

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.362+544.353+544.35+544.77

СПЕЦИФИКА ПРОТЕКАНИЯ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОБРАЩЕННЫХ МИКРОКАПЛЯХ НА ОСНОВЕ АЭРОЗОЛЯ ОТ

© 2011 Н. А. Водолазкая

Обзор дает детальное рассмотрение различных аспектов обращенных мицелл/микроэмульсий на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ: структуры и свойств обращенных микроэмульсий; состояния диспергированной воды, стабилизированной анионным ПАВ, в неполярном растворителе; проблемы кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий, а также кислотной диссоциации в микроэмульсиях «вода в масле» на основании литературных данных.

Ключевые слова: обращенная мицелла, микроэмульсия «вода в масле», Аэрозоль ОТ, протолитическое равновесие, индикатор.

1. Введение

В многочисленных публикациях, появившихся в последние десятилетия в области молекулярной агрегации амфифильных соединений в жидких средах, особое значение придается широкому разнообразию структур наноагрегатов и их динамическим свойствам. Особое место среди них занимают так называемые *обращенные мицеллы* [1-6], образованные дифильными молекулами в аполярных растворителях.

Впервые о существовании такого рода частиц стало известно еще более шестидесяти лет назад [4] и к настоящему времени имеется множество статей, обзоров и глав книг, посвященных структуре и свойствам обращенных мицелл/микроэмульсий, а также процессам, протекающим в них. Однако структурированный материал, включающий одновременно вопросы о структуре и свойствах обращенных микроэмульсий; состоянии диспергированной воды, стабилизированной ПАВ, в неполярном растворителе, кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий и кислотной диссоциации в микроэмульсиях «вода в масле», для понимания и прогнозирования специфики протекания протолитических реакций в такого рода жидких средах отсутствует. Это и послужило главным мотивом к написанию данного обзора.

2. Структура и свойства обращенных микроэмульсий

Строение глобулярных агрегатов обращенных мицелл характеризуется наличием мицеллярного ядра, образованного гидрофильными головными группами молекул ПАВ, и окружающим его гидрофобным слоем, состоящим из алкильных цепей, которые простираются в объем органического растворителя. Динамические свойства таких мицелл характеризуются конформационным движением головных групп и алкильных цепей, быстрым обменом мономеров ПАВ между объемной фазой аполярного растворителя и мицеллы, и структурным коллапсом агрегатов, приводящим к их разрушению и последующему образованию [1].

С термодинамической точки зрения при самоагрегации амфифилов в аполярном растворителе преобладает отрицательная энтальпийная составляющая, обусловленная образованием водородных связей и/или диполь-дипольных взаимодействий между головными группами ПАВ; отрицательный энтропийный вклад возникает из-за ассоциации молекул ПАВ и объясняется частичным ослаблением молекулярного движения и вращательных степеней свободы [1].

Солюбилизация воды или других гидрофильных веществ внутри мицеллярного ядра обращенных мицелл приводит к сольватации головных групп ПАВ и увеличению их эффективной площади поверхности. Это также обуславливает конформационные изменения ПАВ, «набухание» мицелл, заметное увеличение чисел агрегации ПАВ, изменения в проницаемости и порядке упаковки слоя ПАВ, изменения в межмицеллярных взаимодействиях и, при постоянной концентрации ПАВ, уменьшение плотности упаковки обращенных мицелл [1]. Кроме того, обращенные мицеллы при этом преобразуются из «короткоживущих» агрегатов в более устойчивые молекулярные ансамбли с постоянным размером и формой агрегата [1-6].

Однако для лучшего понимания этих систем следует принимать во внимание значительные и частые флуктуации их локальных свойств. Динамические свойства водосодержащих обращенных мицелл, так называемых *обращенных микроэмульсий* (*микроэмульсий «вода в масле», м/э*), действительно, характеризуются широким разнообразием процессов, таких как латеральная диффузия молекул ПАВ на границе раздела вода/ПАВ, конформационная динамика полярных и неполярных частей, быстрый обмен молекул воды между поверхностным слоем и центром гидрофильного ядра, изменение мицеллярной формы и флуктуаций заряда (в случае ионных ПАВ), обмена воды и молекул ПАВ между объемной фазой растворителя и микроэмульсией, диффузия и вращение агрегата, межмицеллярные столкновения, разрушение/создание адгезионных связей между контактирующими мицеллами и межмицеллярный обмен веществом [1-6].

Размер и форма обращенных микроэмульсий и их зависимость от соотношения концентраций воды и ПАВ являются индивидуальными характеристиками. Мицеллярный размер регулируется, главным образом, тенденцией ПАВ локализоваться между водой и аполярным растворителем, принимая во внимание большую величину границы раздела вода/аполярный растворитель и образующиеся наноразмерные мицеллы. Например, дидодецилдиметиламмоний бромид, нерастворимый ни в воде, ни в алканах, образует термодинамически устойчивые системы в широкой области составов смеси воды и алканов [1].

Сферические обращенные микроэмульсии, которые характеризуются самым маленьким отношением мицеллярной поверхности к объему, образуются, когда взаимодействия вода/ПАВ менее выражены, чем взаимодействия вода/вода и ПАВ/ПАВ. Цилиндрические обращенные м/э, которые характеризуются самым большим отношением мицеллярной поверхности к объему, образуются, когда взаимодействия вода/ПАВ более выражены, чем взаимодействия вода/вода и ПАВ/ПАВ. Тогда как взаимодействия вода/ПАВ и ПАВ/ПАВ сильно влияют на форму образуемых м/э, геометрические параметры молекул ПАВ предполагают их агрегацию [1].

Для образования обращенных мицелл и микроэмульсий наиболее часто применяется анионное ПАВ – Аэрозоль ОТ (АОТ, натриевая соль ди-(2-этилгексилового) эфира сульфоянтарной кислоты) (рис. 1) [1-31].

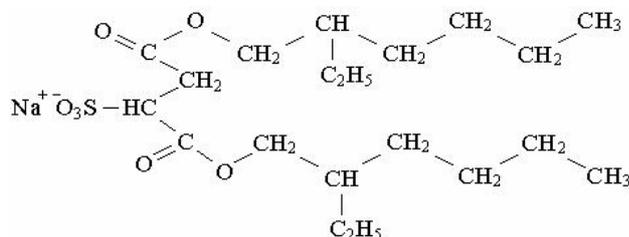


Рис. 1. Структурная формула молекулы Аэрозоля ОТ.

Это ПАВ удобно тем, что благодаря наличию в его молекуле двух углеводородных цепей для образования стабильных агрегатов с минимальным поверхностным натяжением между водой и органической фазой, не требуется добавления ко-ПАВ. Длина молекулы АОТ составляет 1.1 нм, а площадь сульфонатной группы – приблизительно 0.55 нм² [1-6]. Обращенные микроэмульсии на основе Аэрозоля ОТ относятся к числу наиболее распространенных разновидностей организованных растворов в химии и сопредельных науках, они широко используются в качестве микрореакторов для осуществления синтеза твердых наночастиц [1, 32], различных химических процессов, например, переноса энергии от сывороточного альбумина к анионной пробе 1-антрацен сульфонату и их взаимодействия в обращенных мицеллярных нанополостях [33]; а также применяются для контроля фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса заряда флуоресцентных молекулярных зондов со значительным стоковым сдвигом, в частности, 6-пропионил-2-(*N,N*-диметиламином)нафталина [12]. Тернарные системы АОТ/вода/гексан служат «молекулярными ситами» для *J*-агрегатов цианиновых красителей [22]. Обращенную систему АОТ/вода/1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат (последний компонент – самая распространенная ионная жидкость) используют для селективной экстракции гемоглобина из цельной крови человека [29].

Мицеллы Аэрозоля ОТ в сухих апротонных растворителях являются сферическими и монодисперсными [1]. Числа агрегации АОТ в аполярных растворителях лежат в пределах от 10 до 50, например, в *n*-октане и *n*-додекане по измерениям светопоглощения эти значения составляют 30 и 44 соответственно [1, 34]. Значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для АОТ в большинстве органических растворителей составляют 0.5÷2.5 мМ [1-6]. В зависимости от типа растворителя мицеллы Аэрозоля ОТ способны сольбилизовать до (20–50) молекул воды на одну молекулу ПАВ [1-6]. Схематическое изображение обращенной микроэмульсии на основе АОТ представлено на рис. 2.

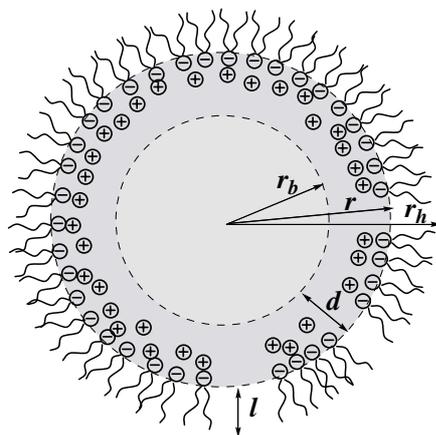


Рис. 2. Схематическое изображение АОТ обращенной микроэмульсии: r – радиус водной капли, окруженной монослоем молекул ПАВ; $r_h = r + l$, где r_h – гидродинамический радиус, l – длина углеводородной цепи ПАВ; $r = r_b + d$, где r_b – радиус водной капли; d – область «поверхностной» воды (гидратированных головных групп ПАВ). По литературным данным [1], числа агрегации обращенной микроэмульсии на основе АОТ в углеводородных растворителях достигают ≈ 300 , а гидродинамический радиус микрокапли лежит в диапазоне 3 – 5 нм.

Такая микроэмульсия содержит полярное ядро из молекул воды, окруженное гидрофильными головными группами молекул ПАВ, две гидрофобные алкильные цепи которых простираются в неполярную объемную фазу апротонного растворителя. Вода в м/э образует полярное ядро (в литературе обозначаемое как «pool», т.е. «лужа») [1-6], характеризующееся «соотношением гидратации» или «числом гидратации», W ($W = C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{ПАВ}}$) [1-6]. Для водосодержащих обращенных мицелл на основе АОТ приблизительная толщина слоя l (рис. 2) равна 1.5 нм, слоя d – 0.4 нм, тогда как радиус области r_b рассчитывается по уравнению: $r_b = 0.17 \times W$ (в нм) [1].

Размер сферических агрегатов обращенных м/э на основе АОТ увеличивается с ростом содержания воды в м/э [1-6, 10]. Во многих случаях при изменении экспериментальных условий обращенные м/э претерпевают мицеллярные перестройки, изменяя свою форму [1-6]. Мономеры бис (2-этилгексил) сульфосукцината никеля и меди и молекула бис (2-этилгексил) фосфата натрия, например, образуют цилиндрические агрегаты при низких содержаниях воды и превращаются в сферические капли, когда содержание воды увеличивается [1].

Многочисленные литературные данные [1-6], полученные при исследовании микроэмульсий, стабилизированных Аэрозолем ОТ, указывают, что в *изо*-октане и *n*-гептане при концентрациях АОТ от 0.025 М до 0.5 М и $W = 20$ гидродинамические радиусы микрокапель равны 3.27, 3.4, 3.6, 4.0, 4.5 и 5.0 нм. В работе Мэйтра указываются значения 4.4 и 4.6 нм в *изо*-октане и циклогексане соответственно [35]. В этих растворителях числа агрегации АОТ равны 302 и 257, в то время как радиусы водного ядра 3.5 и 3.3 нм соответственно [35]. Представленные результаты хорошо согласуются с данными Мэнгера, для *n*-октана и *n*-гептана [36].

В работе [10] авторы изучали системы АОТ/неводный растворитель/*n*-гептан методом динамического рассеяния света. В качестве неводных растворителей были выбраны полярные жидкости: формамид, диметилформамид, диметилацетамид, этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин. Показано, что взаимодействие полярный растворитель/Аэрозоль ОТ влияет на размер капли обращенной м/э, при этом мицеллярный объем не изменяется. Размеры микроэмуль-

сий практически совпадают между собой (диаметр порядка 7 нм), если используются растворители, являющиеся донорами водородной связи; диаметр уменьшается, если используют растворители, неспособные к образованию водородных связей (приблизительно 3.5 нм). Самый большой диаметр обращенной м/э (12.2 нм) наблюдается при использовании формамида, так как он взаимодействует с головными группами АОТ, вытесняя противоионы натрия. Такие же системы были исследованы с использованием оптической молекулярной пробы – акридинового оранжевого – для последующего их сравнения со свойствами обращенной м/э, имеющей водное полярное ядро. Например, обнаруженное значение *ККМ* в таких системах составляет примерно 7 мМ, что намного выше (в некоторых случаях в 15 раз), чем в АОТ/вода/*n*-гептан (*n*-гексан).

Взаимодействия, определяющие образование агрегатов ПАВ в неполярных средах, отличны от взаимодействий в водных растворах. Различными экспериментальными методами показано существование предмицеллярных агрегатов, к которым присоединяются мономеры ПАВ [11, 37]. Большая термическая устойчивость от -85°C до $+85^{\circ}\text{C}$ м/э на основе АОТ в неполярных средах объясняется образованием сетки водородных связей в полярном ядре [1, 11, 37].

Стоит также отметить недавно опубликованную работу, в которой 3,3'-диэтилоксакарбоцианин иодид используется как проба для определения микровязкости обращенных м/э на основе АОТ при варьировании числа гидратации *W* [38].

3. Состояние диспергированной воды, стабилизированной анионным ПАВ, в неполярном растворителе

Число публикаций, посвященных состоянию диспергированной воды в АОТ-стабилизированных микроэмульсиях, в настоящее время достаточно велико [1-6, 9, 13, 27, 39-47]. Согласно общепризнанному мнению, водная капля внутри микроэмульсии имеет неоднородную структуру [1-6, 13, 37, 39, 40, 43-45, 47-49]. Как рамановские, так и ИК-спектры позволяют различить, по крайней мере, два различных состояния воды в полярном ядре обращенной микроэмульсии, отличающихся по своим свойствам [14, 35, 41, 50].

Так, кажущийся молярный объем поверхностной воды в АОТ обращенной м/э ниже, а показатель преломления больше по сравнению с такими же величинами в чистой воде. Эти особенности, включая и другие экспериментальные доказательства, показывают, что вода, находящаяся возле головных групп молекул АОТ, является деструктурированной, неподвижной и поляризованной сульфатными группами АОТ [1, 51]. В частности, характеристическое время ориентационной релаксации молекул воды при мицеллярной поверхности составляет 2–8 нс. Эта величина для молекул «обычной» воды равна 0.3 пс [1].

Результаты измерения скорости звука показали, что в насыщенных водой обращенных м/э наблюдается падение данной величины по сравнению с чистой водой [1].

Небольшие и положительные значения энтальпии растворения воды в обращенных м/э на основе АОТ указывают, что ее энергетическое состояние только незначительно изменяется, и что сольubilизация воды (невыгодная с точки зрения изменения энтальпии) происходит, главным образом, благодаря энтропийной составляющей (деструктуризация воды на границе раздела и ее распределение в виде нанокпель является, возможно, главным вкладом в изменение энтропии) [1].

В противовес состоянию поверхностной воды в полярной капле обращенной м/э на основе АОТ термодинамические и спектроскопические свойства воды внутри полярного ядра практически совпадают с таковыми для чистой воды.

Степень связывания противоионов мицеллярной поверхностью в обращенной м/э, даже в самом большом мицеллярном ядре, составляет 72% [1, 17, 18]. Это означает, что большая часть всех противоионов находится в слое возле поверхности (около 4 Å), концентрация ионов в этой области очень высокая и образуется практически упорядоченная бипространственная сферическая структура зарядов на границе раздела вода/ионное ПАВ. Предполагается, что этот сферический слой зарядов эффективно экранирует воду от внутреннего электрического поля, которое приводит к появлению среды с кажущейся диэлектрической константой более низкой, чем в объемной воде [1].

Измерения с помощью дифференциального сканирующего калориметра фиксируют циклический гистерезис охлаждения/нагрева и показывают, что вода, находящаяся в обращенных

м/э на основе АОТ, замерзает только частично. Доля воды, которая не замерзает, локализована на границе раздела вода/ПАВ и сольватирует головные группы ПАВ [1].

Конформационные изменения, происходящие в обращенных м/э на основе АОТ, с изменением соотношения гидратации фиксируются также ^1H и ^{13}C ЯМР- спектроскопией [1].

В настоящее время, наряду с уже упомянутыми двумя различными состояниями воды (локализованной возле головных групп ПАВ и сольватирующей их, так называемая поверхностная вода, и воды внутри микрокапли), известны модели, которые выделяют три и даже четыре различных состояния воды [1-6] на основании ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, калориметрии и динамического светорассеяния. Так, например, в работе Мэйтра [35] по данным метода ^1H -ЯМР внутри полярного ядра выделяют «связанную» (water-bound) воду, «стабилизированную» (trapped) и «условно свободную» (apparently free). Оливейра и др. [52] также утверждают, что диспергированная вода может быть представлена тремя видами: стабилизированная («trapped»), которая локализуется на расстоянии приблизительно 0.1 нм от границы головных групп АОТ-вода, промежуточным слоем связанной («bound») воды, который располагается на расстоянии 0.3–0.6 нм от границы раздела, и свободной («free») или объемоподобной («bulk-like») воды, локализованной на расстоянии более чем 0.6 нм от границы раздела. Микрокалориметрические исследования водных капель, стабилизированных АОТ в *n*-октане, также показывают три состояния воды [53]. Четыре типа молекул воды в АОТ-обращенной м/э было обнаружено с помощью ИК-спектроскопии в работах Ли и сотрудников [54]. Для системы АОТ – *n*-гептан – вода при $W = 6$ зафиксированы максимумы пиков в диапазоне 3600 см^{-1} , 3520 см^{-1} , 3450 см^{-1} и 3250 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям группы ОН «свободной», «связанной», «объемоподобной» и Na^+ -связанной воды соответственно. Частота колебаний ОН группы при 3600 см^{-1} соответствует так называемой «свободной» воде, диспергированной среди длинных углеводородных цепей молекул ПАВ. Данный тип воды существует в виде мономеров или димеров и не образует водородных связей с микроокружением [55]. «Объемоподобная» вода, находящаяся в ядре агрегата ПАВ (3450 см^{-1}), образует между собой сильные водородные связи. Некоторая часть воды существует в поверхностной области как «связанная» вода, молекулы которой взаимодействуют как с противоионами Na^+ , так и с сульфонатными группами ПАВ. Таким образом, ИК-спектр может быть в простейшем случае выражен как сумма вкладов всех сосуществующих типов воды, которые быстро обмениваются в системе.

Каков же объем микрокапли воды в обращенной м/э? Если принять во внимание размер обращенных м/э и их числа агрегации, подробно рассмотренные выше, то объем водной капли, рассчитанный нами [56], примерно равен 150 нм^3 , в то время как объем свободной воды приблизительно составляет $80\text{--}100\text{ нм}^3$. Однако не только «связанная» и «стабилизированная», но также и «условно свободная» вода внутри водных капель проявляет некоторые особенности. Так, используя в качестве зонда многозарядный декаванадат-анион [48] было показано, что некоторые свойства воды внутри обращенной микроэмульсии отличаются от свойств объемной воды, в частности, существует градиент рН внутри полярного ядра. Ранее было показано, что параметр сжимаемости воды, ограниченной в водной капле обращенной микроэмульсии, никогда не достигнет значения, характерного для обычной воды [57].

Важно отметить и результаты, полученные в работе [41] методом фемтосекундной ИК-спектроскопии. Авторы изучили динамику колебания молекул воды, заключенных в обращенных м/э с диаметром водной капли от 1 до 10 нм. Результаты показали, что в м/э с диаметром около 10 нм динамика колебаний связи ОН (270 фс) напоминает обычную воду с развитой сетью водородных связей. В м/э с диаметром меньше 5 нм эта сеть водородных связей значительно деформирована, что приводит к увеличению времени жизни колебания связи ОН до 800 фс. Значения времени жизни как в первом, так и во втором случаях существенно отличаются от таковых для обычной воды.

В работе [58] использовали сольватохромный индикатор $E_T(30)$ как зонд для исследования микроокружения в обращенной микроэмульсии АОТ – *n*-гексан – вода при различных W , и были оценены как нормализованные параметры полярности E_T^N , так и значения эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} . Так, значения E_T^N в изученной микроэмульсии составляют 0.749, 0.766 и 0.776 при $W = 6.6$, 12.1 и 23.3 соответственно. Значения ϵ_{eff} для этих соотношений W равны 41, 44 и 45 соответственно (как растворитель для сравнения использовали

смесь 1,4-диоксан–вода). Полученное значение E_T^N в обращенной микроэмульсии напоминает величину для чистого метанола ($E_T^N = 0.762$) [59], тогда как относительная диэлектрическая проницаемость для метанола имеет значение 32.66. Таким образом, сольватационные свойства водных капель обращенной микроэмульсии на основе АОТ подобны таковым в метаноле, что еще раз доказывает кардинальное отличие свойств воды, заключенной в обращенной микроэмульсии, от обычного водного окружения. В обращенных м/э на основе катионного ПАВ значение ε_{eff} лежит в пределах 12 – 15 при варьировании W от 7 до 20, а $E_T^N = 0.576 \div 0.610$ для тех же W .

4. О кислотности в полярном ядре обращенных микроэмульсий

Исследование равновесий в микрокаплях обращенной микроэмульсии наталкивается на серьезные затруднения, обусловленные, главным образом, неопределенностью шкалы рН в диспергированной водной фазе.

Многочисленные работы опубликованы к настоящему времени относительно оценки рН в водном ядре обращенных м/э [4, 11, 30, 31, 55, 60-68], используя различные методы и приемы. Так, Фуджи и Каваи [65, 66] с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии сделали попытку построить шкалу кислотности в обращенной микроэмульсии при сравнении химических сдвигов $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ и $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ буферных растворов в объемной воде и в водном ядре обращенных м/э. Для мониторинга рН в полярном ядре обращенной м/э часто используются индикаторы [4, 36]. При этом соотношение концентраций кислотной и основной форм индикаторов оценивается спектрофотометрически в обращенной м/э, а значение рН рассчитывается, исходя из значений pK_a для водных растворов. Делались также попытки прямого измерения значений рН в водных каплях обращенной микроэмульсии при помощи стеклянного электрода [69], однако интерпретация результатов была затруднена из-за сложности градуировки электрохимической цепи. Карпе и др. [64] теоретически рассчитывали как значения рН (в первой гидратной оболочке и в центре водной капли), так и электростатического потенциала в полярном ядре обращенной микроэмульсии на основе АОТ при варьировании чисел гидратации. Полученные данные сильно зависят от выбранного значения эффективной диэлектрической проницаемости для воды, а также ряда других допущений, применяемых в расчетах. Несколько исследовательских групп [30, 31] использовали для оценки рН водной капли микроэмульсии АОТ – *n*-гептан – вода при $W = 20$ отношение интенсивности полосы возбуждения рН-чувствительного зонда пиранина, применяя водные растворы, вводимые внутрь этой м/э, со значениями рН = 1–12. Сравнивая отношения интенсивностей с водными растворами, эти авторы обнаружили, что рН водных капель остается практически постоянным в области значений 3–11, и предположили, что полярное ядро обращенных м/э проявляет буферное действие. Кранс с соавторами [48, 70, 71] при исследовании в обращенных м/э поведения декаванадат-иона, диссоциирующего в несколько ступеней, методом ^{51}V ЯМР спектроскопии показала существование рН-градиента в полярном ядре м/э.

Некоторые исследователи предполагают [8, 25, 70, 72-77], что понятие рН не может быть непосредственно отнесено к водному ядру обращенной микроэмульсии, поскольку солибализованные пробы сопряженных кислот и оснований могут иметь различную локализацию внутри микрокапли. Так, Валёр и Бардез [76, 77], используя флуоресцентные пробы, показали, что 2-нафтол полностью связан молекулами АОТ, в то время как 2-нафтол-6,8-дисульфонат и пиранин размещены в водном ядре. Необходимо также учитывать при установлении места локализации пробы, что в водном ядре обращенной микроэмульсии все заряженные частицы подвержены воздействию электрического поля, которое создается на границе раздела вода/головные группы ионного ПАВ с противоионами. Однако в недавней работе Кранс [9, 70, 78] на основании ^1H и ^{51}V ЯМР исследований, показано, что даже отрицательно заряженные ионы, например, такие как анион флуоресцеина и многозарядный отрицательно заряженный декаванадат-ион, локализуются в области сульфонатных групп молекул АОТ обращенных микроэмульсий.

В обзоре [4] приводятся зависимости эффективных значений рН в обращенной микроэмульсии на основе АОТ от рН водных растворов, которые получены на основании данных метода ЯМР. Под понятием эффективного значения рН в различных областях водной «лужи» обращенной микроэмульсии авторы подразумевают рН «связанной» воды (pH_b) и рН «свободной» воды (pH_f). Так, например, для двух различных W данная зависимость при значении $pH = 4$, дает следующее: $W = 10$, $pH_b = 3.8$, $pH_f = 4.5$; $W = 40$, $pH_b = 3.1$, $pH_f = 4.5$. Поэтому понятие рН, как часто отмечается в литературе, не может быть отнесено к полярному ядру обращенной микроэмульсии, поскольку солюбилизированные пробы имеют различную локализацию внутри микрокапли. Таким образом, можно рассматривать лишь среднее значение активности ионов водорода во всех частях водной капли обращенной м/э.

В работе [60] авторы предлагают метод определения рН в обращенной м/э на основе катионного ПАВ без использования каких-либо зондов методом магнитного резонанса. Ими предложено использовать время релаксации протонного ЯМР для зондирования рН внутри обращенных м/э. Время релаксации T_2 изменяется со значением рН как функция скорости обмена протона между водой и гидроксильным ионом, принадлежащем ко-ПАВ (используемая система ЦТАБ – вода – 1-гексанол). Обнаружено, что самый маленький сдвиг T_2 наблюдается для самых высоких значений рН с увеличением ионной силы и величины W . Авторы данной работы заключают, что хотя вопрос о точном определении рН в обращенных м/э так и не решен, для данной системы можно использовать предложенный ими мониторинг кислотности.

5. Кислотная диссоциация в микроэмульсиях «вода в масле»

Растворы обращенных мицелл/микроэмульсий находят широкое применение в качестве микрореакторов для проведения различного рода химических реакций, изучения активности ферментов, криоэнзимологии, экстракции протеинов, золь-гель технологий, синтеза наночастиц и т.д. [1-6, 12, 22, 32, 49]. Эти наносистемы являются весьма удобными из-за своей оптической прозрачности и, таким образом, в них можно вести различные спектроскопические исследования. В них могут растворяться как гидрофильные, так и гидрофобные компоненты. Размер полярного ядра, его микрополярность и микровязкость, концентрации ПАВ и воды, рН водной капли можно легко регулировать при исследованиях для изменения свойств системы [1-6].

Изучение протолитических реакций индикаторов в водных каплях, распределенных в органическом растворителе и стабилизированных ПАВ, представляет особый интерес, так как позволяет пролить свет на свойства водной среды, заключенной в ядре м/э и имеющей различные свойства в зависимости от нахождения в капле [6, 16, 36, 39, 48, 71, 73, 79-83]. Кроме того, применение индикаторных красителей для изучения такого типа организованных сред является подходящим, так как кислотно-основные и спектральные свойства этих молекулярных зондов весьма чувствительны к локальному окружению. С другой стороны, введение реагентов в подобного рода наносистемы ведет к возможности целенаправленного изменения как кислотно-основных, так и спектральных характеристик индикаторов.

К настоящему времени в литературе имеется довольно обширный материал по исследованию протолитических равновесий красителей в обращенных микроэмульсиях на основе катионных, анионных и неионных ПАВ [6, 16, 39, 48, 71, 73, 79-83].

Однако при исследовании кислотно-основных равновесий особые трудности вызывает неопределенность шкалы рН диспергированной водной фазы в обращенной м/э (см. обсуждение этого вопроса выше), так как энергия Гиббса переноса протона из объемной воды в полярное ядро обращенной м/э является величиной неизвестной. Кроме того константы кислот, используемых для создания кислотности в водной капле, также могут существенно изменяться по сравнению с их значениями в чистой воде.

Характеристикой рН-индикаторов в организованных растворах такого типа является кажущаяся константа диссоциации, K_a^a [56]. Однако значение рН, используемое для расчетов величины pK_a^a , берется для исходных водных буферных растворов, которые вводились в микроэмульсию. При этом кислотность контролируется потенциометрически в цепи с переносом со стеклянным электродом.

Значение pK_a^a индикаторов в обращенных м/э также зависит от числа гидратации W и природы солубилизата, а именно от места его локализации в капле микроэмульсии и эффективного значения pH в области локализации зонда.

Особое внимание в рассматриваемом вопросе о кислотно-основной диссоциации в обращенных микроэмульсиях следует уделить работе Робинсона с соавторами [75]. Для описания равновесий в каплях воды, стабилизированных АОТ и диспергированных в *n*-гептане, авторы используют две константы. Первая, обозначаемая как $pK_{a,app}^{aq}$, где индекс «*aq*» показывает, что в расчетах используется величина pH_w для исходного водного раствора, вводимого в микроэмульсию, а не истинное значение pH_m в капле микроэмульсии; индекс «*app*» указывает, что сопряженные формы органической кислоты находятся внутри полярного ядра обращенной микроэмульсии. Таким образом, наблюдаемая разница между $pK_{a,app}^{aq}$ и pK_a^w данного реагента в воде обусловлена: (1) различием в значениях pH_m и pH_w ; (2) не учетом распределения кислоты и сопряженного основания вне водного ядра микроэмульсии; (3) изменением ионной силы исходного водного раствора, диспергированного в виде капель в органическом растворителе. По мнению авторов, влияние второго фактора на $pK_{a,app}^{aq}$ можно минимизировать выбором кислотно-основной пары, которая будет высоко полярной и в меньшей степени будет склонна к распределению вне водного ядра микроэмульсии. В случае же равновесия, в котором участвуют незаряженные молекулы, распределение не исключается. Тогда следует использовать вторую константу, обозначаемую как $pK_{a,app}^m$. Последняя, в свою очередь, связана со значением первой константы $pK_{a,app}^{aq}$ и константой распределения, K_p , нейтральной молекулы между водной каплей и границей раздела микрокапли следующим образом:

$$pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq} - \lg(1 + K_p^{-1}). \quad (1)$$

При $K_p \gg 1$ уравнение приобретает вид:

$$pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq}, \quad (2)$$

при условии $K_p \ll 1$ имеем:

$$pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq} - \lg K_p. \quad (3)$$

Так как значение K_p прямо пропорционально зависит от соотношения гидратации W ($K_p = \text{константа} \times W$), то получается:

$$pK_{a,app}^m = pK_{a,app}^{aq} - \lg(\text{константа}) - \lg(W). \quad (4)$$

Таким образом, если имеет место значительное распределение кислоты, но не сопряженного основания, зависимость $pK_{a,app}^m$ от W линейна с единичным отрицательным угловым коэффициентом.

Нами показано, что использование в качестве индикаторных красителей соединений, диссоциирующих в две или три ступени, позволяет в значительной мере обойти трудности, связанные с интерпретацией значений pH , а именно, анализируя значения $\delta pK_a^a (= pK_{a2}^a - pK_{a1}^a)$ в обращенной микроэмульсии и сравнивая их с таковыми значениями в водных растворах [84].

Можно предположить, что при солубилизации молекул в полярном ядре обращенной микроэмульсии происходит «возмущение» микроокружения, что в свою очередь должно оказывать влияние на структуру и свойства водных «луж» микроэмульсии. Однако в работе [9] методом динамического светорассеяния и электрической проводимости было показано, что структура обращенной микроэмульсии не изменяется при солубилизации различного рода реагентов, в частности, большого по размерам (0.345 нм^3) многозарядного декаванадат-иона.

В последние годы в литературе появились работы, посвященные изучению воды в обращенной микроэмульсии методами молекулярного динамического моделирования [43, 51]. Так, было показано влияние взаимодействия «хромофор – головные группы молекул АОТ» на динамику сольватации [51]. В качестве модельного солубилизата был выбран ионный (отрицательно и

положительно заряженный) двухатомный хромофор. По полученным данным установлено чрезвычайно сильное различие в сольватации анионных и катионных хромофоров. Установлено, что анионный хромофор располагается в центре полярного ядра, в то время как катионный – на поверхности раздела «головные группы АОТ/полярное ядро». Однако экспериментальные данные, приведенные в работе [78], не согласуются с вышеприведенными теоретически рассчитанными результатами: методом ЯМР-спектроскопии было показано, что отрицательно заряженные ионы могут располагаться в области сульфонатных групп микрокапли.

Кислотно-основное равновесие родамина Б в обращенных м/э ЦТАХ – вода – 1-гексанол–циклогексан рассмотрено в работе [79] с помощью измерений поглощения и флуоресценции. Показано, что краситель может существовать в этой системе в виде катионной, цвиттерионной и лактонной форм и распределяется между полярным ядром, границей раздела вода/ПАВ и объемным растворителем.

Распределение и кислотно-основные свойства четырех гарминовых красителей изучалось посредством поглощения и флуоресценции в системе АОТ – вода – циклогексан в работе [73]. Показано, что главной причиной в неопределенности оценок констант диссоциации, является изменение константы автопротолиза воды в полярном ядре м/э, возможном рН-градиенте в водной капле и эффекте распределения форм красителя и его локализации в разных частях м/э, как, впрочем, и ионов H^+ , OH^- .

6. Резюме

Мицеллы на основе анионного ПАВ Аэрозоля ОТ (АОТ) в сухих апротонных растворителях являются сферическими и монодисперсными, числа агрегации АОТ в аполярных растворителях лежат в пределах от 10 до 50, а критическая концентрация мицеллообразования – (0.5÷2.5) мМ. Мицеллы АОТ способны сольubilизировать до (20÷50) молекул воды на одну молекулу ПАВ, образуя обращенные микроэмульсии, которые характеризуются «числом гидратации» W ($W = C_{H_2O} / C_{ПАВ}$). Гидродинамический радиус микрокапель в среднем составляет 4 нм, а число агрегации АОТ – около 300 при $W = 20$.

Водная капля внутри микроэмульсии имеет неоднородную структуру, отличающуюся по своим сольватационным свойствам от «обычной» воды. В настоящее время известны модели, которые выделяют три и даже четыре различных состояния воды. Объем водной микрокапли составляет примерно 150 нм^3 при $W = 20$. Нормализованные параметры полярности E_T^N для обращенной микроэмульсии на основе АОТ, оцененные с помощью стандартного сольватохромного индикатора Райхардта, лежат в диапазоне от 0.749 до 0.776 при варьировании значений W от 6.6 до 23.3, а величина эффективной диэлектрической проницаемости составляет в среднем 43 для $W = 10\div 20$.

Исследование равновесий в микрокаплях обращенной микроэмульсии затруднено из-за неопределенности шкалы рН в диспергированной водной фазе, кроме того константы кислот, используемых для создания кислотности в водной капле, также могут существенно изменяться по сравнению с их значениями в чистой воде. К настоящему моменту единое мнение относительно оценки рН в водном ядре обращенных микроэмульсий отсутствует. Некоторые авторы высказывают мнение, что полярное ядро обращенных микроэмульсий проявляет буферное действие, а Д. Кранс в своих работах методом ^{51}V ЯМР показала существование рН-градиента в водной микрокапле.

Значения констант диссоциации индикаторов в обращенных микроэмульсиях зависят от «числа гидратации» W и природы сольubilизата, а именно от места локализации зонда. При этом структура обращенной микроэмульсии не изменяется при сольubilизации различного рода реагентов.

Литература / References

1. Liveri V.T. Reversed micelles as nanometer-size solvent media. In: Nano-Surface Chemistry / V.T. Liveri. – New York: Marcel Dekker, 2002. – 674 p.

2. Silber J.J. Interactions of small molecules with reverse micelles / J.J. Silber // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 82. – P. 189-252.
3. Melo E.P. Reverse micelles and protein biotechnology / E.P. Melo, M.R. Aires-Barros, J.M.S. Cabral // *Biotechnology Annual Review.* – 2001. – Vol. 7. – P. 87-129.
4. De T.K. Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents / T.K. De, A. Maitra // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1995. – Vol. 59. – P. 95-193.
5. Bohidar H.B. Characterization of reverse micelles by dynamic light scattering / H.B. Bohidar, V. Behboudnia // *Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2001. – Vol. 178. – P. 313-323.
6. Impact of confinement and interfaces on coordination chemistry : using oxovanadate reactions and proton transfer reactions as probes in reverse micelles / D.C. Crans, B. Baruah, A. Ross, N.E. Levinger // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2009. – Vol. 253. – P. 2178-2185.
7. On the possibility that cyclodextrins' chiral cavities can be available on AOT n-heptane reverse micelles. A UV-visible and induced circular dichroism study / O.F. Silva, J.J. Silber, R.H. Rossi [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111. – P. 10703-10712.
8. Effect of micellar and reverse micellar interface on solute location: 2,6-pyridinedicarboxylate in CTAB micelles and CTAB and AOT reverse micelles / E. Gaidamauskas, D.P. Cleaver, P.B. Chatterjee, D.C. Crans // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26, N 16. – P. 13153-13161.
9. When is water not water? Exploring water confined in large reverse micelles using a highly charged inorganic molecular probe / B. Baruah, J.M. Roden, M.A. Sedgwick [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, N 39. – P. 12758-12765.
10. Falcone R.D. What are the factors that control non-aqueous/AOT/n-heptane reverse micelle size? A dynamic light scattering study / R.D. Falcone, J.J. Silber, N.M. Correa // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – P. 11096-11100.
11. Properties of AOT aqueous and nonaqueous microemulsions sensed by optical molecular probes / R.D. Falcone, N.M. Correa, M.A. Biasutti, J.J. Silber // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16, N 7. – P. 3070-3076.
12. An example of how to use AOT reverse micelle interfaces to control a photoinduced intramolecular charge-transfer process / M. Novaira, F. Moyano, M.A. Biasutti [et al.] // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24, N 9. – P. 4637-4646.
13. Geometry and nanolength scales versus interface interactions: water dynamics in AOT lamellar structures and reverse micelles / D.E. Moilanen, E.E. Fenn, D. Wong, M.D. Fayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, N 23. – P. 8318-8328.
14. Water dynamics at the interface in AOT reverse micelles / D.E. Moilanen, E.E. Fenn, D. Wong, M.D. Fayer // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113, N 25. – P. 8560-8568.
15. Bufe M. Reversible switching of electrical conductivity in an AOT – isooctane – water microemulsion via photoisomerization of azobenzene / M. Bufe, T. Wolff // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, N 14. – P. 7927-7931.
16. Hof M. An amphiphilic hemicyanine dye employed as a sensitive probe of water in reverse AOT micelles / M. Hof, P. Lianos, A. Laschewsky // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13, N 8. – P. 2181-2183.
17. Contribution of Na⁺ counterions to H-AOT and Na-AOT-based W/O microemulsion formation using aqueous NaOH solutions as estimated by pyranine absorbance / J. Oshitani, S. Takashina, M. Yoshida, K. Gotoh // *Colloids and Surfaces A.* – 2009. – Vol. 350. – P. 136-140.
18. Phase behavior and size variation of AOT-based W/O microemulsions by substituting H⁺ for Na⁺ as the counterion / S. Takashina, M. Yoshida, K. Gotoh, J. Oshitani // *Colloids and Surfaces A.* – 2008. – Vol. 325. – P. 52-56.
19. Solubilization in AOT–water reverse micelles. Effect of the external solvent / E. Abuin, E. Lissi, R. Duarte [et al.] // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18, N 22. – P. 8340-8344.
20. Zulauf M. Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H₂O/Aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy / M. Zulauf, H.-F. Elcke // *J. Phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83, N 4. – P. 480-486.
21. Das K. Photophysics of coumarin 500 and coumarin 151 in AOT reverse micelles / K. Das, B. Jain, P.K. Gupta // *Chem. Phys. Letters.* – 2005. – Vol. 410. – P. 160-164.

22. Ternary AOT/water/hexane systems as 'micellar sieves' for cyanine dye J-aggregates / L.M. Nikolenko, A.V. Ivanchihina, S.B. Brichkin, V.F. Razumov // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 332. – P. 366-372.
23. Petrov V. Photochromism of 7,4'-dihydroxyflavylium in an AOT reversed micelle system / V. Petrov, C.A.T. Laia, F. Pina // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, N 1. – P. 594-601.
24. Ferreira J.A.B. Electronic excited-state behavior of rhodamine 3B in AOT reverse micelles sensing contact ion pair to solvent separated ion pair interconversion / J.A.B. Ferreira, S.M.B. Costa // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114, N 43. – P. 10417-10426.
25. Distribution of amines in water/AOT/n-hexane reverse micelles: influence of the amine chemical structure / L. Zingaretti, N.M. Correa, L. Boscatto [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 286. – P. 245-252.
26. Chatterjee S. Spectroscopic study of some photographic developing agents in reverse micelles of AOT in heptane / S. Chatterjee, S. Pramanik, S.C. Bhattacharya // *J. Molecular Liquids.* – 2005. – Vol. 116. – P. 131-137.
27. Brownian dynamics of water confined in AOT reverse micelles: a field-cycling deuteron NMR relaxometry study / G. Kassab, D. Petit, J.-P. Korb, T. Tajouri, P. Levitz // *Comptes Rendus Chimie.* – 2010. – Vol. 13. – P. 394-398.
28. Hunt N.T. Reactive dynamics in confined water droplets: Auramine O in AOT/water/heptane microemulsions / N.T. Hunt, A.A. Jaye, S.R. Meech // *Chem. Phys. Letters.* – 2005. – Vol. 416. – P. 89-93.
29. A reverse microemulsion of water/AOT/1-butyl/3-methylimidazolium hexafluorophosphate for selective extraction of hemoglobin / Y. Shu, D. Cheng, X. Chen, J. Wang // *Separation and Purification Technology.* – 2008. – Vol. 64. – P. 154-159.
30. Hasegawa M. Buffer-like action in water pool of Aerosol OT reverse micelles / M. Hasegawa // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17, N 5. – P. 1426-1431.
31. Water pool pH of AOT-based W/O microemulsions at various water contents estimated by absorbance ratio of pyranine / J. Oshitani, S. Takashina, M. Yoshida, K. Gotoh // *J. Chem. Engineering of Japan.* – 2008. – Vol. 41, N 6. – P. 507-512.
32. Tuning aggregation of microemulsion droplets and silica nanoparticles using solvent mixtures / A. Salabat, J. Eastoe, K.J. Mutch, R.F. Tabor // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 318. – P. 244-251.
33. Fluorescence resonance energy transfer from serum albumins to 1-anthracene sulphonate entrapped in reverse micellar nanocavities / S. Dhar, D.K. Rana, A. Sarkar [et al.] // *Colloids and Surfaces A.* – 2010. – Vol. 369. – P. 57-64.
34. Falcone R.D. On the formation of new reverse micelles: a comparative study of benzene/surfactants/ionic liquids systems using UV – visible adsorption spectroscopy and dynamic light scattering / R.D. Falcone, N.M. Correa, J.J. Silber // *Langmuir.* – 2009. – Vol. 25, N 18. – P. 10426-10429.
35. Maitra A. Determination of size parameters of water-Aerosol OT-oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data / A. Maitra // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, N 21. – P. 5122-5125.
36. Menger F.M. Adsorption, displacement, and ionization in water pools / F.M. Menger, G. Saito // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100, N 14. – P. 4376-4379.
37. Gonzalez-Blanco C. Effect of the solvent on the water properties of water/oil microemulsions / C. Gonzalez-Blanco, L.J. Rodriguez, M.M. Velazquez // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol. 211. – P. 380-386.
38. Basu S. 3,3'-diethyloxycarbocyanine iodide : a new microviscosity probe for micelles and microemulsions / S. Basu, S. Mondal, D. Mandal // *Colloids and Surfaces A.* – 2010. – Vol. 363. – P. 41-48.
39. Do probe molecules influence water in confinement? / B. Baruah, L.A. Swafford, D.C. Crans, N.E. Levinger // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112, N 33. – P. 10158-10164.
40. Confinement or the nature of the interface? Dynamics of nanoscopic water / D.E. Moilanen, N.E. Levinger, D.B. Spry, M.D. Fayer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129, N 46. – P. 14311-14318.

41. Femtosecond water dynamics in reverse-micellar nanodroplets / D. Cringus, J. Lindner, M.T.W. Milder [et al.] // *Chem. Phys. Letters*. – 2005. – Vol. 408. – P. 162-168.
42. Testing the core/shell model of nanoconfined water in reverse micelles using linear and nonlinear IR spectroscopy / I.R. Piletic, D.E. Moilanen, D.B. Spry [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – Vol. 110, N 15. – P. 4985-4999.
43. Vibrational spectroscopy and dynamics of water confined inside reverse micelles / P.A. Pieniazek, Y.-S. Lin, J. Chowdhary [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol. 113, N 45. – P. 15017-15028.
44. Riter R.E. Water immobilization at surfactant interfaces in reverse micelles / R.E. Riter, D.M. Willard, N.E. Levinger // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Vol. 102, N 15. – P. 2705-2714.
45. Dokter A.M. Inhomogeneous dynamics in confined water nanodroplets / A.M. Dokter, S. Woutersen, H.J. Bakker // *PNAS*. – 2006. – Vol. 103, N 42. – P. 15355-15358.
46. Sechler T. Measuring properties of interfacial and bulk water regions in a reverse micelle with IR spectroscopy: a volumetric analysis of the inhomogeneously broadened OH band / T. Sechler, E.M. Delsole, J. Deak // *J. Colloid Interface Sci*. – 2010. – Vol. 346. – P. 391-397.
47. Levinger N.E. Water in confinement / N.E. Levinger // *Science*. – 2002. – Vol. 298, N 5599. – P. 1722-1723.
48. Baruah B. Simple oxovanadates as multiparameter probes of reverse micelles / B. Baruah, D.C. Crans, N.E. Levinger // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, N 12. – P. 6510-6518.
49. Tielrooij K.J. Effect of confinement on proton-transfer reactions in water nanopools / K.J. Tielrooij, M.J. Cox, H.J. Bakker // *Chem. Phys. Chem*. – 2009. – Vol. 10, N 1. – P. 245-251.
50. Aggregation states of water in reversed AOT micelles: Raman evidence / A. D'Aprano, A. Lizzio, V. Turco Liveri [et al.] // *J. Phys. Chem*. – 1988. – Vol. 92. – P. 4436-4439.
51. Faeder J. Solvation dynamics in reverse micelles: the role of headgroup – solute interactions / J. Faeder, B.M. Ladanyi // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, N 14. – P. 6732-6740.
52. Ion pairs of crystal violet in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate reverse micelles / C.S. Oliveira, E.L. Bastos, E.L. Duarte [et al.] // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, N 21. – P. 8718-8726.
53. Majhi P.R. Microcalorimetric investigation of AOT self-association in oil and the state of pool water in water/oil microemulsions / P.R. Majhi, S.P. Moulik // *J. Phys. Chem*. – 1999. – Vol. 103, N 29. – P. 5977-5983.
54. Comparative study on structure of solubilized water in reversed micelles. 1. FT-IR spectroscopic evidence of water/AOT/n-heptane and water/NaDEHP/n-heptane systems / Q. Li, S.-F. Weng, J.-G. Wu, N.F. Zhou // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – Vol. 102, N 17. – P. 3168-3174.
55. Onori G. IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates / G. Onori, A. Santucci // *J. Phys. Chem*. – 1993. – Vol. 97, N 20. – P. 5430-5434.
56. Medium effects on the prototropic equilibria of fluorescein fluoro derivatives in true and organized solution / N.O. Mchedlov-Petrosyan, N.A. Vodolazkaya, Y.A. Gurina, Wei-Chuan Sun, K.R. Gee // *Journal of Physical Chemistry. B*. – 2010. – Vol. 114, N 13. – P. 4551-4564.
57. Water confined in reverse micelles: acoustic and densimetric studies / A. Amararene, M. Gindre, J.-Y. Le Huérou [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – Vol. 101, N 50. – P. 10751-10756.
58. E_T(30) as a probe for the interfacial microenvironment of water-in-oil microemulsions / B. Lay, C.J. Drummond, P.J. Thistlethwaite, F. Grieser // *J. Coll. Interface Sci*. – 1989. – Vol. 128, N 2. – P. 602-604.
59. Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* / C. Reichardt. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. – 629 p.
60. Halliday N.A. Detection of pH in microemulsions, without a probe molecule, using magnetic resonance / N.A. Halliday, A.C. Peet, M.M. Britton // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114, N 43. – P. 13745-13751.
61. Liao K. Unusual buffer action of free-standing nanoscopically confined water / K. Liao, X. Xu, X. Du // *J. Colloid Interface Sci*. – 2010. – Vol. 341. – P. 280-285.
62. Gulary E. Quasi-elastic light-scattering investigation of microemulsions / E. Gulary, B. Bedwell // *J. Coll. Interface Sci*. – 1980. – Vol. 77. – P. 202-212.
63. Interactions of small molecules with reverse micelles / J. Silber, A. Biasutti, E. Abuin, E. Lissi // *Adv. Coll. Interface Sci*. – 1999. – Vol. 82. – P. 189-252.

64. Karpe P. Effect of hydration ratio on the degree of counterion binding and pH distribution in reverse micelles with aqueous core / P. Karpe, E. Ruckenstein // *J. of Colloid and Interface Science*. – 1990. – Vol. 137, N 2. – P. 408-424.
65. Fujii H. Determination of pH in reversed micelles / H. Fujii, T. Kawai, H. Nischikawa // *Bulletin of the Chem. Soc. of Japan*. – 1979. – Vol. 52, N 7. – P. 2051-2055.
66. Determination of pH in reversed micelles / H. Fujii, T. Kawai, H. Nischikawa, G. Ebert // *Colloid Polymer Sci.* – 1982. – Vol. 260. – P. 697-701.
67. Siano D.B. Band shapes of the electronic spectra of complex molecules / D.B. Siano, D.E. Metzler // *Journal of Chemical Physics*. – 1969. – Vol. 51. – P. 1856-1862.
68. Hojo M. Elucidation of specific ion association in nonaqueous solution environments / M. Hojo // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80. – P. 1539-1561.
69. Caselli M. Potential profile in the core of reverse micelles and its influence on chemical equilibria / M. Caselli, A. Mangone // *Annali di Chimica*. – 1992. – Vol. 82. – P. 303-321.
70. Molecular probe location in reverse micelles determined by NMR dipolar interactions / D.C. Crans, C.D. Rithner, B. Baruah [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, N 13. – P. 4437-4445.
71. Crans D.C. Oxovanadates: a novel probe for studying lipid – water interface / D.C. Crans, B. Baruah, N.E. Levinger // *Biomedicine and Pharmacotherapy*. – 2006. – Vol. 60. – P. 174-181.
72. Sando G.M. Surfactant charge effects on the location, vibrational spectra, and relaxation dynamics of cyanoferrates in reverse micelles / G.M. Sando, K. Dahl, J.C. Owrutsky // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, N 9. – P. 4084-4095.
73. Probing solute distribution and acid-base behaviour in water-in-oil microemulsions by fluorescence techniques / M.G. Miguel, H.D. Burrows, M.A.E. Pereira, A.P. Varela // *Colloids and Surfaces A*. – 2001. – Vol. 176. – P. 85-99.
74. Pileni M.-P. Solubilization by reverse micelles: solute localization and structure perturbation / M.-P. Pileni, T. Zemb, C. Petit // *Chem. Phys. Letters*. – 1985. – Vol. 118, N 4. – P. 414-420.
75. Oldfield Chr. Acid-base behaviour of 4-nitrophenol and 4-nitrophenyl-2sulphonate in water-in-oil microemulsions stabilized by Aerosol-OT / Chr. Oldfield, B.H. Robinson, R. Freedman // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 85, N 5. – P. 833-841.
76. Counterion control of reactivity in anionic reverse micellar aggregates / E. Bardez, B. Larrey, X.X. Zhu, B. Valeur // *Chem. Phys. Letters*. – 1990. – Vol. 171, N 4. – P. 362-368.
77. Bardez E. Behavior of proton sponge in water-containing reverse micelles / E. Bardez, B. Valeur // *Chem. Physics Letters*. – 1987. – Vol. 141, N 3. – P.261-266.
78. 2d NOESY NMR studies of fluorescein in AOT reverse micelles / J. Saeger, D.C. Crans, B. Baruah [et al.] // *The Rocky Mountain Regional Meeting, August 29 – September 1, 2007: Abstract*. – Denver, 2007. – P. 34.
79. Hasanin T.H.A. Acid-base behavior of rhodamine B in a reversed micellar medium of cetyltrimethylammonium chloride in 1-hexanol-cyclohexane/water / T.H.A. Hasanin, S. Tsukahara, T. Fujiwara // *Analytical Sciences*. – 2010. – Vol. 26. – P. 1247-1254.
80. Sedgwick M.A. What is inside a nonionic reverse micelle? Probing the interior of Igepal reverse micelles using decavanadate / M.A. Sedgwick, D.C. Crans, N.E. Levinger // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25, N 10. – P. 5496-5503.
81. Impairment of ascorbic acid's anti-oxidant properties in confined media: inter and intramolecular reactions with air and vanadate at acidic pH / D.C. Crans, B. Baruah, E. Gaidamauskas [et al.] // *J. Inorg. Biochem.* – 2008. – Vol. 102. – P. 1334-1347.
82. Characterization of multifunctional reverse micelles' interfaces using hemicyanines as molecular probes. I. Effect of the hemicyanines' structure / F. Moyano, S.S. Quintana, R.D. Falcone [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol. 113, N 13. – P. 4284-4292.
83. Characterization of multifunctional reverse micelles' interfaces using hemicyanines as molecular probes. II. Effect of the surfactant / S.S. Quintana, F. Moyano, R.D. Falcone [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol. 113, N 19. – P. 6718-6724.
84. Molecular spectroscopy studies of solvent properties of dispersed 'water pools': fluorescein and 2,7-dichlorofluorescein in reversed AOT-based microemulsions / N.A. Vodolazkaya, N.O. Mchedlov-Petrossyan, N.V. Salamanova, Yu.N. Surov, A.O. Doroshenko // *Journal of Molecular Liquids*. – 2010. – Vol. 157. – P. 105-112.

Поступила в редакцию 22 июля 2011 г.

Н. О. Водолазкая. Специфіка перебігу протолітичних реакцій у обернених мікрокраплях на основі Аерозолі ОТ.

На основі літературних даних детально розглядаються різні аспекти обернених міцел/мікроемulsій на основі аніонної ПАВ Аерозолі ОТ: структура та властивості обернених мікроемulsій; стан диспергованої води, яка стабілізована аніонною ПАВ, у неполярному розчиннику; проблема кислотності у полярному ядрі обернених мікроемulsій, а також кислотна дисоціація у мікроемulsіях «вода в маслі».

Ключові слова: обернена міцела, мікроемulsія «вода в маслі», Аерозоль ОТ, протолітична рівновага, індикатор.

N. A. Vodolazkaya. The peculiarities of protolytic reactions in reversed Aerosol OT microdroplets.

This review gives a detailed account of various aspects of reversed anionic Aerosol OT micelles/microemulsions: structure and properties of reversed microemulsions; state of dispersed water stabilized by anionic surfactant in nonpolar solvent; problem of acidity in polar core of reversed microemulsions and acidic dissociation in "water in oil" microemulsion reported in the literature.

Key words: reversed micelle, "water in oil" microemulsion, Aerosol OT, protolytic equilibrium, indicator.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).