дисс... канд. хим. наук. Харьков., 1996. 217 с.
169. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Доклады АН СССР. 1990. Т. 312. № 2. С. 397-402; Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Журн. общей химии. 1990. Т. 60. Вып. 4. С. 900-911.
170. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kleshchevnikova V.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. No. 4. P. 629-640.
171. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Саламанова Н.В., Алексеева В.И., Саввина Л.П. Журн. аналит. химии. В печати.
172. Kolthoff I.M., Guss L.S. J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. No. 10. P. 2516-2522; Guss L.S., Kolthoff I.M. J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. No. 2. P. 249-251.
173. Bell R.P., Kuhn A.T. Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 1789-1793; Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972. 467 с. (C. 197-203).
174. Fong D.-W., Grunwald E. J. Phys. Chem. 1969. V. 73. No. 11. P. 3909-3911; Glover D.J. J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 5275-5279; Iwachido T., Oosawa S., Toei K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. No. 8. P. 2415-2416.
175. Grunwald E., Price E. J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. No. 21. P. 4517-4525.
176. Nowak B., Pawlak Z. Polish J. Chem. 1981. V. 55. No. 11. P. 2407-2412.
177. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. Журн. физич. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 927-931.
178. Нуммерт В.М. Реакц. спос. орг. соед. 1983. Т. 20. Вып.3 (71). С. 275-306.
179. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3000-3004.
180. Мчедлов-Петросян Н.О., Васецкая Л.В. Журн. общей химии. 1989. Т.59. Вып. 3. С. 691-703.
181. Мчедлов-Петросян Н.О., Калембет О.А., Ариас Кордова Э. Вестник ХГУ. 1989. № 340. С. 3-18; Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник ХГУ. 1991. № 359. С. 18-32.
182. Bates R.G. Electroanal. Chem. a. Interfacial Electrochem. 1971. V. 29. No. 1. P. 1-19.
183. Мчедлов-Петросян Н.О., Гризодуб А.И., Кухтик В.И. ХГУ. 1999. № 437. Химия. Вып. 3 (26). С. 141-147.
184. Мчедлов-Петросян Н.О., Тычина О.Н., Бережная Т.А., Везденева О.В. Вестн. Харьковского национального ун-та. 2001. № 532. Химия. Вып. 7 (30). С. 198-200.
185. Тычина О.Н. Дисс... канд. хим. наук. Харьков, 1999. 227 с.
186. Орловский С.А. Проблемы принятия решений при нечеткой исходной информации. М.: Наука, 1981. 208 с.
187. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
188. Kalfus K., Friedl Z., Exner O. Coll. Czech. Chem. Commun. 1984. V. 49. No. 1. P. 179-189.

189. Aleksandrov V.V., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Mchedlov -Petrossyan N.O. J. Mol. Liq. 2002. V. 100. No. 3. P.255-264.
190. Исаенко Ю.В., Витушкина С.В., Бережная Т.А., Гога С.Т., Тычина О.Н., Бороденко В.И., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9 (32). С. 139-150.
191. Григорьева А.А., Спивак Л.Л. Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 440-444.
192. Schwarzenbach G., Sulzberger R. Helv. Chim. Acta. 1943. Bd. 26. S. 453-459.
193. Hietanen S., Sillen L.G. Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. P. 747.
194. Цоллингер Г. Химия красителей. Л.: ГНТИ химической литературы, 1960. С.56-60.
195. Карасев В.В., Шейнин В.Б., Березин Б.Д. Тезисы докл. V Всес. конф. по коорд. и физич. химии порфиринов. Иваново. 1988. С.136.
196. Streitwieser A., Jr., Swanson J.T. J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 2502-2503;
197. Костромина Н.А., Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Мерный С.А. Вестн. ХГУ. 1989. № 340. С. 62-65.
198. Gyurcsik B., Gajda T., Nagy L., Burger K. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. P. 2787-2792.
199. Araki K., Iwamoto K., Shinkai S., Matsuda T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. No. 12. P. 3480-3485.
200. Mchedlov-Petrossyan N.O., Salinas Mayorga R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. No. 20. P. 3025-3032.
201. Никольский Б.П., Пальчевский В.В. В кн.: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Л.: Химия, 1964. 268 с. С. 74-101.
202. Мчедлов-Петросян Н.О., Никишина Л.Е. Вестник ХГУ. 1983. № 242. С. 44-50; Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф., Никишина Л.Е. Известия вузов СССР. Химия и химическая технология. 1985. Т. 28. №6. С. 29-32; Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф., Никишина Л.Е. Доклады АН СССР. 1985. Т. 283. №3. С. 670-673; Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф. Межвузовский сборник "Сольватационные процессы в растворах". Иваново. 1985. С. 65-73; Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф. Вестник Харьковского университета. 1987. № 300. С. 43-47; Мчедлов-Петросян Н.О. Межвузовский сборник "Теоретические методы описания свойств растворов". 1987. Иваново. С. 93-103; N.O. Mtschedlow-Petrossian, Arias Kordowa E., Schapowalow S.A., Rapoport I.V., Egorowa S.I. Zeitschrift fur Chemie. 1990. Bd. 30. Heft 12. S. 442-443; Мчедлов-Петросян Н.О., Салинас Майорга Р., Рубцов М.И., Черная Т.А. Межвузовский сборник "Специфика сольватационных процессов в растворах" Иваново. 1991. С. 46-59; Мчедлов-Петросян Н.О., Черная Т.А., Перееверзев А.Ю. Журн. анализ. химии 1992. Т. 47. №4. С. 598-602.
203. Мчедлов-Петросян Н.О. Дисс. ... докт. хим. наук. Харьков, 1992. 619 с.
204. Самошин В.В., Зефиров Н.С. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 521-529.
205. Швайко С.М., Сухоруков А.А., Лаврушин В.Ф., Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. общей химии. 1989. Т. 59. Вып. 10. С. 2348-2356.
206. Толмачев В.Н., Боберов О.Ф., Лаврушин В.Ф. Журн. общей химии. 1965. Т. 35. Вып. 10. С. 1841-1844.
207. Фанов Ю.А., Красная Ж.А., Стыценко Т.С., Словецкий В.И., Исаев Э.И. Изв. АН СССР. Сер. химия. 1989. № 2. С. 493.
208. Берштейн И.Я., Гинзбург О.Ф. Усп. химии. 1972. Т. 41. № 2. С. 177-202.
209. Пономарев О.А., Васина Е.Р., Дорошенко А.О., Митина В.Г. Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1832-1835.
210. King E.J., Acid-Base Behaviour, in Physical Chemistry of Organic Solvent Systems. Ed. A.K. Covington, T. Dickinson, Plenum Press, London – New York, 1974. P. 330-403.
211. Винник М.И. Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 1. С. 100-115; Сысоева С.Г., Кислина И.С., Винник М.И. Изв. АН СССР. Сер. химия. 1987. № 5. С. 989-992.
212. Панков А.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б. Доклады СССР. 1981. Т. 258. № 4. С. 902-906.
213. Wells C.F. Thermochim. Acta. 1982. V. 53. No 1. P. 67-87; Wells C.F. Austr. J. Chem. 1983. V. 36. No. 9. P. 1739-1752; Wells C.F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1984. V. 80. No. 9. P.2445-2458; Sidahmed I.M., Wells C.F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. No. 8. P.2577-2588; 1988. V. 84. No. 4. P. 1153-1162.
214. Мчедлов-Петросян Н.О. Доклады АН СССР. 1987. Т. 293. № 5. С. 1178-1182.
215. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. No. 13. P. 3320-3326.
216. Kolthoff I.M., Reddy T.B. Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 189-194.
217. Bollinger J.-C., Faure R., Yvernault T. Chem. Phys. Lett. 1987. V. 140. No. 6. P. 579-581.
218. Дорофеева Н.Г., Ковальская В.П., Фиалков Ю.Я., Шляханова С.Н. Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 5. С. 476-479; Чумак В.Л., Руднева С.И. Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 5. С. 479-482; Фиалков Ю.Я.. Чумак В.Л., Руднева С.И. Доклады АН УССР. 1984. Б. № 4. С. 49-53; Лукьянкова С.М., Фиалков Ю.Я., Чумак В.Л. Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 5. С. 491-494.

219. Hertz H.G. *Chemica Scripta*. 1987. V. 27. P. 479-493.
220. Pines E., Fleming R. J. *Phys. Chem.* 1991. V. 95. No. 25. P. 10448-10457.
221. Popovych O. *Anal. Chem.* 1974. V. 46. No. 13. P. 2009-2013.
222. Stace A.J., Moore C. J. *Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. No. 7. P. 1814-1819.
223. Grunwald E., Berkowitz B.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 4639-4944; Gutbezahl B., Grunwald E. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 559-565; P. 565-574.
224. Yasuda M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1959. V. 32. No. 5. P. 429-432.
225. Табагуа И.Д. Автореф. ... канд. хим. наук. Харьков, 1963. 16 с.
226. Frohlicher J.O., Gartska R.A., Irwin H.W., Steward O.W. *Anal. Chem.* 1968. V. 40. No. 10. P. 1408-1411.
227. Juillard J. *Compt. Rend.* 1969. Ser. C. t. 268. P. 2251-2254; Reynaud R. *Compt. rend.* 1968. t. 207. P. 989-992; R. Thuaira. *J. Chim. phys.* 1970. V. 67. P. 1076-1087; 1972. V. 69. P. 30-35.
228. Panichajakul C.C., Woolley E.M. *Anal. Chem.* 1975. V. 47. No. 11. P. 1860-1863.
229. Lukkari O., Markkola L. *Finn. Chem. Lett.* 1978. No. 2-3. P. 93-95.
230. Nowak B., Pawlak Z. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1982. V. 78. No. 9. P. 2693-2700.
231. Bhattacharyya A.K., Pal A., Lahiri S.C. *J. Indian Chem. Soc.* 1985. V. 62. No. 12. P. 953-958; Pal A., Maity S.K., Lahiri S.C. *Indian J. Chem.* 1985. V. 24 A. No. 8. P. 688-690; Pal A., Lahiri S.C. *Indian J. Chem.* 1986. V. 25 A. No. 1. P. 26-30; Dey B.P., Dutta S.C., Lahiri S.C. *Indian J. Chem.* 1986. V. 25 A. No. 12. P. 1105-1108; Chakravorty S.K., Pal A., Lahiri S.C. *Thermochim. Acta*. 1988. No. 124. P. 43-52.
232. Финкельштейн Б.Л., Истомин Б.И. Доклады АН СССР. 1981. Т. 256. № 5. С. 1178-1182.
233. Kondo Y., Tokura N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972. V. 45. No. 3. P. 818-823.
234. Bosch E., Rafols C., Roses M. *Analyt. Chim. Acta*. 1995. V. 302. P. 109-119.
235. Булейшвили М.И., Фиалков Ю.Я., Чумак В.Л. Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 6. С. 599-602.
236. Булейшвили М.И., Фиалков Ю.Я., Чумак В.Л. Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 2. С. 214-216.
237. Агафонов А.В. В кн. *Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-динамические аспекты*. М.: Наука, 1998. 247 с. С. 143-171; Агафонов А.В. Автореф..... докт.хим.наук. Иваново, 2001. 36 с.
238. Wolford R.K. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 3392-3398; Morel J.P. *Bull. Soc. chim. France*. 1967. No. 4. P. 1405-1411; Auriacombe J., Morel J.P. *Compt. rend.* 1968. t. 267. P. 377-378; Halle J., Gaboriaud R., Schaal R. *Bull. Soc. chim. France*. 1970. No. 5. P. 2047-2053; Georgieva M., Velinov G., Budevsky O. *Analyt. Chim. Acta*. 1977. V. 90. P. 83-89; Sorkhabi H.A., Halle J.C., Terrier F. *J. Chem. Research (S)*. 1978. No. 6. P. 196-197; Oszczapowicz J., CzurŁowska M. *Talanta*. 1984. V. 31. No. 7. P. 559-560; Rubino J.T., Berryhill W.S. *J. Pharm. Sci.* 1986. V. 75. No. 2. P. 182-186.
239. Hojo M., Utaka M., Yoshida Z. *Tetrahedron*. 1971. V. 27. P. 2713-2723.
240. Remerie K., Engberts J.B.F.N. *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. No. 26. P. 5449-5455.
241. Vinnik M.I., Librovich N.B. *Tetrahedron*. 1966. V. 22. No. 9. P. 2945-2955.
242. Bernasconi C.F., Bunnell R.D. *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. No. 9. P. 2900-2903; Benoit R.L., Lefebvre D., Frechette M. *Canad. J. Chem.* 1987. V. 65. P. 996-1001.
243. Wada G., Tamura E., Okina M., Nakamura M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982. V. 55. No. 10. P. 3064-3067.
244. Jumeau F.H., Qaderi M.I. *J. Indian Chem. Soc.* 1988. V. 65. No. 8. P. 541-544.
245. Кузнецов В.В. Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 9. С. 1704-1718.
246. Cox R.A., Yates K. *Can. J. Chem.* 1983. V. 61. No. 10. P. 2225-2243.
247. Кругляк А.И., Мчедлов-Петросян Н.О., Суров Ю.Н., Иванова Е.Ф. Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 11. С.1192-1197; Кругляк А.И., Мчедлов-Петросян Н.О., Березняк Е.Г. Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 6. С. 588-591.
248. Индикаторы. Т.1. Э. Бишоп (ред.) М.: Мир, 1976. 496 с.
249. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Тычина О.Н. Журн. общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 1963-1971.
250. Мчедлов-Петросян Н.О., Бороденко В.И., Исаенко Ю.В., Гога С.Т., Козлитина Л.Н. Вестник Харьковского национального ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9 (32). С. 151-156.
251. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. *J. Am. Chem. Soc.* 1966. V. 88. No. 23. P. 5430-5439.
252. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 352 с.
253. Minch M.J., Giaccio M., Wolff R. *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. No. 13. P. 3766-3772.
254. Шорманов В.А., Шарнин В.А. В кн. *Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-динамические аспекты*. М.: Наука, 1998. 247 с. С. 172-207; Выогин А.И., Антина Е.В., Березин М.Б. В кн. *Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-динамические аспекты*. М.: Наука, 1998. 247 с. С. 172-241.
255. Комарь Н.П. Журн.аналит.химии. 1975. Т. 30. № 3. С. 421-442.

256. Salvatore F., Ferri D., Palombari R. Ann. Chim. 1988. V. 78. No. 3-4. P. 169-178.
257. Лупи А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии. М.: Мир, 1991. 376.
258. Bonner O.D. J. Solut. Chem. 1980. V. 9. No. 11. P. 877-884.
259. Meloun M., Kotrly S. Coll. Czech. Chem. Commun. 1977. V. 42. P. 2115-2125.
260. Либрович Н.Б., Заражани Н.Г., Винник М.И. Журн. физич. химии. 1972. Т. 46. № 2. С.395-399; Винник М.И. Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С.136-158.
261. Мчедлов-Петросян Н.О. Вестн. ХГУ. 1982. № 236. С. 26-33, Chem. Abstr. 1983 : 99 : 421847; Деп ОНИИТЭХим. Черкассы. 259 -хп - Д 81. 13 с. Chem. Abstr. 1982 : 97 : 169941.
262. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1981. Т. 55. № 7. С. 1723-1727, Chem. Abstr. 1981 : 95 : 121817.
263. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 94-98, Chem. Abstr. 1982 : 96: 161967.
264. Холин Ю.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9 (32). С. 115-129.
265. Кремер В.А. Вестн. ХГУ. 1979. № 192. Вопросы физической химии. С. 82-87.
266. Комарь Н.П., Адамович Л.П., Мельник В.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 4. С. 822-824, Chem. Abstr. 1978 : 89 : 480944; Мчедлов-Петросян Н.О. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 1979. 296 с.; Мельник В.В., Мчедлов-Петросян Н.О. XIII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. 1978. Тезисы. Москва. С. 261, Chem. Abstr. 1979 : 90 : 40186; Мчедлов-Петросян Н.О., Савенкова Л.Н., Набока И.А. Деп. ОНИИТЭХим. Черкассы. 242 - хп - Д 81. 26 с., Chem. Abstr. 1983 : 98 : 16216.
267. Sjoback R., Nygren J., Kubista M. Spectrochim. Acta. A. 1995. V. 51. P.7-21.
268. Steigman J., Sussman D. J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. No. 25. P. 6400-6406; 6406-6410; Steigman J., De Iasi R., Lilienfeld H., Sussman D. J. Phys. Chem. 1968. V. 72. No. 4. P. 11321136.
269. Мчедлов-Петросян Н.О., Логинова Л.П., Клещевникова В.Н. Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 8. С.1649-1653.
270. Мчедлов-Петросян Н.О. Деп. ОНИИТЭХим, Черкассы. 943 - хп - Д 81. 42 с., С.А. 1983 : 98 : 106445; 1250 - хп - Д 82. 96 с., С.А. 1984 : 100 : 216476; Вестник ХГУ. 1984. № 260. С. 34-38, С.А. 1985 : 102 : 157197.
271. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. общей химии. 2003. Т. 73. В печати.
272. Фролов В.Ю., Бабашов М.А., Кудрявцев С.Г. Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 2970-2974.
273. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 6. С. 1055-1059; Chem. Abstr. 1979 : 91 : 492965.
274. Мчедлов-Петросян Н.О., Адамович Л.П., Никишина Л.Е. Журн. аналит. химии 1980. Т.36. № 8. С. 1495-1502.
275. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 4. С. 797-805.
276. Mchedlov-Petrossyan N.O., Rubtsov M.I., Lukatskaya L.L. Dyes a. Pigments. 1992. V. 18. P. 179-198.
277. Мчедлов-Петросян Н.О., Алексеева В.И., Гречов Ю.В., Кухтик В.И. Журн. общей химии. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 217-225.
278. Мчедлов-Петросян Н.О., Миндрина В.Ф. Журн. физич. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1438-1441.
279. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kukhtik V.I., Alekseeva V.I. Dyes a. Pigments. 1994. V. 24. P. 11-35 (1994. V. 26. No. 4).
280. Мчедлов-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л., Черная Т.А., Переверзев А.Ю. Доклады АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 921-925; Мчедлов-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л. Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 1. С. 69-75; Мчедлов-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л. Межвузовский сборник "Проявление природы растворителя в термодинамических свойствах растворов". Иваново. 1989. С. 86-92.
281. Мчедлов-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л. Журн. общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 1255-1262. Chem. Abstr. 2001 : 135 : 312418.
282. Zaslavsky B.Yu., Miheeva L.M., Gulaeva N.D., Borovskaya A.A., Rubtsov M.I., Lukatskaya L.L., Mchedlov-Petrossyan N.O. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. No. 7. P. 931-938.
283. Мчедлов-Петросян Н.О., Суров Ю.Н., Егорова С.И., Салинас Майорга Р., Ариас Кордова Э. Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 1. С. 152-157.
284. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазская Н.А., Мартынова В.П., Самойлов Д.В., Ельцов А.В. Журн. общей химии. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 839-847.
285. Chen S.C., Nakamura H., Tamura Z. Chem. Pharm. Bull. 1979. V. 27. No. 2. P. 475-479.

286. Zhao Z.G., Shen T., Xu H.-J. Spectrochim. Acta. 1989. V. 45A. No. 11. P. 1113-1116; Song A. Zhang J., Zhang M, Shen T., Tang J. Colloids Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Aspect. 2000. V. 167. P. 253; Amat-Guerri F., Lopez-Gonzalez M.M.C., Sastre R., Martinez-Utrilla R., Dyes a. Pigments. 1990. V. 13. P. 219-232.
287. Tamura Z., Morioka T., Maeda M., Tsuji A. Bunseki Kagaku. 1994. V. 43. P. 339-346.
288. Lindqvist L. Arkiv f. Kemi. 1960. Bd. 16. No. 8 .S. 79-138.
289. Shibata M., Nakamizo M., Kakiyama H. Nippon Kagaku Kaishi. 1972. No. 4. P. 681-686.
290. Diehl H., Markuszewski R. Talanta. 1985. V. 32. P. 159-165.
291. Diehl H., Horchak-Morris N., Hefley A.J., Munson L.F., Markuszewski R. Talanta. 1986. V.33. No. 11. P. 901-905.
292. Diehl H., Horchak-Morris N. Talanta. 1987. V. 34. No. 8. P. 739-741.
293. Diehl H. Talanta. 1989. V. 36. P. 416-418.
294. Diehl H. Talanta. 1989. V. 36. P. 799-802.
295. Fompeydie D., Onur F., Levillain P. Bull. Soc. chim. 1979. Part 1. No. 9-10. P. 375-380; Fompeydie D., Levillain P. Analusis. 1985. V. 13. No. 4. P. 181-184.
296. Levillain P., Fompeydie D. Anal. Chem. 1985. V. 57. No. 13. P. 2561-2563.
297. Kolbel H. Z. Naturforschg. (B). 1948. Bd. 3b. H. 11/12. S. 442-453; Scheibe G., Bruck D. Z. Elektrochem. 1950. Bd. 54. No. 6. S. 403-412; Birkedal-Hansen H. Histochemie. 1973. V. 36. P. 73-87.
298. Самойлов Д.В., Мчедлов-Петросян Н.О., Мартынова В.П., Ельцов А.В Журн. общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 1343-1357.
299. Мчедлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Самойлов Д.В. Вестник Харьковского национального университета. 2000. № 495. Химия. Вып. 6 (29). С. 113-118.
300. Thiel A., Diehl R. Marburg. Sitzungsber. 1927. Bd. 62. S. 471-546; Vogt E. Z. phys. Chem. 1928. Bd. 132. S. 101-130.
301. Мчедлов-Петросян Н.О., Романенко А.В., Никишина Л.Е. Журн. аналит. химии 1984. Т. 39. № 8. С. 1395-1403; Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии 1986. Т. 41. № 10. С. 1771-1779.
302. Мчедлов-Петросян Н.О., Логинова Л.П. Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1776-1779.; Логинова Л.П., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник ХГУ. 1989. № 340. С. 65-71.
303. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2641-2642.
304. Мчедлов-Петросян Н.О., Федоров Л.А., Соколовский С.А., Суров Ю.Н., Салинас Майорга Р. Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 3. С. 512-521.
305. Faraggi M., Peretz P., Rosenthal I., Weinraub D. Chem. Phys. Lett. 1984. V.103. No. 4. P. 310-314; Lopez Arbeloa F.,Urrecha Aquirresaona I., Lopez Arbeloa I. Chem.Physics. 1989. V. 130. P. 371-378.
306. Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K.A. J. Phys. Chem. 1979. V. 83. No. 3. P. 350-353.
307. Hinckley D.A., Seybold P.G., Borris D.P. Spectrochim. Acta. 1986. V. 42 A. No. 6. P.747-754.
308. Watarai H., Funaki F. Langmuir. 1996. V. 12. No. 26. P. 6717-6720; Tsukahara S., Yamada Y., Watarai H. Langmuir. 2000. V. 16. No. 17. P. 6787-6794.
309. Magde D., Rogas G.E., Seybold P.G. Photochem. Photobiol. 1999. V. 70. P. 737-744.
310. Измайлова Н.А., Кремер В.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1951. Т. 15. № 5. С. 565-572.
311. Schwarzenbach G., Hagger O. Helv. Chim. Acta. 1937. Bd. 20. S. 1591-1599.
312. Мчедлов-Петросян Н.О., Шаповалов С.А., Кругляк А.И. Вестник Харьковского национального ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9(32). С. 101-106.
313. Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. физич. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 517-519.
314. Мчедлов-Петросян Н.О., Суров Ю.Н., Трофимов В.А., Цивадзе А.Ю. Теор. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. №6. С. 688-698.
315. Kolthoff I.M., Bhowmik S., Chantooni M.K. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1966. V. 56. P. 1370-1376.
316. Мчедлов-Петросян Н.О., Васецкая Л.В., Коваль Е.В., Любченко И.Н. Доклады АН СССР. 1985. Т. 284. № 2. С. 394-398.
317. Bronsted J.N., Delbanco A., Tovborg-Jensen. Z. phys. Chem. 1934. Bd. 169. S. 361-378.
318. Griffiths D.C. J. Chem. Soc. 1938. P. 818-823.
319. Bell R.P., Bayles J.W. J. Chem. Soc. 1952. P. 1518-1524.
320. Luck W. Milliard Textilber. 1960. Bd. 41. S. 315-320.
321. Legradi L. Magyar Kem. Folyoirat. 1960. V. 66. P. 76-79.
322. Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник ХГУ. 1985. № 275. С. 55-59; 1988. № 319. С.42-47.
323. Kolthoff I.M. J. Phys. Chem. 1931. V. 35. P. 1433-1447.
324. Gupta V.O., Reed I.B. J. Pharm. Sci. 1970. V. 59. No. 11. P. 1683-1685.
325. Егоров В.В., Старобинец Г.Л. Весці АН БССР. 1975. № 2. Сер. хим. С. 33-36.
326. Martinez E., Hernandez A., Thomas J. Anales Real Acad. de Farm. 1985. V. 51. No. 3. P. 605-614.
327. Schill G. Acta Pharm. Suecica. 1964. V. 1. P. 101-122.

328. Wang E., Sun Z. J. Electroanal. Chem. 1987. V. 220. No. 2. P. 235-246; Anal. Chem. 1987. V. 59. No. 10. P. 1414-1417.
329. Bardez E., Larrey B., Zhu X.X., Valeur B. Chem. Phys. Lett. 1990. V. 171. No. 4. P. 362-368.
330. Мчедлов-Петросян Н.О., Егорова С.И., Ариас Кордова Э. Доклады АН СССР. 1992. Т. 323. № 4. С. 696-701; Мчедлов-Петросян Н.О., Егорова С.И., Ариас Кордова Э. Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 11. С. 1177-1183; Ариас Кордова Э. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 1990. 295c.
331. Fompeydie D., Levillain P. Bull. Soc. chim. 1980. No. 11-12. P. 459-465.
332. Tredwell C.J., Osborne A.D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1980. V. 76. P. 1627-1637.
333. Snare M.J., Treloar F.E., Ghiggino K.P., Thistletwaite R.J. J. Photochem. 1982. V. 18. No. 4. P. 335-346.
334. Bentley A., Evans A.G., Halpern J. Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 711-716; Pocker Y. J. Chem. Soc. 1958. P. 240-243; Freedman H.H. Arylcarbonium Ions. In: Carbonium Ions. Ed. G.A. Olah, P.R. Scheleyer. 1973. V. 4. Ch. 28. P. 1501-1578; Heublein G., Bauerfeid D. J. f. prakt. Chem. 1982. Bd. 324. H. 6. S. 882-886; Курц А. Л. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 5. С. 50-60.
335. Van Zandvoort M.A.M.J., Vossen D.L.J., Van Ginkel G., Torre R., Bartolini P., Ricci M., Thomas-Oates J., Zuilhot H. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 4571-4582.
336. Willwohl H., Wolfrum J., Gleiter R. Laser Chem. 1989. V. 10. No. 2. P. 63-72.
337. Кухтик В.І., Безуглій В.Д., Мчедлов-Петросян М.О. І Український електрохімічний з'їзд, Київ. 1995. Тези. С.127; Кухтик В.І., Безуглій В.Д., Мчедлов-Петросян М.О. XVII Українська конференція з органічної хімії. Харків. 1995. Тези. С.122.
338. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kukhtik V.I., Bezuglyi V.D. In press.
339. Kolthoff I.M., Lingane J.J. Polarography. 2nd Ed. Interscience Publishers., N.Y., L., 1952; Nagase Y., Ohno T., Goto T. J. Pharm. Soc. Jap. 1953. V. 73. P. 1033-1039; Issa I.M., El-Samahy A.A., Issa R.M., Ghoneim M.M. Electrochim. Acta. 1972. V. 17. P. 1195-1202; Issa I.M., Issa R.M., Ghoneim M.M., Temerk Y.M. Electrochim. Acta. 1973. V. 18. P. 265-270; Compton R.G., Coles B.A., Pillkington M.B.G. J. Chem. Soc., Faraday Trans.1. 1988. V. 84. No. 12. P. 4347-4357; Kudirka P.J., Nickolson R.S. Anal.Chem. 1972. V. 44. No. 11. P. 1786-1794; Abdel-Hamid R. Monatsh. f. Chemie. 1988. Bd. 119. No. 4. S. 429-438; Ельцов А.В., Смирнова Н.П., Бобровников М.Н., Стратонникова Е.А., Захарова Г.В. Журн. общей химии. 1988. Т. 58. Вып. 3. С. 635-641.
340. Майрановский С.Г. В кн. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. Под ред. П.К. Агасяна и С.И. Жданова. М.: Наука, 1985. 248 с.
341. Майрановский С.Г., Стадынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 352 с.
342. Измайлова Н.А., Безуглый В.Д. Труды комиссии по аналитической химии. Изд. АН СССР. 1952. Т. 4. С. 29-41.
343. Накагаки М. Физическая химия мембран. Пер. С японск. М.: Мир, 1991. 255 с.
344. Flewelling R.F., Hubbell W.L. Biophys. J. 1986. V. 49. P. 531-540; Gross E., Bedlack R.S., Loew L.M. Biophys. J. 1994. V. 67. P. 208-216.
345. Nowick J.S., Chen J.S., G. Noronha G. J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. No. 17. P. 7636.
346. Kleinschmidt J., Marsch D. Biophys. J. 1997. V. 73. P. 2546-2555.
347. Clarke R.J. Biochim. Biophys. Acta. 1997. V. 1327. P.269-278.
348. Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Зотова К.В., Данилова Р.Г. Коллоидн. журн. 1993. Т. 55. № 3. С. 54-90; Voron'ko N.G., Derkach S.R., Izmailova V.N. Sci. Appl. Photo. 1999. V. 41. No. 4. P. 385-396; Izmailova V.N., Derkach S.R., Rodin V.V., Yampol'skaya G.P., Tulovskaya Z.D. Sci. Appl. Photo. 2000. V. 42. No. 1. P. 41-55; Деркач С.Р., Петрова Л.А., Дякина Т.А., Измайлова В.Н. Межвузовский тематический сборник научных трудов "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение". г. Тверь: Тверской государственный университет. 2001. С. 118-124.
349. Кузьмин М.Г., Зайцев Н.К. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Электрохимия. 1988. Т. 28. С. 248-304.
350. Bilski P., Dabestani R., Chignell C.F. J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 1994. V. 79. P. 121-130.
351. Blatt E. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 5. P. 874-877.
352. Ediger M.D., Dominique R.P., Fayer M.D. J. Chem. Phys. 1984. V. 80. No. 3. P. 1246-1253; Visser A.J.W.G., Vos K., Van Hoek A., Santema J.S. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 3. P. 759-765; Maiti N.C., Krishna M.M.G., Britto P.J., Periasamy N. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. No. 51. P. 11051-11060.
353. Горячева И.Ю., Мельников Г.В., Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 9. С. 971-975; Мельников Г.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Федоренко Е.В. Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 944-946; Мельников Г.В., Штыков С.Н., Косарев .В., Горячева И.Ю. Изв. Вузов. Химия и хим. технол. 2001 Т. 44. № 6. С. 18-22; Мельников Г.В., Штыков С.Н., Штыкова Л.С., Горячева И.Ю., Абрамова Е.В. Журн. физ. химии 2002. Т. 76. № 10. С. 1790-1793; Штыков С.Н., Горячева И.Ю. Оптика и спектроск.

1997. Т. 83. № 4. С. 698-703; Штыков С.Н., Белолипцева Г.М. Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 3. С. 297-302.
354. Антонович В.П., Новоселова М.М., Назаренко В.А. Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 7. С. 1157-1176; Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Veschikova N.A. *Talanta*. 1987. V. 34. No. 1. P. 215-218.
355. Саввин С.Б. Усп. химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1814-1840.
356. Pelizzetti E., Pramauro E. *Anal. Chim. Acta*. 1985. V. 169. P. 1-29.
357. Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 679-686.
358. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Малова М.И. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 707-712.
359. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Молчанова Ю.В. Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10. С. 1052-1056.
360. Штыков С.Н. Вестник Харьковского национального университета. 2000. № 495. Химия. Вып. 6 (29). С. 9-14.
361. Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018-1028.
362. Куличенко С.А., Фесенко С.А., Фесенко Н.И. Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1144-1148.
363. Мельников Г.В., Горячева И.Ю., Штыков С.Н. Доклады АН. 1998. Т.361. № 1. С.72-73; Shtykov S., Melnikov G., Goryacheva I. J. *Molec. Struct.* 1999. V. 482/483. P. 699-702; Левшин Л.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Мельников Г.В. Журн. прикл. спектроск. 1999. Т.66. № 2. С. 201-204; Горячева И.Ю., Мельников Г.В., Штыков С.Н., Пономарев А.С. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 8. С. 883-887; Мельников Г.В., Штыков С.Н., Штыкова Л.С., Горячева И.Ю. Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 9. С. 1529-1532; Melnikov G., Shtykov S., Goryacheva I. *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 439. No. 1. P. 81-86.
364. Vitha M.F., Carr P. W. J. *Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. No. 11. P. 1888-1895.
365. Штыков С.Н., Сумина Е.Г. Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 5. С. 508-513; Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V. *J. Planar Chromatogr. – Modern TLC*. 1999. V. 12. No. 2. P. 129-134; Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Изв. Вузов. Химия и хим. технол. 2001. Т. 44. № 4. С. 10-13; Сумина Е.Г., Ермолаева Е.В., Тюрина Н.В., Штыков С.Н. Заводск. лаб. 2001. Т. 67. № 5. С. 5-8; Сумина Е.Г., Смушкина Е.В., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Заводск. лаб. 2001. Т. 67. № 10. С. 13-15; Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В. Изв. Вузов. Химия и хим. технол. 2002. Т. 45. № 6. С. 133-136; Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1683-1688; Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Дорофеева С.В. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 257-261; Shtykov S.N., Sumina E.G., Smushkina E.V., Tyurina N.V. *J. Planar Chromatogr. – Modern TLC*. 2000. V. 13. No. 3. P. 182-186. Shtykov S.N., Sumina E.G., Tyurina N.V. *J. Planar Chromatogr. – Modern TLC*. 2000. V. 13. No. 4.. P. 264-268; Berthod A., Garcia-Alvarez-Coque C. *Micellar Liquid Chromatography*. N.Y.-Basel: Marcel Dekker, Inc., 2000. P. 9-56.
366. Organized Solution in Science and Technology, S.E. Friberg and B. Lindman (eds). N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1992. 410 p.
367. Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 5. С. 300-307.
368. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. Усп. химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729-1756.
369. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи. Под. ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 598 c.
370. Hartley G.S., Roe J.W. *Trans. Faraday Soc.* 1940. V. 36. P. 101-109.
371. Tong L.K.J., Glesmann M.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 4305-4310.
372. Mukerjee P., Banerjee K. *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. No. 12. P. 3567-3574.
373. Bunton C.A., Minch M.J. *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. No. 15. P. 1490-1498.
374. Moller J.V., Kragh-Hansen U. *Biochemistry*. 1975. V. 14. No. 11. P. 2317-2322.
375. Funasaki N. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1976. V. 5. No. 5. P. 722-726.
376. Funasaki N. *J. Colloid a. Interface Sci.* 1977. V. 60. No. 1. P. 54-59.
377. Fernandes M.S., Fromherz P. *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. No. 18. P. 1755-1761.
378. Funasaki N. *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. No. 15. P. 1998-2003.
379. Seguchi K. *Yukugaku*. 1979. V. 28. No. 1. P. 20-25.
380. Rozendorfova J., Cermakova L. *Talanta*. 1980. V. 27. P. 705-708.
381. Frahm J., Diekmann S., Haase A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1980. Bd. 84. S. 566-571.
382. Bunton C.A., Romsted L.S., Sepulveda L. *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. No. 20. P. 2611-2618.
383. Yano Y., Kawada S., Tagaki W. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1981. V. 54. No. 2. P. 493-495.
384. Chaimovich H. , Aleixo R.M.V. , Cuccovia I.M. , Zanette D., Quina F. In: *Solution behaviour of Surfactants*. N.Y.: Plenum Press, 1982. P. 949-973.
385. Havel J., Buresova-Jancarova I., Kuban V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1983. V. 48. P. 1290-1304.

386. Gaboriaud R., Charbit G., Dorion F. In: Surfactants in solution, ed. K.L. Mittal. 1984. Plenum Press. V. 2. No 4. 1191-1206; Charbit G., Dorion F., Gaboriaud R. J. Chim. Phys. 1984. V. 81. P. 187-196; Dorion F., Gaboriaud R. J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol. 1981. V. 78. No. 6. P. 555-561.
387. Romsted L.S. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 23. P. 5107-5113; 5113-5118; Romsted L.S., Zanette D. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 16. P. 4690-4698; He Z.-M., O'Connor P.J., Romsted L.S., D. Zanette. J. Phys. Chem. 1989. V. 93. No. 10. P. 4219-4226.
388. Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 1. С. 199-201.
389. Diaz Garcia M.E., Sanz-Medel A. Talanta. 1986. V. 33. No. 3. P. 255-264.
390. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V. 81. P. 95-106.
391. Hartland G.V., Grieser F., White L.R. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. No. 3. P. 521-578; Drummond C.J., Grieser F. J. Photochem. Photobiol. 1987. V.45. No. 1. P. 19-34.
392. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1989. V. 85. No. 3. P. 521-536: 537-550; 551-560; 561-578.
393. Grieser F., Drummond C.J. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 20. P. 5580-5593.
394. Hall D.G. J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 16. P. 4287-4297.
395. El Seoud O.A. Adv. in Colloid a. Interface Sci. 1989. V. 30. P. 1-30.
396. Захарова Л.Я., Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. Известия АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 991-994.
397. Хаула Е.В., Зайцев Н.К., Галашин А.Е., Гольдфельд М.Г., Алфимов М.В. Журн. физич. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2485-2492.
398. Kuban V., Hedbavny J., Jancarova I., Vrchlabsky M. Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. P. 622-632.
399. Perez-Benito E., Rodenas E. J. Colloid a. Interface Sci. 1990. V. 139. No. 1. P. 87-92.
400. Minero C., Pelizzetti E. Adv. in Colloid a. Interface Sci. 1992. V. 37. P. 319-334.
401. Pesavento M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. No. 14. P. 2035-2040.
402. Buckingham S.A., Garvey C.J., Warr G.G. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 39. P. 10236-10244.
403. Dutta R.K., Bhat S.N. Canad. J. Chem. 1993. V. 71. P. 1785-1791.
404. Sarpal R.S., Belletete M., Durocher G. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 19. P. 5007-5013.
405. Sarpal R.S., Dogra S.K. Indian J. Chem. 1993. V. 32 A. P. 754-761; Sarpal R.S., Dogra S.K. J. Photochem. Photobiol. 1993. V. 69. P. 329-335; Nigam S.N., Sarpal R.S., Dogra S.K. J. Colloid a. Interface Sci. 1994. V. 163. P. 152-157.
406. Saha S.K., Tiwari P.K., Dogra S.K. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. No. 23. P. 5953-5955.
407. Guo Z., Miyoshi H., Komyoji T., Haga T., Fujita T. Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1059. P. 91-98; Guo Z., Miyoshi H., Fujita T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. V. 67. No. 3. P. 800-806.
408. Dutta R.K., Chowdhury R., Bhat S.N. J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. No. 4. P. 681-686.
409. Iglesias E., Montenegro L. J. Chem. Soc., Faraday Soc. 1996. V. 92. No. 7. P. 1205-1212.
410. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 2. С. 272-276.
411. Штыков С.Н., Сумина Е.Г. Журн. аналит. химии. 1997. Т.52. № 7. С. 697-702.
412. Williams K.R., Tennant L.H. J. Chem. Educ. 2001. V. 78. No. 3. P. 349-351.
413. Nash T. J. Phys. Chem. 1958. V. 62. No. 12. P. 1574-1578; Lovelock J.E., Nash T. Nature. 1958. No. 4618. P. 1263-1264; Dennis K.J., Luong T., Reshwan M.L., Minch M.J. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 31. P. 8328-8335; Шагидуллина Р.А., Рыжкина И.С., Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. Изв. АН. Сер. хим. 1994. Т. 43. № 7. С. 1215-1218; Штыков С.Н., Паршина Е.В., Бубело В.Д. Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 5. С. 469-472; Iglesias E. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No 30. P. 12592-12599; Mishra A., Behera G.B., Krishna M.M.G., Periasamy N. J. Lumin. 2001. V. 92. P. 175-188.
414. Бурбо Е.М., Гасанова Л.В., Джабиев Т.С. Известия АН СССР. Сер. хим. 1984. № 11. С. 2462-2468; Джабиев Т.С., Надточенко В.А. Известия АН СССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 1288-1292; С. 1293-1295; Акимова Е.И., Снегов М.И. Опт. и спектр. 1987. Т. 63. Вып. 1. С. 71-74; Minero C., Pramauro E., Pelizzetti E. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 16. P. 4670-4676; Pelizzetti E., Fisicaro E., Minero C., Sassi A., Hidaka H. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 2. P. 761-766; Бурмистрова Н.А., Муштакова С.П., Штыков С.Н., Родникова В.Н., Кожина Л.Ф. Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1386-1388.
415. Логинова Л.П., Чернышева О.С., Левин И.В., Сухомлинова Н.А. Вестн. ХГУ. 1998. Химия. № 2. С. 230-234; Логинова Л.П., Чернышева О.С. Вестн. ХГУ. 1998. Химия. № 2. С. 258-260; Чернышева О.С. Автореф. канд. хим. наук. Харьков, 1999. 20 с.; Loginova L.P., Chernysheva O.S. J. Mol. Liq. 2000. V. 85. P. 351-359.
416. Андреева И.Ю., Лебедева Л.И. Вестн. МНУ. Физика, химия. 1982. № 10. Вып. 2. С. 111-114; Чернова Р.К., Штыков С.Н., Белолипцева Г.М., Сухова Л.К., Амелин В.Г., Кулапина Е.Г. Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1019-1027; Carbone A.I., Cavasino F.P., Sbriziolo C., Pelizzetti E. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 16. P. 3578-3582; Jarosz M. Chem. Analit. 1986. V. 31 No. 4. P. 553-559; Sommer L., Jancar

L. Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun. 1988. V. 18. No. 3-4. P. 115-138; Cierprzewski R., Hebrant M., Szymanowski J., Tondre C. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. No. 2. P. 249-255; Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Улахович Н.А., Ибрагимова З.З. Журн. общей химии. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 1946-1953; 1954-1958; Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Амирова Л.М. Журн. общей химии. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 197-202; Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Скворцова Е.А., Улахович Н.А. Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 711; Скворцова Е.А. Автореф. ... канд. хим. наук. Казань, 2001. 18 с.

417. Рыжкина И.С., Кудрявцева Л.А., Боос Г.А., Сальников Ю.И. Известия АН. Сер. хим. 1996. № 8. С. 1999-2002.

418. Martinek A.K., Yatsimirski A.V., Levashov, Berezin I.V. In: Micellization, Solubilization and Microemulsions V. 2. K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977; Cordes E.H. Pure Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 617-625; Diekmann S., Frahm J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1975. V. 75. P. 2199-2210; Bunton C.A., Hong V.-S., Romsted L.S. In: Solution Behaviour of Surfactants. N.Y.: Plenum Press, 1982. V.2. P. 1137-1155; Romsted L.S. In: Surfactants in Solution. N.Y.: Plenum Press, 1984. V. 2. P. 1015-1068.; Bunton C.A., Savelli G. In: Adv. in Phys. Org. Chem. 1986. V. 22. P. 213-309; Захарова Л.Я., Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. Известия АН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1396-1400; Шагидуллина Р.А., Кудрявцева Л.А., Захарова Л.Я., Иванов Б.Е. Известия АН. Сер. хим. 1993. № 12. С. 2065-2068; Рыжкина И.С., Шагидуллина Р.А., Кудрявцева Л.А., Исмаев И.Э., Иванов Б.Е. Известия АН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 242-245; Тишкова Е.П., Кудрявцева Л.А., Шагидуллина Р.А., Иванов Б.Е. Известия АН. Сер. хим. 1994. № 9. С. 1576-1580.

419. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Timiy A.V., Gluzman E.M., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Вестник Харьковского национального ун-та. 2002. № 573. Химия. Вып. 9 (32). С. 171-208.

420. Zachariasse K., Nguen Van Phuc, Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 18. P. 2676-2683; Kessler M. A., Wolfbeis O. S. Chem. Phys. Lipids. 1989. V. 50. P. 51-56; Seeboth A., Kriwanek J., Vetter R. J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2277-2278.

421. Waggoner A.S. Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 1979. V. 8. P. 47-68.

422. Gutman M., Huppert D., Pines E., Nachliel E. Biochim. Biophys. Acta. 1981. V. 642. P. 15-26; Gutman M., Nachliel E., Gershon E., Giniger R. Eur. J. Biochem. 1983. V. 134. P. 63-69.

423. Robinson B.H., White N.C., Mateo C. Adv. in Molec. Relax. Proc. 1975. V. 7. P. 321-338.

424. James A.D., Robinson B.H., White N.C. J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 59. No. 2. P. 328-336.

425. Larsen J.W., Magid L.J. J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. No. 18. P. 5774-5782.

426. Reed W., Politi M.J., Fendler J.H. J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. No. 15. P. 4591-4593.

427. Poland D.C., Scheraga H.A. J. Phys. Chem. 1965. V. 69. No. 7. P. 2431-2442; Mukerjee P. J. Phys. Chem. 1972. V. 76. No. 4. P. 565-570; Tanford C. J. Phys. Chem. 1972. V. 76. No 12. P. 3020-3024; Stigter D. J. Phys. Chem. 1974. V. 78. No. 24. P. 2480-2485; Jolicoeur C., Philip P.R. Canad. J. Chem. 1974. V. 52. No. 10. P. 1834-1839; Hall D.G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1977. V. 73. P. 897-910; Menger F.M., Jerkunica J.M., Johnston J.C. J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. No. 15. P. 4676-4678; Menger F.M. Accounts Chem. Res. 1979. V. 12. No. 4. P. 111-117; Menger F.M. Pure a. Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 999-1007; Sudholter E.J.R., Van de Langkruis G.B., Engberts J.B.F.N. Rec. Trav. Chim. 1980. V. 99. No. 3. P. 73-82; Lindman B., Wennerstrom H., Gustavsson H., Kamenka N., Brun B. Pure a. Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 1307-1315; Fromherz P. Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. No. 3. P. 460-465; Kahlweit M. Pure a. Appl. Chem. 1981. V. 53. No. 11. P. 2069-2081; Dill K.A., Flory P.J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1981. V. 78. No. 2. P. 676-680; Dill K.A. J. Phys. Chem. 1982. V. 86. No. 9. P. 1498-1500; Hall D.G. Colloids a. Surfaces. 1982. V. 4. P. 367-378; Butcher J.A., Lamb G.W. J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. No. 5. P. 1217-1220; McMullen W.E., Ben-Shaul A., Gelbart M. J. Coll. Interface Sci. 1984. V. 98. No. 2. P. 523-536; Akisada H. J. Colloid a. Interface Sci. 1984. V. 97. No. 1. P. 105-114; 1986. V. 112. No. 2. P. 544-547; Sheu E.Y., Wu C.-F., Chen S.-H. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 17. P. 4179-4187; Linse P. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 26. P. 6821-6828; Rosenholm J.B., Grigg R.B., Hepler L.G. J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. No. 12. P. 1153-1163; Анисимова М.А., Казакова Н.Ф., Курляндский А.С., Пикин С.А. Кристаллография. 1987. Т. 32. № 5. С. 1100-1106; Анисимова М.А., Казакова Н.Ф., Курляндский А.С. Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 3. С. 424-434; Казаков В.А., Казакова Н.Ф. Препринт ин-та космических исследований АН СССР. 1987. С. 3-32. РЖХим. 1987. 21Б2770; Русанов А.И. Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 3. С. 513-519; Русанов А.И. Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 6. С. 1129-1136; Kekicheff P., Cabane B. J. Physique. 1987. V. 48. P. 1571-1583; Moroy Y., Matuura R. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. No. 2. P. 333-339; Moroi Y. Progr. in Colloid a. Polymer Sci. 1988. V. 77. P. 55-61; Karaborni S., O'Connell J.P. Langmuir. 1990. V. 6. No. 5. P. 905-911; Русанов А.И. Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 1. С. 85-92; Русанов А.И. Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 3. С. 520-526; Прохоров В.А., Русанов А.И. Коллоидн. журн. 1990. Т. 52. № 6. С. 1109-1113; Shelly J., Watanabe K., Klein M.L. J. Quantum Chem. and Quantum Biol. Symp. 1990. No. 17. P.109-117; Hayter J.B. Langmuir. 1992. V. 8. No. 12. P. 2873-2876; Smit B., Esselink K., Hilberts P.A.J., Van Os N.M., Rupert L.A.M., Szleifer I. Langmuir. 1993. V. 9. No. 1. P. 9-11; Karaborni S., Van Os N.M., Esselink K., Hilberts P.A. Langmuir. 1993. V. 9. No. 5. P. 1175-1178; Coello A., Meijide F., Rodriguez Nunez E., Vazquez Tato J. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 39. P. 10186-10191; Matsuo

- oka K., Moroi Y., Saito M. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 49. P. 13006-13010; Kawakatsu T., Kawasaki K., Furusaka M., Okabayashi H., Kanaya T. J. Phys. Condens. Mater. 1994. V. 6. No. 32. P. 6385-6408; Finger K.U., Marcus A.H., Fayer M.D. J. Chem. Phys. 1994. V. 100. No. 1. P. 271-286; Bach J., Blandamer M.J., Bijima K., Engberts J.B.F.N., Kooreman P.A., Kacperska A., Rao K.C., Subha M.C.S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. No. 8. P. 1229-1235; Weidmayer K., Fayer M.D. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 9. P. 3767-3774; Vongottberg F.K., Smith K.A., Hatton T.A. J. Chem. Phys. 1997. V. 106. No. 23. P. 9850-9857; Rebolj N., Kalyuzhnyi Y.V., Vlachy V. Langmuir. 1997. V. 13. No. 14. P. 3646-3651; Ranganathan R., Tran L., Bales B.L. J. Phys. Chem. B. V. 104. No. 10. P. 2260-2264; Matulis D., Bloomfield V.A. Biophys. Chem. 2001. V. 93. P. 37-51; 53-65; 67-82.
428. Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Young C.Y., Carey M.C. J. Phys. Chem. 1980. V. 84. No. 9. P. 1044-1057; Van De Sande W., Persons A. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 3. P. 404-406; Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1987. 204 с.; Сердюк А.И. Тез. докл. VIII конф. по ПАВ. Белгород: Везелица. 1992. С.56-57; Miyagishi S., Matsumura S., Asakawa T., Nishida M. J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 125. No. 1. P. 237-245; Багдасарян В.В., Шагинян А.А. Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 154-160.
429. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах ПАВ. СПб.: Химия, 1992. 279 с.
430. Микроэмulsionи. Структура и динамика. Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. 320 с.; Laradji M., Guo H., Grant M., Zuckermann M.J. Ternary systems containing surfactants. In: Advances in Chemical Physics. V. 89. Ed. I. Prigogine and S.A. Rice. Jon Wiley and Sons, Inc. 1995. P.159-238.
431. Jones C.E., Mackay R.A. J. Phys. Chem. 1978. V. 82. No. 1. P. 63-65; Mackay R.A., Jacobson K., Tourian J. J. Colloid a. Interface Sci. 1980. V. 76. No. 2. P. 515-524; Hermansky C., Mackay R.A. J. Colloid a. Interface Sci. 1980. V. 73. No 2. P. 324-331; Mackay R.A. Adv. in Colloid a. Interface Sci. 1981. V. 15. P. 131-156; Berthod A., Saliba C. Analusis. 1986. V. 14. No. 8. P. 414-420, 1987. V. 15. No. 10. P. 546-551; Valiente M., Perez-Benito E., Rodenas E. An. Quim. 1992. V. 88. P. 317-325.
432. Hartley G.S. Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 444-450; Ishidate M., Sakaguchi T. Berichte. 1941. Bd 74. S. 163-168.
433. Tanford C. J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 788-793; Tokiwa F., Ohki K. J. Phys. Chem. 1966. V. 70. No. 11. P. 3437-3441; Mille M., Vanderkooi G. J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 61. No. 3. P. 455-474; Пшежецкий В.С., Удальцов А.В. Высокомол. соед. 1988. Т. 30 (А). № 7. С. 1470-1475.
434. Fromherz P. Biochem. Biophys. Acta. 1973. V. 323. P. 326-334; Fromherz P., Masters B. Biochem. Biophys. Acta. 1974. V. 356. P. 270-275; Caspers J., Goormaghtigh E., Ferreira J., Brasseur R., Vandenbranden M., Ruysschaert J.-M. J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. No. 2. P. 546-551; Drummond C.J., Grieser F. Langmuir. 1987. V. 3. No. 5. P. 855-857; Drzymala J. J. Colloid a. Interface Sci. 1987. V. 265. No. 7. P. 613-618; Fromherz P., Kotulla R. Thesis of the 31 Intern. Congr. of Pure a. Appl. Chem. Sofia. 1987. P. 239-250; Non J.S., Schwarz J.A. J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 139. No. 1. P. 139-148; Petrov J.G., Mobius D. Langmuir. 1990. V. 6. No. 4. P. 746-751.
435. Mchedlov-Petrossyan N.O., Pulyaeva A.S. Functional Materials. 1995. V. 2. No. 4. P. 530-531.
436. Loginova L.P., Samokhina L.V., Mchedlov-Petrossyan N.O., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Colloids Surfaces. A. 2001. V. 193. No. 1-3. P. 207-219.
437. Мчедлов-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 105-120.
438. Oshima H., Healy T.W., White L.R. J. Coll. Interface Sci. 1982. V. 90. No. 1. P. 17-26.
439. Клещевникова В.Н. Дисс. канд. хим. наук. Харьков, 1994. 192 с.
440. Karukstis K.K., Frazler A.A., Loftus C.T., Tuan A.S. J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. No. 42. P. 8163-8169.
441. Mukerjee P., Ray A. J. Phys. Chem. 1966. V. 70. No. 7. P. 2144-2149.
442. Штыков С.Н. Дисс. докт. хим. наук. Саратов, 1990. 431 с.
443. Комарь Н.П. Химическая метрология. Т. 1. Гомогенные ионные равновесия. Харьков: Изд. При ХГУ издат. Объед. «Вища школа», 1983. 208 с.
444. Mukerjee P. In: Solution Chemistry of Surfactants. V. 1. Ed. K.L. Mittal. N.Y.: Plenum Publ. Corp., 1979. P. 153-174.
445. Valsaraj K.T., Thibodeaux L.J. Separation Sci. a. Technol. 1990. V. 25. No. 4. P. 369-395.
446. Дерягин Б.В. Усп. химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 675-721, с. 709-711; Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд. МГУ, 1982. 348 с., с. 217-220, 223, 229; Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 386 с., с. 229; Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1988. 464 с., с. 331; Перцов А.В. В: Химическая Энциклопедия. М.: Советская Энциклопедия, Т.2. 1990. С. 1183; Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Усп. химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995-1007.
447. Русанов А.И. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 2. С. 174-181.
448. Kaz V.A., Vericat F. Phys. Rev. E. 1994. V. 50. No. 2. P. 1672-1673.

449. Тимий А.В., Мchedлов-Петросян Н.О., Глазкова Е.Н., Пинчукова Н.А., Животченко О.Е. Вестник ХГУ. 1998. 420. Химия. № 2. С. 235-243; Chem. Abstr. 2000 : 132 : 98516.
450. Mchedlov-Petrossyan N.O., Timiy A.V., Vodolazkaya N.A., Pinchukova N.A. Вестник Харьковского университета. 1999. № 454. Химия. Вып. 4 (27). С. 203-205.
451. Штыков С.Н. В сб. Применение ПАВ в анализе природных и промышленных объектов. Ч. 2. Саратов. 1986. С. 18-23.
452. Водолазкая Н.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 2001. 260 с.
453. Тимий А.В. Дисс. ... канд. хим. наук. Харьков, 2002. 225 с.
454. Mchedlov-Petrossyan N.O., Timiy A.V., Vodolazkaya N.A. Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 144-157; <http://preprint.chemweb.com/physchem/0203011>.
455. Fendler E.J., Fendler J.H. In: Adv. Phys. Org. Chem. 1970. V. 8. P. 271-397.
456. Evtimova B.E. Compt. rend. De l'Acad. Bulg. Des Sci. 1978. t. 31. No. 5. P. 552-562; Назаренко В.А., Новоселова М.М., Антонович В.П. Доклады АН УССР. 1980. Сер. Б. Вып. 6. С. 53-56; Kobylecka J. Chem. Analit. 1986. V. 31. No. 5-6. P. 833-842; Jarosh M. Analyst. 1987. V. 112. P. 1279-1284.
457. Plieninger P., Baumgartel H. Liebigs Ann. Chem. 1983. P. 860-875.
458. Perera J.M., Stevens G.W., Grieser F. Colloids a. Surfaces. 1995. V. 85. P. 185-192.
459. Guo Z.-j., Miyoshi H., Komoyoji T., Haga T., Fujita T. Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1059. P. 91-98.
460. Lovelock B., Grieser F., Healy T.W. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 3. P. 501-507.
461. Исаенко Ю.В., Гога С.Т., Мchedлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 126-139.
462. Gorbenko G.P., Mchedlov-Petrossyan N.O., Chernaya T.A. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. No. 15. P. 2117-2125; Gorbenko G.P., Mchedlov - Petrossyan N.O. Functional Materials. 1999. V. 6. No. 4. P. 749-751; Mchedlov - Petrossyan N.O., Gorbenko G.P., Vodolazkaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Functional Materials. 2000. T. 7. No. 1. С. 138-143.
463. Мchedлов-Петросян Н.О., Водолазкая Н.А., Кротова О.В. Поверхностно-активные вещества и препараты на их основе. Сборник тезисов докладов X конференции. Белгород. 2000. С. 101-102.
464. Марголис Л.Б., Бергельсон Л.Д. Липосомы и их взаимодействие с клетками. М.: Наука, 1986. 240 с.; Тимашев С.Ф. Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 876-902; Кравцов А.В., Алексеенко И.Р. ПАВ как инструменты исследования биомембран. Киев, 1993. 261 с.; Moncelli M.R., Herrero R., Becucci L., Guidelli R. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 24. P. 9940-9951; Nagase H., Ueda H., Nakagaki M. Biochim. Biophys. Acta. 1998. V. 1371. P. 223-231.
465. Okuda H., Imae T., Ikeda S. Colloids Surfaces. 1987. V. 27. P.187 (цит. по Morgan J.D., Napper D.H., Warr G.G. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 23. P. 9458-9465).
466. Мchedлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В. Вестн. Харьковского национального ун-та. 2001. № 532. Химия. Вып. 7 (30). С. 130-134.
467. Назаренко А.Ю., Тананайко М.М., Тодрадзе Г.А. Доклады АН УССР. 1983. № 11. С. 48-50.
468. Mchedlov-Petrossyan N.O., Timiy A.V., Vodolazkaya N.A. J. Mol. Liquids. 2000. V. 87. No. 1. P. 75-84.
469. Водолазкая Н.А., Мchedлов-Петросян Н.О., Дорошенко А.О. Межвузовский тематический сборник научных трудов "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение". г. Тверь: Тверской государственный университет. 2001. С.67-72; Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Doroshenko A.O. J. Fluorescence. In press.
470. Healy T.W., Lovelock B., Grieser F. In: Solid / Liquid Dispersions. London: Academic Press. 1987. No. 12. P. 276-282; Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Phys. Chem. 1988. V. 92. No. 9. P. 2604-2613.
471. Логинова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В., Коцюр И.Н., Дементьев Т.А., Шумахер А.С., Мchedлов-Петросян Н.О. Вестн. ХГУ. 1998. 420. Химия. № 2. С. 223-229; Chem. Abstr. 2000 : 132 : 55942.
472. Пличко А.В., Мchedлов-Петросян Н.О., Черная Т.А., Шаповалов С.А. Вестник ХГУ. Химические науки. 1997. № 1. С. 164-173.
473. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. 304 с.
474. Quirion F., Magid L.J. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 21. P. 5435-5441; Ness J.N., Moth D.K. J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 123. No. 2. P. 546; Kern F., Lemarechal P., Candau S.J., Cates M.E. Langmuir. 1992. V.8. No. 2. P. 437-440.
475. Rodenas E., Vera S. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No. 3. P. 513-516.
476. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Reichardt C. Colloids Surfaces A: Physicochem. a. Eng. Aspect. 2002. V. 205. P. 215-229, и литература, цитированная в этой статье.

477. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.; Балакина Т.Д. Коллоидн. журн. 1985. Т. 67. № 2. С. 388-391; Федчук Т.М., Тулюпа Ф.М. Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 5. С. 942-947.
478. Mukerjee P., Mysels K.J., Kapauan P. J. Phys. Chem. 1967. V. 71. No. 13. P. 4166-4175; Saito S., Taniguchi T., Kitamura K. J. Colloid a. Interface Sci. 1971. V. 37. No. 1. P. 154-164.
479. Bonilha J.B.S., Zumstein Georgetto R.M., Abuin E., Lissi E., Quina F. J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 135. No. 1. P. 238-245.
480. Шмидт В.С., Реймаров Г.А., Межов Э.А., Ханашвили Н.Л., Рубисов В.Н. Радиохимия. 1988. Т. 30. № 4. С. 463-475.
481. Plaisance M., Ter-Minassian-Sheraga L. J. Colloid a. Interface Sci. 1976. V. 56. No. 1. P. 33-41; Morgan J.D., Napper D.H., Warr G.G., Nicol S.K. Langmuir. 1994. V. 10. No. 3. P. 797-801; Thalody B., Warr G.G. J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 188. P. 305-312; Magid L.J., Han Z., Warr G.G., Cassidy M.A., Butler P.D., W.A. Hamilton J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. No. 40. P. 7919-7927.
482. Грессбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд. иностр. лит., 1963. 499 с.; Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. М.-Л.: Химия, 1966. 416 с.; Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах. М.: Мир, 1967. 431 с.; Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
483. Мархолл М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Ч. 1,2.
484. Bunton C.A., Minch, M.J., Hidalgo J., Sepulveda L. J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. No. 10. P. 3262-3272; Sepulveda L. J. Colloid a. Interface Sci. 1974. V. 46. No. 3. P.372-379; Lissi E., Abuin E., Ribot G., Valenzuela E., Chaimovich H., Araujo P., Cuccovia I.M. J. Colloid a. Interface Sci. 1985. V. 103. No. 1. P. 139-144.
485. Imae T., Kohsaka T. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 24. P. 10030-10035.
486. Cassidy M.A., Warr G. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 8. P. 3237-3240.
487. Bachofer S.J., Turbitt R.M. J. Colloid a. Interface Sci. 1990. V. 135. No. 2. P. 325-334; Bachofer S.J., Simonis U., Nowicki T.A. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 1. P. 480-488.
488. Szajdzinska-Pietek E., Gebicki J.L. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 36. P. 13500-13504.
489. Измайлов Н.А., Мушинская С.Х. Доклады АН СССР. 1955. Т. 100. № 1. С. 101-104; Измайлов Н.А., Мушинская С.Х. Журн. физич. химии. 1962. Т. 36. № 6. С. 1210-1218.
490. Blasko A., Bunton C.A., Cerichelli G., McKenzie D.C. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 43. P. 11324-11331.
491. Quina F.H., Chaimovich H. J. Phys. Chem. 1979. V. 83. No. 14. P. 1844-1850; Chaimovich H., Bonilha J.B.S., Politi H.J., Quina F.H. J. Phys. Chem. 1979. V. 83. No. 4. P. 1851-1854; Bartet D., Gamboa C., Sepulveda L. J. Phys. Chem. 1980. V. 84. No. 3. P. 272-275; Gunnarsson G., Jonsson B., Wennerstrom H. J. Phys. Chem. 1980. V. 84. No. 23. P. 3114-3121; Gamboa C., Sepulveda L., Soto R. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 10. P. 1429-1434; Miola L., Abakerli R.B., Ginani M.F., Filho P.B., Toscano V.G., Quina F.H. J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 22. P. 4417-4425; Abuin E., Lissi E., Blanchi N., Miola L., Quina F.H. J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 25. P. 5166-5172; Sepulveda L., Cortes J. J. Phys. Chem. 1985. V. 89. No 24. P. 5322-5324; Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Chem. Phys. Lett. 1987. V. 140. No. 5. P. 493-498; Gilanyi T. J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 125. No. 2. P. 641-648; Loughlin J.A., Romsted L.S. Colloids a. Surfaces. 1990. V. 48. P. 123-137; Shah S.S., Saeed A., Sharif Q.M. Colloids Surf. A. Physicochem. a. Eng. Aspects. 1999. V. 155. P. 405-412; Bales B.L. J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. No. 29. P. 6798-6804.
492. Kulic J., Vitacek T. Vys. Sk. Chemick. Pardubice. Sci. Pap. 1986. V. 49. P. 369-379.
493. Sasaki T., Hattori M., Sasaki J., Nukina K. Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. V. 48. No. 5. P. 1397-1403; Cutler S.G., Meares P., Hall D.G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 1758-1767; Stellner K.L., Scamehorn J.F. Langmuir. 1989. V. 5. No 1. P. 77-84.
494. Healy T.W., Drummond C.J., Grieser F., Murray B.S. Langmuir. 1990. V. 6. No 2. P. 506-508.
495. Drummond C.J., Murray B.D. Progress in Colloid and Polymer Science. 1992. V. 88. P. 23-29.
496. Cuccovia I.M., Chaimovich H., Lissi E., Abuin E. Langmuir. 1990. Vol. 6. No. 10. P. 1601-1604; Nascimento D.B., Rapuano R., Lessa M.M., Carmona-Ribeiro A.M. Langmuir. 1998. V. 14. No. 26. P. 7387-7391.
497. Mashimo T., Ueda I., Shieh D., Kamaya H., Eyring H. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1979. V. 76. No. 10. P. 5114-5118; Fernandez M.S. Biochim. Biophys. Acta. 1981. V. 646. P. 23-26; Raudino A., Asero A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1985. V. 81. P. 1317-1330; Handa T., Nakagaki M., Miyajima K. J. Colloid a. Interface Sci. 1990. V. 137. No. 1. P. 253-262; Белая М.Л., Левадный В.Г. В: Вода в дисперсных системах. Под ред. Б.В.Дерягина, Ф.Д.Овчаренко и Н.В.Чураева. М.: Химия, 1989. С. 147-168; Neal S.L., Villegas M.M. Anal. Chem. 1995. V. 67. No. 15. P. 2659-2665; Mateo C.R., Souto A.A., Amat-Guerri F., Acuna A.U. Biophys. J. 1996. V. 71. P. 2177-2191; Blumenthal R., Gallo S.A., Viard M., Raviv Y., Puri A. Chem. Phys. Lipids. 2002. V. 116. P. 39-55.

498. Vitagliano V., Costantino L. J. Phys. Chem. 1970. V. 74. No. 1. P. 197-202; Baumgartner E., Fernandez-Prini R., Turyn D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1974. V. 70. No. 8. P. 1518-1526; Jones G.R., Cundall R.B., Murray D., Duddell D.A.J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1984. V. 80. No. 10. P. 1181-1199; Emara M.M., Ez El-Arab M.A.F., Ashy M.A., Basahl S.N. J. Indian Chem. Soc. 1985. V. 62. No. 10. P. 751-754; Basahl S.N., Ez El-Arab M.A.F., Gasem A.H.A., Emara M.M., Indian J. Chem. 1986. V. 25 A. No. 6. P. 544-547; Hall D.G. J. Colloid a. Interface Sci. 1987. V. 115. No. 1. P. 110-114; Vorob'ev Y.N., Scheraga H.A. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 18. P. 4855-4864; Savvin S.B., Katchanov A.S., Kuznetsov V.V., Mikhailova A.V. Mendeleev Comm. 1994. P. 103-104; Михайлова А.В., Саввин С.Б. Доклады АН. 1997. Т. 355. № 4. С. 501-502.
499. Шаповалов В.Л. Известия АН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1701-1707; Shapovalov V., Tronin A. Langmuir. 1997. V. 13. No. 18. P. 4879-4876; Shapovalov V.L. Thin Solid Films. 1998. V. 327-329. P. 599-602, P. 816-820; Fromherz P. Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. No. 2. P. 221-224; Ruckenstein E., Schmidt A.B. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. No. 16. P. 2365-2369.
500. Edmonds T.E., Flatters N.J., Jones C.F., Miller J.N. Talanta. 1988. V. 35. No. 2. P. 103-107; Jones T.P., Porter M.D. Anal. Chem. 1988. V. 60. No. 5. P. 404-406.
501. Candau J., Khatory A., Lequeux F., Kern F. J. de Physique II. 1993. V. 3. P. 197-209; Khatory A., Kern F., Lequeux F., Appell J., Porte G., Morie N., Ott A., Urbach W. Langmuir. 1993. V. 9. No. 4. P. 933-939; Вережников В.Н. , Башлыкова С.Н. Коллоидн. журн. 1995. Т. 57. № 3. С. 431-434.
502. Magid L.S. J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. No. 21. P. 4064-4074.
503. Barnes H.A., Eastwood A.R., Yates B. Reol. Acta. 1975. V. 14. P. 53-56; Wolff T., Emming C.S., Von Bunau G., Zierold K. Colloid Polymer Sci. 1992. V. 270. No. 8. P. 822-824; Hartmann V., Cressely R. Colloids a. Surfaces. A. 1997. V. 121. No. 2-3. P. 151-162.
504. Кудрявцев Д.Б., Захарова Л.Я. Межвузовский тематический сборник научных трудов "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение". г. Тверь: Тверской государственный университет. 2001. С. 43-48
505. Гога С.Т., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О., Жихор О.Г. Межвузовский тематический сборник научных трудов "Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, применение". г. Тверь: Тверской государственный университет. 2001. С. 73-78; Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О., Глазкова Е.Н. Вестн. Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 158-163.
506. Nielsen K.P., Foley J.P. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc., Atlanta, Ga., March 1993. Abstr. 1993. C.051 P. РЖХим 1994. 8Б2421.
507. Chen C.-H., Berns D.S. J. Phys. Chem. 1977. V. 81. No. 2. P. 125-129.
508. Cross J.T. Analyst. 1965. V. 90. No. 1071. P. 315-324.
509. Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Сухан В.В. Известия вузов СССР. Химия и химтехнология. 1994. Т. 37. № 3. С. 55-60; Гога С.Т., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О., Колесник Н.Н. III Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». СГУ. 2001. С. 17.
510. Kibblewhite J., Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 18. P. 4658-4660.
511. Miller D.D., Evans D.F., Warr G.G., Bellare J.R., Ninham B.W. J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 116. P. 598-601; Myassoedova T., Grand D., Hautecloue S. J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 1992. V. 64. P. 159-169; Baglioni P., Bencini A., Teixeira J., Kevan L. J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V 6. P. 369-373.
512. Abu-Hamdiyyah M., El-Danab C.M. J. Phys. Chem. 1983. V. 87. No. 26. P. 5443-5448. Abu-Hamdiyyah M. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 7. P. 1345-1349; Sakhawat Shah S., Ejza-ur-Rehman. Interactions of Water. Ionic a. Nonionic Hydrates. Proc. Symp. Marburg. 1987. P. 251-255; РЖХим. 1989. 6Б2923.
513. Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Арм. журн.: химия и химтехнол. 1987. № 4. С. 189-198; РЖХим 1988. 17 Б 2860.
514. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
515. Bury P., Treiner C., Chevalet J., Makayssi A. Analyt. Chim. Acta. 1991. No. 251. P. 69-77; Bury R., Souhalia E., Treiner C. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 9. P. 3824-3829; Milioto S., Cristantino R., de Lissi R. J. Colloid a. Interface Sci. 1994. V. 166. P. 5443; Verrall R.E., Jobe D.J., Aicart E. J. Mol. Liquids. 1995. V. 65/66. P. 195-204.
516. Chaudhury A., Loughlin J.A., Romsted L.S., J. Yao J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. No. 18. P. 8351-8361; Chaudhuri A., Romsted L.S., Yao J. J. Amer. Soc. 1993. V. 115. No. 18. P. 8362-8367.
517. Perez-Villar V., Mosquera V., Garcia M., Rey C., Attwood D. Coll. Polymer Sci. 1990. V. 268. P. 965-967; Perez-Benito E., Rodenas E. Anales de Quimica. 1990. V. 86. No. 2. P. 126-131.
518. Ben-Shaul A., Rorman D.H., Hartland G.V., Gelbart W.M. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 21. P. 5277-5286.
519. Заев Е.Е., Мельников Г.В., Штыков С.Н., Штыкова Л.С. Журн. физ. химии. 2002. Т.76. № 5. С. 903-905.

520. Grand D. J. Phys. Chem. 1990. V. 94. No. 19. P. 7585-7588.
521. Gil-Aquisti M., Garcia-Alvarez-Coque C., Estere-Romero J. Anal. Chim. Acta. 2000. V. 421. P. 45-55; Capella-Peiro M.E., Gil-Aquisti M., Monterrerr-Pons L., Estere-Romero J. Anal. Chim. Acta. 2002. V. 454. P. 125-135.
522. Карасевич Ю.К., Либрович Н.Б., Винник М.И. Журн. физич. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 2017-2021.
523. Broser W., Lautsch. Z. Naturforschg. 1953. Bd. 8b. H. 12. S. 711-722; Broser W. Z. Naturforschg. 1953. Bd. 8b. H. 12. S. 722-729; Ueno A., Kuwabara T., Nakamura A., Toda F. Nature. 1992. V. 356. No. 6365. P. 136-137.
524. Lindemuth P.M., Bertrand G.L. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 29. P. 7769; Timmons K.L., Brazdil L.C., Harrison D., Frish M.R. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. No. 51. P. 11087-11091.
525. Alauddin M., Verrall R.E. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No 8. P. 1647-1655; Abe A., Imae T., Ikeda S. Colloid Polymer Sci. 1987. V. 265. No. 7. P. 637-645; Jagannathan N.R., Venkateswaran K., Herring F.G., Patey G.N., Walker D.C. J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 17. P. 4553-4555; Aamodt M., Landgren M., Joensson B. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 2. P. 945-950; Heidl A., Strnad J., Kohler H.H. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 3. P. 742-746; Bockstahl F., Duplatre G. J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. No. 1. P. 13-18.
526. Rubingh D.N. In: Solution Chemistry of Surfactants. Ed. K.L. Mittal. N.Y., L.: Plenum Press. 1979. V. 1. P. 337-354.
527. Nagarajan R. Langmuir. 1985. V. 1. No. 3. P. 331-341; Nishikido N. A. J. Colloid a. Interface Sci. 1987. V. 120. No. 2. P. 495-501; Maeda H. J. Colloid a. Interface Sci. 1995. V. 172. P. 98-105.
528. Rosen N.J. In: Phenomena in Mixed Surfactant Systems. Ed. J.F. Scamehorn. Washington, DC.: Amer. Chem. Soc., 1986. P. 144-162.
529. Rosen M.J., Murphy D.S. J. Colloid a. Interface Sci. 1986. V. 110. No. 1. P. 224-236; Rosen M.J., Murphy D.S. Langmuir. 1991. V. 7. No. 11. P. 2630-2635.
530. Nguen C.M., Scamehorn J.F. J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 123. No. 1. P. 238-248; Staples E., Thompson L., Tucker I., Penfold J., Thomas R.K., Lu J.R. Langmuir. 1993. V. 9. No. 7. P. 1651-1656.
531. Muller N., Birkhahn R.H. J. Phys. Chem. 1967. V. 71. No. 4. P. 957-962; Mukerjee P., Yang A.Y.S. J. Phys. Chem. 1976. V. 80. No. 12. P. 1388-1390; Muto Y., Esumi K., Meguro K., Zana R. J. Colloid a. Interface Sci. 1987. V. 120. No. 1. P. 162-171; Kamogawa K., Tajima K. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 37. P. 9506-9512.
532. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 4. С. 467-472.
533. Cabane B. J. Physique. 1981. V. 42. No 6. P. 847-859; Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Скворцова Е.А., Нуяева З.Т., Улахович Н.А. Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 6. С. 1-3.
534. Kuriyama K., Inoue H., Nakagawa T. Kolloid-Zeitschr. U. Z. f. Polym. 1962. Bd. 183. H. 1. S. 68-71.
535. Treiner C., Vaution C., Miralles E., Puisieux F. Colloids a. Surfaces. 1985. V. 14. No. 3-4. P. 285-292.
536. Rathman J.F., Scamehorn J.F. Langmuir. 1987. V. 3. No. 3. P. 372-377.
537. Abuin E.B., Lissi E.A. J. Colloid a. Interface Sci. 1992. V. 151. No. 2. P. 594-597.
538. Hobson R.A., Grieser F., Healy T.W. J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 274-278.
539. Abuin E.B., Lissi E.A., Nuner R., Olea A. Langmuir. 1989. V. 5. No. 3. P. 753-757.
540. Dubin P.L., The S.S., McQuigg D.W., Chew C.H., Gan L.M. Langmuir. 1989. V. 5. No. 1. P. 89; McQuigg D.W., Kaplan J.I., Dubin P.L. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 4. P. 1973-1978.
541. Treiner C., Nortz M., Vaution C. Langmuir. 1990. V. 6. No. 7. P. 1211-1216.
542. Meguro K., Tabata Y., Fujimoto N., Esumi K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. No. 2. P. 627-628.
543. Ogino K., Uchiyama H., Ohsato M., Abe M. J. Colloid a. Interface Sci. 1987. V. 116. No. 1. P. 81-87; Ogino K., Uchiyama H., Abe M. Colloid Polymer Sci. 1987. V. 265. No. 1. P. 52-57; Uchiyama H., Abe M., Ogino K. Colloid Polymer Sci. 1987. V. 265. No. 9. P. 838-844.
544. Плетнев Ю.М. Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 1. С. 184-188.
545. Jones M.N. J. Colloid a. Interface Sci. 1967. V. 23. No. 1. P. 36-42; Ramachandran R., Kennedy G.J. Colloids a. Surfaces. 1991. V. 54. P. 261-266.
546. Murata M., Arai H. J. Colloid a. Interface Sci. 1973. V. 44. No. 3. P. 475-480.
547. Багдасарян В.В., Шагинян А.А. Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 161-164.
548. Hill R.L., Rhein L.D. J. Dispers. Sci. a. Technol. 1988. V. 9. No. 3. P. 269-308.
549. Laguitton-Pasquier H., Pansu R., Chauvet J.-P., Collet A., Faure J. Synthetic Metals. 1996. V. 81. P. 309-314.
550. Hall D.G., Price T.J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1984. V. 80. P. 1193-1199.
551. Meyer M., Sepulveda L. J. Colloid a. Interface Sci. 1984. V. 99. No. 2. P. 536-542.
552. Olteanu M. Rev. Roum. de Chim. 1987. V. 32. No. 7. P. 647-652.
553. Treiner C., Mannebach M.H. Colloid Polymer Sci. 1990. V. 268. No. 1. P. 88-95.
554. Sierra M.L., Rodenas E. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 47. P. 12387-12392.

555. Qi W., Li W., Wei X. J. of Hangzhou University. 1986. V. 13. No. 4. P. 461-470.
556. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Куличенко С.А. Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 8. С. 1493-1501.
557. Bakshi M.S., Crisantino R., De Lissi R., Milioto S. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No.26. P. 6914-6919; Crisantino R., De Lissi R., Milioto S. J. Solut. Chem. 1994. V. 23. No. 6. P. 639-662.
558. Seim J., Sillen L.G., Ulfvarson U. Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. No. 4. P. 683-686.
559. Marques E., Khan A., da Graca Miguel M., Lindman B. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 18. P. 4729-4736.
560. Rau H. J. Photochem. 1987. V. 39. No. 2. P. 351-355.
561. Abuin E.B., Lissi E.A. J. Colloid a. Interface Sci. 1991. V. 143. No. 1. P. 97-102.
562. Manning G.S. Acc. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 443-449.
563. Lu J.R., Li Z.X., Su T.J., Thomas R.K., Penfold J. Langmuir. 1993. V. 9. No. 9. P. 2408-2416; Lu J.R., Hromadova M., Thomas R.K., Penfold J. Langmuir. 1993. V. 9. No. 9. P. 2417-2425; Lu J.R., Li Z.X., Thomas R.K., Staples E.J., Tucker I., Penfold J. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 30. P. 8012-8020.
564. Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Зуев Ю.Ф., Идиятуллин Б.З., Федотов В.Д. Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 238-241.
565. Поп Г.С., Лебовка Н.И., Манк В.В., Немировская Л.В., Курило С.М., Мищенко Н.И. Колл. журн. 1993. Т. 55. № 6. С. 96-102.
566. Штыкова Л.С. Автореф. ... канд. хим. наук. Саратов, 2001. 19 с.
567. Исаенко Ю.В. , Водолазкая Н.А. , Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 140-143.
568. Pan Y., Ford W.T. Macromolecules. 1999. V. 32. No. 16. P. 5468-5470; 2000. V. 33. No. 10. P. 3731-3738.
569. Varadaraj R., Bock J., Brons N., Pace S. J. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 49. P. 12991-12994.
570. Macquarrie D.J., Tavener S.J., Gray G.W., Heath P.A., Rafelt J.S., Saulzet S.I., Hardy J.J.E., Clark J.H., Sutra P., Brunel D., di Renzo F., Fajula F. New J. Chem. 1999. V. 23. P. 725-731; Spange S., Vilsmeier E., Zimmermann Y. J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. No. 27. P. 6417-6428; Spange S., Vilsmeier E., Fischer K., Reuter A., Prause S., Zimmermann Y., Schmidt Ch. Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. No. 10. P. 643-659; Fischer K., Spange S. Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. No. 15. P. 1922-1929; Zimmermann Y., El-Sayed M., Prause S., Spange S. Monatsh. f. Chemie. 2001. V. 132. P. 1347-1361; Христенко И.В., Холин Ю.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального университета. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 115-118.
571. Luck W. J. Soc. Dyers a. Colorists. 1958. V. 78. No. 4. P. 221-235.
572. Nakagawa T. Ann. Rept. Shionogi Research Lab. 1958. V. 8. P. 886-899.
573. Nemoto Y., Imai T. J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect. 1959. V. 62. P. 1286-1290.
574. Nemoto Y. J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect. 1959. V. 62. P. 542-545.
575. Craven B.R., Datyner A. J. Soc. Dyers a. Colourists. 1961. V. 72. P. 304-312; 1963. V. 79. P. 515-519; 1967. V. 83. P. 41-43.
576. Kapoor R.C., Chand P., Aggarwala V.P. Anal. Chem. 1972. V. 44. No. 12. P. 2107-2109.
577. Tuong T.D., Hayano S. Chem. Lett. 1977. P. 1323-1326.
578. Nemoto Y., Funahashi H. J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 62. No. 1. P. 95-100; 1981. V. 80. No. 2. P. 542-547.
579. Платонова Н.В., Вайнбург В.М., Ковальчук Т.И. Журн. физич. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3016-3023.
580. Karmakar S.R., Kulkarni P.P., Savsani M.P. Ind. J. Text. Res. 1988. V. 13. No. 1. P. 45-48; Karmakar S.R., Patel S.G., Pandya N.R. Ind. J. Text. Res. 1989. V. 14. P. 93-97.
581. Rosenthal K.S., Koussale F. Anal. Chem. 1983. V. 55. No. 7. P. 1115-1117.
582. Malik W.U., Lhamb O.P. J. Electroanal.Chem. 1970. V. 27. P. 151-157.
583. Sato H., Kawasaki M., Kasatani K. J. Photochem. 1981. V. 17. P. 243-248.
584. Zoltewicz J.A., Munoz S. J. Phys. Chem. 1986. V. 90. No. 22. P. 5820-5825.
585. Jiang Y.-C., Tang J.-M., Wu S.-K. Acta Chim. Sin. 1988. V. 46. P. 700-702. РЖХим. 1989. 5Б2930.
586. Dutta R.K., Bhat S.N. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. No. 4. P. 1089-1095.
587. Shah S.S., Laghari G.M., Naeem K. Shah S.W.H. Colloids Surfaces. A. Physicochem. a. Eng. Aspects. 1998. V. 143. P. 111-115; Shah S.S., Laghari G.M., Naeem K. Thin Solid Films. 1999. V. 346. P. 145-149.
588. Mishra A., Behera R.K., Mishra B.K., Behera G.B., J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1999. V. 121. P. 63-73.
589. Mandal A.K., Pal M.K. Spectrochim. Acta. A. 1999. V. 55. P. 1347-1358.
590. Melnikov G.V., Kosarev A.V. J. Appl. Spectrosc. 2002. V. 69. No. 1. P. 33-37.
591. Koizumi M., Mataga M. J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 483-484.

592. Colichman E.L. Ind. Eng. Chem. Anal.Ed. 1947. V. 19. P. 430-431; J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1834-1835; 1951. V. 73. P. 1795-1798, P. 3385-3388.
593. Zutrauen H.A. J. Chim. Phys. 1956.V. 53. P. 62-76.
594. Reeves R.L., Kaiser R.S., Mark H.W. J. Colloid a. Interface Sci. 1973. V. 45. No. 2. P. 396-405.
595. Reeves R.L. J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. No. 21. P. 6019-6024; 6025-6029.
596. Sagaster H.-R., Robisch G. Dyes a. Pigm. 1990. V. 13. P. 187-195.
597. Tominaga T., Endoh S., Ishimaru H. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. No. 3. P. 942-948.
598. Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. Talanta. 1997. V. 45. P. 167-180.
599. Савостьянова М.В. Усп. химии. 1963. Т. 32. № 10. С. 1233-1269; Yamaoka K., Takatsui M., Yaguchi K., Miura M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. V. 47. No. 3. P. 611-617; Vitagliano V. In: Aggreg. Processes in Solution. 1983. P. 271-308.
600. Круглова Е.Б., Малеев В.Я. Препринт Ин-та радиофизики и электроники АН УССР: 362. 1987, Круглова Е.Б. Автореф. ... канд. хим. наук. Харьков, 1986.
601. Mukerjee P., Mysels K.J. J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2937-2943.
602. Corrin M.L., Harkins W.D. J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. No. 3. P. 679-683; 683-688.
603. Ananthapadmanabhab K.P., Goddard E.D., Turro N.J., Kuo P.L. Langmuir. 1985. V. 1. No. 3. P. 352-355.
604. Vavrouch Z., Kuban V. Chem. Listy. 1984. V. 78. No. 6. P. 561-586.
605. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мчедлов-Петросян Н.О. Известия АН. Серия химическая. 1997. №5. С.950-955; Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1997. Т. 42. № 3. С. 70-76; Шаповалов С.А. , Черная Т.А. , Коваль В.Л. , Ищенко А.А., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского университета. 1999. №437. Химия. Вып. 3 (26). С. 138-140.
606. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. Доповіді НАН України. 1999. №2. С. 156-161.
607. Williamson C.E., Corvin A.H. J. Colloid a. Interface Sci. 1972. V. 38. No. 3. P. 567-576.
608. Minch M.J., Shah S.S. J. Org. Chem. 1979. V. 44. No. 18. P. 3252-3255.
609. Martin P., Martin M.A., Del Castillo B. Anal. Chim. Acta. 1988. V. 205. P. 129-137.
610. Moriya T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. No. 2. P. 585-587.
611. Chibisov A.K., Prokhorenko V.I., Gorner H. Chem. Phys. 1999. V. 250. P. 47-60.
612. Miyashita Y., Hayano S. Chem. Lett. 1978. P. 987-990; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 3244-3252.
613. Mchedlov-Petrossyan N.O., Shapovalov S.A., Koval V.L., Shakhverdov T.A., Bochkaryov Yu.A. Dyes and Pigments. 1992. V.19. P.33-40; Мчедлов-Петросян Н.О., Шаповалов С.А., Коваль В.Л. А.с. ССР №1608518 заявл. 31.01.89 опубл. 23.11.90.
614. Barber D.C., Freitag-Beeston R.A., Whitten D.G. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 10. P. 4074-4086.
615. Hiskey C.F., Downey T.A. J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 835-840.
616. Haque R., Malik W.U. J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2082-2084.
617. Quadrifoglio F., Crescenzi V. J. Colloid a. Interface Sci. 1971. V. 35. No. 3. P. 447-459.
618. Mitsuishi M., Furukawa M., Ishii N. J. Soc. Fiber Sci. a. Technol. Japan. 1976. V. 32. No. 9. P. 44-49.
619. Ривс Р.Л., Харкавей Ш.Л. Ссылка [369], глава 28. С. 499-514.
620. Stelmo M., Chaimovich H., Cuccovia I.M. J. Colloid a. Interface Sci. 1987. V. 117. No. 1. P. 200-204.
621. Gehlen M.H., Ferreira M., Neumann M.G. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1995. V. 87. P. 55-60.
622. Dutta R.K., Bhat S.N. Colloids Surfaces. A: Physicochem. a. Eng. Aspects. 1996. V. 106. P. 127-134.
623. Akama Y., Tong A., Ito M., Tanaka S. Talanta. 1999. V. 48. P. 1133-1137.
624. Buwalda R.T., Jonker J.M., Engberts J.B.F.N. Langmuir. 1999. V. 15. No. 4. P. 1083-1089.
625. Buwalda R.T., Engberts J.B.F.N. Langmuir. 2001. V. 17. No. 4. P. 1054-1059.
626. Ledbetter J.W., Bowen J.R. Anal. Chem. 1969. V. 41. No. 10. P. 1345-1347; 1971. V. 43. No. 6. P. 773-774.
627. Lasovsky J., Grambal F. Acta Univ. Palack. Olomuc. Facultas Rerum Naturalium. Chemica.XXVI. 1987. V. 88. P. 75-83.
628. Пилипенко А.Т., Волкова А.И., Пшинко Г.Н. Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. №. 11. С. 2097-2105.
629. Rodgers M.A.J. J. Phys. Chem. 1981. V. 85. No. 23. P. 3372-3374; Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. No. 3. P. 509-514.
630. Kapoor R.C., Jain M.K., Mishra V.N. J. Luminescence. 1981. V. 22. No. 4. P. 429-439.

631. Jones G.R., Duddell D.A., Murray D., Cundall R.B. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1984. V. 80. No. 10. P. 1201-1213.
632. Kapoor R.C. J. Indian Chem. Soc. 1986. V. 63. No. 6. P. 541-546.
633. Жебентяев А.И., Мчедлов-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии 1987. Т. 42. № 3. С. 518-524; Жебентяев А.И., Мчедлов-Петросян Н.О. Известия вузов СССР. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 6. С. 30-33.
634. Ortmann W., Fanghanel E. Z. Chem. 1988. Bd. 28. H. 6. S. 221.
635. Seret A., Gandin E., Van de Vorst A. Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. No. 4,5. P. 427-431.
636. Seret A., Van de Vorst A. J. Phys. Chem. 1990. V. 94. No. 13. P. 5293-5299.
637. Bilski P., Dabestani R., Chignell C.F. J. Phys. Chem. 1991. V. 95. No. 15. P. 5784-5791.
638. Hadjianestis J., Nikokavouras J. J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1993. V. 69. P. 337-343.
639. Bilski P., Chignell C.F. J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1994. V. 77. P. 49-58.
640. Bilski P., Holt R.N., Chignell C.F. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1997. V. 110. P. 67-74.
641. Biswas S., Bhattacharya S.Ch., Sen P.K., Moulik S.P. J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1999. V. 123. P. 121-128.
642. Reeves R.L., Kaiser R.S., Maggio M.S., Sylvestre E.A., Lawton W.H. Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 628-635.
643. Mitsuishi M., Yamaguchi Y., Ishii N. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. No. 2. P. 453-455.
644. Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Вестник ХГУ. 1993. Вып. 378. С.65-71.
645. Егоров В.В., Колешко Л.В., Астахова Н.В., Старобинец Г.Л. Вестн АН БССР. Сер. хим. 1987. № 2. С. 9-12; Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Снигирева Н.М., Гулевич, А.Л., Прилуцкая Ж.С. Журн. физич. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 932-936; Цыганов А.Р. Известия вузов СССР. Химия и химтехнология. 1988. Т. 31. № 11. С. 128-129.
646. Шмидт В.С., Межов Э.А., Ханашвили Н.Л. Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 6. С. 1202-1203.
647. Sepulveda L. J. Colloid a. Interface Sci. 1974. V. 46. No. 3. P. 372-379.
648. Das P.K., Pramanik R., Banerjee D., Bagchi S. Spectrochim. Acta. A. 2000. V. 56. P. 2763-2773.
649. Acharya K.R., Bhattacharya S.C., Moulik S.P. J. Mol. Liq. 2000. V. 87. P. 85-96.
650. Acharya K., Bhattacharyya S.C., Moulic S.P. J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry. 1999. V. 122. P. 47-52.
651. Polewski K., Napierala D. Carbohydrate Res. 1999. V. 315. P. 35-47.
652. Berthod A., Georges J., Breant M. Anal. Chem. 1981. V. 53. No. 11. P. 1579-1582.
653. Azaz E., Donbrow M. J. Colloid a. Interface Sci. 1976. V. 57. No. 1. P. 11-19; Mukerjee P., Ko J.-S. J. Phys. Chem. 1992. V. 96. No. 14. P. 6090-6094; Saitoh T., Hoshino H., Yotsuyanagi T. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V. 90. No. 3. P. 479-486; Ownby D.W., Prapaitrakul W., King A.D., Jr. J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 125. No. 2. P. 526-533; King A.D., Jr. In: Solubilization in Surfactant Aggregates. Ed. S.D. Christian and J.F. Scamehorn. Surfactant Science Series. N.Y.: Dekker, 1995. V. 55. P. 35-58; Milioto S., Crisantino R., De Lisi R. J. Thermal Analysis. 1994. V. 41. P. 1217-1226; J. Colloid a. Interface Sci. 1994. V. 166. P. 356-362; Niyaz Khan M. J. Phys. Org. Chem. 1996. V. 9. No. 5. P. 295-300.
654. Biederman W., Datyner A. J. Colloid a. Interface Sci. 1981. V. 82. No. 2. P. 276-285.
655. Pramauro E., Minero C., Saini G., Graglia R., Pelizzetti E. Analyt. Chem. Acta. 1988. V. 212. No. 1-2. P. 171-180.
656. Суслов Д.А., Соломонов Б.Н. Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 757-760; Суслов Д.А., Соломонов Б.Н. Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1611-1614.
657. Hussam A., Basu S.C., Hixon M., Olumee Z. Anal. Chem. 1995. V. 67. No. 8. P. 1459-1464.
658. Quina F.H., Alonso E.O., Farah J.P.S. J. Phys. Chem. 1995. V. 99. No. 30. P. 11708-11714.
659. Vitha M.F., Dallas A.J., Carr P.W. J. Phys. Chem. 1996. V. 100. No. 12. P. 5050-5062; J. Colloid a. Interface Sci. 1997. V. 187. P. 179-183.
660. Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В., Окуджава В.М., Цагарели С.К. Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 6. С. 595-598.
661. Бельский В.С. Известия АН. Сер. хим. наук. 1999. № 5. С. 873-878.
662. Armstrong D.W., Stine G.Y. Anal. Chem. 1983. V. 55. No. 14. P. 2317-2320.
663. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 4. С. 383-387.
664. Handa T., Ichihashi C., Yamamoto I., Nakagaki M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. No. 9. P. 2548-2554; Chiou C.T., Block J.H. In: Partition Coefficient: Determination a. Estimation. N.Y., 1986. P. 37-60; Nakashima N., Ando R., Kunitake T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. No. 6. P. 1967-1973; Westh P., Trandum C. Koga Y. Biophys. Chem. 2001. V. 89. P. 53-63; Rodrigues C., Gameiro P., Reis S., Lima J.L.F.C., de Castro B. Biophys. Chem. 2001. V. 94. P. 97-106.
665. Melo E.C.C., Costa S.M.B. J. Phys. Chem. 1987. V. 91. No. 22. P. 5635-5640.
666. Herries D.G., Bishop W., Richards F.M. J. Phys. Chem. 1964. V. 68. No. 7. P. 1842-1852.
667. Buresova I., Kuban V., Sommer L. Coll. Czech. Chem. Commun. 1981. V. 46. P. 1090-1106.

668. Pramauro E., Pelizzetti E. *Analyt. Chim. Acta*. 1981. V. 126. P. 253-257.
669. Graglia R., Pramauro E., Pelizzetti E. *Ann. di Chim.* 1984. V. 74. No. 1-2. P. 41-51.
670. Berthod A., Georges J. *Nouv. J. Chimie*. 1985. V. 9. No. 2. P. 101-108;
671. Esteve Romero J.S., Ramis Ramos G., Garcia Alvarez-Coque M.C. *J. Colloid a. Interface Sci.* 1991. V. 141. No. 1. P. 44-49; Esteve Romero J.S., Garcia Alvarez-Coque M.C., Ramis Ramos G. *Talanta*. 1991. V. 38. No. 11. P. 1285-1289;
672. Куліченко С.А. Вісник Київського університету. Хімія. 1997. Вип. 34. С. 51-54.
673. Куличенко С.А., Фесенко С.А. Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 10. С. 100-104.
674. Штыков С.Н., Амелин В.Г., Сорокин Н.Н., Чернова Р.К. Журн. физич. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 345-349.
675. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Семененко Э.В. Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1029-1033.
676. Зайцев А.К., Зайцев Н.К., Кузьмин М.Г. Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. ; 4. С. 326-332; Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 2. С. 144-148; Abou-Al Einin S., Zaitsev A.K., Zaitsev N.K., Kuzmin M.G. *J. Photochem Photobiol. A: Chemistry*. 1988. V. 41. No. 3. P. 365-373; Chattopadhyay N., Dutta R., Chowdhury M. *J. Photochem Photobiol. A: Chemistry*. 1989. V. 47. No. 2. P. 249-257.
677. Havelova M., Kubat P., Nemcova I. *Dyes a. Pigments*. 2000. V. 44. P. 49-54.
678. Walton H.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. P. 469.
679. Schwabe K. *Chem. Techn.* 1953. Bd. 5. Н. 1. S. 23-24.
680. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В., Белолипцева Г.М. Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 8. С. 1471-1476.
681. Мчедлов-Петросян Н.О., Шаповалов С.А., Перов П.А., Маркова Е.И., Рудой А.П. А.с. СССР № 1575107 заявл. 30.05.88 опубл. 30.06.90.
682. Degani Y., Willner I., Haas Y. *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 104. No. 5. P. 496-499; Kasatani K., Ohashi M., Kawasaki M., Sato H. *Chem. Lett.* 1987. P. 1633-1636; Buvari A., Barcza L., Kajtar M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1988. P. 1687-1690; Taguchi K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1992. P. 17-22; Ueno A., Kuwabara, Nakamura A., Toda F. *Nature* 1992. V. 356. No 6365. P. 136-137; Kuwabara T., Nakamura A., Ueno A., Toda F. *J. Phys. Chem.* 1994. V.98. No. 25. P. 6297-6303.
683. Flamigni L. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. No. 38. P. 9566-9572; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994. V. 90. No. 16. P. 2331-2336; Панкин К.Е., Штыков С.Н. В: Проблемы аналит. химии. Черкесовские чтения: Сб. науч. статей. Саратов: Изд-во «Слово», 2002. С. 234-236; 237-239; Funasaki N. *Вестник Харьковского национального университета*. 2002. № 549. Химия. Вып. 8 (31). С. 7-14.

Поступила в редакцию 4 декабря 2002 года

Kharkov University Bulletin. 2002. № 573. Chemical Series. Issue 9(32). N.O. Mcchedlov-Petrossyan. Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions.

A review with 683 references, based on two reports on occasion of 90-th and 95-th anniversary of Professor N. A. Izmailov. The general scheme of dissociation of electrolytes is considered. Some features of differentiating action of non-aqueous solvents are discussed. The pK_a values of xanthene, aminoanthene, phthalein, and sulfonephthalein dyes in numerous organic solvents are explained in terms of tautomerism and microscopic dissociation constants. The regularities of protolytic equilibrium in micellar solutions and related systems are discussed in terms of pseudophase concept and electrostatic model. The problem of apparent dissociation constants of indicator dyes in micellar surfactant solutions, microemulsions, and liposome dispersions is reviewed; a classification of the types of differentiating action of micellar pseudophases is proposed.

Таблица 5. Эффекты среды, ΔpK_a^{ac} и ΔpK_a , в лиофильных дисперсиях и водно-органических растворителях; 298 К ^a

Соединение	ΔpK_a^{ac}					ΔpK_a ^b 33%-ном водном ацетоне	ΔpK_a^{ac}	$\lg K_{ex}(\text{HR}^- \text{TA}^+)$ в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ ^e	ΔpK_a ^b 82%-ном водном бутаноле-1 ^ж
	ЦПХ, 0.05 M KCl	ЦТАХ, 4.0 M KCl	ЦТАБ, 0.05 M KBr	ЦТАБ, 4.0 M KBr	МЭ (ЦПХ) ^б		НФ-12, 0.05 M NaCl	МЭ (Твин80) ^b	
Бромфеноловый синий	-2.16	-0.34	-1.37	+0.14	-1.80	+0.55	+0.87	+1.2	5.08
Бромкрезоловый зеленый	-1.68	+0.23	-0.84	+0.72	-1.67	+0.96	+1.27	+1.7	—
Бромкрезоловый пурпур.	-1.32	+0.62	—	—	-1.51	+0.98	+1.14	+1.3	—
Бромтимоловый синий	-0.94	+0.96	-0.35	+1.68	-0.63	+1.10	+1.84	+2.3 ^г	5.65
Феноловый красный	-0.92	+0.71	—	—	-0.95	+1.19	—	+0.8 ^д	3.71
<i>o</i> -Крезоловый красный	-0.94	+1.00	—	—	-0.62	+1.12	—	—	—
<i>m</i> -Крезоловый пурпуровый	-0.70	+1.02	—	—	-0.81	+1.23	—	—	—
Тимоловый синий	-0.37	+1.27	+0.10	+1.65	-0.83	+1.61	+1.54	+1.8	5.02
Этилэозин $pK_a^w = 1.9$	-1.9	-0.8	—	—	-1.3	+0.40	+0.1	6.04	1.8

^a Главным образом – по данным работ, цитированных в табл. 1; ^б в микроэмulsionях, МЭ, (бензол – петанол-1 – ЦПХ – вода), объемная доля органической фазы $\varphi = 1.3\%$, I = 0.05 M (буфер + NaCl) [171]; ^в в *i* *aei i i uo* микроэмulsionях (*n*-гексан – Твин 80 – бутанол-1 – вода) I = 0.05 M (буфер + NaCl) 249]; ^г БТС: гексан – Твин 80 – бутанол-1 – вода, $\varphi = 1.3\%$; ^д ФК: для значения $pK_a^a = 8.83$, определенного при $\varphi = 12.9\%$; ^е по данным работы [330]; ^ж по данным работ [184,185].

Таблица 3. Термодинамические значения pK_a [$\pm (0.01-0.3)$] красителей в органических растворителях и их смесях с водой;

(291–298) К, молярная шкала концентраций [28,108,165-168,179-181,184,200,202,203,214,271]

Соединение	Метанол ^a	Этанол ^b	Бутанол-1	91 масс.% этанола	82 масс.% бутанола-1	90 масс.% ацетона	64 масс.% 1,4-диоксана	91 масс.% ДМСО	ДМФА ^b
	$\mathcal{E} = 32$	$\mathcal{E} = 24$	$\mathcal{E} = 17.4$	$\mathcal{E} = 28.5$	$\mathcal{E} = 20.8$	$\mathcal{E} = 24$	$\mathcal{E} = 24$	$\mathcal{E} = 56$	$\mathcal{E} = 37$
	$E_T^N = 0.762$	$E_T^N = 0.654$	$E_T^N = 0.602$	$E_T^N = 0.67$	$E_T^N = 0.657$	$E_T^N = 0.57$	$E_T^N = 0.64$	$E_T^N = 0.50$	$E_T^N = 0.40$
	pK_0 pK_1 pK_2	pK_0 pK_1 pK_2	pK_0 pK_1 pK_2	pK_0 pK_1 pK_2	pK_0 pK_1 pK_2				
Флуоресцеин	3.1 10.6 11.5	3.3 11.7 12.6	3.9 12.2 13.4	1.2 8.2 9.4	1.2 8.5 9.6	0.9 12.5 11.2	0.8 9.4 9.5	-0.5 10.3 9.0	0.3 14.6 14.8
Сульфофлуоресцеин	— 5.3 11.3	—	—	— 3.4 9.8	— 4.4 9.5	—	— 4.6 9.6	— 3.2 9.0	—
6-Гидрокси-9-фенилфлуорон	5.1 10.2 —	5.3 10.4 —	4.9 11.3 —	2.8 7.9 —	—	3.8 10.3 —	2.7 8.1 —	2.4 8.0 —	—
2,7-Дихлорфлуоресцеин	1.5 9.6 9.8	—	—	— 7.5 7.5	—	— 10.3 10.4	— 8.0 8.2	— 7.7 7.8	— 10.4 13.2
3',4',5',6'-Тетрахлорфлуоресцеин	0.8 9.6 10.4	—	—	— 7.0 9.2	—	— 10.9 11.6	— 8.8 9.2	— 9.2 8.8	—
Эозин	— 6.9 9.2	— 7.7 9.8	0.7 8.2 11.1	— 4.7 7.4	— 5.0 8.3	— 6.4 10.0	— 5.2 8.6	— 3.9 7.8	— 7.1 12.4
Эритрозин	— 6.6 9.6	—	—	— 4.3 7.5	—	— 5.9 10.1	— 4.9 8.4	— 3.6 7.9	—
Бенгальский розовый А	— 6.4 9.7	—	—	— 4.1 7.6	—	— 5.7 10.0	—	— 3.4 7.8	—
Бенгальский розовый Б	— 7.3 8.3	—	—	— 4.4 6.3	—	— 6.8 7.7	— 5.8 7.0	— 3.8 5.7	—
Этилфлуоресцеин	5.2 10.0 —	—	—	—	2.7 8.4 —	— 10.5 —	—	—	—
Этилэозин	— 5.5 —	— 6.3 —	— 7.2 —	— 3.6 —	— 3.7 —	— ≈ 4.7 —	— 4.0 —	— 2.4 —	— 3.6 —
Родамин Б	7.4 — —	8.7 — —	9.0 — —	5.8 — —	5.6 — —	6.5 — —	5.9 — —	5.6 — —	6.5 — —
Родамин S	8.0 — —	—	—	—	—	6.7 — —	—	—	—
Родол	6.8 10.0 —	—	—	—	—	4.0 11.8 —	—	—	—
N,N-Диэтилродол	7.1 9.4 —	—	—	4.4 7.6 —	—	4.4 11.4 —	—	3.2 9.5 —	3.2 12.6 —
Бромфеноловый синий	— 2.7 8.8	— 2.6 (9.5)	— — 10.0	— — 6.7	— — 7.1	— 3.1 8.0	— — 7.0	— — 4.9	<0 2.9 7.6
Бромкрезоловый зеленый	— 2.0 (9.8)	— — (10.65)	— — 11.0	— — 7.8	— — 8.1	— 2.0 9.5	— — 8.0	— — 6.3	—
Бромкрезоловый пурпурный	— — (11.3)	— — (12.05)	— — 12.0	— — 9.7	— — 9.1	— 3.6 11.3	— — 9.9	— — 8.0	— — 11.8
Бромтимоловый синий	— 2.1 (12.4)	— — (13.2)	— — 13.4	— — 11.2	— — 10.0	— ≈ 2.3 12.6	— — 11.2	— — 9.4	—
Феноловый красный	— 4.8 12.8	— — (13.55)	— 5.4 13.6	— — 11.4	— 2.0 10.8	-1.2 5.4 13.7	— 2.0 11.4	— — 11.1	<-1 4.2 14.2
o-Крезоловый красный	—	—	— 5.0 14.4	— — 12.1	—	-0.7 4.6 14.1	— 2.3 11.8	— — 11.5	—
m-Крезоловый пурпурный	—	—	— 5.6 14.3	— — 12.1	—	-0.6 5.1 15.0	— 2.6 12.4	— — 12.3	—
Тимоловый синий	— 4.9 14.2	— 5.3 (15.2)	— 5.8 15.4	— — 13.3	— 2.9 12.7	0.1 4.6 15.5	— 2.8 13.2	— 0.9 13.0	-0.5 4.1 15.2
Гексаметокси красный	7.2 — —	—	—	—	2.5 — —	3.4 — —	—	1.8 — —	—
Бензойная кислота	9.40	10.25	11.48	7.50	7.42	9.75	7.40	8.05	12.3

^a А сеiaeaо – значения pK_a в метаноле и в этаноле, взятые из работ И. Кольтгофа и Л. Гасса [172]; ^b ДМФА с примесью 1.5 об.% бензола, 0.04 М метанола и 0.013 М воды [168].