

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

На правах рукописи

Камнева Ника Николаевна

УДК 661.185.232+ 544.773.422 + 544.354.081.7:54-432

**Особенности протолитических равновесий  
на поверхности катионных наночастиц  
в гидрофильных и гидрофобных дисперсиях**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель  
Мчедлов–Петросян Н.О.  
доктор химических наук, профессор

Харьков – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	9
РАЗДЕЛ 1 ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА/ЗАРЯЖЕННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	17
1.1 Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ в воде	17
1.2 Кислотно-основные равновесия и сольватохромия в мицеллярных растворах катионных коллоидных ПАВ в воде и в родственных системах	26
1.2.1 Основные принципы и соотношения параметров равновесий	26
1.2.2 Эффекты среды и дифференцирующее действие катионных ПАВ	33
1.2.3 Солевые эффекты и роль гидрофобного противоиона	34
1.2.4 Влияние неионных добавок	38
1.2.5 Особенности протолитических равновесий в растворах ПАВ с двумя углеводородными хвостами	39
1.3 Обращенные микроэмульсии как среды для протолитических процессов	41
1.4 Выбор нанодисперсных систем для исследования	48
1.5 Основные свойства водных дисперсий детонационных наноалмазов	50
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	57
2.1. Аппаратура и материалы	57
2.1.1. Приборы.	57
2.1.2. Посуда	60
2.1.3. Реактивы	61
2.2. Методика измерений и приготовления растворов	69

2.2.1. Приготовление растворов для изучения мицеллярных сред на основе катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида с добавками 1-бутанола.	69
2.2.2. Приготовление растворов для изучения мицеллярных сред на основе двухвостых катионных ПАВ ди- <i>n</i> -тетрадецилдиметиламмоний бромида и Этония	71
2.2.3. Приготовление растворов для изучения протолитических равновесий методом потенциометрического титрования	73
2.2.4. Приготовление растворов для изучения обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ	74
2.2.5. Методика изучения гидрозолей наноалмазов	75
2.2.5.1 Приготовление наноалмазов	75
2.2.5.2 Изучение коагуляции гидрозолей.	76
2.2.5.3 Приготовление растворов для изучения свойств гидрозолей наноалмазов с красителями	79
РАЗДЕЛ 3 МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛ ЦТАБ ГИДРОФОБНЫМ ПРОТИВОИОНОМ ТОЗИЛАТОМ И 1-БУТАНОЛОМ	80
3.1 Определение поверхностного электрического потенциала мицелл ЦТАБ в присутствии иона тозилата	81
3.2 Влияние 1-бутанола и фоновых электролитов на свойства мицелл на основе ЦТАБ с помощью ряда индикаторных красителей	87
3.2.1 Определение кажущихся констант ионизации	87
3.2.2 Влияние добавок NaBr и 1-бутанола на константы ионизации	98
3.2.3 Солевые эффекты и степень связывания противоионов	105
3.2.4 Оценка плотности поверхностного заряда и доли 1-бутанола на границе раздела с мицеллой	109
3.3 Выводы к разделу 3	115
РАЗДЕЛ 4 АГРЕГАТЫ КАТИОННЫХ ПАВ С ДВУМЯ	117

## УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ КАК СРЕДЫ ДЛЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ

4.1 Влияние мицеллярной псевдофазы двухвостого ПАВ ди- <i>n</i> -тетрадецилдиметиламмоний бромид на спектры поглощения и протолитические равновесия ряда индикаторных красителей	117
4.1.1 Характеристика водных растворов ДТДАБ	117
4.1.2 Сольватохромия в мицеллярных растворах ДТДАБ	121
4.1.3 Индикаторные равновесия	125
4.2 Влияние мицеллярной среды Этония на спектральные и протолитические свойства ряда индикаторных красителей	136
4.3. Выводы к разделу 4	140
<b>РАЗДЕЛ 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ</b>	<b>142</b>
5.1 Особенности потенциометрического исследования кислотно-основных равновесий в мицеллярных средах	142
5.2 Потенциометрическое титрование флуоресцеиновых красителей в водном этаноле	144
5.3 Потенциометрическое титрование красителей в мицеллярном растворе ЦТАБ	150
5.4 Потенциометрическое титрование алендроновой кислоты в мицеллярных растворах ПАВ	157
5.5. Выводы к разделу 5	162
<b>РАЗДЕЛ 6 ИНДИКАТОРЫ В ОБРАЩЕННЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ</b>	<b>163</b>
6.1 Этоний – эффективный солюбилизатор воды в органическом растворителе	163
6.2 Свойства обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ без ко-ПАВ	167
6.3 Системы: вода – катионное ПАВ – ко-ПАВ – неполярный	177

растворитель	
6.4 Новые оранжевые красители – нитропроизводные сульфифлуоресцеина – как пробы для исследования обращенных микроэмульсий	185
6.5 Выводы к разделу 6	196
<b>РАЗДЕЛ 7 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОАЛМАЗОВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ</b>	198
7.1 Коллоидные свойства и поведение гидрозоля на основе частиц наноалмазов размером 3 нм	198
7.2 Оптические свойства	200
7.3 Заряд поверхности коллоидных частиц.	201
7.4 Коллоидная устойчивость и коагуляция неорганическими электролитами	204
7.5 Кислотная природа поверхностного заряда	207
7.6 Оценка поверхностного электрического потенциала частиц наноалмазов с помощью кислотно-основных индикаторов	210
7.7 Приложение найденных значений $\psi$ к теории ДЛФО	217
7.8 Коагуляция анионными поверхностно-активными веществами	220
7.9 Изменения свойств гидрозоля наноалмазов при разных концентрациях	221
7.10 Выводы к разделу 7	225
<b>ВЫВОДЫ</b>	227
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	229
<b>СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ</b>	260
Приложение А	265
Приложение Б	267
Приложение В	276

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

$t$	– время
$R$	– универсальная газовая постоянная
$T$	– абсолютная температура
$\theta$	– степень оттитрованности
$\chi^2$	– статистический критерий Пирсона
$F$	– число Фарадея
$N_A$	– число Авогадро
$k_B$	– постоянная Больцмана
$c$	– молярная концентрация, моль/л
$I$	– ионная сила объемной фазы, моль/л
$z_i$	– заряд иона
$e$	– элементарный заряд
$\gamma_i$	– коэффициент активности переноса $i$ -ой частицы из водной фазы в неводный растворитель или в псевдофазу
${}^w\gamma_i^m$	– коэффициенты активности переноса из воды в мицеллярную псевдофазу
$\epsilon_0$	– диэлектрическая постоянная
$\epsilon_r$	– относительная диэлектрическая проницаемость среды
$A$	– поглощение раствора (оптическая плотность)
$\lambda$	– длина волны электромагнитных колебаний, нм
$\lambda_{\max}$	– значение длины волны электромагнитных колебаний в максимуме полосы поглощения, нм
$E$	– коэффициент молярного поглощения, $(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$E_{\max}$	– коэффициент молярного поглощения при $\lambda_{\max}$ , $(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$N_{\text{агр}}$	– число агрегации ПАВ
$\alpha$	– степень диссоциации противоионов с поверхности мицелл
$\beta$	– степень связывания противоионов в слое Штерна ( $\beta = 1 - \alpha$ )

$\Psi$	– электростатический потенциал слоя Штерна ионных мицелл и капель микроэмульсий, мВ
$\zeta$	– электрокинетический потенциал, мВ
$s_i$	– площадка, занимаемая одной ионной головкой ПАВ на поверхности мицеллы
$k$	– обратная дебаевская длина (обратная величина приведенной толщины диффузной части ДЭС)
$q_s$	– плотность поверхностного заряда, элем. зарядов $\times$ нм <sup>-2</sup>
$K_n(x)$	– модифицированная функция Бесселя второго рода, порядка $n$
$W$	– $W = c_{\text{H}_2\text{O}} / c_{\text{ПАВ}}$ , соотношение гидратации (число гидратации)
$E_T^N$	– нормализованный параметр полярности Райхардта
$r_i$	– радиусы соответствующих частиц (ионов, мицелл, и т.д.)
$d$	– размер коллоидных частиц
$K_a$	– термодинамическая константа кислотной ионизации в растворе
$\text{p}K_a = -\lg K_a$	– показатель константы кислотной ионизации в растворе
$K_a^w$	– термодинамическая константа кислотной ионизации в воде
$\Delta \text{p}K_a$	– разность $\Delta \text{p}K_a = \text{p}K_a$ (в данном растворителе) – $\text{p}K_a^w$
$K_a^{\text{app}}$	– «кажущаяся» («apparent») константа ионизации
$K_a^i$	– «внутренняя» («intrinsic») константа ионизации
$\alpha_i$	– доля $i$ -го таутомера
$k$	– микроконстанты ионизации
$[i]$	– равновесная концентрация $i$ -ой частицы, моль/л
$[i_w]$	– равновесная концентрация $i$ -ой частицы в водной фазе, моль/л
$[i_m]$	– равновесная концентрация $i$ -ой частицы в мицеллярной псевдофазе, моль/л
$[i_m]_t$	– равновесная концентрация $i$ -ой частицы в мицеллярной

	псевдофазе, отнесенная к общему объему раствора, моль/л
$H_i B^z$	– ионные и молекулярные формы реагентов (например $HВ$ , $H_2B$ , $B^-$ , $HВ^+$ и т.п.)
$pH = -\lg a_{H^+}$	– показатель активности ионов водорода
$Tos^-$	– тозилат-ион ( $H_7C_7SO_3^-$ )
$HAc$	– уксусная кислота
ТРИС	– 2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ККМ	– критическая концентрация мицеллообразования
ЦТА <sup>+</sup>	– катион цетилтриметиламмония
ИК-спектр	– инфракрасный спектр
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
СРС	– статическое рассеяние света
ДРС	– динамическое рассеяние света
КПД	– коэффициент полидисперсности (index of polydispersity)
ПБК	– порог быстрой коагуляции (critical coagulation concentration)
ЭДС	– электродвижущая сила
ДЭС	– двойной электрический слой
Теория	– теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека
ДЛФО	
ЦТАБ	– цетилтриметиламмоний бромид
ЦПХ	– <i>N</i> -цетилпиридиний хлорид
ДСН	– <i>n</i> -додецилсульфат натрия
ТХ-100	– Тритон X-100
ЦДАПС	– <i>N</i> -цетил- <i>N,N</i> -диметиламмонийпропансульфонат
ДТДАБ	– ди- <i>n</i> -тетрадецилдиметиламмоний бромид
гемини-ПАВ	–тетраметилен-1,4-бис( <i>N,N</i> -диметил- <i>N</i> -цетиламмоний
16-4-16	бромид)

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Наноразмерные дисперсные системы имеют сегодня чрезвычайно большое значение для передовых технологий, биомедицинских исследований, химического анализа и для решения множества фундаментальных и прикладных проблем. В частности, широко распространено использование т.н. организованных растворов – мицеллярных растворов ПАВ, микроэмульсий, а также жидкофазных супрамолекулярных систем – в качестве альтернативы водным и особенно неводным растворителям. Поэтому естественно, что такие среды, применяемые в синтезе твердых наночастиц, в каталитических исследованиях, для моделирования биомембран и т.п., являются предметом детального изучения. Не будет преувеличением сказать, что растворам коллоидных ПАВ и родственным лиофильным дисперсным системам посвящено в последние годы гораздо больше публикаций, чем, например, таким традиционным лиофобным дисперсным системам, как золи металлов и их соединений.

Одним из важнейших аспектов в исследовании свойств лиофильных дисперсных систем является выяснение характера их влияния на протекание протолитических процессов. Связывание мицеллярной псевдофазой различных растворенных субстратов и происходящая при этом модификация их свойств, воздействие электрического потенциала ионных мицелл на распределение ионов, в том числе ионов водорода, отражает целый комплекс свойств обсуждаемых систем. При этом незаменимым инструментом оказались красители, в частности, кислотнo-основные и сольватохромные индикаторы, поскольку высокие коэффициенты молярного поглощения позволяют работать с очень малыми их концентрациями, сводя тем самым к минимуму искажение свойств исследуемой системы.

В последние годы на кафедре физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина проводились систематические исследования, посвященные тем или иным типам организованных растворов. Поэтому представляется актуальной задача

сопоставительного изучения различных ступеней модификации мицеллярной псевдофазы определенного типа, например, на основе катионного ПАВ, с использованием идентичной методики, а именно: варьирование природы противоиона, введение неионной добавки (органического растворителя, ограниченно смешивающегося с водой и потому вступающего в мицеллы ПАВ) и переход от ПАВ с одним длинным углеводородным радикалом к «двуххвостым» ПАВ. Во всех случаях речь идет о границе раздела «положительно заряженная поверхность наночастицы/вода». Другим вариантом такой границы раздела фаз является внутренняя поверхность обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ. Наконец, интересно расширить область исследований, включив в нее также и поверхность наночастиц в лиофобных дисперсных системах, хотя препятствия, возникающие при этом, очевидны – прежде всего, речь идет о коагуляции лиофобных (гидрофобных) систем под действием электролитов, что затрудняет использование буферных растворов для регулирования значений pH. Потенциально пригодную для решения подобной задачи систему можно искать, например, среди наноуглеродных систем, поверхность частиц которых не обладает столь мощным силовым полем, как наночастицы металлов. Речь может идти о гидрозолях детонационных наноалмазов, интенсивно исследуемых и применяемых в настоящее время как в технологии и технике, так и в медицине.

### **Связь работы с научными программами, планами, темами**

Данная диссертационная работа является частью плановых исследований, проводимых на кафедре физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина в рамках госбюджетной НИР: «Физико-химические процессы в жидкофазных средах разных типов, содержащие наноразмерные частицы и супрамолекулярные ансамбли», № госрегистрации 0112U008338.

### **Цель и задачи исследования**

В настоящей диссертации была поставлена **цель**: выявить общие черты и специфические особенности протолитических равновесий на положительно

заряженных поверхностях наночастиц в водных мицеллярных растворах и обращённых микроэмульсиях на основе катионных ПАВ различных типов, а также в гидрофобных дисперсных системах (на примере растворов наноалмазов).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Изучить возможность индикаторной оценки поверхностных электрических потенциалов мицелл катионного ПАВ в присутствии гидрофобного противоиона.

2. Сопоставить значения  $pK_a^{app}$ , найденные при помощи методов спектрофотометрии и потенциометрии, в растворах ПАВ различных типов и для органических кислот различной природы.

3. Определить значения  $pK_a^{app}$  для серии индикаторных красителей в мицеллярных растворах катионного ПАВ (ЦТАБ) в присутствии различных концентраций 1-бутанола и индифферентного электролита (NaBr).

4. Изучить влияние двухцепочечного («двухвостого») катионного ПАВ бромида ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония (ДТДАБ) на поведение кислотно-основных и сольватохромных индикаторов, а также исследовать последствия влияния добавок ЦТАБ и солей на свойства агрегатов ДТДАБ.

5. Исследовать протолитические равновесия индикаторов в обращённых микроэмульсиях на основе катионных ПАВ различных типов в индивидуальных и бинарных органических растворителях различной природы и изучить возможность их количественной интерпретации.

6. Охарактеризовать коллоидно-химические свойства водной дисперсии наноалмазов и выяснить возможность изучения электроповерхностных свойств этих наночастиц путём измерения  $pK_a^{app}$  адсорбированных индикаторов.

**Объекты исследования** – протолитические равновесия ряда индикаторных красителей в гидрофильных мицеллярных средах катионных ПАВ, обращённых микроэмульсиях на основе этих ПАВ, а также в гидрофобных дисперсиях детонационных наноалмазов.

**Предмет исследования** – влияние состава, природы мицеллярных сред катионных ПАВ, водных дисперсий наноалмазов на кислотно-основные характеристики индикаторных красителей.

**Методы исследования** – потенциометрический (контроль pH, pNO<sub>3</sub>, pCl), спектрофотометрический (получение спектров поглощения и спектральных характеристик сопряженных форм индикаторов и исследование коллоидных свойств) и флуоресцентный, кондуктометрия и вискозиметрия, статическое и динамическое рассеяние света (данные о распределении частиц по размерам и измерение ζ-потенциала частиц), просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, лазерная десорбция/ионизация, в том числе матрично-активированная (ЛДИ, МАЛДИ).

### **Научная новизна полученных результатов**

1. Исходя из зависимости  $pK_a^{app}$  красителей от  $\log[Br_w^-]$  подтверждено снижение степени связывания противоионов смешанными мицеллами ЦТАБ–1-бутанол по сравнению с гомомицеллами ЦТАБ, ранее обнаруженное другими физико-химическими методами.

2. Показано, что для оценки степени связывания противоионов смешанными мицеллами ЦТАБ–1-бутанол, неприменимы индикаторы, способные к таутомерным превращениям.

3. Развита методика определения мольной доли неионного ко-ПАВ в области Штерна ионных мицелл и константы распределения ко-ПАВ между мицеллами и псевдофазой, основанная на определении значений  $pK_a^{app}$  индикаторов.

4. Предложено использовать высокую реакционную способность нитропроизводных сульфифлуоресцеина со щёлочью для изучения характера обмена между нанокляпями воды в обращённых микроэмульсиях.

5. Индикаторный метод определения поверхностного электрического потенциала адаптирован к исследованию водной дисперсии наноалмазов, с последующим использованием результатов при описании агрегативной устойчивости в терминах теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).

6. Концепция «периодических коллоидных структур» Ефремова предложена для интерпретации зависимости вязкости и размеров частиц от концентрации дисперсий наноалмазов.

### **Практическое значение полученных результатов**

1. Показано, что использование катионного ПАВ Этония позволяет получать стабильные обращенные микроэмульсии с высокими значениями чисел гидратации,  $W = 40-50$ , что является полезным при проведении разнообразных процессов в этих системах.

2. Сведения о концентрационной зависимости размеров частиц в водных дисперсиях наноалмазов, о старении этих систем и восстановлении их стабильности при помощи хлороводородной кислоты необходимы для рационального использования гидрозолей наноалмазов, в том числе и для транспорта лекарств.

3. Обнаруженный новый эффект – повышение значения зета-потенциала агрегатов бромида ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония при увеличении ионной силы раствора – позволяет регулировать электроповерхностные свойства бислоев этих ПАВ.

4. Резкое уменьшение размеров агрегатов двуцепочечного катионного ПАВ в смесях с ЦТАБ по достижении определённой концентрации последнего позволяет регулировать степень дисперсности псевдофазы и, таким образом, управлять сольватационными свойствами этой реакционной среды.

5. Материалы, связанные с расчетом мольной доли и константы распределения 1-бутанола между водой и смешанными мицеллами ЦТАБ–1-бутанол, внедрены в учебный процесс кафедры физической химии в рамках дисциплины «Химия тензидов и детергентов», которая преподается студентам 5 курса химического факультета ХНУ имени В.Н.Каразина.

**Личный вклад соискателя** состоит в анализе литературных источников, определении констант ионизации индикаторных красителей в мицеллярных растворах катионных ПАВ с различными модификаторами, а также в

обращенных микроэмульсиях на основе этих ПАВ; сравнении и оценке двух методов – потенциометрии и спектрофотометрии – для характеристики протолитических равновесий в организованных растворах на примере индикаторных красителей и лекарственного вещества (алендроновой кислоты); математическом моделировании и обработке полученных результатов; определении порогов быстрой коагуляции методом спектрофотометрического титрования, оценке размеров методом динамического рассеяния света и расчете поверхностного потенциала коллоидных частиц. Постановка задачи исследования, обсуждение результатов и формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем, д.х.н., проф. Н. О. Мчедловым-Петросяном.

Автор выражает благодарность н. с. С. В. Шеховцову за синтез метилфлуоресцеина, сульфифлуоресцеина, динитро-, тетранитросульфифлуоресцеина, дитетрадецилдиметиламмоний бромида, гемини-ПАВ 16-4-16, профессору Эйджи Озаве (Институт NanoCarbon Research, Япония) за предоставление коллоидных растворов наноалмазов и плодотворное обсуждение их свойств, члену-корреспонденту НАНУ В.И. Кальченко за предоставление препарата Этония, профессору Х. Райхардту (Филиппс-университет г. Марбурга, Германия) за предоставление препаратов бетаиновых красителей, Е.А. Коростелевой (Фармстандарт-Биолек, Харьков) за измерения методом статического рассеяния света, А.И. Маринину (Национальный университет пищевых технологий, Киев) за измерения динамического рассеяния света, кандидату физ.-мат. наук, доценту кафедры физических технологий А.П. Крышталю (университет им. В. Н. Каразина, Харьков) за измерения методом просвечивающей электронной микроскопии, н.с. кафедры физической химии (ХНУ им. В.Н. Каразина) С. Т. Гоге за измерения вязкости и электрической проводимости растворов наноалмазов, к.х.н. Д.Ю.Филатову и к.х.н. Д.С.Софронову, сотруднику ГНУ НТК НАНУ «Институт монокристаллов», Харьков за измерения ИК-спектров наноалмазов, д.х.н. А. Ю. Куликову за предоставление препаратов алкилсульфонатов натрия,

профессору П. Киннунену, университет Аальто, Эспоо, Финляндия, за предоставление возможности измерения распределения частиц по размерам, д.х.н., профессору Л. П. Логиновой и д.х.н., профессору Ю. В. Холину за полезное обсуждение результатов потенциометрических исследований, к.х.н. Т. Ю. Громовому (Институт химии поверхности имени А.А.Чуйко НАНУ) за измерения методами масс-спектрометрии с ЛДИ и МАЛДИ, к.х.н. В.И.Алексеевой (НИОПиК, Москва) за предоставление препаратов децилфлуоресцеина и диоктадецилпроамина, д.х.н., проф. Н.А.Водолазкой за полезное обсуждение свойств мицеллярных растворов ПАВ, студентам А.Ю.Харченко, О.С.Быковой, А.В.Сунденко, В.В.Ткаченко за участие в проведении экспериментов.

### **Апробация результатов диссертации**

Основные результаты работы докладывались на научных конференциях и симпозиумах: II, V, VI, VII Всеукраинских научных конференциях студентов и аспирантов «Хімічні Каразінські читання» (Харьков, 2010, 2013, 2014, 2015), XI Всеукраинской конференции молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии (Харьков, 2014), XV Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Сучасні проблеми хімії» (Киев, 2014), XIX Украинской конференции по неорганической химии с участием зарубежных ученых (Одесса, 2014), II Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (Сыктывкар, 2013), VI Международной конференции «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецк, 2013), I Международной научно-практической интернет-конференции «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта, Секція: Актуальні питання наукового та практичного матеріалознавства» (Полтава, 2014), 6<sup>й</sup> Международной конференции “Physics of liquid matter: modern problems” (PLM MP) (Киев, 2014), III Всероссийском симпозиуме (с международным участием) по поверхностно-активным веществам «ПАВ–2015» (Санкт-Петербург, 2015), VII Украинском электрохимическом съезде (УЭС–2015) (Харьков, 2015).

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 статей, из них 4 в журналах, регистрируемых в международной базе Scopus («Journal of Molecular Liquids», «Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects», «Physical Chemistry Chemical Physics», «Украинский физический журнал»), в «Украинском химическом журнале» – 1 статья, в «Доповідах Національної Академії наук України» – 1 статья, в «Віснику Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна» – 4 статьи, а также две главы в монографиях в издательствах NovaPublisher, Springer и тезисы 16 докладов на конференциях.

### **Структура и объем работы**

Работа состоит из введения, семи разделов, выводов, списка использованных литературных источников (291 наименование), списка работ автора по теме диссертации и приложения А, Б и В на 35 страницах, содержит 89 рисунков и 27 таблиц. Общий объем диссертации составляет 299 с.

В первом разделе рассмотрены основные типы лиофильных дисперсных систем, и литературные данные о протолитических равновесиях в них, а также дана краткая информация о водных растворах детонационных наноалмазов. Второй раздел содержит информацию об использованных материалах и реагентах, и методиках проведения эксперимента. Третий раздел посвящен исследованию влияния различных модифицирующих добавок на свойства мицелл ЦТАБ как реакционной среды. Четвертый раздел посвящен особенностям кислотно-основных равновесий в агрегатах двухвостых ПАВ. В пятом разделе сопоставлены спектрофотометрический и потенциометрический методы определения констант диссоциации в мицеллярных растворах ПАВ. В шестом разделе рассмотрена специфика равновесий в обращенных микроэмульсиях на основе катионных ПАВ различных типов. Коллоидно-химические свойства гидрозолей наноалмазов и особенности протекания кислотно-основных процессов на их поверхности рассмотрены в седьмом разделе.

## РАЗДЕЛ 1

### ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА/ЗАРЯЖЕННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

*Этот раздел посвящен основным современным теориям, описывающим протолитические равновесия коллоидных систем. После краткого рассмотрения важнейших типов мицеллярных систем дан анализ современного состояния концепции кажущейся константы ионизации,  $K_a^{\text{app}}$ , и литературных данных о накопленных к настоящему времени  $pK_a^{\text{app}}$  различных соединений, главным образом индикаторов, в мицеллярных системах на основе катионных ПАВ. Поскольку в настоящей диссертации для сопоставления с лиофильными дисперсными системами в качестве лиофобных были выбраны водные растворы наноалмазов, заключительная часть раздела посвящена сжато рассмотрению наиболее типичных свойств этой наноуглеродной системы.*

#### 1.1 Мицеллярные растворы коллоидных ПАВ в воде

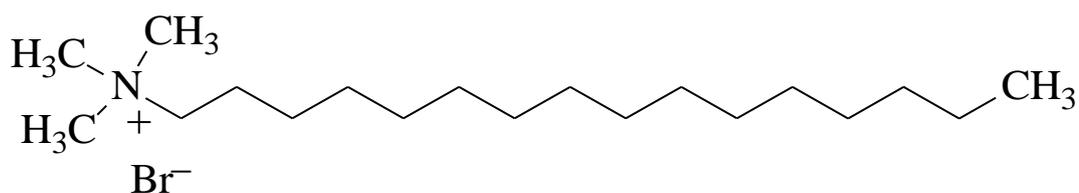
Исторически годом окончательного открытия мицелл ПАВ считается 1913-й, когда было показано, что электролиты с длинными углеводородными цепочками способны ассоциировать с образованием высокозаряженных коллоидных частиц [1, 2].

В настоящее время мицеллярные растворы анионных, катионных, неионных, цвиттер-ионных и других ПАВ относятся к числу наиболее часто используемых реакционных сред.

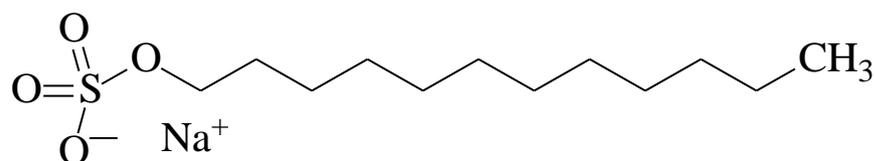
Термодинамически устойчивые (обратимые) прозрачные мицеллярные растворы коллоидных ПАВ, т.е. ПАВ, способных образовывать агрегаты (ассоциаты, кластеры) коллоидных размеров, равно как и их «производные» – микроэмульсии относятся к жидким средам, интенсивно используемым в различных областях современной науки и технологии. Они широко применяются для сдвига положений равновесия и ускорения множества

химических реакций [3-14], являются полезными средами для ряда аналитических процедур [4, 5, 8, 15-24], включая хроматографию [25-28], для солюбилизации различных соединений, в том числе лекарств [29], в фотофизических исследованиях [30], в синтезах наночастиц [31], и т.д. Фосфолипидные везикулы, моно-, би- и мультислои ПАВ на различных поверхностях, смешанные мицеллы ПАВ и прочие ассоциированные системы также интенсивно используются в фундаментальных и прикладных исследованиях.

Дифильные ПАВ, способные образовывать мицеллы, содержат углеводородные радикалы длиной от  $C_8$  до  $C_{18}$ . Движущей силой мицеллообразования в водных растворах ПАВ является гидрофобное взаимодействие [32]. В качестве примера ниже показаны структурные формулы бромида *n*-гексадецилтриметиламмония (цетилтриметиламмония, ЦТАБ):



и *n*-додецилсульфата натрия (ДСН):



Мицеллы возникают по достижении определенной концентрации, т.н. критической концентрации мицеллообразования, ККМ. Согласно устоявшейся точке зрения, мицеллы ПАВ представляют собой наноразмерные разупорядоченные хорошо гидратированные кластеры, находящиеся в динамическом равновесии с мономерами в объемной (водной) фазе [8, 17, 32-37]. Значение ККМ тем ниже, чем длиннее углеводородная цепочка ПАВ. Кроме того, для некоторых ПАВ доказано образование димеров при концентрациях ниже ККМ [38].

Лиофильность мицеллярных растворов ПАВ по определению означает их термодинамическую устойчивость и обратимость. Вблизи ККМ мицеллы ПАВ с одним углеводородным радикалом («хвостом») имеют в большинстве случаев сферическую форму (Рис. 1.1).

Числа агрегации таких мицелл обычно составляют порядка  $10^2$ , а радиус – примерно 2–4 нм.

Существуют и другие модификации мицелл ПАВ, а именно, анизометрические (вытянутые) так называемые мицеллы Дебая. В зависимости от степени анизометричности они могут рассматриваться как приплюснутая сфера, эллипсоид, цилиндр, стержень или лента; в последнем случае используется также термин «червеобразные» мицеллы (worm-like).

Считается, что увеличение концентрации ПАВ, а также введение индифферентных электролитов способствует укрупнению мицелл и переходу от сферических к анизометрическим, особенно в случае ионных ПАВ [34-36].

Наконец, третий основной тип мицеллярной структуры, так называемые мицеллы МакБена, это – пластинчатые мицеллы. Исторически такая структура была первой из предложенных в литературе. Подобное строение особенно характерно для мицелл с двумя углеводородными радикалами («двуххвостых» ПАВ), которые могут образовывать достаточно крупные двумерно-протяженные структуры (бислои, рисунок 1.2), а также образующиеся из них т.н. везикулы и ламеллярные структуры. Это имеет место, например, в случае фосфолипидов, составляющих клеточные мембраны.

Строение мицелл того или иного ПАВ в значительной мере определяется его химической индивидуальностью. Наиболее распространенные ПАВ: цетилтриметиламмоний бромид,  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$  (ЦТАБ); цетилпиридиний хлорид,  $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+ Cl^-$  (ЦПХ); додецилсульфат натрия  $Na^+C_{12}H_{25}OSO_3^-$  (ДСН); Бридж 35,  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$ ; Тритон X-100,  $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.5}H$ ; и многие другие.

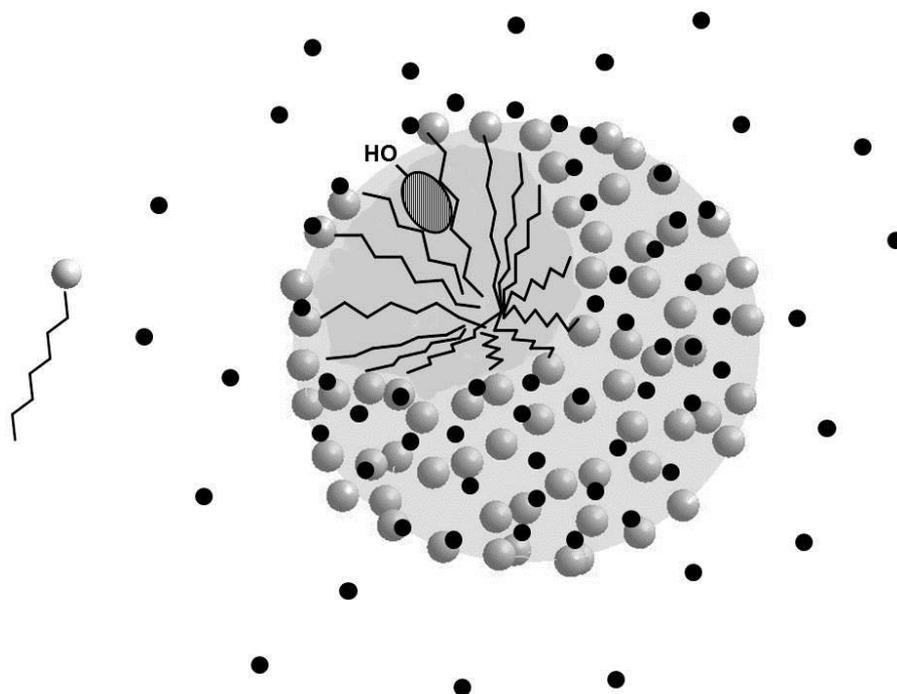


Рисунок 1.1 Схематическое изображение мицеллы ионного ПАВ в водном растворе. Серые и черные шарики обозначают головные группы ПАВ и противоионы, соответственно. В качестве иллюстрации возможности адсорбции из водной фазы на поверхность мицеллы добавлена молекула с функциональной группой (например, это может быть молекула кислотно-основного индикатора, о чем речь пойдет в разделе 1.2).

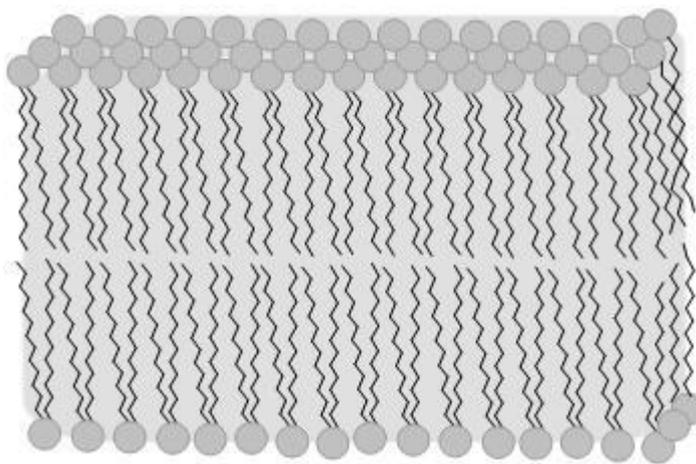


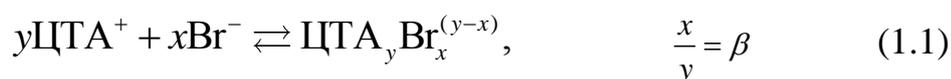
Рисунок 1.2 Структура бислоя, образованного двуххвостым катионным ПАВ ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний бромидом (противоионы  $\text{Br}^-$  для простоты не показаны)

Достаточно хорошо изучены свойства растворов цвиттер-ионных и амфолитных ПАВ, таких как  $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2^+-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^-$  и  $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2 \rightarrow O$ , соответственно. В последнее время интенсивно изучается относительно новый класс ионных ПАВ, так называемых гемини (сдвоенных) ПАВ [39, 40]. Также описаны коллоидные свойства водных растворов катионных ПАВ с фосфониевыми головными группами [41] и димерные дифильные ПАВ пиримидинофанового типа, ПАВ с двумя углеводородными хвостами [42]. Длинноцепочечные имидазолиевые ионные жидкости также образуют мицеллы в воде [43]. Недавно опубликованы интересные свойства амфифильных производных борной кислоты [44]. Другой новый тип катионных ПАВ, содержащих изостевиольную часть с различными противоионами, позволяет создать системы биомиметиков [45].

Поскольку предметом данной диссертации являются катионные ПАВ, последующее изложение относится исключительно к ионным амфифилам, хотя полиморфизм и некоторые другие свойства мицелл в равной мере характерны и для неионных ПАВ. Принципиальное отличие мицелл ионных ПАВ от неионных с оксиэтиленовой гидрофильной частью заключается в том, что объем последней, как правило, превосходит объем углеводородного ядра.

Существует два примерно равноценных подхода к описанию равновесий мицеллообразования: квазихимическая модель и модель псевдофазы [35, 36, 46, 47]. В случае ионных ПАВ на границе раздела мицелла/вода возникает двойной электрический слой. В работах Русанова [35] и многих других авторов [3, 48, 49] подробно рассмотрена термодинамика образования мицелл на основе разных типов ПАВ, включая перфторированные ПАВ [48] и дезоксихолат натрия [49]. Для ионных ПАВ природа противоиона играет важную роль в процессах мицеллообразования [39, 50]. Ряд работ посвящен молекулярно-динамическому моделированию мицелл ПАВ [51, 52].

Исходя из квазихимической модели, образование мицеллы катионного ПАВ можно представить следующим образом:



Параметр  $\beta$  называется степенью связывания противоионов мицеллой [3, 9, 10, 33]; степень диссоциации,  $\alpha$ , равна  $1 - \beta$  (эта величина для самых разных ионных ПАВ колеблется в довольно широких пределах, от 0.1 до 0.5). Отсюда следует зависимость ККМ (т.е. концентрации мономера поверхностно-активного иона в водной фазе) от ионной силы (т.е. концентрации противоиона):

$$[\text{ЦТА}^+]^y [\text{Br}^-]^x = K \quad (1.2)$$

$$\lg [\text{ЦТА}^+] = \lg K - \beta \lg [\text{Br}^-] ; \quad (1.3)$$

Соответственно, увеличение ионной силы снижает ККМ. С другой стороны, равновесная концентрация противоиона в объемной фазе в мицеллярной области может быть рассчитана исходя из концентрации ПАВ, ККМ и значения  $\beta$  [3, 33, 53, 54]. Например, для катионного ПАВ в присутствии фонового электролита с тем же анионом:

$$[\text{X}_w^-] = c_{\text{X}^-} + \text{ККМ} + \alpha(c_{\text{surf}} - \text{ККМ}). \quad (1.4)$$

Здесь  $c_{\text{X}^-}$  – начальная концентрация аниона в солевом (или буферном) растворе, а ККМ соответствует данной ионной силе раствора. Вообще, значения ККМ ПАВ довольно малы, например, 0.0009 моль/л для ЦТАБ и 0.0083 моль/л для ДСН в чистой воде. Эти значения снижаются под действием добавленных электролитов (ур. 1.3).

Строение границы раздела мицелла/вода представлено на рисунке (1.3). В плотной поверхностной части заряды ионных головок частично нейтрализованы противоионами. Эта область возникающего двойного электрического слоя (ДЭС) называется, по аналогии с классической терминологией для ДЭС, слоем (или областью) Штерна. Остальная часть противоионов вместе с ко-ионами образует диффузную область ДЭС – ионную атмосферу многозарядной частицы.

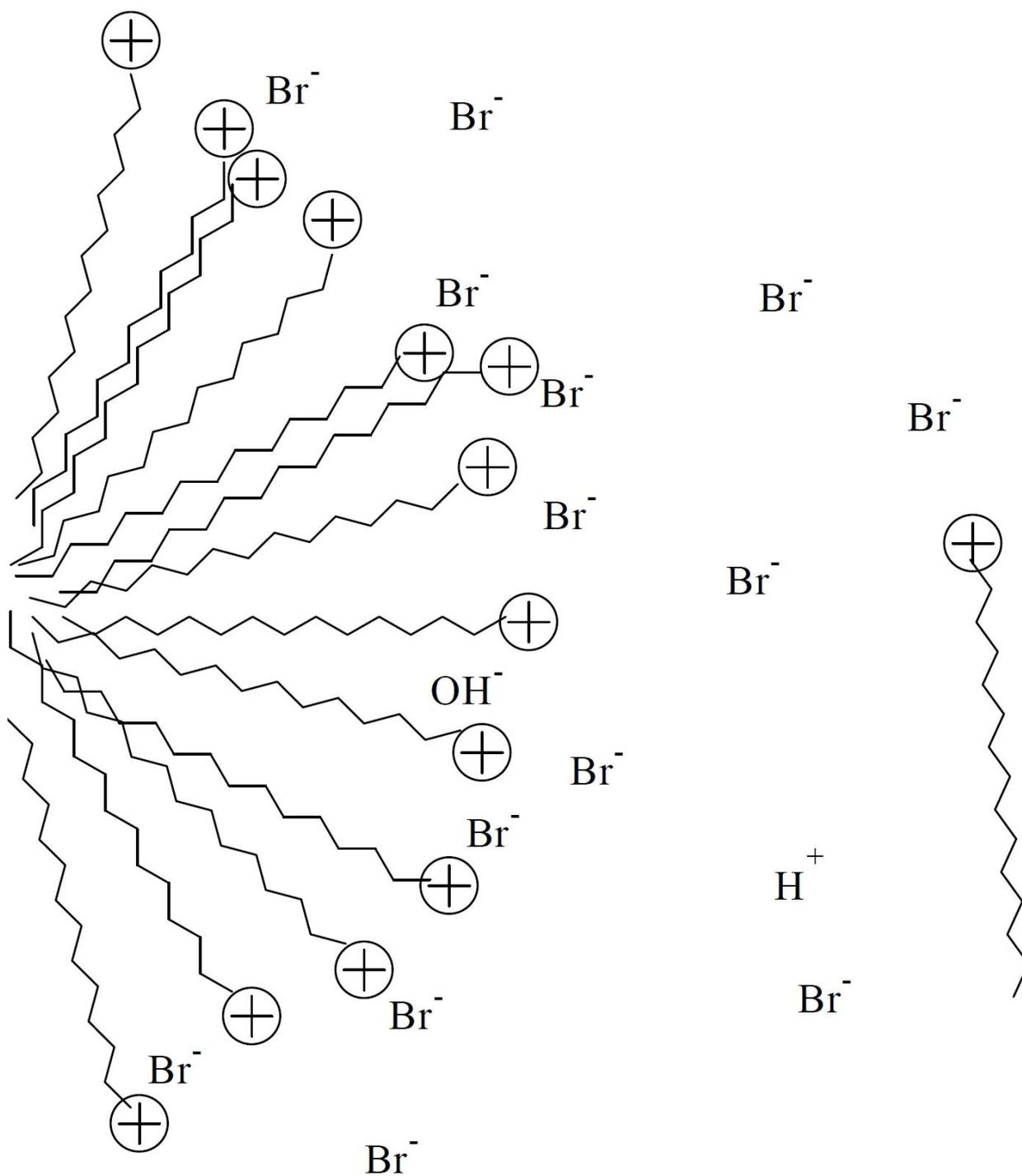


Рисунок 1.3 Схематическое изображение строения поверхностной области мицелл ионных ПАВ.

Концентрация ПАВ в мицеллярной псевдофазе колеблется по различным оценкам и для разных ПАВ в интервале от 3 до 7 моль/л. Структурная модель ионных мицелл предполагает включение как минимум одной метиленовой группы в слой Штерна [33, 37]. Поэтому последний является фактически уникальной смесью электролита, углеводорода и воды. Вероятно, это и обуславливает трудности моделирования влияния области Штерна на разнообразные процессы и равновесия сопоставлением с соответствующими эффектами водно-органических смесей [55].

Значение электростатического потенциала слоя Штерна,  $\Psi$ , является ключевой характеристикой мицелл ионных ПАВ, как и любых коллоидных частиц. Но, будучи по своей природе Гальвани-потенциалом, этот параметр не может быть определен строгими термодинамическими методами. Измерению подлежит электрокинетический потенциал, или зета-потенциал,  $\zeta$ , который по абсолютной величине всегда ниже, чем  $\Psi$ . Обычно значения  $|\zeta|$  мицелл ионных ПАВ составляют десятки милливольт и редко могут существенно превышать 100 мВ.

Значение  $\Psi$  может быть оценено теоретически. Хотя точного аналитического решения уравнения Пуассона–Больцмана для сферического ДЭС не имеется, хорошим приближением для сферических либо цилиндрических частиц радиуса  $r$  является уравнение Ошимы–Хили–Уайта [56]. Оно может быть представлено в следующей форме:

$$q_s(\text{сферич.}) = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\kappa RT}{F} \sinh(Y/2) \left( 1 + \frac{2}{\kappa r \cosh^2(Y/4)} + \frac{8 \ln[\cosh(Y/4)]}{(\kappa r)^2 \sinh^2(Y/2)} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (1.5)$$

$$q_s(\text{цилиндрич.}) = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\kappa RT}{F} \sinh(Y/2) \left( 1 + \left( \frac{K_1^2(\kappa r)}{K_0^2(\kappa r)} - 1 \right) \frac{1}{\cosh^2(Y/4)} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.6)$$

Здесь  $Y = \Psi F / RT$ ,

$F$  – постоянная Фарадея,

$\kappa$  – обратная дебаевская длина,

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф/м,}$$

и  $\varepsilon = 78.4$  при  $T = 298.15 \text{ К.}$

$K_n(x)$  – это модифицированная функция Бесселя второго рода порядка  $n$  или функция Макдональда. Величина  $q_s$  вычисляется с использованием параметра  $\alpha$  ( $=1-\beta$ ) и так называемой молекулярной площадки,  $s_i$ , которая равна площади, приходящейся на одну ионную головку в частотке Ленгмюра в монослое на границе раздела воздух/вода [57] и приравнивается соответствующей величине на границе раздела мицелла/вода. Правда, полный набор параметров мицелл, необходимых для расчетов, имеется лишь для некоторых тщательно изученных ПАВ, таких, например, как ЦТАБ. Но и в этом случае значения их периодически пересматриваются и уточняются.

Мицеллы ПАВ обладают интересным и очень ценным свойством: они могут связывать различные молекулы и ионы. Это явление (в общем случае называемое солубилизацией) носит универсальный характер, а местоположение связанных молекул (ионов) в мицеллах ПАВ зависит от их гидрофильности/гидрофобности и знака заряда. Очень гидрофобные молекулы (алифатические и ароматические углеводороды) локализуются внутри углеводородного ядра мицелл, в то время как более гидрофильные – в области Штерна. Ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда мицелл, конкурируют с противоионами за место в области Штерна, в то время как ко-ионы могут адсорбироваться лишь при условии их высокой гидрофобности.

В то же время, молекулы гидрофильных молекул, например, спиртов, могут выступать в роли ко-ПАВ, ориентируясь гидрофильной группой в область Штерна, а гидрофобной – внутрь мицеллы. Такие структуры могут солубилизовать углеводороды, образуя так называемые микроэмульсии (по существу, наноэмульсии) – термодинамически устойчивые системы при определенных оптимальных соотношениях компонентов: ПАВ–ко-ПАВ–углеводород [58]. Они по своим свойствам во много напоминают обычные мицеллы ПАВ.

По вопросу о строении и свойств мицелл ПАВ, солюбилизации и влияния процессов, посвящены десятки фундаментальных монографий и тысячи оригинальных статей. Отметим здесь лишь некоторые [4, 33, 35, 36, 47, 59, 60].

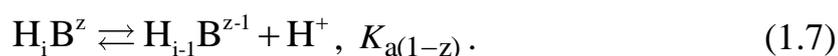
Жидкие системы, содержащие агрегаты дифильных соединений в последнее время принято называть организованными растворами [5, 11].

## 1.2 Кислотно-основные равновесия и сольватохромия в мицеллярных растворах катионных коллоидных ПАВ в воде и в родственных системах

### 1.2.1 Основные принципы и соотношения параметров равновесий

Излагаемые ниже представления более подробно разобраны в нашей недавней обзорной работе, опубликованной в книге «Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage» [A1]

Протолитические равновесия занимают особое место в химии растворов. Поэтому особенно важно выработать рациональный подход к их описанию в мицеллярных растворах. Диссоциация кислоты с зарядом  $z$  может быть описана уравнением:



Это означает, что константы  $K_{a0}$ ,  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  соответствуют диссоциации катионной, нейтральной и анионной форм, соответственно. Поскольку далее используется главным образом спектрофотометрический метод, мы употребляем термин «константа ионизации», так как нельзя исключить дальнейшее образование ионного ассоциата, например, аниона индикатора с катионом ПАВ.

Концепция псевдофазы [3, 6, 55] позволяет ввести в рассмотрение для мицелл константу  $K_a^m$ , аналогично соответствующей константе в традиционных гомогенных растворителях:

$$pK_a^m \equiv -\lg K_a^m = -\lg \frac{a_{H^+}^m a_B^m}{a_{HB}^m}. \quad (1.8)$$

Здесь  $a_{H^+}^m$ ,  $a_B^m$  и  $a_{HB}^m$  – активности в мицеллярной псевдофазе.

В общем случае значение  $pK_a^m$  может не совпадать с термодинамическим значением в воде,  $pK_a^w$ .

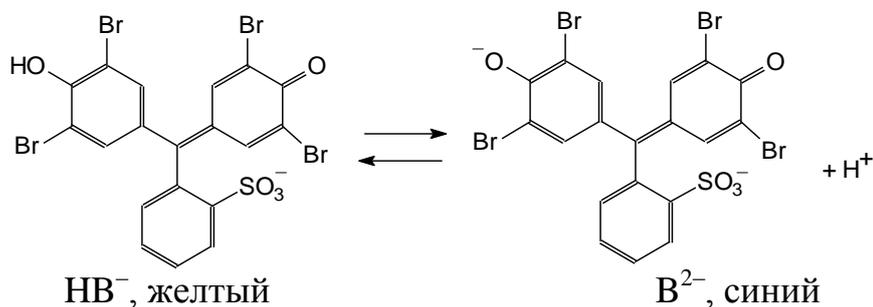
Кислотно-основные индикаторные красители широко применяются для исследования мицеллярных растворов, так как благодаря высоким значениям коэффициентов молярного поглощения определение значений их констант ионизации можно проводить при малых концентрациях, порядка  $10^{-5}$  моль/л и ниже, минимально возмущая коллоидную систему. Как правило, индикаторы, содержащие полярные группы, способные к ионизации, локализуются в области Штерна ионных мицелл (если же они содержат длинные углеводородные хвосты, последние встраиваются в ядро мицелл) [53-55, 61, 62]. Условно местоположение индикатора показано на рис. 1.1.

С учетом данных о числах агрегации мицелл можно оценить количество мицелл, приходящихся в системе на одну молекулу индикатора. Желательно работать в условиях, когда это соотношение не ниже единицы, чтобы можно было рассматривать изолированную молекулу в мицеллярной псевдофазе.

Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, карбанионы локализованы в области катионных групп мицелл ЦТАБ [63], а группа  $\text{COOH}$  4-октадецилокси-1-нафтойной кислоты расположена в области головных групп в мицеллах ЦТАБ и ДСН, и несколько глубже в случае мицелл неионного ПАВ  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$  [64]. Тем же методом показано, что группы  $\text{COO}^-$  нескольких нафтоатов и бензоатов находятся вблизи групп  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  в мицеллах тетрадецилтриметиламмоний бромид, в то время как ароматические части этих анионов окружены углеводородными радикалами [65].

Типичными индикаторами, применяемыми в такого рода исследованиях, являются сульфоталеины, ксантены, азо- и азиновые красители, и т.п. В

качестве примера приведем ниже равновесие ионизации сульфопфталеина бромфенолового синего:



Поскольку экспериментальное определение рН в мицеллярной фазе ( $\text{pH}_m$ ) и следовательно, определение  $\text{pK}_a^m$  затруднительно, ключевым является понятие кажущейся (apparent) константы ионизации,  $K_a^{\text{app}}$ , вычисляемой при помощи значения рН в водной фазе и индикаторного отношения, определяемого обычно спектрофотометрическим методом:

$$\text{pK}_a^{\text{app}} = \text{pH}_w + \log \frac{[\text{HB}^z]_t}{[\text{B}^{z-1}]_t}. \quad (1.9)$$

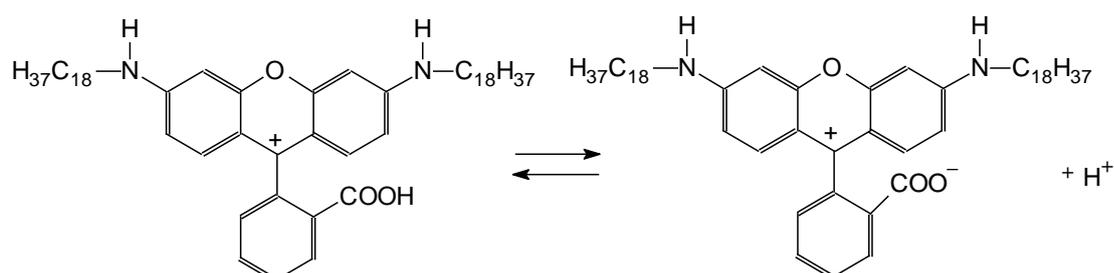
Индекс t (total) означает, что концентрации выражены в молях на литр всего коллоидного раствора. Значение  $\text{pH}_w$  обычно определяется в цепи с переносом при помощи стеклянного электрода.

Занимая даже от 0.1 до 1 % объема раствора, мицеллы ПАВ могут существенно влиять на положение кислотно-основных равновесий в случае связывания участников реакции псевдофазой. Практически полное (например, свыше 99%) связывание индикаторов псевдофазой обеспечивается либо противоположностью зарядов поверхности и ионов, либо малой растворимостью молекулярных форм. Распространенным приемом является использование обычных индикаторов, модифицированных введением гидрофобного углеводородного хвоста.

В свое время Хартли объяснил «белковую ошибку» индикаторов влиянием макромолекул на кислотно-основные равновесия [66] и сформулировал правила влияния ионных ПАВ на положение кислотно-

основных равновесий [66], ставшие классическими. В частности, катионные ПАВ обычно связывают анионные красители и снижают их значения  $pK_a^{app}$  по сравнению с  $pK_a^w$ , в то время как анионные ПАВ связывают катионные красители и повышают их  $pK_a^{app}$ . В самом деле, исходя из распределения Больцмана, вблизи положительно заряженной поверхности концентрация ионов  $H^+$  ниже, чем в объемной фазе, а ионов  $HO^-$  выше. В случае анионных ПАВ ситуация противоположная. Соответственно это приводит к сдвигу в сторону диссоциированных форм индикаторов в катионных мицеллах и в сторону недиссоциированных – в случае мицелл анионных. Впрочем, впоследствии стало выясняться, что действуют и другие факторы, помимо электростатических [62]. В самом деле, даже в мицеллах неионных ПАВ, где  $\psi = 0$ , значения  $pK_a^{app}$  полностью связанных псевдофазой индикаторов существенно отличаются от  $pK_a^w$ .

Для исследования свойств мицелл в качестве рН-чувствительных реагентов используются также и флуоресцентные реагенты с длинными углеводородными хвостами, что обеспечивает их надежное связывание псевдофазой. Это, например, ундецил- или гептадецилгидроксикумарины [61] или *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамин [67, 68]:

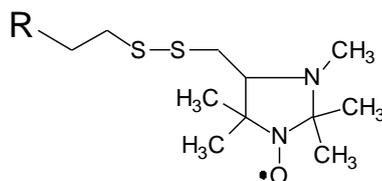


В настоящей работе этот краситель использован в спектрофотометрических исследованиях.

Исследованы также процессы переноса протона в возбужденном состоянии в мицеллах ПАВ [69].

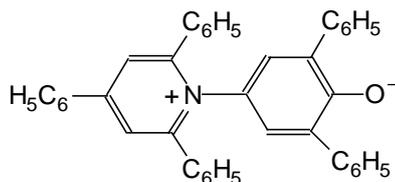
Спиновые зонды – стабильные свободные радикалы – применяются в последнее время и как кислотно-основные индикаторы. В качестве таких

реагентов используются производные имидазольные и имидазолиновые производные нитроксидов:



Длинный углеводородный радикал обеспечивает связывание с бислоями фосфолипидов и мицеллами ПАВ [70, 71].

Ценную информацию о свойствах мицеллярной псевдофазы дают и сольватохромные индикаторы [36, 72, 73]. В частности, значения нормализованного параметра Райхардта,  $E_T^N$ , основанного на измерении спектра поглощения в видимой области 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1) фенолята



для мицелл додецилсульфата натрия и ЦТАБ составляют 0.828 и 0.687, соответственно. Для мицелл различных неионных ПАВ и микроэмульсий на их основе значения этого параметра лежат в области  $0.645 \leq E_T^N \leq 0.702$ . По определению, для воды  $E_T^N \equiv 1.000$ , а для тетраметилсилана  $E_T^N \equiv 0.000$  [32].

Электростатическая модель является наиболее распространенной для описания равновесий в мицеллярных растворах ионных ПАВ [3, 6, 55, 61, 62, 72, 74, 75]. В этой модели основным является выражение, описывающее распределение  $i$ -й частицы, включая  $\text{NB}^Z$  и  $\text{B}^{Z-1}$ , между объемной водной фазой и заряженной поверхностью псевдофазы:

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = P_i^o \exp \frac{-z_i \Psi F}{RT} = \frac{1}{\gamma_i^m} \exp \frac{-z_i \Psi F}{RT}. \quad (1.10)$$

Здесь  $P_i$  – константа распределения частицы с зарядом  $z_i$  между фазами,  $a_i^m$  и  $a_i^w$  – активности в мицеллярной и водной фазах, соответственно,  ${}^w\gamma_i^m$  – коэффициент активности переноса из воды в псевдофазу.

Выражение (1.10) вытекает из равенства электрохимических потенциалов  $i$ -го иона (или химического потенциала – в случае молекулы, когда  $z_i = 0$ ) в двух фазах в условиях равновесия. Фактически, в роли псевдофазы здесь выступает область Штерна. Отсюда для энергии Гиббса переноса справедливо выражение:

$$\Delta G_1^{\text{tr}}(w \rightarrow m) = -RT \ln P_i = RT \ln {}^w\gamma_i^m + z_i \Psi F, \quad (1.11)$$

а для рН на поверхности мицеллы,  $\text{pH}_m$ , можно записать:

$$\text{pH}_m \equiv -\log a_{\text{H}^+}^m = \text{pH}_w + \log {}^w\gamma_{\text{H}^+}^m + \frac{\Psi F}{2.30RT}. \quad (1.12)$$

Таким образом, для соотношений  $\text{p}K_a^m$ ,  $\text{p}K_a^{\text{app}}$  и  $\text{p}K_a^w$  имеем:

$$\Delta \text{p}K_a^m = \text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w = \log P_{\text{HB}} - \log P_{\text{B}} - \log P_{\text{H}^+}, \quad (1.13)$$

$$\Delta \text{p}K_a^{\text{app}} = \text{p}K_a^{\text{app}} - \text{p}K_a^w = \log P_{\text{HB}} - \log P_{\text{B}}. \quad (1.14)$$

Подставляя выражения для констант распределения сопряженных кислотно-основных форм и обозначая первые два слагаемых через  $\text{p}K_a^i$  (“intrinsic” constant), имеем:

$$\begin{aligned} \text{p}K_a^{\text{app}} &= \text{p}K_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_{\text{B}}^m}{{}^w\gamma_{\text{HB}}^m} - \frac{\Psi F}{RT \ln 10} = \\ &= \text{p}K_a^m - \log {}^w\gamma_{\text{H}^+}^m - \frac{\Psi F}{2.30RT} = \text{p}K_a^i - \frac{\Psi F}{RT \ln 10}, \end{aligned} \quad (1.15)$$

Спектрофотометрический метод дает отношение равновесных концентраций форм  $\text{HB}^z$  и  $\text{B}^{z-1}$ , но не активностей. Однако, поскольку слой Штерна является концентрированным солевым раствором, можно с достаточным основанием считать, что отношение концентрационных

коэффициентов активности,  $f_B^m / f_{HB}^m$ , близко к единице [76], с учетом данных о зависимости констант ионизации ряда индикаторных и других кислот от ионной силы [55, 77]. Либо, формально с тем же результатом, можно считать, что энергия электростатического взаимодействия с ионами в слое Штерна включается в значения  ${}^w\gamma_i^m$ .

Уравнение, напоминающее (1.15), впервые предложили Хартли и Рои в 1940; при этом они использовали зета-потенциал вместо  $\Psi$  и  $pK_a^w$  вместо  $pK_a^i$  [78]. Макерджи и Банерджи [62], Фернандес и Фромгерц [61] и Фунасаки [53, 74, 79] развили электростатическую модель, которая в дальнейшем совершенствовалась в работах других авторов [11, 53, 55, 61, 62, 72, 74, 77]. Вероятно, перспективны теоретические подходы к оценке констант ионизации в мицеллах на основе термодинамического подхода и методов молекулярной динамики [80-82].

Преобразование ур. (1.15) дает выражение для оценки  $\Psi$  (в мВ):

$$\Psi = 59.16 (pK_a^i - pK_a^{app}); 25^\circ\text{C}. \quad (1.16)$$

Если значение  $pK_a^{app}$  в мицеллах ионного ПАВ найдено, то значение потенциала слоя Штерна можно вычислить, зная  $pK_a^i$  в данном мицеллярном растворе. Последнюю величину часто приравнивают значению  $pK_a^{app}$  того же индикатора в мицеллах неионных ПАВ [72, 83, 84]. Однако этот подход может оказаться приемлемым лишь в отдельных случаях, ввиду сильного различия структуры ионных и неионных мицелл ПАВ. Более подробно этот вопрос рассмотрен в ряде работ [11, 55], а также в нашем недавнем обзоре [A1] и в статье [A5]. В работах кафедры физической химии было показано, что удачным для таких целей является изображенный выше краситель  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродамин [67, 68], поскольку тип заряда его кислотно-основной пары обуславливает сравнительно небольшое изменение  $pK_a^i$  по сравнению со значением  $pK_a^w$ .

В принципе, приведенные выше уравнения (1.15) и (1.16) могут использоваться не только для мицеллярных растворов ПАВ, но и для гидрофобных систем [64, 66, 85]. В настоящей диссертации они и будут применены для характеристики частиц гидрозолей нанодIAMONДОВ при помощи индикаторных красителей, адсорбирующихся на поверхности этих частиц.

### 1.2.2 Эффекты среды и дифференцирующее действие катионных ПАВ

Значения  $pK_a^{app}$  множества соединений, главным образом – индикаторных красителей, определялись в мицеллах катионных ПАВ многими авторами. В нашем обзоре, посвященном данной теме [A1], а также в других обзорных работах [11, 55, 86] цитированы многие десятки соответствующих публикаций. Поэтому здесь рассмотрим лишь наиболее типичные примеры. Главной особенностью является сильное дифференцирующее действие мицеллярной псевдофазы катионных ПАВ по отношению к кислотной силе реагентов, из которых наиболее подробно исследованы красители. Это дифференцирующее действие напоминает таковое в растворителях, не являющихся донорами водородной связи: в ацетоне, ацетонитриле и диметилсульфоксиде [11, 55]. Ранее было показано, что это действие практически не зависит от длины углеводородного радикала, природы головной группы ПАВ и противоиона ( $Cl^-$ ,  $Brg^-$  и  $NO_3^-$ ) и, в первом приближении, от ионной силы объемной фазы [55]. Типичные данные представлены в таблице 1.1.

Прослеживается отчетливая зависимость эффектов среды, т.е.  $\Delta pK_a^{app}$ , от типа заряда кислотно-основной пары и природы диссоциирующей группы. Последовательность расположения сульфоталеинов в ряд по значениям  $\Delta pK_{a,2}^{app}$  в мицеллах цетилпиридиний хлорида и других катионных ПАВ [55] согласуется с аналогичной последовательностью для значений  $(pK_{a,2}^{solvent} - pK_{a,2}^w)$  в ацетонитриле, смесях воды с ацетоном и диметилсульфоксидом [11, 87]. Сходство поверхностей мицелл катионных ПАВ с указанными растворителями

подкрепляется данными о значениях параметра Райхардта, а также  $\pi^*$  и других параметров Камле–Тафта [88].

Значения  $\Delta pK_a^{\text{app}}$  групп COOH как правило выше, чем фенольных групп [61, 64, 67, 80, 82, 87, 89, 90]. Для 4-октадецилокси-1-нафтойной и тетрадекановой кислот  $\Delta pK_{a,1}^{\text{app}} > 0$  (Табл. 1). Естественно, при повышении ионной силы все  $\Delta pK_{a,1}^{\text{app}}$  становятся менее отрицательными [91].

Сдвиг положения таутомерных равновесий также может вносить вклад в формирование значений  $\Delta pK_a^{\text{app}}$ , как это имеет место, например, для гидроксиксантенов в мицеллярных растворах [87, 89].

Закономерности, аналогичные представленным в таблице 1.1, наблюдаются и для серии индикаторов в микроэмульсиях на основе ЦПХ [A1].

В то же время, подобные систематические исследования отсутствуют для катионных ПАВ с двумя углеводородными хвостами.

### 1.2.3 Солевые эффекты и роль гидрофобного противоиона

Добавление к мицеллярным растворам индифферентных электролитов, например, NaCl или NaBr (согласно биофизической терминологии, «поддерживающих электролитов») оказывает слабое влияние на значения  $pK_a^{\text{app}}$  индикаторов случае неионных ПАВ, но снижает их в случае анионных ПАВ и повышает – в случае катионных. Причина заключается в экранировании поверхностного заряда и снижении значения  $|\Psi|$ . Как обычно, речь идет о реагентах, практически полностью связанных мицеллярной псевдофазой.

С использованием квазихимической модели можно показать, что зависимость  $pK_a^{\text{app}}$  от логарифма концентрации или активности противоиона в водной фазе может быть выражена уравнением (1.17), в котором значения  $b$  и  $b'$  практически совпадают со степенью связывания противоионов,  $\beta$  [55, 92]:

$$pK_a^{\text{app}} = B + b \log[X_w^-] = B' + b' \log a_{X_w^-}, \quad (1.17)$$

**Показатели кажущихся констант ионизации индикаторов и других кислот в мицеллярных растворах ЦТАБ; 20–25 °С**

Соединение	Тип заряда	$\text{Br}^-$	$\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$	$\Delta\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$
Бромфеноловый синий, $\text{p}K_{\text{a},2}$ [92]	$\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$	0.011	2.26	-1.94
Бромкрезоловый зеленый, $\text{p}K_{\text{a},2}$ [92]	$\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$	0.011	3.47	-1.43
Бромтимоловый синий, $\text{p}K_{\text{a},2}$ [92]	$\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$	0.011	6.59	-0.71
Тимоловый синий, $\text{p}K_{\text{a},2}$ [92]	$\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$	0.011	8.90	-0.30
Флуоресцеин, $\text{p}K_{\text{a},2}$ [93]	$\text{HB}^-/\text{B}^{2-}$	0.030	5.81	-0.99
Гептадецилгидроксикумарин, $\text{p}K_{\text{a},1}$ <sup>1</sup>	$\text{HB}^0/\text{B}^-$	0.014	6.48	-1.49
2-Нитро-4- <i>n</i> -нонилфенол, $\text{p}K_{\text{a},1}$ (30 °С) [90]	$\text{HB}^0/\text{B}^-$	< 0.01	5.86	-1.61
Ди-(4-нитрофенил)цианометан, $\text{p}K_{\text{a},1}$ [63]	$\text{HB}^0/\text{B}^-$	< 0.01	5.75	-4.60
Флуоресцеин, $\text{p}K_{\text{a},1}$ [93]	$\text{H}_2\text{B}^0/\text{HB}^-$	0.030	4.48	+0.03
4-Октадецилокси-1-нафтойная к-та, $\text{p}K_{\text{a},1}$ [64]	$\text{HB}^0/\text{B}^-$	0.014	4.20	+0.10
Тетрадекановая к-та, $\text{p}K_{\text{a},1}$ [91]	$\text{HB}^0/\text{B}^-$	< 0.01	5.34	+0.54
<i>N,N'</i> -Ди- <i>n</i> -октадецилродамин, $\text{p}K_{\text{a},0}$ [67]	$\text{HB}^+/\text{B}^{\pm}$	0.019	2.24	-1.00
Стандартный краситель Райхардта, $\text{p}K_{\text{a},0}$ [76]	$\text{HB}^+/\text{B}^{\pm}$	0.014	7.22	-1.41
1-Гексадецил-6-гидроксихинолин, $\text{p}K_{\text{a},0}$ [94]	$\text{HB}^+/\text{B}^{\pm}$	0.014	6.32	-0.83
<i>N-n</i> -Додециланилиний, $\text{p}K_{\text{a},0}$ [95]	$\text{HB}^+/\text{B}^0$	< 0.01	1.65	-3.1

<sup>1</sup> Из работы [83]; значения 7.05 и 6.35 опубликованы для гептадецилгидроксикумарина [64] и для ундецилгидроксикумарина [61], соответственно; для водорастворимого 4-метилового аналога опубликованы значения  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{v}}$  7.75 [61] и 7.97 [83].

Например, для четырех сульфоталеинов в системе ЦТАБ + KBr при  $0.005 \leq [\text{Br}_w^-] \leq 1.0$  моль/л (20 °C) значения  $b$  варьируют от 0.77 до 0.88, а  $b'$  – от 0.83 до 0.96 [92]. Зависимости обычно линейны с коэффициентом регрессии, близки к 0.99. Эти зависимости отражают так называемый общий, или нормальный солевой эффект [55].

Модель псевдофазного ионного обмена, не использующая в своей классической редакции параметра  $\Psi$ , описывает солевые эффекты в терминах замещения ионов  $\text{NO}^-$  в слое Штерна анионами добавляемой соли [9]. Объединение этой модели с электростатическим подходом позволяет, в частности, описать эффект смешанного солевого фона уравнением, в котором параметры селективности,  $S_i$ , соответствуют константам ионного обмена [92]:

$$pK_a^{\text{app,c}} = B + \log \sum_i S_i [\text{X}_{i,w}^{z-}]^{b_i} = B' + \log \sum_i S_i (a_{i,w}^{z-})^{b_i}. \quad (1.18)$$

Для стандартного аниона параметр принимается равным единице, например:  $S_{\text{Br}^-} \equiv 1$ .

Как было сказано ранее, повышенные концентрации индифферентных электролитов могут вызвать изменение формы и размеров мицелл. Известны также случаи гидрофобизации поверхности мицелл катионных ПАВ и другие эффекты второго порядка [11]. Но все эти влияния, которые можно назвать специальным, или специфическим солевым эффектом, гораздо слабее изменений, вызываемых введением ароматических анионов. Например, при концентрации иона  $\text{Cl}^-$  в мицеллярных растворах ЦТАБ значение  $pK_a^{\text{app}}$  бромфенолового синего составляет 2.68, в то время как при такой же концентрации аниона тозилата – уже 4.33 [55]. Сильное влияние уже при малых концентрациях оказывают и  $n$ -алкилсульфонаты с углеводородными радикалами от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{10}$  [55].

Очевидно, здесь уже играет роль полное перерождение мицелл под действием ароматических противоионов, замещающих анионы галогенов. Это

может, в частности, приводить к изменениям как значений  $pK_a^i$  [55, 89], так и  $\Psi$  (последнее – вследствие сверхэквивалентного ионного обмена). В итоге вычисляемые значения  $S_i$  становятся очень высокими. Принципиальные изменения в структуре мицелл катионных ПАВ за счет внедрения ароматических и некоторых других органических анионов обнаруживаются с использованием методов электронного парамагнитного резонанса, спектроскопии ЯМР, малоуглового рассеяния нейтронов, крио-ПЭМ и реологических данных [65, 96-99].

Хотя удлинение мицелл ЦТАБ в присутствии NaBr может достигать 50 нм [99], но влияние этой соли на константы кислотной ионизации индикаторов все же описывается в рамках нормального солевого эффекта.

Введение ионов тозилата, гидросалицилата, бензоата и некоторых других органических анионов в растворы ЦТАБ и других катионных ПАВ превращает сферические мицеллы в анизометрические «червеобразные», в соответствии с данными ПЭМ и вискозиметрии [65, 96, 99, 100]. По имеющимся данным, длина мицелл в системе ЦТАБ + гидросалицилат достигает 137 нм [99].

Разительное отличие в поведении ионов тозилата и бромида иллюстрирует рисунок 1.4. По данным малоуглового отражения нейтронов получено относительное расположение тозилат-иона и цепочки катионного ПАВ в адсорбционном монослое на границе раздела воздух/вода [101]. Тозилат локализуется, в отличие от бромида и хлорида, не в водной фазе, а над поверхностью воды.

Таким образом, тозилат ведет себя как явно выраженный поверхностно-активный анион. Эта черта является особенно важной для понимания структуры и природы поверхностной области мицелл ЦТАТos, исследованных в настоящей диссертации.

В случае использования красителей Райхардта как кислотно-основных и сольватохромных индикаторов необычно сильно изменяются их значения  $pK_{a,0}^{app}$ , а необычные гипсохромные сдвиги свидетельствуют о вытеснении красителей на сильно гидратированную периферию мицелл [97, 98].

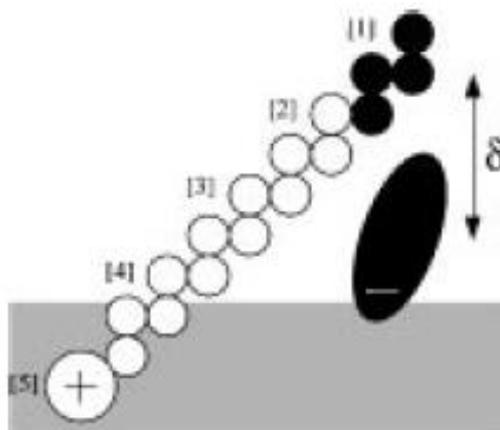


Рисунок 1.4 Условная схема расположения тозилат-иона в монослое ПАВ, полученная методом отражения нейтронов. Катион ПАВ разделен на пять блоков: четыре блока, содержащие по четыре углерода каждый, и головная группа. Черным обозначены дейтерированные части, а белыми – содержащие протий. Тозилат-ион (черный) полностью дейтерирован. Рисунок воспроизведен с разрешения Американского Химического Общества из статьи [101].

Открытым остается вопрос о возможной перезарядке поверхности мицелл катионных ПАВ в присутствии указанных противоионов [102].

#### 1.2.4 Влияние неионных добавок

При добавлении неионных ПАВ к растворам ЦТАБ, ЦПХ, ДСН и других ионных ПАВ образуются смешанные мицеллы (только ПАВ с перфторированными углеводородными цепочками могут проявлять несовместимость с обычными ПАВ). В результате такого «разбавления» ионного компонента псевдофазы имеют место два эффекта.

Во-первых, снижается поверхностная концентрация ионных групп, что должно приводить к уменьшению  $|\Psi|$  и, следовательно, к увеличению  $pK_a^{\text{app}}$  реагентов, связанных катионными мицеллами и к противоположному результату в случае мицелл анионных.

Во-вторых, степень связывания противоионов при этом снижается. Это уменьшение значений  $\beta$  и, соответственно, рост значений  $\alpha$ , подтверждается с использованием электропроводности, электрофореза, потенциометрии с ионоселективными электродами, а также другими методами [36, 103-105]. Кроме того, оказалось возможным оценить изменение значений  $\beta$  с использованием зависимости  $pK_a^{app}$  от логарифма активности (концентрации) противоионов по уравнениям типа (1.17) [55, 84]. Как для ДСН, так и для серии катионных ПАВ эта методика показала снижение степени связывания противоионов [55, 84]. Например, в системе ЦТАБ – бридж 35 – бромид – бромфеноловый синий параметр  $b$  монотонно снижается от 0.84 в чистом ЦТАБ до 0.36 при соотношении ЦТАБ : неионное ПАВ = 5 : 95 [55]. Снижение  $\beta$  и рост степени диссоциации противоионов с поверхности мицелл должно способствовать увеличению  $|\Psi|$ .

Таким образом, два эффекта должны иметь противоположную направленность. Но практика показывает, что во всех случаях имеет место более или менее резкое повышение  $pK_a^{app}$  индикаторов в катион-неионных и снижение – в анион-неионных мицеллах ПАВ [11, 55, 84, 106].

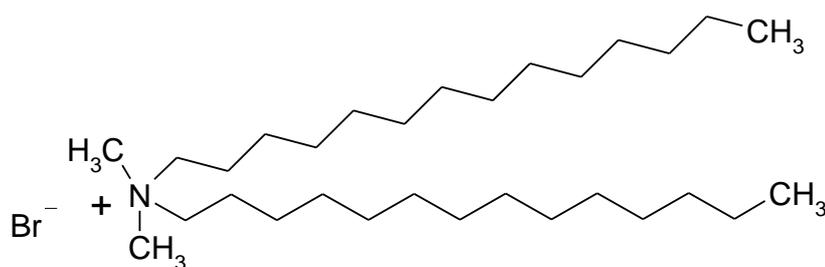
Что касается добавок неионных немицеллообразующих ПАВ, например, спиртов (1-бутанола, 1-пентанола), то они, согласно имеющимся данным [107-109], локализуются в слое Штерна и тоже снижают значения  $\beta$  ионных мицелл [110]. Однако подтверждение последнего эффекта путем исследования солевых эффектов имеется пока лишь для мицелл ДСН [55, 84].

### **1.2.5 Особенности протолитических равновесий в растворах ПАВ с двумя углеводородными хвостами**

Несмотря на разнообразие коллоидных, т.е. мицеллообразующих поверхностно-активных веществ, большинство исследований были посвящены амфифильным соединениям, которые содержат гидрофильную часть и углеводородную цепочку. Хотя многие исследования были также посвящены

поведению двухвостых (двучепочечных) поверхностно-активных веществ в воде [50, 111-115], их число несоизмеримо с количеством работ, связанных с ПАВ с одной углеводородной цепью. Это относится, в частности, к изучению мицелл ПАВ в воде с помощью кислотно-основных, флуоресцентных, и сольватохромных индикаторных красителей [76, 83, 116, 117].

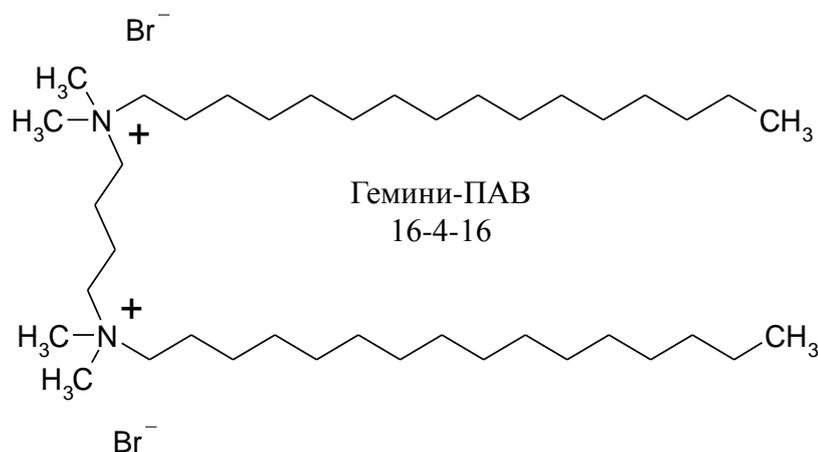
Главной особенностью двухвостых ПАВ является их склонность к образованию бислоев и везикул [96, 113-115, 117, 118]; структура бислоя схематически представлена на рис. 1.2. С этой точки зрения, мицеллярные растворы таких ПАВ напоминают суспензии фосфолипидных липосом. Ниже представлена в качестве примера структурная формула бромиды ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония, который был предметом исследования в настоящей диссертации.



Особенности структуры агрегатов таких ПАВ дают о себе знать при измерении спектров сольватохромного бетаина Райхардта в растворах бромидов ди-*n*-додецил-, ди-*n*-гексадецил-, и ди-*n*-октадецилдиметиламмоний: спектральный сдвиг незначителен, и в результате делается вывод: «по-видимому краситель не связывается катионными везикулами в сколько-нибудь заметной степени» [76].

В то же время, Лукас [117], а затем Драммонд и Гризер [83] с успехом использовал ионизацию длинноцепочечного 4-алкил-7-гидроксикумарина ( $\text{HB} \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}^+$ ) для исследования электростатического поверхностного потенциала везикул ди-*n*-додецил- и ди-*n*-октадецилдиметиламмоний бромиды в водных растворах.

Пока также немногочисленны исследования кислотно-основных равновесий в растворах «сдвоенных», или димерных ПАВ, так называемых гемини-ПАВ; ниже представлена структура гемини-ПАВ 16-4-16, из которой становится понятной номенклатура сдвоенных ПАВ:



В качестве примеров упомянем статьи Захаровой и др. [119], а также Карпичева [120] и Водолазкой и др. [121], посвященные растворам таких ПАВ. В сущности, катионные каликсарены с длинными углеводородными хвостами также могут рассматриваться как ПАВ, ковалентно связанные в своего рода «пучки», например, каликс[4]арены с холиновым фрагментом, образующие в водных растворах агрегаты, подобные мицеллам ионных ПАВ [122].

### 1.3 Обратные микроэмульсии как среды для протолитических процессов

Обратные микроэмульсии, то есть стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) термодинамически устойчивые дисперсии воды в малополярных органических растворителях, являются важной разновидностью организованных растворов [86, 123, 124]. Вода в этих наноразмерных каплях обладает своеобразными свойствами, которые давно уже стали предметом многочисленных исследований [125-127]. Такие системы нашли чрезвычайно важное применение в качестве реакторов для синтеза наночастиц, размер которых лимитируется размером самих водных капель

[126-128]. На рис. 1.5 схематически изображены наноразмерные капли воды в неполярном растворителе, стабилизированные одним сортом ПАВ либо смесью ПАВ с длинным углеводородным хвостом и ко-ПАВ, в качестве которого обычно выступает ограниченно растворимый в воде спирт: бутиловый, амиловый, и т.д.

Ключевой характеристикой микроэмульсий является отношение концентраций воды и ПАВ, обозначаемое обычно символом  $W$ . Чем выше значение этого параметра, тем более широкие возможности открываются для проведения разнообразных химических реакций, а также физико- и биохимических процессов.

Наибольшие значения  $W$ , около 50 или даже выше, достигаются как правило при использовании в качестве солюбилизатора воды в углеводородных растворителях натриевой соли ди-(2-этилгексилового) эфира сульфоянтарной кислоты – анионного ПАВ с коммерческим названием Аэрозоль ОТ [86, 123, 125-129].

Что касается использования катионных ПАВ, таких, как хлорид (бромид) цетилтриметиламмония [129-133], пропионат *n*-додециламмония [129], хлорид бензил-*n*-гексадецилдиметиламмония [129, 134] или бромид ди-*n*-додецилдиметиламмония [135, 136], то здесь значения  $W$  как правило заметно ниже и в перечисленных случаях составляют в трихлорметане, *n*-гексане и бензоле от 4 до 18. Кроме того, в отличие от Аэрозоля ОТ, катионные ПАВ солюбилизируют воду в неполярных средах обычно лишь в присутствии ко-ПАВ, например, амилового и *n*-гексилового спиртов. Более высокие значения  $W$  удается получить с использованием катионных ПАВ, молекулы которых содержат два углеводородных радикала, и особенно смеси таких «двуххвостых» соединений с обычными катионными ПАВ. Так, в *n*-гептане смесь хлоридов ди-*n*-додецилдиметиламмония и *n*-додецилтриметиламмония позволяет солюбилизировать воду со значением  $W = 42$  [137]. Значение  $W$  зависит не только от природы ПАВ, но и от выбранного неполярного растворителя.

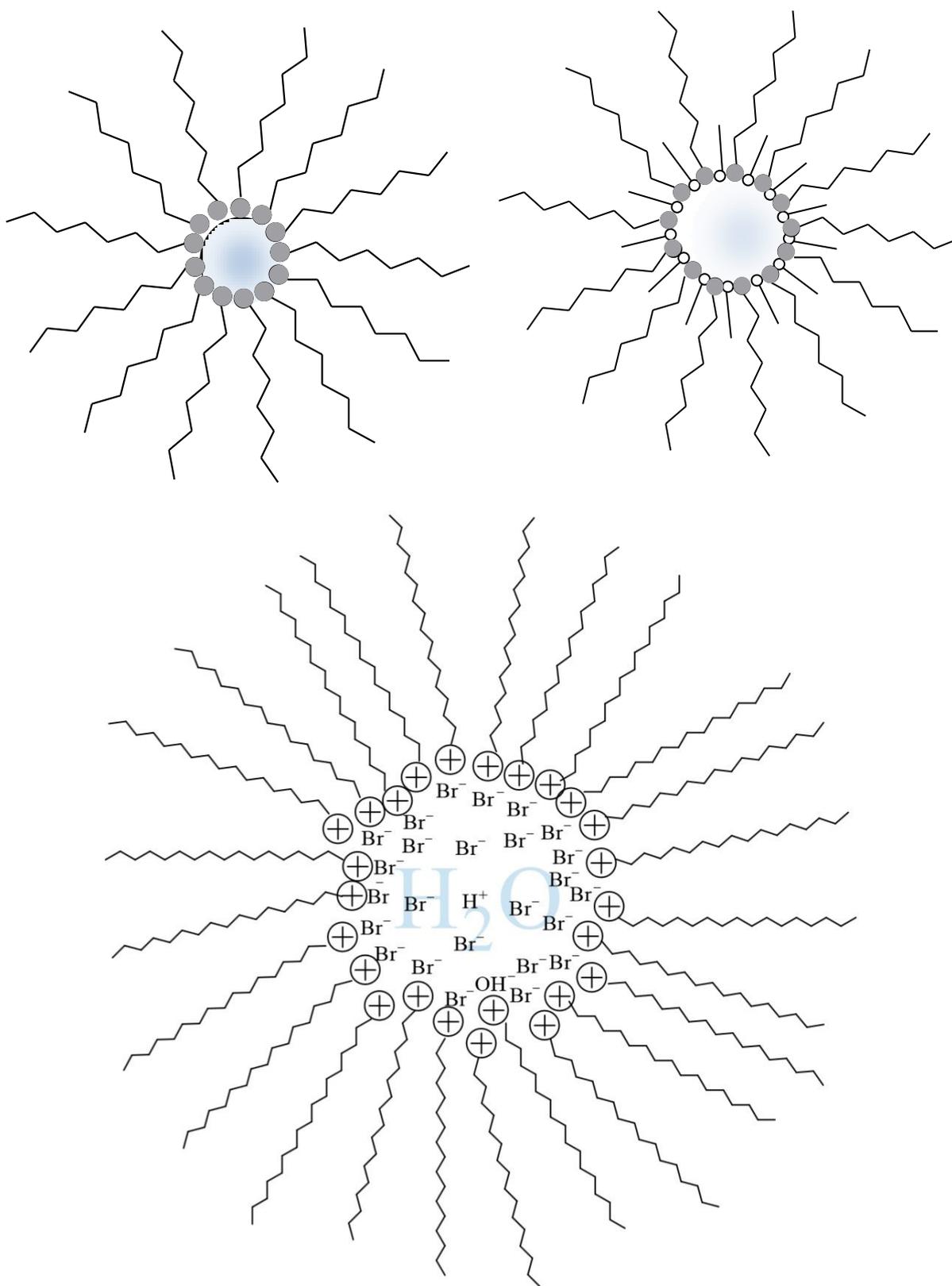


Рисунок 1.5 Схематическое изображение обращенных микроэмульсий. Вверху: микроэмульсии на основе ионного ПАВ (слева) и ПАВ + ко-ПАВ (справа). Внизу: наноразмерная капля воды, стабилизированная катионным ПАВ

Так, в то время как в *n*-гексане с бромидом ди-*n*-додецилдиметиламмония наибольшее значение  $W$  составило, вероятно, 19.1 [138], в тетрадекане удалось в той же работе получить значения  $W = 54, 62$  и даже 70.

В таблице 1.2 собраны некоторые типичные характеристики обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ.

Помимо ИК- и ЯМР-спектроскопии, для зондирования свойств нанодисперсной воды широко практикуется введение разнообразных реагентов, и прежде всего – сольватохромных, флуоресцентных и кислотно-основных индикаторов. Для систем на основе АОТ эти вопросы были подробно рассмотрены в работах кафедры физической химии [86, 124, 139]; там же имеются ссылки на обширную литературу и разобраны основные затруднения, возникающие при использовании указанных реагентов. При этом многие проблемы, имеющие место для систем на основе АОТ, столь же актуальны и для обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ.

Хорошим примером использования флуоресцентных проб на основе пирена является работа Фендлера с сотрудниками, посвященная исследованию систем на основе пропионата *n*-додециламмония [140]. Недавно было показано, что одно из этих соединений, а именно, соль 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфоната, может быть использовано для получения новой информации об обращенных микроэмульсиях на основе АОТ и ЦТАБ путем исследования динамики переноса протона [141]. Исследовались также фотофизические свойства эозина в обращенных микроэмульсиях на основе АОТ и хлорида бензилцетилдиметиламмония [134].

Для оценки полярности внутренности микрокапель на основе катионного и анионного ПАВ был использован стандартный сольватохромный бетаин Райхардта [138]. Примечательно, что в микроэмульсиях на основе бромида ди-*n*-додецилдиметиламмония как в *n*-гексане, так и в тетрадекане, на широком интервале значений  $W$  значения  $E_T^N$  варьируют вблизи 0.60, в то время как в случае анионного АОТ  $E_T^N = 0.78$ .

**Значения  $W$  для некоторых обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ**

Состав обращенной микроэмульсии	$W$	Автор статьи (год)
Вода – ЦТАБ – 1-пентанол – гексан	8.3	Холлидей (2010) [131]
Вода – ЦТАБ – 1-октанол – циклогексан	10	Кранс (2012) [123]
Вода – цетилпиридиний бромид – 1-бутанол – гексан	38	Зуев (2003) [142]
Вода – ЦТАБ – $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3–8	Сандо (2005) [143]
Вода – бензилцетилдиметиламмоний хлорид – бензол	25	Алтамирано (2015) [144]
Вода – дидодецилдиметиламмоний бромид – тетрадекан	70	Драммонд (1989) [138]
Вода – дидодецилдиметиламмоний бромид – гексан	19	
Вода – дидодецилдиметиламмоний бромид – гексан (октан, декан, додекан)	14	Эванс (1983) [145]
Вода – ЦТАБ – $\text{CHCl}_3$	1–4	Ходжо (2006) [133]
Вода – ЦТАБ – 1-пентанол – циклогексан	30	Кранс (2005) [146]
Вода – цетилтриметиламмоний хлорид – 1-гексанол – циклогексан	8	Хасанин (2010) [132]
Вода – ЦТАБ – 1-гексанол – изооктан	20	Мело (2001) [126]
Вода – ЦТАБ – 1-гексанол – изооктан (1:9)	40	Басу (2010) [147]
Вода – ЦТАБ – 1-гексанол – изооктан	52	Маити (2010) [148]
Вода – додециламмоний пропионат – циклогексан	5	Фендлер (1978) [140]
Вода – додециламмоний пропионат – бензол	5.5	Ель Сеуд (1989) [129]
Вода – цетилтриметиламмоний хлорид – $\text{CHCl}_3$	2–5	Ель Сеуд (1984) [130]

Это соответствует различию в значениях  $E_T^N$  в прямых мицеллах катионных и анионных ПАВ в воде (см. раздел 1.2), хотя сами значения, особенно для катионного ПАВ, в обращенных микроэмульсиях несколько ниже.

Хотя размер индикаторной молекулы достаточно велик (по имеющимся оценкам, молекула стандартного бетаина уместается в условный ящик объемом около  $1 \text{ нм}^3$  [11]), она локализуется, вероятно, в области Штерна, и именно полярность последней отражают значения  $E_T^N$ .

Как известно, большинство исследователей выделяют как минимум две, а иногда и три области водной нанодисперсной фазы: вода, связанная гидрофильными частями ПАВ и более свободная вода, а в случае больших значений  $W$  – и вода, свойства которой уже близки к свойствам обычной объемной воды.

С точки зрения поставленной в настоящей диссертации цели наибольший интерес представляет выяснение свойств солюбилизированных водных капель как реакционных сред. Речь идет, прежде всего, о проблеме рН внутри водной капли, с учетом характера распределения ионов по отношению к вогнутой поверхности, образованной положительно заряженными катионными головками ПАВ. Из предыдущих исследований, проведенных с анионным АОТ [86, 123, 124, 139], хорошо известно, что внутри наноразмерных капель возникает градиент рН. Естественно, в системах на основе катионных ПАВ такой градиент будет иметь противоположное направление, и концентрация ионов  $\text{H}^+$  в центре капли будет выше, чем вблизи поверхности. Далее, степень связывания противоионов ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), в области Штерна будет неполной, и остальные анионы будут рассредоточены в диффузной части ДЭС. Но при этом диаметр капель составляет всего несколько нанометров.

Хотя в литературе имеются оценки рН водной фазы с помощью ЯМР-спектроскопии [131], обычно используются значения рН водных растворов, определенные при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом перед их введением в систему углеводород + ПАВ (и ко-ПАВ). Но при введении буферных смесей или кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) могут возникать осложнения за счет

перехода этих компонентов в неполярную фазу, особенно если там имеется спирт, добавляемый как ко-ПАВ. Вероятно, нет оснований считать, что ко-ПАВ (спирт) полностью связан микроэмульсиями; в этом случае нужно учитывать, что растворимость компонентов буферных систем в объемной фазе может быть выше, чем в соответствующем чистом углеводороде. Обычно стремятся выбрать такие буферные системы и индикаторы, чтобы были веские основания предполагать их ориентацию в тех или иных участках нанокაпель.

Сводку ранних работ по индикаторным равновесиям в обращенных микроэмульсиях можно найти в обзоре Эль Сеуда [129].

Для более надежного связывания индикаторов водными нанокაпельями обычно выбирают гидрофильные соединения [149, 150].

Особое место занимает методика исследования обращенных микроэмульсий, в которых ПАВ является буфером. Речь идет о дисперсиях воды в бензоле, солюбилизированных пропионатом *n*-додециламмония: индикаторные равновесия в этой системе исследованы фактически как в карбоксилатном буферном растворе [151]. Исследование поведения флуоресцеина в таких же микроэмульсиях показали сильное смещение равновесия в сторону дианиона  $B^{2-}$ , который преобладает даже в растворах HCl в нанокაпельях воды [152].

Имеется пример того, что различие значений  $pK_a^{app}$ , рассчитанных с использованием начальных значений pH для разных буферных систем, уменьшается после учета ионного обмена в области Штерна и пониженной полярности нанодисперсной воды, солюбилизированной хлоридом бензилцетилдиметиламмония [150]. В этой работе не использован ко-ПАВ, как и при исследовании тимолового синего и метилоранжа в системах вода–ЦТАБ (ЦТАХ)–хлороформ [130]. Впрочем, значения  $W$  в последней работе не превышали 5.

Кислотно-основные и таутомерные превращения родамина B исследовались недавно в системе вода–ЦТАХ–1-гексанол–циклогексан [132].

По всей видимости, нельзя при этом исключить извлечение нейтральной в форме неводную фазу в виде бесцветного лактонного таутомера.

В отличие от мицелл в водной среде, в обращенных системах использование индикаторов с длинным углеводородным хвостом уже не является панацеей, так как они могут оказаться растворимыми в объемной малополярной фазе. Возможно, такие индикаторы могут ориентироваться и на границе раздела углеводород/нанокапля, как это имеет место в случае макроскопических фаз [153].

Для исследования собственно водной дисперсной фазы желательно использовать индикаторы, заряженные одноименно с ионными головками ПАВ, во избежание связывания в вогнутом слое Штерна. Но одноименно заряженные ионы – это, как правило, протонированные азотистые основания, которые могут переходить в неполярную органическую фазу в виде ионных ассоциатов с  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$ . Кроме того, анионы буферных компонентов могут экстрагироваться в органическую фазу в виде ионных ассоциатов с дифильными катионами.

Все это осложняет исследование рассмотренных систем.

#### **1.4 Выбор нанодисперсных систем для исследования**

Разнообразие ПАВ – катионных аммониевых, фосфониевых и имидазолиниевых, анионных алкилсульфатов, сульфонатов, карбоксилатов и фосфатов, неионных оксиэтилированных, анионных оксиэтилированных, цвиттер-ионных, двухвостых, сдвоенных (димерных), а также ПАВ с двумя гидрофильными и одним углеводородным радикалом, с гидрофильными частями – создает широкий выбор систем для исследования протекания в них кислотно-основных процессов. Кроме того, в последнее время, в т.ч. в работах кафедры физической химии ХНУ им. В.Н. Каразина, исследовались агрегаты, образованные каликсаренами, дендримерами, а также наночастицы кремнезема, модифицированные адслоями катионных ПАВ, и даже сферические полимерные полиэлектролитные щетки (brushes).

В данной работе было выбрано наиболее распространенное катионное ПАВ, ЦТАБ, для более детального количественного исследования влияния гидрофобного противоиона (тозилата) и добавки неионного соединения (бутанола), а также двухвостое ПАВ ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний бромид и два других представителя ПАВ с двумя углеводородными хвостами, Этония и гемини-ПАВ 16-4-16.

В качестве инструментов для исследования выбрана серия кислотно-основных индикаторов: сульфопфталеины (бромфеноловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, тимоловый синий), родственный им сульфифлуоресцеин, способный к таутомерной перегруппировке простой метиловый (метилфлуоресцеин) и сложный дециловый (децилфлуоресцеин) эфиры флуоресцеина, сольватохромные индикаторы метилоранж и два бетаина Райхардта, а также *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамин – реагент, являющийся оптимальным для оценок поверхностного потенциала по нашему мнению. Кроме того, были использованы специально синтезированные ранее неизвестные нитропроизводные сульфифлуоресцеина. Некоторые из этих индикаторов также использовались при исследовании обращенных мицелл на основе перечисленных катионных ПАВ в различных органических растворителях.

Поскольку в качестве примера лиофобной коллоидной системы для сопоставления с лиофильными была выбрана дисперсия детонационных наноалмазов с размером первичных частиц 3 нм, некоторые из перечисленных индикаторных красителей, а также бенгальский розовый Б, бетаин Райхардта, метилоранж, 5'-аминофлуоресцеин, бромфеноловый синий, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, флуоресцеинизотиоцианат, метилфлуоресцеин, сульфифлуоресцеин 4,5-динитросульфифлуоресцеин, 2,4,5,7-тетранитросульфифлуоресцеин, флуоресцеин, незамещенный метиловый эфир родамина, псевдоизоцианин, эозин, были использованы для исследования и этой системы.

Краткому рассмотрению гидрозолей детонационных наноалмазов как системы принципиально отличающейся от рассмотренных выше гидрофильных дисперсий посвящен следующий раздел.

### **1.5 Основные свойства водных дисперсий детонационных наноалмазов**

В последнее время интерес к применению детонационных наноалмазов в различных областях науки и техники заметно возрастает [154-156]. В связи с этим необходимо более детально рассмотреть состояние этих объектов в растворах, поскольку соответствующие гидрозоли все еще неоднозначно охарактеризованы, хотя их первичные частицы являются наименьшими из всех доступных форм алмазов. Эти растворы предлагаются поставщиками рынка как источник первичных частиц диаметром 4–10 нм. Обычно используют исходный коммерческий порошок, ошибочно полагая, что можно легко получить коллоидный раствор и разбить эти агрегаты перемешиванием в воде или воздействием ультразвука [157]. Ни одна из этих методик не работает.

Первичные частицы детонационных наноалмазов склонны к агрегации под действием кулоновских сил в прочные агломераты [158]. Предполагается, что полученные детонационные наноалмазы состоят преимущественно из агломератов, образованных благодаря вышеупомянутым межчастичным взаимодействиям. При проведении в оптимальных условиях измельчение путем помола частиц крупных детонационных наноалмазов в водной суспензии приводит к образованию черного коллоидного раствора превосходно дезинтегрированных первичных частиц [159]. Этот водный раствор коллоидных частиц из нанокристаллов является кинетически стабильным, но разбавление водой приводит к агрегации.

Здесь нельзя также не отметить появившийся совсем недавно новый метод получения наноалмазов воздействием лазерного луча на этиловый спирт в газовой фазе [160].

Коллоидная химия углеродных наноматериалов и, в частности, диспергированных наноалмазов имеет длинную и богатую историю.

Системы, подобные использованным в настоящей диссертации, но с несколько бóльшими частицами, уже изучали ранее [161, 162], тогда как рамановские спектры гидрозольа опубликованы только недавно [163], при этом размер алмазного ядра составлял 2 нм.

Как положительно, так и отрицательно заряженные частицы наноалмазов изучали в воде [155, 164, 165] и в диметилсульфоксиде [166, 167]. Была опубликована зависимость электрокинетического потенциала,  $\zeta$ , от pH [164, 165, 168-172] и от добавок неорганических электролитов [168, 169, 173, 174], также как и зависимость размера частиц от pH [162, 172, 175]. Данные наблюдения обсуждались с точки зрения адсорбции ионов, исследования электрического заряда и кислотно-основных реакций на поверхности. Кроме того, подробно изучена адсорбция катионного флуоресцентного красителя пропидий йодида как на положительных, так и на отрицательно заряженных частицах наноалмазов [170, 176].

Как правило, коллоидная стабильность гидрозольа обусловлена наличием заряженной поверхности, которая формирует защитный двойной электрический слой. В случае образцов наноалмазов, однако, способ обработки детонационного материала остается коммерческой тайной. Но даже если процедуры предварительной обработки окислением и так называемой деагглютинации известны, а свойства – воспроизводимыми, то поверхность и ее химический состав по-прежнему позволяют рассматривать гидрозоль наноалмазов как в некоторой степени плохо определенную (ill-defined) коллоидную систему.

Теоретическое рассмотрение свойств поверхности «голых» первичных частиц наноалмазов [177-179] позволило выявить наличие [100] граней с положительным электрическим потенциалом, тогда как графитовые поверхности [111] обладают отрицательным потенциалом. Это обосновывает механизм спонтанной агрегации первичных частиц во вторичные [177, 178]. Следует отметить, однако, что коллоидные системы наноалмазов как правило обладают существенным зета-потенциалом. Последнее, в свою очередь, не

может быть обусловлено только лишь распределением заряда в нейтральных частицах.

Происхождение поверхностного заряда следует приписать функциональным группам, которые практически неизбежно появляются при переходе от детонационной шихты к конечной высокодисперсной системе. Такая «принудительная» модификация создает различные эфиры, лактоны, пироновые группы, кислотные ангидриды, карбоксильные и amino группы, амиды и т.д. Например, было показано, что в зависимости от шести различных вариантов обработки значения зета-потенциала варьируют от  $\zeta = +47.1$  до  $\zeta = -51.2$  мВ [170].

Таким образом, очень важно определить поверхностные группы для любого образца наноалмазов, учитывая разную процедуру обработки детонационной сажи, которая применяется в настоящее время.

Наиболее часто используемым для этого инструментом являются колебательные спектры. Детальное рассмотрение ИК спектров детонационных наноалмазов было сделано Жиангом и Ксу [180, 181]. Исходя из этих и более ранних публикаций, можно сделать вывод о том, что наиболее характерными являются полосы  $\geq 3400$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  связанной OH,  $\nu_{\text{OH}}$  воды и третичного спирта,  $\nu_{\text{NH}}$  связанной NH), 2961–2887  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ), 1783–1755  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  кетонов, лактамов, эфиров и карбоксильных групп), 1698–1587  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{OH}}$  воды,  $\nu_{\text{C=O}}$  амидов), 1480 ( $\delta_{\text{CH}}$ ), 1395–1254  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$  эфира,  $\delta_{\text{CNH}}$ ), 1194–959  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CCC}}$ ,  $\delta_{\text{OH}}$ ,  $\delta_{\text{COC}}$ ), 550  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CCC}}$ ,  $\delta_{\text{NCO}}$ ). После того как гранулы подвергаются воздействию воздуха, происходит адсорбция воды на участках, являющихся кислотами и основаниями Льюиса [182].

Миронов с сотрудниками [183] исследовали пять разных образцов наноалмазов и приписали полосы 3450–3430  $\text{см}^{-1}$  частотам  $\nu_{\text{OH}}$ , 1790–1730  $\text{см}^{-1}$   $\nu_{\text{C=O}}$  карбонильных и карбоксильных групп, а 2960–2880  $\text{см}^{-1}$  – C-H колебаниям в углеводородной цепи алканов. Широкие полосы поглощения 1640–1620 и 1400–1300  $\text{см}^{-1}$  являются суперпозицией различных полос с  $\delta_{\text{OH}}$

адсорбированной воды в первом случае и  $\delta_{\text{CH}}$  во втором. Эти авторы также показали колебания О-нитрозо и нитрогрупп [183]. Данные Кулаковой [184] тоже соответствуют колебаниям  $\nu_{\text{C=O}}$  (1790–1730  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\delta_{\text{OH}}$  (3400 и 1640  $\text{cm}^{-1}$  соответственно), тогда как поглощения в области 1140–1100  $\text{cm}^{-1}$  следует отнести к эфирным группам С–О–С,  $\text{NO}_2$ , ОН,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Вероятным является и наличие амидо, амино и цианогрупп [184]. Ксу [185] приписывает полосы 2930 и 2850  $\text{cm}^{-1}$  асимметричным и симметричным валентным колебаниям С–Н, а 1765  $\text{cm}^{-1}$  – колебаниям С=О. Так как полосы 3434 и 3429  $\text{cm}^{-1}$  и 1629  $\text{cm}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu_{\text{OH}}$  и  $\delta_{\text{OH}}$  соответственно, авторы предполагают также наличие валентных и деформационных колебаний N–Н аминогрупп при соответствующих волновых числах [185]. Подобные выводы сделали Шендерова и сотрудники для полосы 3432  $\text{cm}^{-1}$ . По их данным, эта полоса соответствует колебаниям  $\text{NH}_2$ , =NH, и >NH групп, а 1632  $\text{cm}^{-1}$  – колебаниям  $\text{NH}_2$  и >C=C< групп, наряду с отнесением колебания 3573  $\text{cm}^{-1}$  к ОН (свободной), 2960–2858  $\text{cm}^{-1}$  – к метильной и метиленовой группам, 1799 и 1725  $\text{cm}^{-1}$  – к ангидриду, 1120  $\text{cm}^{-1}$  – к колебаниям С–ОН, адсорбированного СО и  $\text{CO}_2$ , и т.д. [186]. Десаи и сотрудники [168] также приписывают полосу 1637  $\text{cm}^{-1}$  как О–Н, так и N–Н колебаниям; 2970–2856  $\text{cm}^{-1}$  и 1382  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют С–Н колебаниям, 3405  $\text{cm}^{-1}$  – О–Н, и 1122  $\text{cm}^{-1}$  – С–О–С колебаниям. Мочалин и др. [187] относят полосу 1640  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния света суперпозиции колебаний С=C, валентных колебаний О–Н и С=О.

В целом, не удивительно, что детонационные наноалмазы всегда содержат около 2% азота. Поэтому, кроме существующих дефектов азота решетки наноалмазов, которые проявляются при фотолюминесценции, некоторые авторы отмечают присутствие азотсодержащих групп на поверхности [155, 164, 168, 180, 181, 183-186].

Однако полосы таких групп в некоторой мере скрыты в ИК-спектрах. Возможно, вследствие этого некоторые авторы относят колебательные полосы, не беря в расчет амино, амидо и нитрогруппы [171, 188-192]. Так, Крюгер [189] сообщает, что для разных образцов наноалмазов наблюдаются полосы около

3430  $\text{cm}^{-1}$  (широкая и интенсивная) и 1630  $\text{cm}^{-1}$  (валентные и деформационные колебания ассоциированных групп ОН), 1781–1707  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  кетонов), 2954–2851  $\text{cm}^{-1}$  и 1460, 1459  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$  и  $\delta_{\text{CH}}$  колебания для углеродных атомов в  $\text{sp}^3$  гибридизации), 1416–1361  $\text{cm}^{-1}$  и 1128, 1114 ( $\delta_{\text{COH}}$  и  $\nu_{\text{C-O}}$  спиртов).

Имеются и другие данные по ИК-спектроскопии [164, 171, 188, 191-193], которые можно обобщить следующим образом. Область 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  соответствует колебаниям  $\nu_{\text{OH}}$  спиртов, карбоксильных групп и адсорбированной воды (с максимумом при 3420  $\text{cm}^{-1}$ ); слабая полоса при 3690  $\text{cm}^{-1}$  соответствует неассоциированным ОН группам. Полосы в области 2970–2856  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям С–Н групп, тогда как полосы 2370 и 2086  $\text{cm}^{-1}$  относят к молекулам  $\text{CO}_2$ , адсорбированным на гранулах и кетонах, соответственно. Валентные колебания, наблюдаемые в области от 1865 до 1700  $\text{cm}^{-1}$ , дают основания полагать наличие лактонов,  $\text{COOH}$  групп, эфиров и кетонов. Поглощение при 1620–1630  $\text{cm}^{-1}$  и некоторые соседние полосы приписывают  $\delta_{\text{OH}}$  воды и в некоторых случаях также группам С=C и С=О, а полосы 1384 и 1394  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют  $\delta_{\text{OH}}$  карбоксильных групп и  $\delta_{\text{CH}}$ , соответственно. Полосу 1456  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к колебаниям С=C [192], а ранее эта полоса была отнесена к  $\delta_{\text{CH}}$  [189]. Поглощение в области 1370–1100  $\text{cm}^{-1}$  соответствует эфирам, лактонам, ангидридам кислот и эпокси-группам. Сообщалось также о том, что деформационные колебания карбоксилатных групп С–O<sup>-</sup> соответствуют 1370–1320  $\text{cm}^{-1}$  [188].

Следует отметить, что вышеуказанные результаты относятся, как правило, к образцам из разных источников. Происхождение образцов наноалмазов и последующие процедуры, такие как нагревание, обработка водородом и т.д., влияют на ИК спектры, которые отражают изменения поверхностных групп. Так, например, в результате механохимической обработки снижается сравнительная интенсивность карбоксильных групп по сравнению с аминогруппами [179]. Интенсивность полос кислородсодержащих групп уменьшается, а  $\text{CH}_2$ -групп (2920–2875  $\text{cm}^{-1}$ ) – увеличивается в обработанных водородом образцах по сравнению с необработанными [165].

Подобные изменения наблюдали и в результате нагревания при 700 °С в вакууме [172], причем в обоих случаях отрицательный зета-потенциал частиц наноалмазов в воде менялся на положительный. Окисление смесью азотной и серной кислот при воздействии ультразвука [168] приводит к появлению выраженного плеча при 1728 см<sup>-1</sup>, в соответствии с гипотезой карбоксилирования [168]. На коллоидное поведение в воде, однако, проведение такой процедуры практически не влияет [168]. В результате модификации наноалмазов аминами обнаружены полосы колебаний N–H от 1650 до 1450 см<sup>-1</sup> [194]. Другой тип аминированного наноалмаза более подробно изучил Мочалин [187]. Интенсивную полосу 1665 см<sup>-1</sup> следует отнести валентным колебаниям вторичного амида, что является результатом модификации COOH наноалмаза этилендиамином. Наблюдается интенсивная полоса 1765 см<sup>-1</sup>, которая относится к C=O колебаниям как модифицированного, так и немодифицированного наноалмаза, откуда следует, что она относится к неамидным карбонильным группам.

Очевидно, что образование вторичных коллоидных частиц определяется составом и зарядом на границе раздела первичных частиц наноалмазов. Так как многие свойства зависят в основном от размера частиц, для фракционирования полидисперсной коллоидной системы применяли центрифугирование и ультрацентрифугирование [188, 193, 195]. В результате оказалось возможным отделить даже частицы с размером 3 нм [188]. С другой стороны оказывается, что большие вторичные агрегаты первичных 4–5 нм частиц детонационных наноалмазов являются пористыми по данным адсорбции БЭТ и других методов [173, 195]; сообщалось также о возможности возникновения фрактальных структур [166, 169]. Вязкость гидрозолей наноалмазов уменьшается с разбавлением [175], а концентрированная система (10–12 г/100 мл) является гидрогелем. Добавки электролитов в конечном счете приводят к коагуляции [168], в то время как явление ассоциации положительно заряженных частиц наноалмазов с отрицательными наночастицами SiO<sub>2</sub> [164] следует рассматривать как пример взаимной коагуляции, а также адагуляции, т.е.

коагуляции вследствие прилипания коллоидных частиц к твердым поверхностям большого размера. Все эти явления имеют важное значение для использования гидрозолей наноалмазов в различных областях, особенно в биомедицине [196, 197] – из-за наличия электролитов в биологических жидких средах.

Вышеупомянутые свойства зависят от происхождения образцов наноалмазов, но некоторые основные из них носят общий характер.

Несмотря на вышеуказанную ключевую роль ДЭС для стабильности гидрозолей наноалмазов, детальных исследований в этом направлении имеется сравнительно мало. Отметим здесь работы, посвященные анализу применимости различных уравнений для описания электрофореза гидрозолей с размером частиц 5 и 50 нм в водных растворах хлоридов лития, натрия, и калия [173]. Что касается зависимостей зета-потенциала от pH, то они трактовались обычно в терминах адсорбции ионов водорода и гидроксидов [162, 169]. Имеется работа, в которой исследована зависимость зета-потенциала от ионной силы раствора, и на основании этих данных теоретически оценено значение поверхностного потенциала,  $\psi$ , наночастиц алмазов [174]. Существенно, что несмотря на проведенные рядом авторов исследования стабильности гидрозолей наноалмазов по отношению к добавкам солей, кислот, и щелочей, практически отсутствуют работы, в которых применялась бы концепция порога быстрой коагуляции и использовалась бы теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО). Поэтому нами были проведены соответствующие исследования, включая экспериментальное определение значения  $\psi$ .

В заключение упомянем появившиеся в последнее время публикации, посвященные модификации поверхности частиц детонационных наноалмазов [198], углубленному исследованию слоев воды, окружающих частицы гидрозоль наноалмазов методом рентгеновской спектроскопии [199], а также обзору последних достижений в обсуждаемой области [200].

Часть литературного обзора опубликована в работе А1.

## РАЗДЕЛ 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

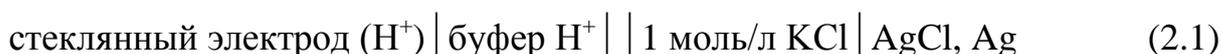
#### 2.1 Аппаратура и материалы

##### 2.1.1 Приборы

Для взвешивания использовали аналитические весы, прошедшие госповерку; точность взвешивания  $\pm 0.0002$  г.

Измерения спектров поглощения проводили с помощью спектрофотометров Hitachi U 2000 и СФ-46 (ЛОМО). Использовали набор стеклянных кювет от 0.1 до 5.0 см, в зависимости от интенсивности окраски раствора с тем расчетом, чтобы измеряемое значение оптической плотности было, как правило, в пределах от 0.1 до 1.3. Спектры измеряли против воды, в некоторых случаях – против холостого раствора, содержащего все компоненты за исключением красителя. Погрешность измерения  $A$ :  $\pm 0.0001$  ед. Измерения оптической плотности проводили в диапазоне длин волн 350-700 нм при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  (в отдельных случаях при температуре  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

Для измерения ЭДС использовали потенциометр Р-37-01 постоянного тока. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр милливольтметр рН-121 (Завод измерительных приборов, Гомель, Белоруссия). ЭДС измеряли компенсационным методом при термостатировании ( $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , в отдельных случаях при  $35.0^\circ\text{C}$ ) с использованием цепи с переносом:



Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 (Гомель, Белоруссия) и полуэлемента сравнения ЭВЛ-1МЗ с жидкостным соединением водного раствора KCl с концентрацией 1.00 моль/л. Перед измерениями проверяли водородную функцию стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 с помощью стандартных буферных растворов (рН 9.18; 6.86; 4.01; 3.56; 1.68),

и затем использовали данные градуировки при расчете значений рН рабочих растворов. Наклон зависимости ЭДС от рН обычно составлял 58–59 мВ/ед. рН.

Для термостатирования рабочих растворов использовали термостат, точность термостатирования  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , рабочая жидкость – дистиллированная вода.

Для определения содержания нитратов в растворах наноалмазов использовали  $\text{NO}_3$ -селективный электрод ЭЛИС-121 $\text{NO}_3$  (Россия). Электрод выдерживали в течение 24 часов в 0.1 моль/л водном растворе  $\text{KNO}_3$ , а затем в 0.001 моль/л  $\text{KNO}_3$  в течение двух недель. За 2 часа до работы электрод погружали в дистиллированную воду. Для градуировки использовали  $1.16 \times 10^{-5}$  моль/л,  $1.16 \times 10^{-4}$  моль/л,  $1.16 \times 10^{-3}$  моль/л и  $1.16 \times 10^{-2}$  моль/л растворы  $\text{KNO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ . В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (1.00 моль/л  $\text{KCl}$ ). Измерения проводили с жидкостным соединением  $\text{KCl}$  (1.00 моль/л  $\text{KCl}$ ) в агар-агаре. Градуировочный наклон составил 46.06 мВ/ $\text{pNO}_3$  ( $R^2 = 0.9986$ ).

Для определения содержания хлорид-ионов в растворах наноалмазов использовали  $\text{Cl}$ -селективные электроды ЭЛИС-131 $\text{Cl}$  (Россия) и электрод фирмы Orion Research, модель 93-17. Электроды вымачивали в 0.5 моль/л растворе  $\text{KCl}$  в течение суток, а затем ставили в раствор 0.001 моль/л  $\text{KCl}$  на две недели. Непосредственно перед использованием электроды помещали в дистиллированную воду. Для градуировки готовили растворы  $1.00 \times 10^{-5}$  М,  $5.00 \times 10^{-5}$  моль/л,  $5.00 \times 10^{-4}$  моль/л,  $5.00 \times 10^{-3}$  моль/л,  $5.00 \times 10^{-2}$  моль/л и  $5.00 \times 10^{-1}$  моль/л  $\text{KCl}$  при  $25^\circ\text{C}$ . В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (1.00 моль/л  $\text{KCl}$ ). Измерения проводили с жидкостным соединением  $\text{KNO}_3$  (1.00 моль/л  $\text{KNO}_3$ ) в агар-агаре. Градуировочный наклон составил 51.95 мВ/ $\text{pCl}$  ( $R^2 = 0.9995$ ) 46.00 мВ/ $\text{pCl}$  ( $R^2 = 0.9939$ ), соответственно.

Исследование распределения частиц методом динамического рассеяния света (ДРС) по размерам и измерения  $\zeta$  для растворов наноалмазов и поверхностно-активных веществ были проведены в лаборатории профессора

Пааво Киннунена, университет Аальто, Эспоо, Финляндия, и в лаборатории Национального университета пищевых технологий, Киев, Украина, на приборе Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments. Использовались капиллярные и погружные электроды для измерения зета-потенциала. Все измерения проводили при 25°C. Величины электрокинетического потенциала вычислялись на основе данных о подвижности согласно модели Смолуховского. Для каждой системы измерения  $\zeta$ -потенциала проводились не менее пяти раз с 12–42 пробегамии при различных напряжениях (30–100 В). Неопределенность измерения зета-потенциала находилась в пределах 4–6%, а размера частиц – 10–15%. Все измерения размеров частиц проводились при 25°C, а в некоторых случаях при 20, 30, 40, 50, 55°C под углом 173°.

Распределение по размерам частиц также определяли с помощью статического светорассеяния (SPC) с использованием дифракционного лазерного анализатора SALD-7100 Shimadzu. Измерения проведены Е.А. Коростелевой в лаборатории Фармстандарт-Биолек, Харьков, Украина.

ИК спектры измерены Д.Ю. Филатовым с помощью ALPHA's Platinum ATR и Д.С.Софроновым в таблетках KBr с использованием спектрометра SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup>. Спектры флуоресценции измеряли на приборе Hitachi 850. Содержание Fe определяли с помощью атомно-абсорбционного спектроскопа Селми.

Электронно-микроскопические исследования проведены кандидатом физ.-мат. наук А.П.Крышталем на физико-техническом факультете ХНУ с помощью прибора Селми ПЭМ-125К. В высоковакуумной установке ВУП-5М углеродную пленку толщиной 10-20 нм конденсировали из вольтовой дуги на свежий скол монокристаллов KCl при рабочем давлении остаточных газов 10<sup>-5</sup> Па. После промывания дистиллированной водой углеродные пленки помещали на медные электронно-микроскопические сеточки. Аликвоту изучаемого раствора капали на пленку и изучали после высушивания. Изображения регистрировали с помощью цифровой фотокамеры.

Элементный анализ наноалмазов проведен А.П.Крышталем на рентгеновском энергодисперсионном спектрографе SEM JSM-840 со спектрографом Селми EDS-1. Каплю концентрированного раствора наноалмазов помещали на силиконовую подложку и высушивали, после этого проводили измерения.

Измерения электрической проводимости проведены старшим научным сотрудником С.Т. Гогой на кафедре физической химии с использованием платинированных платиновых электродов в ячейках из молибденового стекла в установке LCR Meter GW Instek LCR-817 при частоте 1 кГц. Ячейки калибровали по 12 стандартным водным растворам хлорида калия в диапазоне концентраций от  $1 \times 10^{-4}$  до 0.01 М при  $25.00 \pm 0.05$  °С.

Измерения вязкости проводил С.Т. Гого с помощью установки ВПЖ-2 (Лабтех, Россия) с диаметром капилляра 0.56 мм при температуре  $25.0 \pm 0.2$  °С. Неопределенность измерения времени составляла  $\pm 0.1$  с.

Измерения масс-спектров с лазерной десорбцией/ионизацией (ЛДИ) и матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) были проведены на приборе Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics, оснащенном импульсным азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм; ширина импульса 3 нс) Т. Ю. Грозовым в Институте химии поверхности имени А.А.Чуйко Национальной Академии наук Украины.

### **2.1.2 Посуда**

Для приготовления рабочих растворов использовали мерные колбы вместимостью 5, 10, 25, 50, 100, 250 и 1000 мл, пипетки с делениями вместимостью 0.1, 1, 2, 5 и 10 мл, а также пипетки с одной меткой на 15 мл и 20 мл, микропипетка 2–200 мкл, бюретка на 25 мл. Вся мерная посуда перед использованием была откалибрована по воде при 25 °С. Использовали также бюксы, стаканы на 25, 50, 200 мл.

### 2.1.3 Реактивы

Поверхностно–активные вещества.

*Катионные ПАВ.* В работе использовали цетилпиридиний хлорид и цетилтриметиламмоний бромид (99%) фирмы Merck без дополнительной очистки.

Ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний бромид (ДТДАБ) был синтезирован научным сотрудником С.В. Шеховцовым на кафедре физической химии по следующей методике. Смесь 40 г *N,N*-диметил-*n*-тетрадециламина и 45.9 г 1-бромтетрадекана с 0.2 г карбоната натрия и 50 мл 1-бутанола нагревают 5 часов при слабом кипении в 300 мл колбе с обратным холодильником. Горячую реакционную смесь отфильтровывают, разбавляя нагретым этилацетатом, затем оставляют охлаждаться. Белый осадок отфильтровывают, промывая 100 мл этилацетата и высушивали под вакуумом при 100-110°C. Выход продукта: 74 г (86%). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>1</sub>), Mercury Varian VX-200 (200 MHz),  $\delta$  /ppm = 0.862 t (6H), 1.15-1.45 m (44H), 1.7 m (4H), 3.4 s (6H), 3.49 m (4H).

1,2-Этилен-бис-(*N*-децилоксикарбонилметил-*N,N*-диметиламмоний) дихлорид (Этоний), синтезированный на Опытном производстве института органической химии НАН Украины, был любезно предоставлен нам членом-корреспондентом НАН Украины профессором В.И. Кальченко.

Катионный гемини-ПАВ 16–4–16 был синтезирован С.В. Шеховцовым по методике, описанной ранее [121].

*Анионные ПАВ.* В работе использовали додецилсульфат натрия (99%), додецилбензолсульфонат натрия (80%) фирмы Sigma. *n*-Тетрадецил–, *n*-гексадецилсульфат натрия («хч») предоставлены профессором С.Н. Штыковым (Саратовский государственный университет, Россия). *n*-Бутил–, *n*-пентил–, *n*-гексил–, *n*-гептил–, *n*-октил–, *n*-нонил–, *n*-децил–, *n*-додецилсульфонаты натрия марки х.ч., предоставленные А.Ю. Куликовым, использовали без дополнительной очистки.

*Неионные* ПАВ. Использовали Бридж-35 фирмы Sigma без дополнительной очистки.

*Цвиттер-ионное* ПАВ. В работе использовали цетилдиметиламмонийпропансульфонат фирмы Sigma.

Раствор белка лизоцима (Aldrich, молекулярная масса  $\approx 14.2 \times 10^3$ ) был предоставлен Т.Ю. Громовым.

#### Индикаторные красители.

Препараты красителей бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, бромкрезолового пурпурового, тимолового синего, метилового оранжевого, хинальдинового красного производства Минхимпрома использовались, как правило, без дополнительной очистки. Препарат родамина Б, флуоресцеина, аминифлуоресцеина, флуоресцеина изотиоцианата, йодида псевдоизоцианина, бенгальского розового Б использовали хроматографически чистые. Очищенные препараты сольватохромных красителей 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил) фенолят ( $E_T(30)$ ) и исследовавшийся ранее 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлорфенолят (дихлорбетаин), [201], были предоставлены профессором Кр. Райхардтом (университет г. Марбурга, Германия). Препараты  $N,N'$ -ди-*n*-октадецилродамина, и *n*-децилфлуоресцеина синтезированы и предоставлены нам В.И. Алексеевой и Л.П. Саввиной (НИОПиК, г. Москва, Россия). Метилфлуоресцеин был синтезирован (по методике Фишера и Геппа [202]) и очищен С.В. Шеховцовым (ХНУ им. В.Н. Каразина, г. Харьков, Украина) [203].

Стабильность растворов индикаторов во времени систематически контролировали по спектрам поглощения.

Препараты сульфофлуоресцеина 4,5-динитросульфофлуоресцеина, 2,4,5,7-тетранитросульфофлуоресцеина синтезированы С.В. Шеховцовым.

*Синтез сульфофлуоресцеина.* 14 г  $P_4O_{10}$  аккуратно добавляют к 10 мл 85 масс. % водной фосфорной кислоты. Смесь перемешивают при нагревании до  $100^\circ C$  с получением прозрачного раствора. 5.0 г соли аммония 2-сульфобензойной кислоты медленно растворили в реакционной смеси при 150

°С. Затем постепенно добавляют 5.0 г резорцина, и образовавшийся темно красный продукт нагревают до 170–190 °С в течение 3 часов. Одновременно с ходом реакции целевой продукт осаждается в виде мелких блестящих пурпурных кристаллов, и масса становится более вязкой. Реакционную смесь охлаждают до 80–90 °С и разбавили 150 мл 50 об. % смесью этанол–вода. После отфильтровывания, промывки этанолом (95.6 масс. %) и осушки получили 6.29 г неочищенного осадка. Так как сульфофлуоресцеин относительно плохо растворим в большинстве легкодоступных растворителей, перекристаллизацию проводили через превращение соединения в его растворимую динатриевую соль с последующим подкислением раствором HCl [204]. Раствор динатриевой соли (1 г) в 1000 мл воды нагревают до кипения, затем подкисляют подходящим количеством HCl, и медленно охлаждают. Это приводит к осаждению сульфофлуоресцеина в форме крупных пурпурных кристаллов. Вместо воды можно использовать смесь 50 об. % вода–этанол (1 г соли на 50–100 мл). <sup>1</sup>H-ЯМР ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S=O) δ/ppm: 7.99 (1H, d, J=7.4, 3<sup>1</sup>-H), 7.68 (1H, t, J=7.4, 5<sup>1</sup>-H), 7.58 (1H, t, J=7.4, 4<sup>1</sup>-H), 7.37 (2H, d, J=8.8, 1,8-H), 7.31-7.21 (3H, m, 6<sup>1</sup>,4,5-H), 7.13 (2H, d, J=8.8, 2,7-H).

*Синтез 4,5-динитросульфофлуоресцеина.* 0.74 г сульфофлуоресцеина растворяют в 2 мл 96 % серной кислоты при нагревании (80 °С) и постоянном перемешивании. Раствор охлаждают с помощью льда и добавляют нитрующую смесь ( 2 мл серной кислоты + 0.2 мл азотной кислоты) при тщательном перемешивании. Спустя 5 ч перемешивания при 20 °С раствор выливают в 20 мл (не больше!) воды при интенсивном перемешивании. После нагревания осадок превращается в горчично-желтый тяжелый порошок, который отделяют декантацией. Сырой продукт растворяют при нагревании с водным ацетонитрилом (10 мл CH<sub>3</sub>CN + 4 мл H<sub>2</sub>O) и отфильтровывают. К полученному таким образом темно-коричневому прозрачному раствору добавляют 10 мл конц. HCl. Спустя 1 минуту мелкие игольчатые желто-оранжевые кристаллы начинают осаждаться. А спустя 1 час кристаллы отфильтровывают, промывают 4 мл ацетонитрила + 1 мл конц. HCl и высушивают в течение 1 часа при 125 °С.

Продукт стал светло-коричневым. Выход составил 0.70 г (75 %).  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$ )  $\delta/\text{ppm}$ :  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 7.96 (1H, d,  $J=7.1$ , 3<sup>1</sup>-H); 7.62 (1H, t,  $J=7.1$ , 5<sup>1</sup>-H); 7.55 (1H, t,  $J=7.1$ , 4<sup>1</sup>-H); 7.23 (1H, d,  $J=7.1$ , 6<sup>1</sup>-H); 7.02 (2H, d,  $J=9.5$ , 1,8-H); 6.82 (2H, d,  $J=9.5$ , 2,7-H).  $^1\text{H}$  ЯМР спектры записаны на спектрометре Mercury Varian VX-200 при 200 МГц старшим научным сотрудником В. И. Мусатовым, Институт монокристаллов НАН Украины (г. Харьков, Украина).

*Синтез 2,4,5,7-тетранитросульфифлуоресцеина.* 0.37 г сульфифлуоресцеина помещают в колбу вместимостью 5 мл, и после добавления 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нагревают с перемешиванием до тех пор, пока твердое вещество полностью не растворилось, и не появился темно-коричневый раствор. Колбу охлаждают льдом, а затем в нее добавляют при перемешивании нитрующую смесь (1 мл серной кислоты + 0.33 мл азотной кислоты). Спектрофотометрический контроль показал, что образование динитропроизводного наблюдается практически сразу. Дальнейшее нитрование, однако, проходит с трудом. После добавления всего количества нитрующей смеси колбу нагревают в течение 10 часов при 55 °С и постоянном перемешивании. При этом наблюдалось небольшое вспенивание и выделение бурого газа. Охлажденную смесь выливают в раствор ацетата натрия в метаноле (8 г и 30 мл соответственно). Обильный белый осадок отделяют декантацией. Прозрачный темно-розовый фильтрат выпаривают, а сухой осадок диспергируют в 25 мл ацетонитрила. После фильтрования и испарения образовалось гранатово-красное вещество. Целевой краситель трудно выделить в чистом виде. Его содержание составляет около 20–30 % по грубым оценкам путем растворения в воде и определения поглощения при 513 нм в водном растворе. Несмотря на низкое содержание целевого вещества, полученным образцом здесь и далее называем тетранитросульфифлуоресцеином. Наличие этого красителя в образце было подтверждено методом масс-спектрометрии. Масс-спектры приведены на рис. 2.1.

В типичных спектрах (как положительных, так и отрицательных ионов) можно обнаружить продукты фрагментации. Острый интенсивный молекулярный пик не наблюдается вследствие отщепления нитрогрупп и других фрагментов молекул.

Для тетранитросульфофлуоресцеина рассчитанные молекулярные массы для фрагментов молекул находятся в соответствии с экспериментальными результатами. Действительно, масс-спектр отрицательного иона (рис. 2.1 а) указывает на наличие фрагментов при  $m/z$  546 ( $M-2H$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  346 ( $M-4NO_2$  и -ОН групп)<sup>-</sup>,  $m/z$  330 ( $M-4NO_2$  и  $-2OH$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  175 ( $M-4NO_2$ , 2-ОН и  $C_6H_4SO_3H$ -фрагмент)<sup>-</sup>,  $m/z$  345 ( $M-C_6H_4SO_3H$ -фрагмент)<sup>-</sup>, так же как и ряд фрагментов при высоких соотношениях  $m/z$ , выше, чем  $M$ <sup>-</sup>, как например  $m/z$  569 ( $M + Ca$ )<sup>-</sup> и  $m/z$  585 ( $M + K$ )<sup>-</sup>. На масс-спектре положительных ионов не так много фрагментов (рис.2.1 б). Наблюдали следующие рассчитанные молекулярные массы фрагментов при  $m/z$  501 ( $M-NO_2$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  468 ( $M-NO_2, -O, -OH$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  455 ( $M-2NO_2$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  454 ( $M-2NO_2$ )<sup>+</sup>, и  $m/z$  438 ( $M-2NO_2$  и -ОН групп)<sup>+</sup>.

Что касается масс-спектров динитросульфофлуоресцеина, то они наиболее информативны (рис. 2.2).

Каждый масс-спектр является обобщающим из 70 спектров ЛДИ, изучение проводили в диапазоне от 20 до 3000  $m/z$ .

Молекулярный ион соединения наблюдается при  $m/z$  456 в режиме отрицательных ионов и при  $m/z$  459 ( $M+3H$ )<sup>+</sup> в режиме положительных ионов. В последнем случае также обнаружили серию пиков, подтверждающую фрагментацию молекулы, а именно, при  $m/z$  414 ( $M-NO_2$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  367 ( $M-2NO_2$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  442 ( $M-OH$ )<sup>+</sup>,  $m/z$  298 ( $M-C_6H_4SO_3H$ -фрагмент)<sup>+</sup>, и аддукты с ионом  $K^+$  и  $Na^+$  (при  $m/z$  497 и  $m/z$  481). В режиме отрицательных ионов обнаружили подобные фрагменты:  $m/z$  457 ( $M+H$ )<sup>-</sup>  $m/z$  440 ( $M-O$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  426 ( $M-O_2$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  411 ( $M-NO_2$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  365 ( $M-2NO_2$ )<sup>-</sup>,  $m/z$  375 ( $M-SO_3H$ )<sup>-</sup>, и  $m/z$  501 ( $M+NO_2$ )<sup>-</sup>.

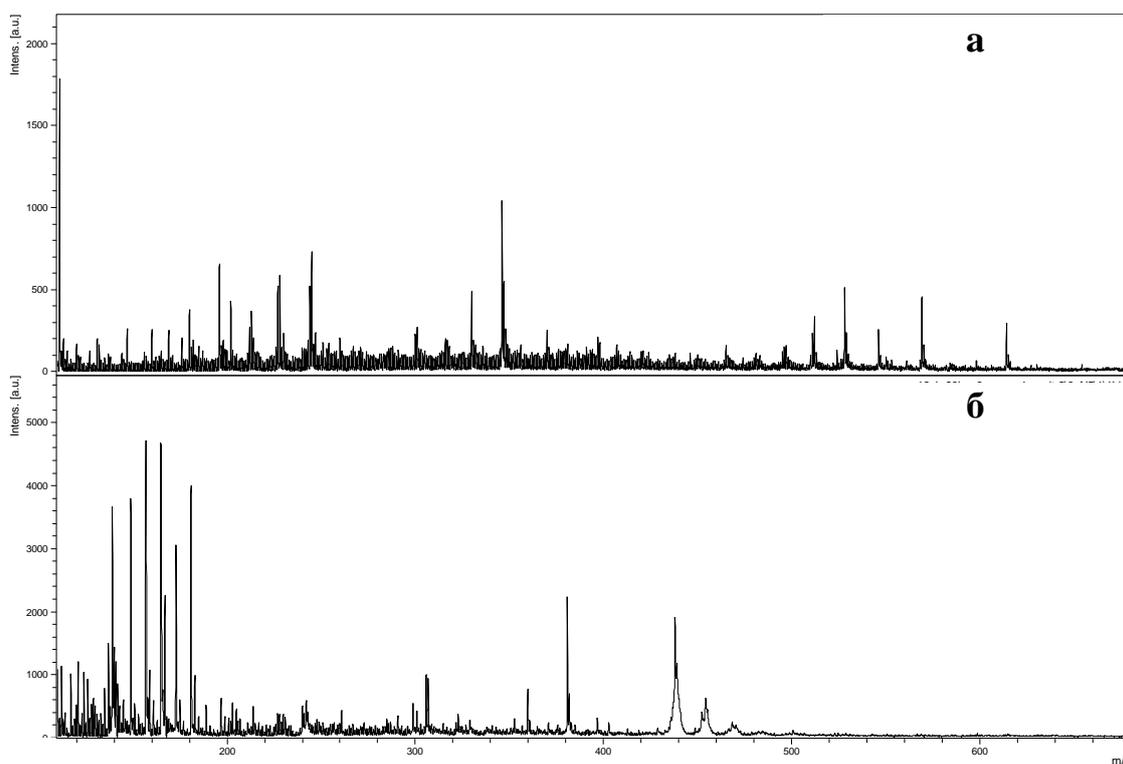


Рисунок 2.1 Масс-спектры ЛДИ отрицательных (а) и положительных ионов (б) тетранитросульфофлуоресцеина.

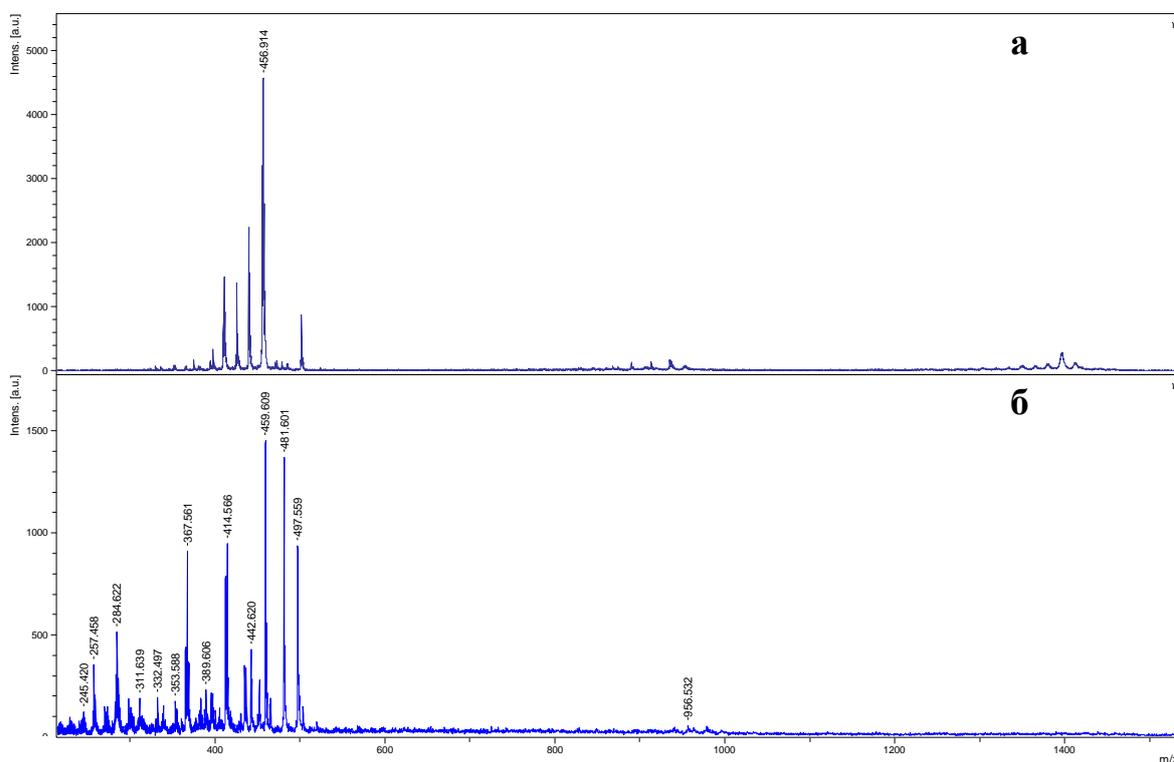


Рисунок 2.2 ЛДИ времяпролетные масс-спектры отрицательных (а) и положительных ионов (б) динитросульфофлуоресцеина.

Для этого красителя, в отличие от тетранитропроизводного, характерны структуры, образованные двумя молекулами красителя и ионом  $\text{Na}^+$  ( $m/z = 936$  в режиме отрицательных ионов) или  $\text{K}^+$  ( $m/z = 953$  в режиме отрицательных ионов), которые сопровождаются следующей серией пиков при  $m/z$  1412 ( $3M+2\text{Na}^-$ ) и при  $m/z$  1442 ( $3M+2\text{K}^-$ ). А пики, соответствующие составу 1 : 1 для  $M + \text{Me}^+$ , не были обнаружены.

В итоге, ЛДИ времяпролетные масс-спектры подтверждают состав обоих синтезированных соединений.

#### Наноалмазы

Исходные растворы наноалмазов с концентрациями 3.8 г/100 мл и 5.0 г/100 мл были любезно предоставлены профессором Эйджи Озавой (NanoCarbon Institute Research, Япония) и использовались без дополнительной очистки. Численные параметры этих двух гидрозолей представлены в табл. 2.1. Изображения электронной дифракции дают подтверждение алмазной решетки образца. Параметр решетки равен  $0.375 \pm 0.002$  нм, что совпадает с табличными данными для алмаза в пределах неопределенности.

Размер площади когерентности, который оценили по уравнению Семякова–Шеррера, составляет около  $\approx 3\text{--}4$  нм. Наклон образца не меняет относительную интенсивность дифракционных линий, это, в сочетании с малой областью когерентности, указывает на наноразмерную структуру образца (эти исследования проведены А.П. Крышталем на физико-техническом факультете ХНУ). Вместе с неалмазным слоем по данным ДРС размер частиц составляет  $2.8 \pm 0.6$  нм, тогда как алмазное ядро оказывается около 2 нм, как было указано выше. Первичная частица имеет наиболее вероятную структуру дважды усеченного октаэдра [178].

#### Другие реактивы.

Препарат Алендроната натрия (фармакопейный стандарт субстанции производства фирмы АТ «Стома» с массовой долей 76.8%, в пересчете на кислоту) использовали без дополнительной очистки.

**Характеристика исходных концентрированных гидрозолей нанодiamondов**

Параметр	Образец 1 <sup>1</sup>	Образец 2 <sup>2</sup>
Массовая концентрация, (г/100 мл)	3.81	5.0
Размер частиц, нм <sup>3</sup>	3.0±0.5 <sup>4</sup>	2.8±0.6 <sup>4</sup>
Количество частиц, л <sup>-1</sup>	1.0×10 <sup>21</sup> <sup>5</sup>	1.4×10 <sup>21</sup> <sup>5</sup>
рН, 25 °С	4.75	5.00
ζ, мВ для 1.0 г/100 мл	+58.1 <sup>6</sup>	+56.7 <sup>6</sup>
Вязкость, мПа×с, 25 °С	2.45	2.23
Удельная электрическая проводимость, См×см <sup>-1</sup> для 1.00 г/100 мл	не изм.	7.18×10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup> , моль/л	не изм.	2.75×10 <sup>-3</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , моль/л	не изм.	2.5×10 <sup>-5</sup>
Содержание N в твердом веществе, масс. %	2.0	2.0
Содержание ZrO <sub>2</sub> в твердом веществе, масс. %	0.4	0.4
Содержание Fe в ppm	не изм.	24 <sup>7</sup>

<sup>1</sup> Образец 1 исследовали в период с 09 августа 2013 г. до 12 декабря 2013 г.

<sup>2</sup> Образец 2 исследовали начиная с 13 декабря 2013г.

<sup>3</sup> Средний размер (диаметр) наименьшей фракции.

<sup>4</sup> Размер определяли в Институте NanoCarbon Research, Япония; обнаружено, что в Национальном университете пищевых технологий, Украина, размер частиц 5 г/100 мл гидрозоля составил 2.71±0.35 нм (среднее из 20 измерений).

<sup>5</sup> Численная концентрация исходного золя, рассчитанная исходя из плотности 3.17 г/см<sup>3</sup>.

<sup>6</sup> В национальном университете пищевых технологий, Украина, значение ζ = +50.1±2.7 мВ (среднее из 9 измерений) определили для гидрозоля с массовой концентрацией 2.5 г/100 мл.

<sup>7</sup> Содержание железа определено методом атомной абсорбции.

Соли марки х.ч. хлорид натрия, бромид натрия перхлорат натрия, хлорид калия, йодид калия, хлорид кальция, сульфат натрия, гексацианоферрат(III) и гексацианоферрат (II) калия, нитрат серебра, хлорид бария, тетрафторборат натрия и тетрафенилборат натрия использовали без дополнительной очистки.

Использовался 1-бутанол, очищенный перегонкой при атмосферном давлении (фракция с температурой кипения 136.5 – 137°C). 1-Октанол марки х.ч. использовали без предварительной очистки. Исходный водный этанол (95.5%-ный азеотроп) очищали перегонкой. Хлороформ, *n*-октан, *n*-гексан, циклогексан использовали после предварительной очистки перегонкой.

Вещества, использованные для варьирования кислотности растворов – HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, ледяная уксусная кислота, ортофосфорная кислота, тетраборат натрия (бура), 2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол («ТРИС»), глицин, щавелевая кислота, диазабициклоундецен – были квалификации «хч».

Использовался стандартный раствор NaOH, полученный из бескарбонатной щелочи и защищенный от CO<sub>2</sub> [205]. Раствор стандартизовался по перекристаллизованному бифталату калия. Для приготовления буферных растворов (pH 9.18; 6.86; 4.01; 3.56; 1.68) использовали стандарт-титры.

## **2.2 Методика измерений и приготовления растворов**

### **2.2.1 Приготовление растворов для изучения мицеллярных сред на основе катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида с добавками 1-бутанола.**

Исходные растворы ПАВ готовили весовым методом. От приготовления растворов объемным методом отказались в связи с трудностями при перенесении навески в колбу, вследствие обильного вспенивания вещества.

Растворы красителей готовили весовым методом из навесок с последующим разбавлением. Исходные растворы сульфопфталеинов готовили в воде, а в случае флуоресцеиновых красителей – в воде с добавкой рассчитанных количеств раствора NaOH. Сольватохромные индикаторы

стандартный бетаин Райхардта и дихлорбетаин готовили в 96%-ном водном этаноле. Значения  $\lambda_{\max}$  для стандартного бетаина Райхардта определяли методом хорд Алексева. Растворы гидрофобных красителей  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродамина и  $n$ -децилфлуоресцеина готовили в растворах соответствующих ПАВ и разбавляли водой до необходимой концентрации красителя и ПАВ. Если полного растворения красителей достичь не удавалось, то нерастворившуюся часть отфильтровывали, а концентрацию оценивали с помощью значений коэффициентов молярного поглощения. Растворы метилфлуоресцеина готовили растворением навески в 96%-ном водном этаноле, а затем разбавляли до 3 масс. % спирта.

Значения рабочих концентраций индикаторов лежали в пределах  $(4 \div 20) \times 10^{-6}$  моль/л (обычно –  $1 \times 10^{-5}$  моль/л), а для стандартного бетаина Райхардта – не превышали  $5 \times 10^{-5}$  моль/л.

Рабочие растворы готовили объемным методом путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ( $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ). Все растворы ПАВ при  $25^\circ\text{C}$  и интервале концентраций от  $5.0 \times 10^{-4}$  до 0.1 моль/л были прозрачными. Для ДТДАБ рабочие растворы готовили с концентрацией  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л, т.к. при более высокой концентрации растворы были мутными.

Ионная сила создавалась добавками бромида натрия, с учетом вклада буферных компонентов, а в случае необходимости – и с учетом вклада ПАВ (за счет диссоциации противоионов с поверхности мицелл).

Значения pH создавали с помощью растворов HCl для  $\text{pH} < 4$ , или ацетатных и фосфатных буферных растворов в диапазоне pH 3.7–5.4 и 5.8–8.0, соответственно. Ионная сила ацетатных и фосфатных буферов составляла  $I = 0.01$  моль/л и 0.0107–0.0272 моль/л, соответственно. Для более высоких значений pH использовали боратные буферные растворы с концентрацией буры 0.0125 моль/л и добавками HCl или NaOH для варьирования кислотности растворов. Значения pH в области 11–12 создавали добавками разбавленного раствора гидроксида натрия. Постоянная ионная сила поддерживалась добавками NaBr. Концентрация ЦТАБ составляла 0.01 моль/л во всех

экспериментах; исключением были растворы *n*-децилфлуоресцеина, где общая концентрация ЦТАБ была 0.025 моль/л. Концентрация красителей была в диапазоне  $(0.5-2.5) \times 10^{-5}$  моль/л, таким образом, соотношение концентраций ЦТАБ : краситель составляло от 400 : 1 до 4000 : 1. Учитывая то, что число агрегации ЦТАБ во всех изучаемых системах было порядка  $10^2$  [55, 72] [A1], концентрация мицелл существенно превышала концентрацию красителей.

Расчет значений  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  флуоресцеиновых красителей вместе с коэффициентами молярного поглощения,  $E$ , моноанионной формы  $HB^-$  проводили с использованием программы CLINP [206].

### **2.2.2 Приготовление растворов для изучения мицеллярных сред на основе двухвостых катионных ПАВ ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний бромида и Этония**

Вследствие мутности растворов двухвостого ПАВ ДТДАБ поглощение красителей в этих средах измеряли против холостых растворов, содержащих все компоненты кроме самих красителей, а в случае Этония – против воды.

Кислотность растворов ДТДАБ создавали с помощью добавок  $HBr$  для  $pH < 4$ ,  $HBr$  с  $NaOH$  или глицинового буфера для  $pH 8.0-9.5$ , и ацетатного буфера для  $pH 3.9-6.2$ . Ионная сила, создаваемая ацетатным и глициновым буферами, составляла 0.01 моль/л. Общая ионная сила объемной (водной) фазы поддерживалась подходящими добавками  $NaBr$  ( $I = 0.01$  моль/л); обычно концентрация  $NaBr$  в ацетатных и фосфатных буферах была около 0.005 моль/л.

Для варьирования  $pH$  растворов Этония использовали раствор гидроксида натрия, защищенный от атмосферного  $CO_2$ , а также раствор  $HCl$ . Для поддержания постоянной ионной силы  $I = 0.05$  моль/л в растворы вводили добавки хлорида натрия («Химлаборреактив»). Буферные растворы не использовали вследствие появления мутности при введении в раствор Этония нескольких капель щелочи с концентрацией 0.0112 моль/л. Для создания необходимого значения  $pH$  в диапазоне  $3.5 \div 5.9$  сначала добавляли по каплям

раствор HCl (0.0101 моль/л), а затем так же по каплям раствор NaOH (0.0112 моль/л). Для получения раствора депротонированной (дианионной) формы сульфифлуоресцеина готовили раствор красителя в ЦТАБ с концентрацией  $c(\text{ЦТАБ}) = 0.01$  моль/л и  $\text{pH} \approx 12$  (NaOH). Значения pH растворов метилового оранжевого варьировали с помощью добавок концентрированной HCl в диапазоне  $\text{pH } 0 \div 4.3$ . Ионная сила при этом тоже изменялась.

В работе изучен ряд индикаторных красителей, использовавшихся ранее: бромфеноловый синий, бромкрезоловый пурпурный, бромкрезоловый зеленый, метиловый оранжевый, сульфифлуоресцеин [55, 122] [A1]. Их исходные растворы готовили в воде, в некоторых случаях с небольшой добавкой NaOH, необходимой для полного растворения красителя до концентрации  $\sim 10^{-4}$  моль/л. Как правило, концентрация красителей в рабочих растворах была в диапазоне  $(0.1-18) \times 10^{-5}$  моль/л. Исходный раствор стандартного бетаина 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенил фенолята приготовили в 95.5 об. % водном этаноле, тогда как 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлор фенолят растворили в небольшом количестве водного этанола. После разбавления водой содержание спирта в рабочих растворах стандартного бетаина было 3.8 об. %, а дихлорбетаина – 9.6 об. %. Приготовление растворов, измерения pH и спектров проводили при 25 °C.

Концентрация ДТДАБ в рабочих растворах была  $c = 5.0 \times 10^{-4}$  моль/л. Такая низкая концентрация ПАВ и ионная сила были выбраны вследствие мутности растворов ПАВ. Эксперименты с гемини-ПАВ 16-4-16 проводили при концентрации ПАВ  $c = 5.0 \times 10^{-4}$  моль/л и ионной силе  $I = 0.01$  моль/л. Рабочая концентрация растворов Этония была  $3.0 \times 10^{-3}$  моль/л. Исходное значение pH раствора Этония равно 3.39, что согласуется со значением pH, равным 2.7 для более концентрированного раствора (0.017 моль/л) в работе Фомина и др. [207].

Предварительные исследования, проведенные методами статического и динамического рассеяния света растворами Этония, а также просвечивающей

электронной микроскопией высушенных образцов показали, что в растворе Этония с рабочей концентрацией  $3.0 \times 10^{-3}$  моль/л присутствуют частицы диаметром от 10 нм до нескольких мкм, что указывает на полидисперсность системы. Таким образом, в растворе присутствуют достаточно крупные частицы, вероятно – бислои или даже везикулы.

### **2.2.3 Приготовление растворов для изучения протолитических равновесий методом потенциметрического титрования**

Раствор титруемого вещества готовился по точной навеске непосредственно перед титрованием. В раствор вносили рассчитанную навеску NaBr для создания ионной силы 0.05 моль/л и необходимый объем 96% этанола до 50 масс. %. Доводили до метки свободной от карбонатов бидистиллированной водой. Для титрования в ячейку вносили пипеткой вместимостью 15.05 мл полученного раствора.

Титрант NaOH готовился следующим образом: в мерную колбу вносили рассчитанный объем раствора гидроксида натрия ( $c_0 = 0.0899$  моль/л), необходимый объем 96% этанола до 50 масс. % и навеску NaBr для создания ионной силы 0.05 моль/л. Затем содержимое доводили до метки бидистиллированной водой.

Раствор титранта и титруемого вещества для определения кажущихся констант диссоциации в мицеллярных средах 0.10 моль/л Бридж 35, 0.01 моль/л ЦТАБ и 0.10 моль/л ЦТАБ готовили по точной навеске соответствующих ПАВ.

Для градуировки потенциметрической ячейки, состоящей из стеклянного и хлоридсеребряного электрода, использовали стандартные водные буферные растворы pH 1.68, 3.56, 6.86 и 9.18, затем измеряли значения ЭДС. Окончательным считался результат, который в течении 5 мин изменялся не более чем на 0.2 мВ.

После каждого добавления титранта раствор тщательно перемешивали и регистрировали значение ЭДС. Окончательным считался результат, который в

течении 3 мин изменялся не более, чем на 0.2 мВ. Титрант добавлялся порциями по 0.2 мл в области буферности и 0.5 мл в других областях.

Градуировка и потенциометрические титрования были проведены при термостатировании ( $25.0 \pm 0.1$  °C).

Данные потенциометрических титрований обрабатывали по программе CLINP 2.1 [206] (<http://www-chemo.univer.kharkov.ua>). Для расчета использовали область степени оттитрованности 0.2–0.8. Наборы значений логарифмов констант, полученных в параллельных титрованиях, усредняли с использованием ранее предложенного подхода [208], учитывающего коррелированность рассчитанных значений логарифмов констант, с помощью программы, разработанной в пакете MATLAB 7.0 (<http://www.mathworks.com/>). Для построения диаграмм распределения по значениям констант диссоциации использовали программу HySS2009 (<http://www.hyperquad.co.uk/>).

Значения  $pK_a$  в 50 масс. % водном этаноле были определены согласно стандартной методике [209, 210]; значения pH, стандартизованные к бесконечному разбавлению в данном растворителе ( $pa_{H^+}^*$ ), оценивали, внося поправку в инструментальное значение ( $pH_{инстр.}$ ):  $pa_{H^+}^* = pH_{инстр.} - 0.20$  [210]. Для расчета термодинамических значений  $pK_a$  учитывали коэффициенты активности, рассчитанные с использованием второго приближения Дебая–Хюккеля, значение ионного параметра принимали равным 0.50 нм.

В случае спектрофотометрического определения  $pK_{a1}$  и  $pK_{a2}$  флуоресцеина и нахождения спектра моноаниона  $HB^-$  использовали программу CLINP.

#### 2.2.4 Приготовление растворов для изучения обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ

Общий объем обращенных микроэмульсий составлял во всех случаях 10 мл. Готовили водный раствор индикаторного красителя с определенным pH и ионной силой  $I = 0.05$  моль/л (NaCl или NaBr). После уточнения pH с

помощью потенциометра добавляли 0.3 мл этого раствора в смесь ПАВ с растворителем. Подробная схема приготовления растворов представлена ниже.

- 1) 1.2 г ЦТАБ растворяли в хлороформе, затем добавляли 0.3 мл водного раствора и доводили до метки хлороформом ( $W = 5$ ).
- 2) 0.95 г ДТДАБ растворяли в хлороформе, затем добавляли 0.3 мл водного раствора и доводили до метки хлороформом ( $W = 10$ ).
- 3) 0.95 г ДТДАБ растворяли в циклогексане (*n*-гексане), затем добавляли 0.3 мл водного раствора и доводили до метки циклогексаном (*n*-гексаном) ( $W = 10$ ).
- 4) 0.38 г ДТДАБ растворяли в октане, затем добавляли 0.3 мл водного раствора и доводили до метки октаном ( $W = 20$ ).
- 5) 1.3 г гемини ПАВ растворяли в хлороформе, затем добавляли 0.3 мл водного раствора и доводили до метки хлороформом ( $W = 10$ ).
- 6) 0.25 г Этония растворяли в хлороформе, затем добавляли 0.3 мл водного раствора и доводили до метки хлороформом ( $W = 40$ ).
- 7) 0.36 г Этония растворяли в циклогексане, затем добавляли 3 мл 1-октанола, затем 0.3 мл водного раствора и доводили до метки циклогексаном ( $W = 25$ ).
- 8) 0.55 г ЦТАБ растворяли в циклогексане (*n*-гексане), затем добавляли 1.1 мл 1-октанола, затем 0.3 мл водного раствора и доводили до метки циклогексаном (*n*-гексаном) ( $W = 40$ ).
- 9) 0.55 г ЦТАБ растворяли в циклогексане (*n*-гексане), затем добавляли 2.2 мл 1-бутанола, затем 0.3 мл водного раствора и доводили до метки циклогексаном (*n*-гексаном) ( $W = 40$ ).

## 2.2.5 Методика изучения гидрозолей наноалмазов

### 2.2.5.1 Приготовление наноалмазов

Первичные частицы диспергированных детонационных наноалмазов были предоставлены Институтом NanoCarbon Research, Япония, где коммерческий необработанный серый порошок детонационных наноалмазов

(произведенный в FMD Nano Tech Co., Гуаньчжоу, Китай) измельчали в 150 мл воды в мельницах (созданных в Kotobuki Industries Co., Токио), используя шарики  $ZrO_2$  размером 30 мкм. Условия измельчения были оптимизированы с применением метода Тагучи [211]. Продукт измельчения с помощью шариков  $ZrO_2$  является коллоидным раствором черного цвета с концентрацией первичных частиц детонационных наноалмазов (4–5) г/100 мл, имеющих по данным динамического рассеяния света типичный диаметр  $3.0 \pm 0.5$  нм. Как неизбежное следствие измельчения шариками  $ZrO_2$ , продукт загрязнен на 0.4% диоксидом циркония, который на сегодня не удается полностью удалить [212].

#### 2.2.5.2 Изучение коагуляции гидрозолей

Поскольку величина порога быстрой коагуляции, ПБК, или критической концентрации коагуляции, несколько условная и иногда субъективная, была предпринята попытка стандартизовать процедуру ее определения.

ПБК определяли методом спектрофотометрического титрования 0.19 г/100 мл гидрозоля, приготовленного из двух образцов 3.81 и 5.0 г/100 мл наноалмазов, 0.05 моль/л раствором NaCl (рис. 2.3). При титровании происходило незначительное разбавление гидрозоля в 1-1.5 раза. При этом учитывали отклонение от закона Ламберта–Бугера–Бера, (рис. 2.4). Коэффициенты молярного поглощения,  $\varepsilon' = A/wl$ , возрастают при разбавлении. Строили график зависимости поглощения при 525 нм (середина исследуемого интервала 300–700 нм) от концентрации добавленного электролита. Пороговой считали концентрацию, которая соответствовала повышению поглощения на 15% (2.8 ммоль/л NaCl) по отношению к поглощению исходного гидрозоля наноалмазов при этой длине волны (1 ммоль/л = 0.001 моль/л). Подобные исследования проводили и с другими концентрациями наноалмазов 1.00 и 0.036 г/100 мл. ПБК для NaCl оказались такими же.

Другим способом определения ПБК было измерение спектров поглощения серии растворов с постоянным содержанием наноалмазов (0.024, 0.13 и 0.67 г/100 мл) и разными концентрациями NaCl во времени (Приложение В).

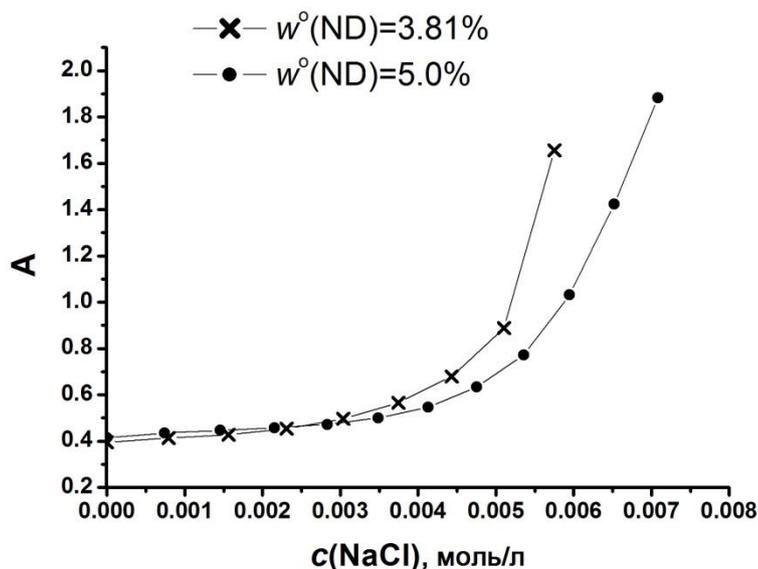


Рисунок 2.3 Кривая спектрофотометрического титрования при 525 нм и 25 °С 0.19 г/100 мл гидрозоля наноалмазов раствором NaCl для двух образцов наноалмазов, приготовленных из исходных растворов с концентрациями 3.81 г/100 мл и 5.0 г/100 мл, соответственно.

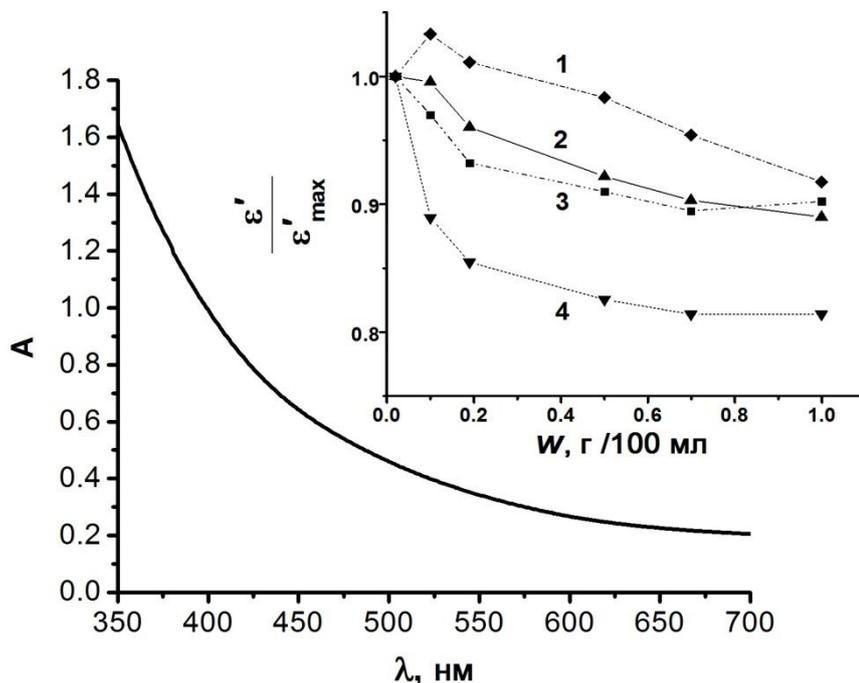


Рисунок 2.4 Спектр поглощения 0.19 г/100 мл гидрозоля наноалмазов. Вставка: проверка закона Бугера-Ламберта-Бера, соотношение  $\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  – нормализованное поглощения  $\varepsilon' = A/wl$ ; при длинах волн: 1 – 400 нм, 2 – 525 нм, 3 – 600 нм, 4 – 650 нм.

При 525 нм наблюдалось увеличение поглощения вследствие помутнения раствора, однако во избежание высокой локальной концентрации электролита готовили растворы так, чтобы исходная концентрация была в 3 раза больше рабочей. Пороговой считали концентрацию электролита, которая приводила к самому незначительному увеличению поглощения в течение часа (рис. 2.5).

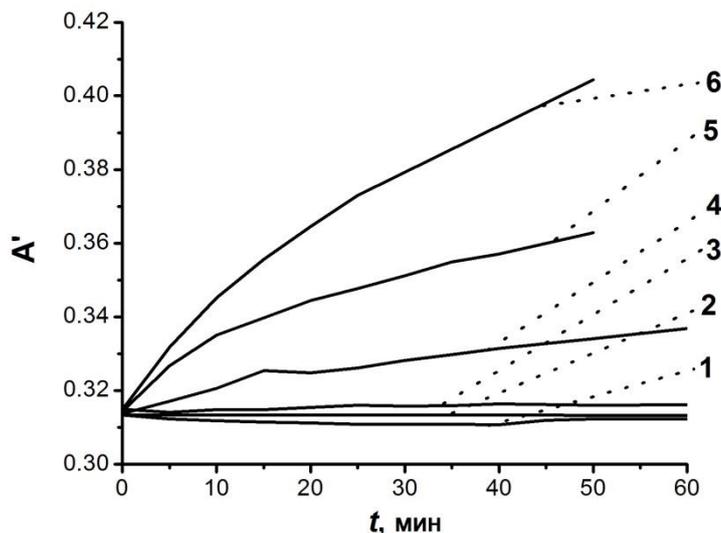


Рисунок 2.5 Зависимость поглощения во времени 0.13 г/100 мл гидрозоля наноалмазов при концентрациях NaCl 1 – 1.0 ммоль/л, 2 – 2.0 ммоль/л, 3 – 2.5 ммоль/л, 4 – 3.0 ммоль/л, 5 – 3.2 ммоль/л, 6 – 3.5 ммоль/л.

В результате, ПБК оказался между 2.5 и 3.0 ммоль/л NaCl. Таким образом, обе процедуры, проведенные с NaCl, дают совпадающие значения ПБК. Аналогичный результат получен и для NaOH (Приложение В).

Совпадение двух методов определения ПБК дополнительно подтвердили путем измерений методом ДРС. Резкое увеличение размеров агрегатов наблюдается при переходе от 2.0 до 3.0 ммоль/л NaCl (рис. 2.6), а небольшой сдвиг кривой (2) относительно кривой (1) вероятно обусловлен 1.5-кратным разбавлением исходного гидрозоля наноалмазов.

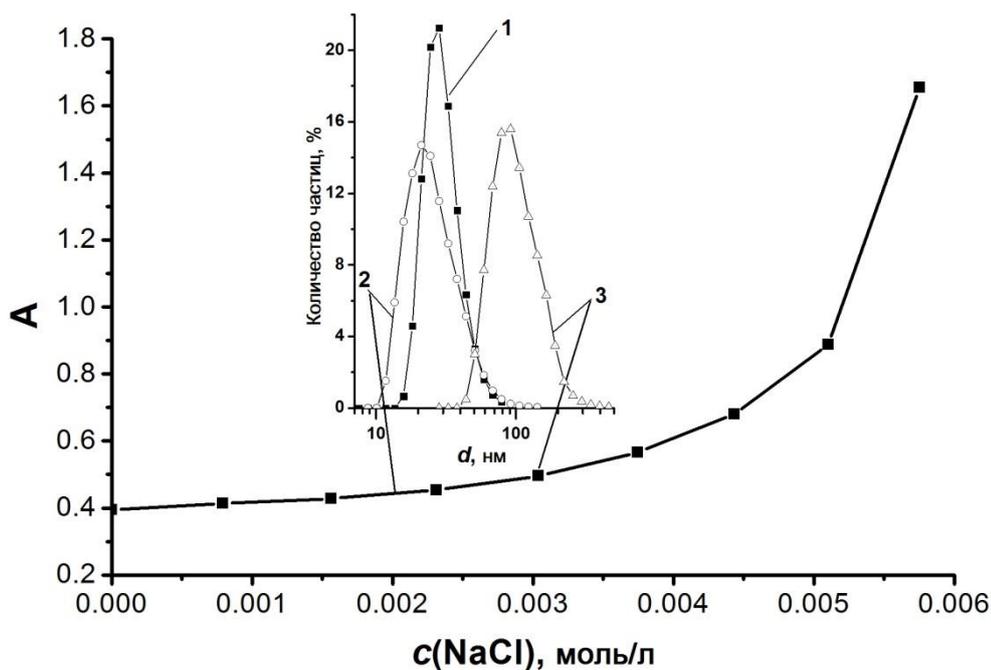


Рисунок 2.6 Кривая спектрофотометрического титрования гидрозоля наноалмазов с исходной концентрацией  $w = 0.19$  г/100 мл раствором NaCl при 525 нм в кювете с  $l = 1$  см. Вставка: распределение частиц по размерам по данным ДРС 1 – исходного 0.19 г/100 мл гидрозоля, 2 – 0.13 г/100 мл раствора с 2.0 ммоль/л NaCl, и 3 – 3.0 ммоль/л NaCl.

Эти данные подтверждаются результатами, полученными методом статического рассеяния света (СРС) (Приложение В). Таким образом, для дальнейшего определения ПБК различными электролитами и растворами ПАВ использовали первую методику спектрофотометрического титрования.

### 2.2.5.3 Приготовление растворов для изучения свойств гидрозолей наноалмазов с красителями

Растворы красителей с рабочей концентрацией  $1.0 \times 10^{-5}$  моль/л и ниже заливали в кюветы с оптической длиной пути  $l = 0.1, 1.0$  и  $5.0$  см. Измерения проводили против раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме индикаторных красителей. Для определения показателей кажущихся констант ионизации использовали растворы HCl с концентрацией  $1.0 \times 10^{-4}$  до 0.001 моль/л. Концентрации наноалмазов при этом были 0.024, 0.13, 0.67 г/100 мл. А для изучения адсорбции красителей использовали раствор 0.048 г/100 мл.

## РАЗДЕЛ 3

## МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛ ЦТАБ ГИДРОФОБНЫМ ПРОТИВОИОНОМ ТОЗИЛАТОМ И 1-БУТАНОЛОМ

Одним из факторов, влияющих на свойства мицелл, помимо варьирования головной группы и длины углеводородного хвоста, является ионная сила, воздействие которой сводится к экранированию поверхностного заряда:  $pK_a^{app} = B + b \log[X_w^-]$ . Индифферентные электролиты при высоких концентрациях в той или иной мере способствуют перестройке мицелл из сферических в анизометрические. Но несравненно сильнее влияет добавка гидрофобного противоиона, такого, как бензоат, салицилат либо тозилат, когда возможна даже сверхэквивалентная адсорбция аниона. Изменение формы мицелл при добавках тозилата было показано ранее по данным вязкости растворов и по поведению индикатора Райхардта. С другой стороны, в работах кафедры было выдвинуто предположение о том, что наиболее объективную информацию о значении электрического потенциала области Штерна дает индикатор *N,N*-диоктадецилпродамин [55]. Система катионный ПАВ – тозилат с помощью этого индикатора исследована ранее не была, хотя именно она представляет особый интерес с точки зрения изменчивости значения  $\Psi$ .

Другой способ воздействия на границу раздела «катионная частица/вода» заключается в разбавлении поверхности мицелл катионных ПАВ неионным компонентом. Для анионного ПАВ додецилсульфата натрия такие исследования проводились путем добавления как спирта (1-пентанола), так и различных неионных ПАВ [84], а для катионных ПАВ – почти исключительно добавками неионных ПАВ [84]. Поэтому в настоящей работе было подробно исследовано влияние 1-бутанола на мицеллы ЦТАБ.

### 3.1 Определение поверхностного электрического потенциала мицелл ЦТАБ в присутствии иона тозилата

Важной особенностью системы ЦТАБ – тозилат является ее высокая вязкость [213, 214], что обусловлено переходом мицелл из сферической формы в вытянутую стержнеобразную, и даже с образованием червеобразных коллоидных частиц [97, 98]. Противоион, обуславливающий переход, может в значительной мере повлиять на состояние индикаторных красителей, связанных мицеллами. В частности, в присутствии тозилата и других гидрофобных противоионов было отмечено смещение сольватохромного индикатора Райхардта на периферию стержнеобразных (червеобразных) мицелл [97, 98].

Параметр селективности  $S_i = 23$  (ур. 1.18) для иона  $C_7H_7SO_3^-$  оценен по значениям  $pK_a^{app}$  бромфенолового синего в рамках модели ионного обмена (для  $Br^-$  значение  $S_i$  приравнивают единице) [55]. Данный параметр близок к соответствующей константе обмена. Однако, некоторые другие методы, в которых не используются кислотно-основные равновесия, дают значения в 4-5 раз ниже указанного параметра [215]. Константы ионного обмена для других ароматических противоионов, полученные из ККМ, намного ниже значений, рассчитанных из  $pK_a^{app}$ . Таким образом, целесообразно рассмотреть влияет ли дополнительно так называемый «специальный» солевой эффект [55] на  $pK_a^{app}$  индикаторов, а, следовательно, и на значения  $\Psi$ . Изменение местоположения индикаторов при переходе от ЦТАБ до ЦТАТos в результате может привести к изменению значения  $pK_a^i$  и электростатического потенциала возле ионизирующей группы.

Во-первых, рассмотрим результаты, полученные для бромфенолового синего (рис. 3.1, табл. 3.1). Тозилат был введен в рабочие растворы в виде *n*-толуолсульфокислоты с добавкой или без NaOH. Исследованиям растворов с более высокой концентрацией тозилата препятствует увеличивающаяся вязкость.

**Значения  $pK_a^{\text{app}}$  бромфенолового синего в мицеллярных растворах ЦТАБ в присутствии  $\text{Br}^-$  и  $\text{Tos}^-$  противоионов**

$c(\text{ЦТАБ}), \text{ моль/л}$	$c(\text{X}^-), \text{ моль/л}$	$pK_a^{\text{app}}$
$\text{Br}^-$ <sup>1</sup>		
0.003	0.006	$2.09$ <sup>2</sup>
0.003	0.011	$2.26$ <sup>2</sup>
0.003	0.021	$2.48$ <sup>2</sup>
0.003	0.10	$3.08$ <sup>2</sup>
$\text{Tos}^-$ <sup>3,4</sup>		
0.01	0.001	$2.30 \pm 0.13$
0.001	0.001	$2.78 \pm 0.12$
0.01	0.01	$2.82 \pm 0.06$
0.001	0.01	$3.40 \pm 0.12$
0.001	0.10	$4.33 \pm 0.03$ <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Равновесные концентрации в объеме раствора, рассчитанные с учетом ККМ при соответствующем солевом фоне и степени связывания противоионов. <sup>2</sup> Из работы [92]. <sup>3</sup> Общая концентрация тозилат-ионов. <sup>4</sup> Общая концентрация  $\text{Br}^-$  ионов в системе равна начальной концентрации ЦТАБ. <sup>5</sup> Из работы [55, 98].

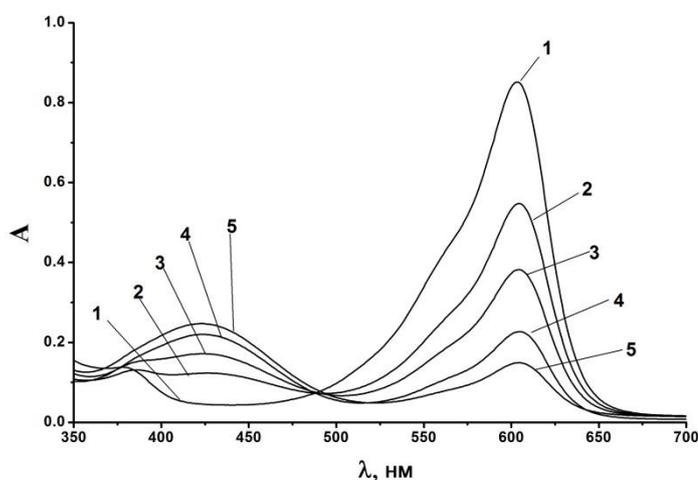


Рисунок 3.1 Спектры поглощения бромфенолового синего в растворе 0.01 моль/л ЦТАБ + 0.01 моль/л тозилат; 1 – pH  $\approx 9$  (форма  $\text{B}^{2-}$ ); 2 – pH 3.17; 3 – pH 2.69; 4 – pH 2.43; 5 – pH 2.03.

Эти результаты находятся в соответствии с полученными ранее данными [55, 92, 98]. Однако, учитывая смещение диполя сольватохромного пиридилий-*N*-фенолята, обусловленное перестройкой мицелл [98, 214], изучение системы ЦТАБ–тозилат следует вести с другим индикатором, локализация которого в слое Штерна была бы более однозначной.

Предполагается, что в случае *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамина два длинных углеводородных хвоста прочно удерживают индикатор в мицелле. Ионизирующая СООН группа, вероятно, остается в слое Штерна независимо от переходов сферы в стержень, таким образом, значения  $pK_a^{app}$  отображают более корректную информацию по отношению к значению  $\Psi$ . Однако, следует принять во внимание, что спектры крайних форм индикатора плохо разрешены (рис. 3.2).

Согласно методике, описанной ранее [67, 68], в расчетах использовали линейную комбинацию поглощений при разных длинах волн  $\Delta A$  вместо самих значений  $A$  (рис. 3.3). Характер данной зависимости, являющейся, по сути, «кривой титрования», порождает еще одну проблему. Нестандартная растянутость кривой, вероятно, возникает за счет дополнительного роста значения  $\Delta A$  катиона красителя за пределами области равновесия. Подобный эффект может быть вызван некоторыми мицеллярными переходами, происходящими под воздействием электролитов. В этом случае HCl и HToS реагируют не только как кислотные агенты, но также и как электролиты, повышающие ионную силу, что экранирует поверхностный мицеллярный заряд и снижает значение  $\Psi$ . Это, в свою очередь, может изменять расположение катионных форм красителя в области Штерна по сравнению с более высокими значениями pH, когда  $\Psi$  настолько не уменьшается.

В таблице 3.2 представлены данные для *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамина, которые проливают свет на выбор спектра поглощения катиона. Наиболее вероятно, что следует использовать значения, полученные при pH 1.1 или, по меньшей мере, 0.6. В последнем случае дрейф значений  $pK_a^{app}$  в системе ЦТАБ–тозилат более выражен.

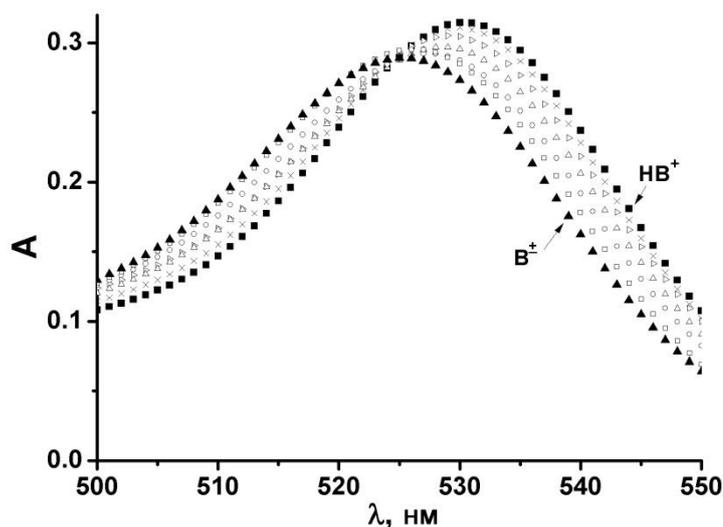


Рисунок 3.2 Спектры поглощения  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпропанамина при различных рН в мицеллярном растворе ЦТАБ (0.001 моль/л); рН создавались смесью  $n$ -толуолсульфокислоты (0.01 моль/л) с NaOH. Спектры форм  $B_{\pm}$  получены в фосфатных буферных растворах (рН  $\approx$  6.9). Поглощение 0.1 моль/л НТос раствора может быть отнесено к катиону красителя,  $HB^+$ . Условия: ■ – рН~1.1,  $HB^+$ ,  $C(\text{НТос}) = 0.1$  моль/л; × – рН 2.07; ▷ – рН 2.66; Δ – рН 2.83; ○ – рН 3.32; □ – рН 3.92; ▲ – рН~6.9,  $B_{\pm}$ , фосфатный буферный раствор.

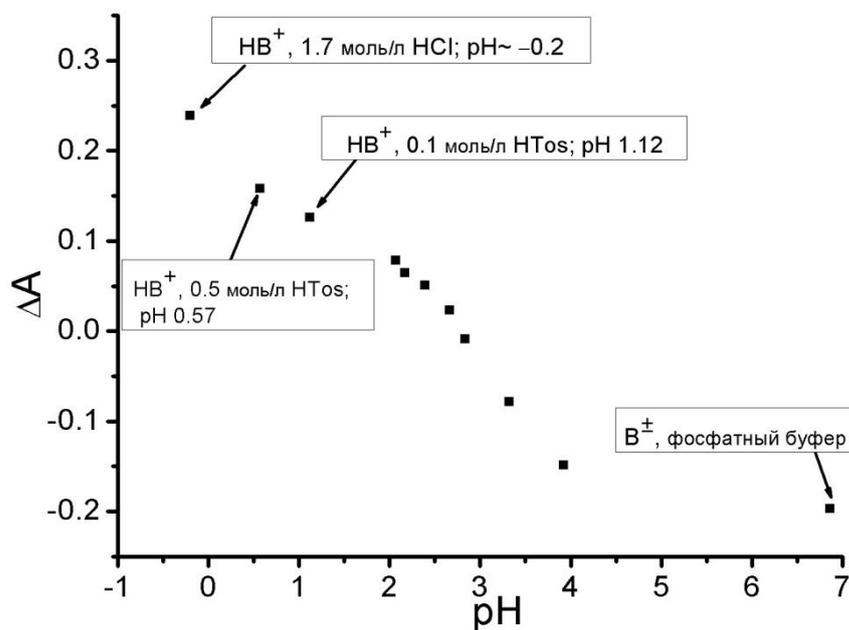


Рисунок 3.3 Зависимость функции  $\Delta A$  для  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпропанамина от рН; 0.001 моль/л ЦТАБ, значения рН созданы 0.01 моль/л НТос с добавкой разных количеств NaOH (исключения указаны на графике). Здесь  $\Delta A = A(535 \text{ нм}) + A(540 \text{ нм}) + A(545 \text{ нм}) - A(510 \text{ нм}) - A(515 \text{ нм}) - A(520 \text{ нм})$ .

**Значения  $pK_a^{app}$   $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродамина в мицеллярных растворах ЦТАБ в присутствии противоионов  $Br^-$  и  $Tos^-$ .**

$c(\text{ЦТАБ}),$ моль/л	$c(X^-),$ моль/л <sup>1</sup>	$pK_a^{app}$		$\Psi,$ мВ
0.05	0.019 ( $Br^-$ )	2.24 <sup>2</sup>		116
0.01	0.012 ( $Br^-$ )	$2.47 \pm 0.07$ <sup>3</sup>		103
0.01	0.052	$2.53 \pm 0.04$ <sup>3</sup>		99
0.01	0.052 ( $Br^- + Cl^-$ ) <sup>4</sup>	$2.60 \pm 0.06$ <sup>5</sup>		95
0.01	0.052 ( $Br^- + Cl^-$ ) <sup>4</sup>	$2.66 \pm 0.05$ <sup>6</sup>		92
0.01	0.052 ( $Br^- + Cl^-$ ) <sup>4</sup>	$2.71 \pm 0.03$ <sup>7</sup>		89
	$c(Tos^-),$ моль/л <sup>8</sup>	$pK_a^{app}$		$\Psi,$ мВ
0.01	0.001	$2.36 \pm 0.05$ <sup>9</sup>	$2.32 \pm 0.05$ <sup>10</sup>	109–112
0.01	0.01	$2.88 \pm 0.04$ <sup>10</sup>	$2.77 \pm 0.07$ <sup>10</sup>	79–85
0.001	0.01	$2.96 \pm 0.12$ <sup>9</sup>	$2.88 \pm 0.25$ <sup>10,11</sup>	74–79
0.001	0.05	$3.7 \pm 0.3$ <sup>9,12</sup>	$3.4 \pm 0.4$ <sup>9,13</sup>	30–48

<sup>1</sup> Равновесная общая концентрация, рассчитанная с учетом значений ККМ при соответствующем солевом фоне и степени связывания противоионов.

<sup>2</sup> Из работы [67].

<sup>3</sup> Спектр катиона  $NB^+$  получен при  $pH = 0.61$ ; когда для этих целей используется раствор 1.71 моль/л  $HCl$  ( $pH = -0.2$ ), то значение  $pK_a^{app}$  равно  $2.44 \pm 0.08$ .

<sup>4</sup>  $NaBr + HCl$ .

<sup>5</sup> Спектр катиона  $NB^+$  получен при  $pH = -0.2$ .

<sup>6</sup> Спектр катиона  $NB^+$  получен при  $pH = 0.61$ .

<sup>7</sup> Спектр катиона  $NB^+$  получен при  $pH = 1.12$ .

<sup>8</sup> Общая концентрация ионов  $Br^-$  в системе равна начальной концентрации раствора ЦТАБ.

<sup>9</sup> Спектр катиона  $NB^+$  получен при  $pH = 1.12$  ( $HTos$  раствор).

<sup>10</sup> Спектр катиона  $NB^+$  получен при  $pH = 0.57$  (0.3 моль/л раствор  $HTos$ ).

<sup>11</sup> Значения варьируются от 2.61 до 3.12.

<sup>12</sup> Значения варьируются от 3.46 до 3.97.

<sup>13</sup> Значения варьируются от 2.89 до 3.89.

Рисунок 3.4 отражает соответствующие изменения в показателях кажущихся констант ионизации, но общая закономерность остается неизменной: возрастание значений  $pK_a^{app}$  начинается при снижении соотношения ЦТАБ :  $Tos^-$  до 1.5. Следует отметить, что только при этих условиях достигается полнота связывания тозилата мицеллами [216].

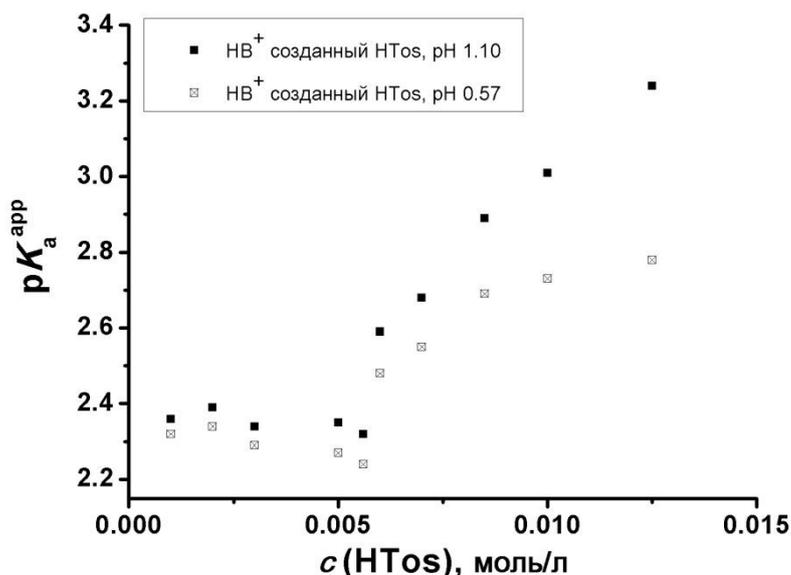


Рисунок 3.4 Зависимость  $pK_a^{app}$   $N,N'$ -ди-*n*-октадецилпродамина от концентрации НТos;  $c(\text{ЦТАБ}) = 0.01$  моль/л, растворы крайних форм катионного красителя в 0.3 моль/л НТos (рН 0.57) созданы в 0.001 моль/л растворе ЦТАБ (катион) и фосфатном буфере при рН 6.9, 0.01 моль/л ЦТАБ – для нейтральной формы.

В любом случае, сравнение значений  $pK_a^{app}$  в бромидной и тозилатной системах используя один и тот же спектр  $НВ^+$  формы дает небольшую разницу по сравнению с бромфеноловым синим в качестве индикатора (указано ранее). Однако, возрастание значений  $pK_a^{app}$  обычно не такое резкое как можно ожидать по данным ионного обмена, полученным независимыми методами [215]. Это находится в соответствии с идеей «специфического» влияния солевых эффектов, обусловленных ароматическими противоионами, на кислотно-основное равновесие в области Штерна.

## 3.2 Влияние 1-бутанола и фоновых электролитов на свойства мицелл на основе ЦТАБ с помощью ряда индикаторных красителей

### 3.2.1 Определение кажущихся констант ионизации

Ионизация кислоты с зарядом  $z$  в растворе может быть описана уравнением (1.7) из раздела 1.2. Такой тип нумерации означает то, что константы  $K_{a0}$ ,  $K_{a1}$ , и  $K_{a2}$  относятся к ионизации катионной, нейтральной и анионной кислотам, соответственно. Значения  $pK_a^{app}$  индикаторных красителей определяли как в чистых мицеллах ЦТАБ, так и в присутствии растворов разных концентраций 1-бутанола и NaBr.

В случае сульфопфталеинов (рис. 3.5) определяли значения  $pK_{a2}^{app}$ .

Спектры поглощения одного из сульфопфталеинов (тимолового синего) при разных значениях pH представлены на рисунке 3.6.

Для сульфопфлуоресцеина (рис. 3.7) значение  $pK_{a1}^{app}$  в растворах ЦТАБ лежит в кислой области при  $pH < 3$ , поэтому определяли только значение  $pK_{a2}^{app}$ . Из рисунка 3.8 видно, что следы цвиттер-ионной формы появляются в спектрах при pH 3.58.

Аналогичная схема представлена и для *n*-децилфлуоресцеина (рис. 3.9),  $pK_{a0}^{app}$  сдвинуто в кислую область и не оценивалось в данной работе; спектры поглощения для определения значения  $pK_{a1}^{app}$  представлены на рисунке 3.10.

Ионизация карбоксильной группы *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроамина (рис. 3.11) приводит к относительно небольшому изменению полосы поглощения (табл. 3.3). Однако данный индикатор является удобным для изучения мицеллярных систем разных типов [55, 67].

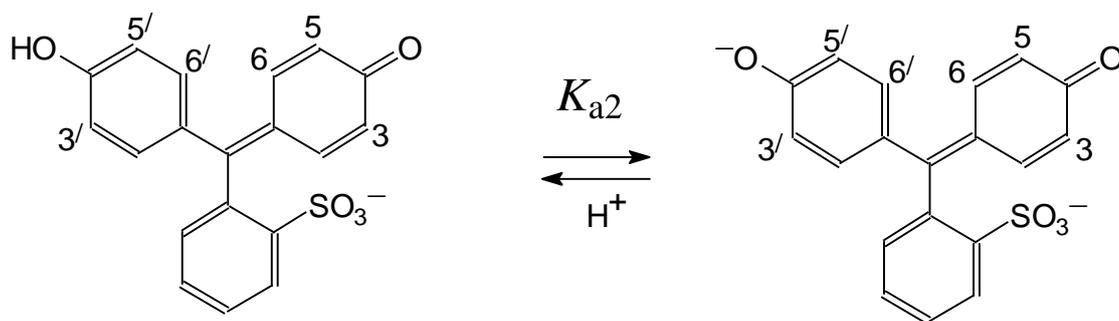


Рисунок 3.5 Схема ионизации 3,3',5,5'-тетрабромфенолсульффталеина (бромфенолового синего) и 3,3'-ди-изо-пропил, 6,6'-диметилфенолсульффталеина (тимолового синего) в растворе.

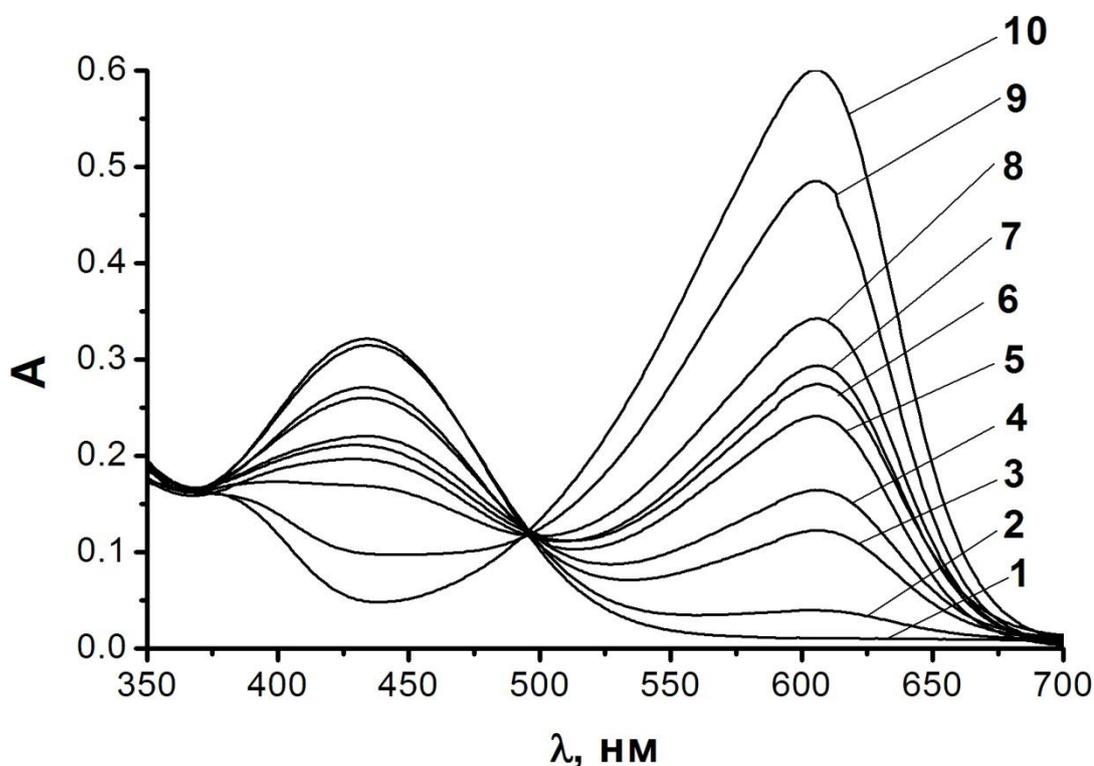


Рисунок 3.6 Спектры поглощения тимолового синего в 0.01 моль/л растворе ЦТАБ и при ионной силе  $I = 0.40$  моль/л; 1 – pH = 5.00, 2 – 9.20, 3 – 9.34, 4 – 9.52, 5 – 9.69, 6 – 9.78, 7 – 9.86, 8 – 10.18; 9 – 10.66, 10 – 12.00; 1 – ацетатный буферный раствор, 2–9 – боратные буферные растворы, 10 – раствор NaOH; форма  $\text{HB}^-$ :  $\lambda_{\text{max}} = 435$  нм, pH = 5.00 (1); форма  $\text{B}^{2-}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 605$  нм, pH = 12.00 (10).

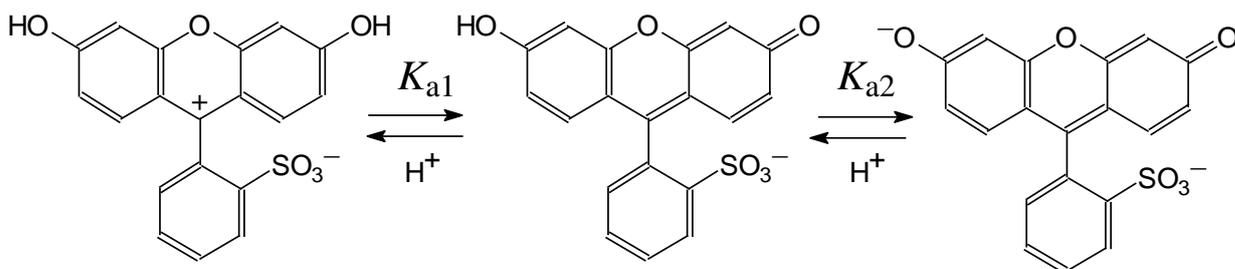


Рисунок 3.7 Схема двухступенчатого кислотно-основного равновесия сульфофлуоресцеина.

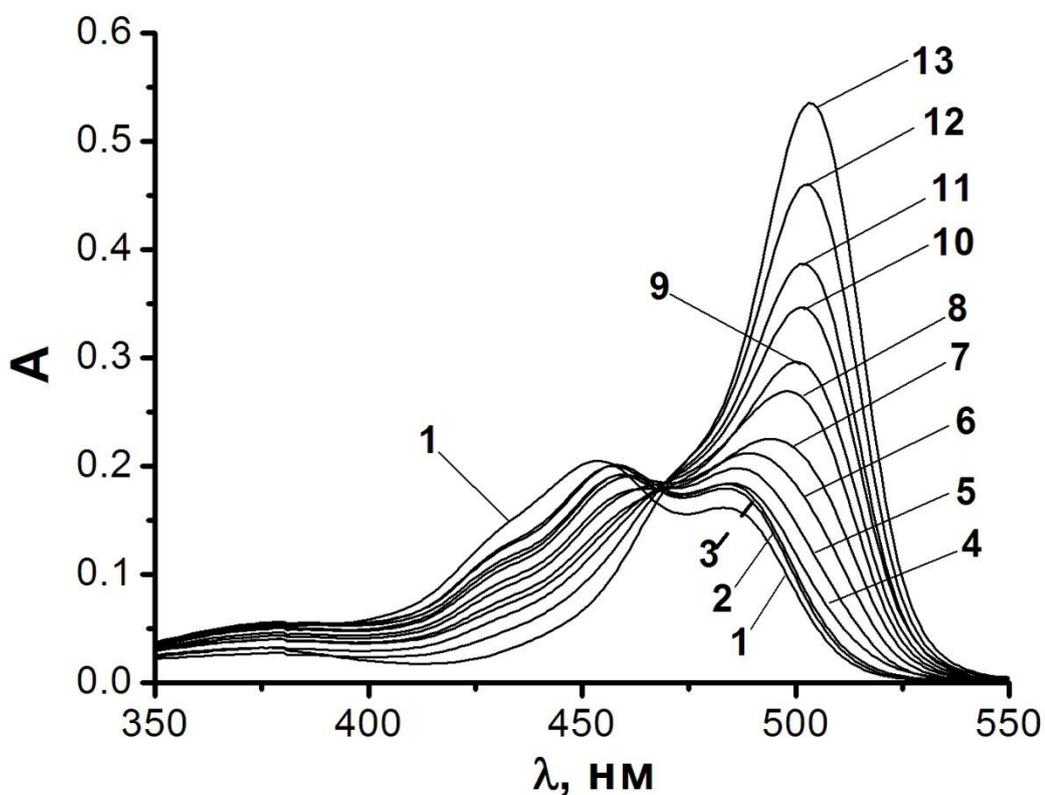


Рисунок 3.8 Спектр поглощения сульфофлуоресцеина в 0.01 моль/л ЦТАБ и 0.80 моль/л 1-бутаноле;  $I = 0.34$  моль/л; 1 – pH = 3.58, 2 – 4.17, 3 – 4.38, 4 – 4.99, 5 – 5.38, 6 – 5.66, 7 – 5.87, 8 – 6.08, 9 – 6.21, 10 – 6.39, 11 – 6.58, 12 – 6.96, 13 – 9.20; форма  $HV^-$ :  $\lambda_{max} = 457$  и 483.5 нм, pH = 4.17 (2); форма  $V^{2-}$ :  $\lambda_{max} = 503$  нм, pH = 9.20 (13).

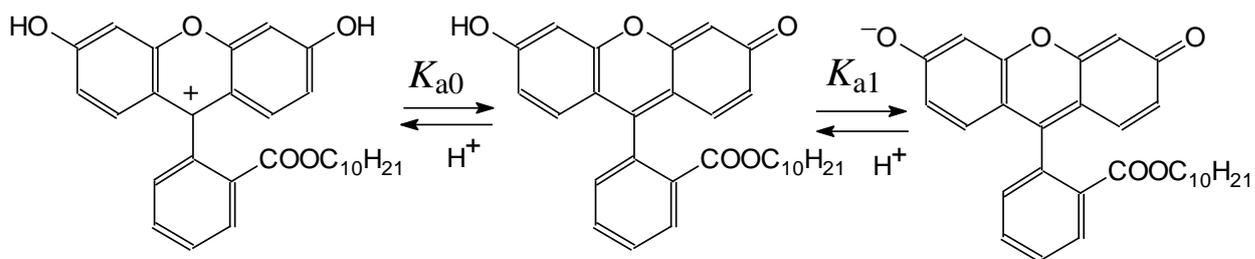


Рисунок 3.9 Схема двухступенчатого кислотно-основного равновесия индикатора *n*-децилфлуоресцеина.

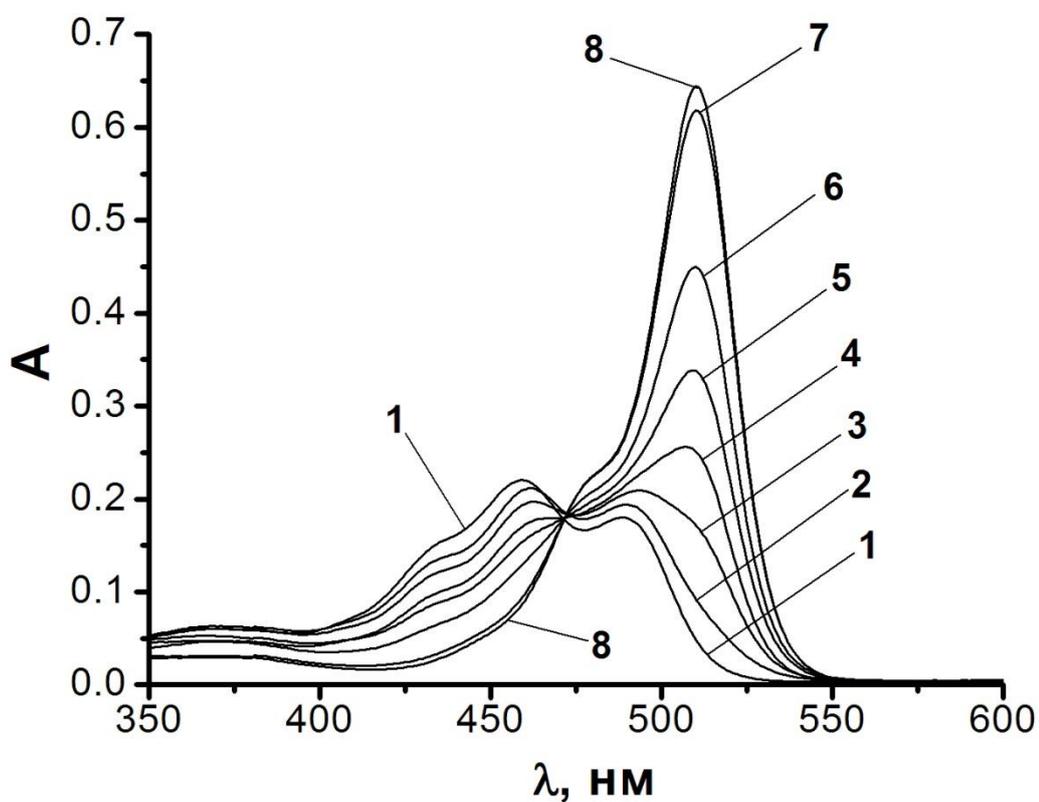


Рисунок 3.10 Спектры поглощения *n*-децилфлуоресцеина в 0.025 моль/л ЦТАБ и 0.70 моль/л 1-бутаноле;  $I = 0.40$  моль/л; 1 – pH = 3.00, 2 – 4.67, 3 – 5.36, 4 – 5.66, 5 – 5.96, 6 – 6.31, 7 – 7.27, 8 – 9.20; форма НВ:  $\lambda_{\max} = 459$  и 489 нм, pH = 3.00 (1); форма  $B^-$ :  $\lambda_{\max} = 510$  нм, pH = 9.20 (8).

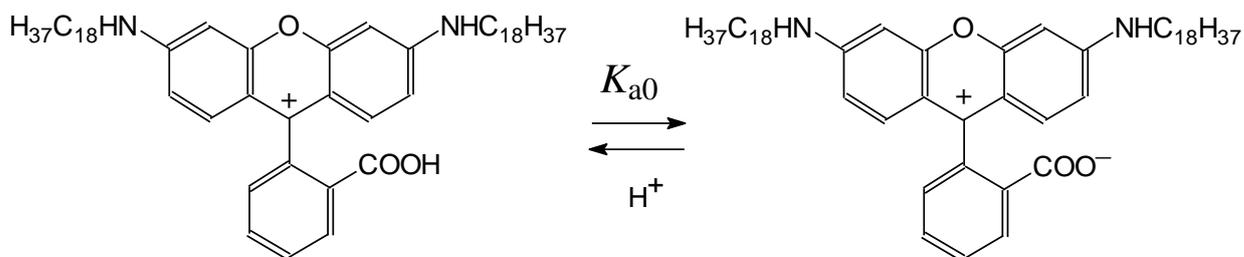


Рисунок 3.11 Схема ионизации  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпротона.

Таблица 3.3

Значения  $\lambda_{\max}$ , нм полос поглощения в мицеллярных растворах ЦТАБ для протонированных/депротонированных равновесных форм красителей

Индикаторный краситель	$\lambda_{\max}$ в воде	$\lambda_{\max}$ в системе без бутанола		$\lambda_{\max}$ $c(1\text{-бутанол}) = 0.80$ моль/л	
		$I = 0.05$ моль/л	$I = 0.40$ моль/л	$I = 0.05$ моль/л	$I = 0.40$ моль/л
$N,N'$ -Ди- $n$ -октадецилпротон	—	532/525	—	529/523	—
Бромфеноловый синий	438/591	427.5/603	424/604	430/601	429.5/602
Метилфлуоресцеин <sup>1</sup>	454;474	457;483	456;482	457;482	456;478
$n$ -Децилфлуоресцеин	—	463; 492/514	462;492/516	460; 488/510	459; 489/510
Сульфофлуоресцеин	455; 480/496	461; 491/512	461; 490/512	459; 486/507	459; 486/503
Тимоловый синий	438/597	437.5/605	435/605	445/605	444.5/605

<sup>1</sup> Для метилфлуоресцеина даны только значения для формы  $B^-$ .

Наличие двух длинных углеводородных цепочек, которые должны быть направлены в сторону середины мицеллы, обеспечивает расположение ареновой части внутри слоя Штерна, с ионизирующей COOH группой, ориентированной в сторону объемной (водной) фазы [55, 67].

Протолитическое поведение метилфлуоресцеина является более сложным из-за возможных таутомерных превращений (рис. 3.12). Эти равновесия хорошо отображены для всех флуоресцеиновых красителей в работах [139, 217]. Нейтральная форма может существовать в виде окрашенного цвиттер-иона  $NZ^{\pm}$ , хиноида HQ и бесцветного лактона HL. Как в воде так и в неводных средах доля лактона является наибольшей. В то время, как в воде существование  $NZ^{\pm}$  таутомера является более вероятным по сравнению с HQ, в органических средах ситуация противоположна [203]. В мицеллярных растворах катионных ПАВ катионные формы метилфлуоресцеина (не показаны на рис. 3.13) проявляются по полосе поглощения около 436–438 нм только при  $pH < 2$  и, таким образом, не рассматриваются в данной работе.

Некоторые типичные спектры поглощения метилфлуоресцеина представлены на рисунке 3.13.

Зависимости оптической плотности от pH проиллюстрированы на рисунке 3.14.

Для вычисления каждого значения  $pK_a^{app}$ , использовали три длины волны в качестве аналитических позиций. Особый случай представляет *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамин (рис 3.15): полосы катиона и цвиттер-иона плохо разрешены, и поэтому для расчетов использовали линейные комбинации суммы и разности значений поглощений на разных длинах волн, как описано ранее [67].

Результаты определения значений  $pK_a^{app}$  собраны в таблице 3.4. Для двух длиннохвостых липофильных индикаторных красителей обеспечивается связывание равновесных форм мицеллярной псевдофазой.

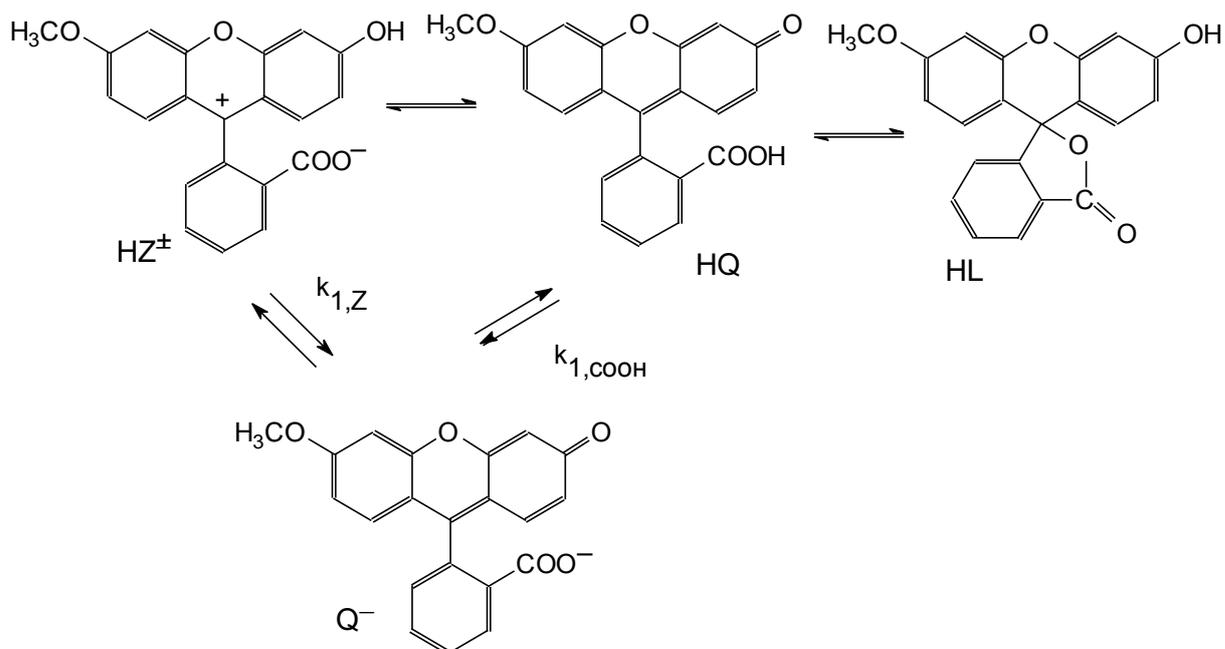


Рисунок 3.12 Схема ионизации и таутомерии метилфлуоресцеина.

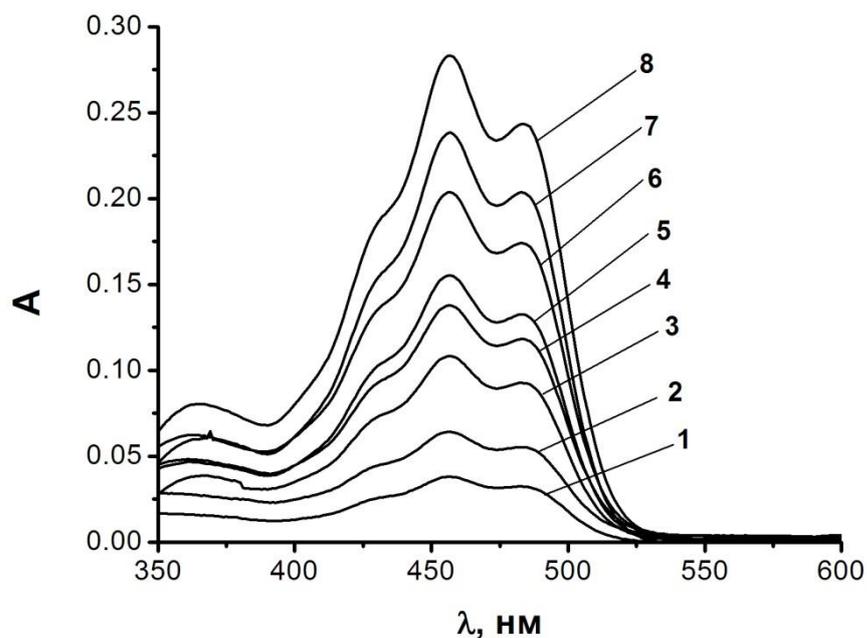


Рисунок 3.13 Спектры поглощения метилфлуоресцеина в растворе 0.01 моль/л ЦТАБ  $I = 0.05$  моль/л; 1 – pH = 4.72, 2 – 4.98, 3 – 5.00, 4 – 5.34, 5 – 5.53, 6 – 5.57, 7 – 5.93; 8 – 12.00; 1–7 – ацетатные буферные растворы, 8 – раствор NaOH; поглощение формы HB (не показано на рисунке) очень низкое,  $\lambda_{max}$  формы  $B^-$ : 457 и 483 нм (8).

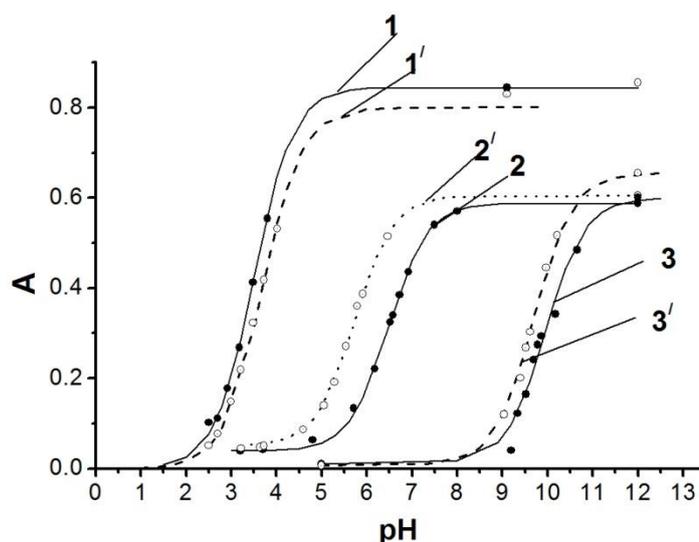


Рисунок 3.14 Зависимости поглощения (кювета длиной 1.00 см) от рН; – бромфенолового синего (1, 1',  $\lambda = 604$  и 602 нм, соответственно), сульфифлуоресцеина (2, 2',  $\lambda = 512$  нм), и тимолового синего (3, 3',  $\lambda = 605$  нм); при ионной силе 0.40 моль/л (1, 1', 2, 3, и 3') и 0.05 моль/л (2'); концентрации 1-бутанола: 0 (1, 2, 2', 3), 0.70 моль/л (1'), и 0.80 моль/л (3').

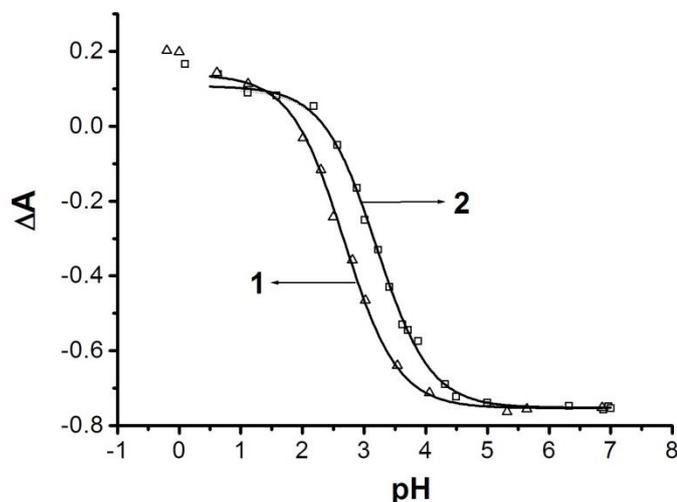


Рисунок 3.15 Зависимости линейной комбинации поглощений (длина поглощающего слоя 1.00 см) от рН для  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродамина в 0.01 моль/л растворе ЦТАБ и  $I = 0.05$  моль/л (HCl + NaBr), за исключением первых двух растворов;  $\Delta A = A(535 \text{ нм}) + A(540 \text{ нм}) + A(545 \text{ нм}) - A(510) - A(515 \text{ нм}) - A(520 \text{ нм})$ . Кривая 1: для системы без бутанола,  $pK_{a0}^{\text{app}} = 2.67 \pm 0.04$ ; кривая 2: 0.80 моль/л 1-бутанол,  $pK_{a0}^{\text{app}} = 3.23 \pm 0.03$ . Ординаты кривых сдвинуты для совмещения значений  $\Delta A$  при рН = 6.90.

**Показатели кажущихся констант ионизации красителей в мицеллярных системах на основе ЦТАБ при 25 °С <sup>1</sup>**

Индикаторный краситель	<i>I</i> , моль/л	<i>c</i> (1-бутанол), моль/л			
		0	0.40 М	0.70 М	0.80 М
<i>N,N'</i> -Ди- <i>n</i> -октацедил-родамин (3.24) <sup>2</sup>	0.05	2.67 ± 0.04 <sup>3,4</sup>	—	—	3.23 ± 0.03
Бромфеноловый синий (4.20) <sup>2</sup>	0.05	2.78 ± 0.04 <sup>5,6</sup>	—	3.15 ± 0.06	3.27 ± 0.04 <sup>7,8</sup>
	0.40	3.50 ± 0.03	—	3.69 ± 0.06	3.79 ± 0.03
Метилфлуоресцеин (4.73) <sup>2,9</sup>	0.05	5.54 ± 0.04	—	—	5.88 ± 0.04
	0.40	6.99 ± 0.04	—	—	6.17 ± 0.07
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин (6.28) <sup>2</sup>	0.05	5.08 ± 0.04 <sup>10</sup>	5.18 ± 0.03	5.46 ± 0.04	5.62 ± 0.04
	0.40	5.78 ± 0.03 <sup>11</sup>	5.83 ± 0.02	5.97 ± 0.05	6.15 ± 0.05
Сульфифлуоресцеин (6.76) <sup>2</sup>	0.05	5.73 ± 0.03 <sup>12</sup>	—	—	5.91 ± 0.02
	0.40	6.47 ± 0.03	—	—	6.29 ± 0.04
Тимоловый синий (9.20) <sup>2</sup>	0.05	9.15 ± 0.05 <sup>13,14</sup>	—	9.09 ± 0.08 <sup>15</sup>	9.22 ± 0.02
	0.40	9.96 ± 0.04 <sup>16</sup>	—	9.72 ± 0.04	9.69 ± 0.02

<sup>1</sup> Концентрация ЦТАБ: 0.01 моль/л (для *n*-децилфлуоресцеина: 0.025 моль/л).

<sup>2</sup> В скобках указаны значения  $pK_a^w$ .

<sup>3</sup> При 0.05 моль/л (HBr + KBr)  $pK_a^{app} = 2.53$  [55].

<sup>4</sup> При 0.40 моль/л (HBr + KBr), без 1-бутанола,  $pK_a^{app} = 3.32$  [55].

<sup>5</sup> Без соли NaBr:  $pK_a^{app} = 1.88 \pm 0.04$  в диапазоне концентраций  $(2.88-9.59) \times 10^{-3}$  моль/л HCl.

<sup>6</sup> При  $I = 0.05$  моль/л (HBr + KBr)  $pK_a^{app} = 2.83$  [92, 218].

<sup>7</sup> Без NaBr:  $pK_a^{app} = 2.82 \pm 0.06$  при  $(2.88-20.1) \times 10^{-3}$  моль/л HCl.

<sup>8</sup> При 0.35 и 0.50 моль/л (HBr + KBr), значения  $pK_a^{app} = 3.57$  и 3.76, соответственно [92, 218].

- <sup>9</sup> Из статьи [203].
- <sup>10</sup> При 0.05 моль/л NaCl,  $pK_a^{\text{app}} = 4.94$  [55].
- <sup>11</sup> При 0.40 моль/л NaCl,  $pK_a^{\text{app}} = 5.43$  [55].
- <sup>12</sup> В мицеллярном растворе ПАВ *N*-цетилпиридиний хлорида, при 0.05 моль/л NaCl,  $pK_a^{\text{app}} = 5.46$  [89].
- <sup>13</sup> Без NaBr:  $pK_a^{\text{app}} = 8.73 \pm 0.03$  (боратные буферные растворы).
- <sup>14</sup> При  $I = 0.05$  моль/л (KBr + буферный раствор),  $pK_a^{\text{app}} = 9.30$  [92, 218]; для  $I = 0.05$  моль/л (NaBr + буфер),  $pK_a^{\text{app}} = 9.60$  [53].
- <sup>15</sup> Без NaBr:  $pK_a^{\text{app}} = 8.97 \pm 0.01$  (боратные буферные растворы).
- <sup>16</sup> Для 0.35 и 0.50 моль/л KBr были получены значения  $pK_a^{\text{app}} = 10.01$  и 10.21, соответственно [92, 218]. Все данные в работах [92, 218] определены с точностью  $\pm (0.01-0.07)$ .

Моно- и дианионы сульфопфталеинов, сульфифлуоресцеина и метилфлуоресцеина расположены в слое Штерна мицелл вследствие электростатического притяжения; данный факт был неоднократно подтвержден для ионных форм такого типа [53, 62, 74, 84, 92, 122, 139]. В частности, полосы  $B^{2-}$  дианионов бромфенолового синего, тимолового синего и сульфифлуоресцеина сдвинуты относительно их позиций в водных растворах на 8-16 нм, в зависимости от содержания 1-бутанола и ионной силы. Нейтральная форма метилфлуоресцеина плохо растворима в воде; ее стабильность во времени в присутствии ЦТАБ при концентрации,  $c_{\text{ЦТАБ}}$ , выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) дает основание полагать, что она связывается мицеллярной псевдофазой. Еще одним доказательством этого является сдвиг таутомерного равновесия по сравнению с положением в водной среде (см. ниже).

Значения  $\Delta pK_a^{\text{app}}$  при переходе от водной ( $pK_a^w$ ) к мицеллярной среде ЦТАБ при  $I = 0.05$  моль/л всегда отрицательны и универсальны, поддерживая тем самым дифференцирующее влияние мицеллярной псевдофазы. Разность  $\Delta pK_a^{\text{app}}$  ( $= pK_a^{\text{app}} - pK_a^w$ ) для бромфенолового синего составляет  $-1.42$ , а для тимолового синего  $-0.05$ . Значения  $\Delta pK_a^{\text{app}}$  ближе друг к другу для *n*-децилфлуоресцеина и сульфифлуоресцеина, и составляют  $-1.20$  и  $-1.03$  соответственно. Ионизирующие участки молекул обоих красителей похожи; дополнительный отрицательный заряд на  $SO_3^-$  группе дает более высокое значение  $pK_a^w$  для сульфифлуоресцеина.

Разница  $\Delta pK_a^{\text{app}}$  возрастает в мицеллярной среде из-за ее более низкой относительной диэлектрической проницаемости [55, 122, 139]. Для ди-*n*-октадецилпроамина, значение  $\Delta pK_{a0}^{\text{app}} = -0.57$  относится к ионизации группы  $COOH$  катиона (рис. 3.11). Более сложным оказывается случай метилфлуоресцеина. Из рисунка 3.12, может быть записано следующее соотношение (3.1) между значением  $pK_{a1}$  красителя, таутомерами  $\alpha_{\text{HZ}^\pm}$  и  $\alpha_{\text{HQ}}$ , и соответствующими микроскопическими константами ионизации  $k_{1,Z}$  и  $k_{1,COOH}$ :

$$pK_{a1} = pk_{1,Z} - \log \alpha_{HZ^{\pm}} = pk_{1,COOH} - \log \alpha_{HQ} \quad (3.1)$$

Таким образом, существенное увеличение значений  $pK_a^{app}$  данного красителя по сравнению со значением  $pK_a^w$  в воде ( $\Delta pK_a^{app} = + 1.15$ ) следует отнести к снижению значений  $\alpha_{HZ^{\pm}}$  и  $\alpha_{HQ}$ . Действительно, в воде  $\alpha_{HZ^{\pm}} = 0.11$ ,  $\alpha_{HQ} = 0.06$ , и  $\alpha_{HL} = 0.83$  [203], тогда как в мицеллярных растворах ЦТАБ интенсивность молекулярного спектра резко снижается. Молярный коэффициент поглощения уменьшается приблизительно на 1.7 порядков из-за сдвига таутомерного равновесия в сторону бесцветного лактона HL.

В табл. 3.4 представлены также некоторые данные, полученные ранее для изучаемых красителей. Наибольшее отличие этих данных от полученных нами наблюдается для тимолового синего  $pK_a^{app} = 9.60$  при  $I = 0.05$  моль/л (NaBr + буферный раствор) [53].

### 3.2.2 Влияние добавок NaBr и 1-бутанола на константы ионизации

Влияние солевого фона на значения  $pK_a^{app}$  отображено и объяснено с точки зрения экранирования заряда на границе раздела [53, 55, 62, 67, 72, 84, 89, 92, 106] [A1]. В мицеллах катионных ПАВ значения  $pK_a^{app}$  возрастают, что подтверждается данными табл. 3.4. Разница между значениями  $pK_a^{app}$  при  $I = 0.40$  и  $0.05$  моль/л варьирует от 0.70 до 0.81 (за исключением метилфлуоресцеина, см. далее), что соответствует значениям  $\partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T$  от 0.78 до 0.90. Как было показано ранее, эта производная может приравниваться степени связывания противоионов мицеллярной поверхностью ЦТАБ [55, 84, 92, 106]:

$$\partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T = \beta \quad (3.2)$$

Здесь  $[\text{Br}_w^-]$  – равновесная концентрация бромид-ионов в объемной (водной) фазе. Данные  $pK_{a2}^{\text{app}}$  сульфогфалеинов показали, что замена цетилтриметиламмония на цетилпиридиний, как и замена  $\text{Br}^-$  на  $\text{Cl}^-$  уменьшает значение  $\beta$  [55], в то время как использование активностей вместо  $[\text{Br}_w^-]$  увеличивает  $\beta$  на приблизительно 8 % [92].

Необычный рост значения  $pK_{a1}^{\text{app}}$  метилфлуоресцеина (табл. 3.4 и 3.5) определенно вызван особенностью таутомерии. Помимо резкого увеличения фракции нейтральной формы, существующей в виде лактона HL по сравнению с водными растворами (см. выше) и дополнительно полуторного уменьшения интенсивности поглощения по сравнению со спектром в растворе ЦТАБ при  $I = 0.05$  моль/л в отсутствие спирта, было обнаружено перераспределение интенсивности поглощения между различными участками спектра при  $I = 0.40$  моль/л. К сожалению, более точное определение молярных поглощений затруднено из-за их низких значений. Эксперименты с увеличением концентрации красителя до  $7 \times 10^{-4}$  моль/л позволили получить только полуколичественные результаты в связи с небольшой мутностью систем ЦТАБ – метилфлуоресцеин.

Теперь рассмотрим влияние добавок 1-бутанола на значения  $pK_a^{\text{app}}$  красителей и солевые эффекты в присутствии спирта (табл. 3.5). Типичные спектры поглощения красителей в смешанной системе ЦТАБ + 1-бутанол приведены на рисунках 3.16 и 3.17.

Влияние 1-бутанола на значения  $pK_a^{\text{app}}$  различных индикаторов меняется в зависимости от ионной силы. Более того, разности  $\delta pK_a^{\text{app}}$  уменьшаются при высоких концентрациях NaBr, и варьируются от +0.37 до –0.82. Введение 1-бутанола может привести к изменениям обоих членов правой части уравнения (3.1). Во-первых, значение  $pK_a^i$  может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от особенностей индикаторных красителей.

**Влияние ионной силы (NaBr) и 1-бутанола на кажущиеся константы  
ионизации красителей в мицеллярных системах на основе ЦТАБ**

Индикаторный краситель	$\delta pK_a^{app}{}^1$		$\delta pK_a^{app}{}^2$	
	$I = 0.05$ моль/л	$I = 0.40$ моль/л	без бутанола	$c(1\text{-бутанола}) =$ 0.80 моль/л
<i>N,N'</i> -Ди- <i>n</i> - октадецилпродамин	0.56	–	0.79 <sup>3</sup>	–
Бромфеноловый синий	0.49	0.29	0.72	0.52
<i>n</i> -Децилфлуоресцеин	0.54	0.37	0.70	0.53
Сульфифлуоресцеин	0.18	–0.18	0.74	0.38
Тимоловый синий	0.07	–0.27	0.81	0.47
Метилфлуоресцеин	0.34	–0.82	1.45	0.29

<sup>1</sup>  $\delta pK_a^{app} = pK_a^{app}(c(1\text{-бутанола}) = 0.80 \text{ моль/л}) - pK_a^{app}(\text{без бутанола})$ .

<sup>2</sup>  $\delta pK_a^{app} = pK_a^{app}(I = 0.40 \text{ моль/л}) - pK_a^{app}(I = 0.05 \text{ моль/л})$ .

<sup>3</sup> Из работы [55] для системы  $\text{HBr} + \text{KBr}$ .

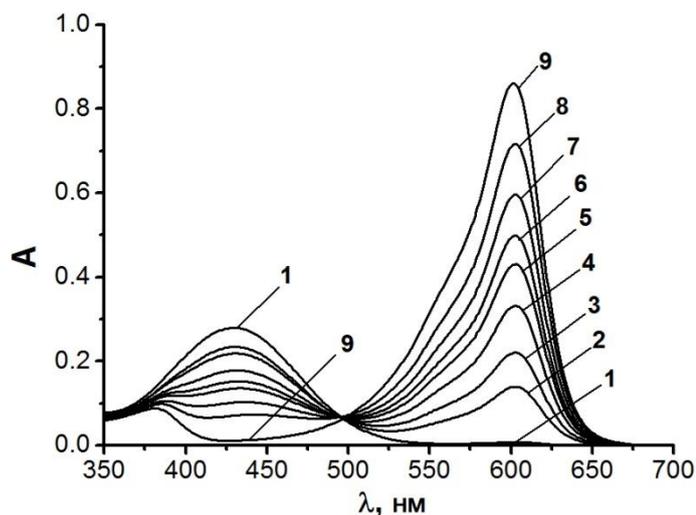


Рисунок 3.16 Спектры поглощения бромфенолового синего при 0.01 моль/л ЦТАБ и 0.80 моль/л 1-бутанола;  $I = 0.40$  моль/л; форма  $\text{HB}^-$ :  $\lambda_{\text{max}} = 429$  нм, 1 –  $\text{pH} = 1.72$ ; 2 –  $\text{pH} = 3.05$ , 3 – 3.29, 4 – 3.58, 5 – 3.82, 6 – 3.93, 7 – 4.15, 8 – 4.51; форма  $\text{B}^{2-}$ :  $\lambda_{\text{max}} = 601.5$  нм, 9 –  $\text{pH} = 7.20$ .

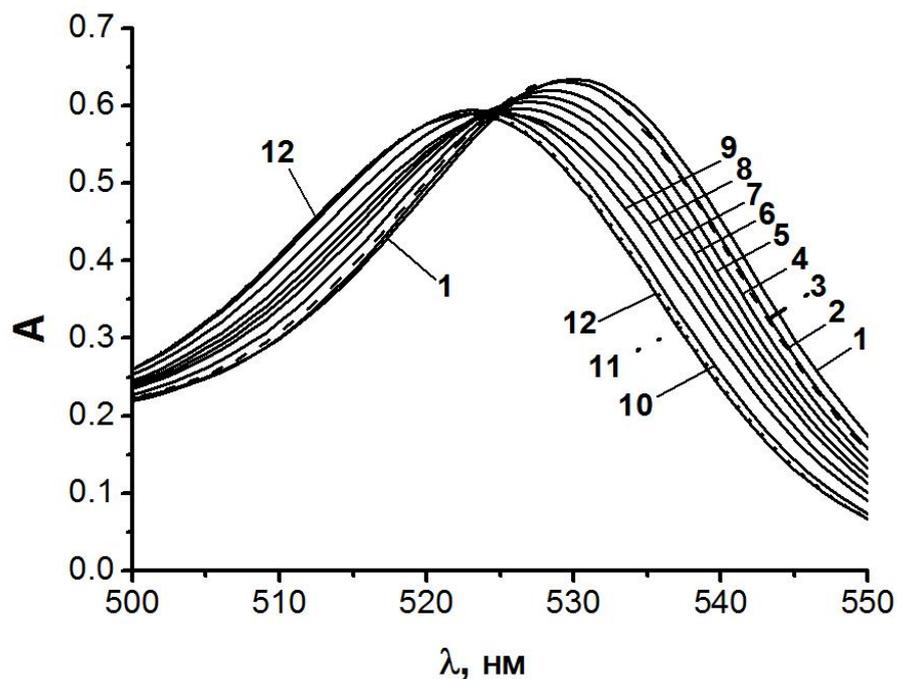


Рисунок 3.17 Спектры поглощения  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродамина при 0.01 моль/л ЦТАБ и 0.80 моль/л 1-бутанола;  $I = 0.05$  моль/л (HCl + NaBr), за исключением первых двух растворов; 1 – pH = 0.10, 2 – 1.11, 3 – 2.18, 4 – 2.57, 5 – 2.88, 6 – 3.01, 7 – 3.23, 8 – 3.41, 9 – 3.71, 10 – 4.31, 11 – 5.00, 12 – 6.96, фосфатный буферный раствор; форма  $NH^+$ :  $\lambda_{max} = 529.5$  нм, pH = 1.11 (2); форма B:  $\lambda_{max} = 523$  нм, pH = 6.96 (12).

Во-вторых, известно, что добавление 1-бутанола способствует «разбавлению» головок катионных групп на границе раздела, потому что OH группы спирта, вероятно, располагаются в пределах слоя Штерна. Это, в свою очередь, должно повлиять на плотность поверхностного заряда и, следовательно, на значение  $\Psi$  в двух противоположных направлениях: (а) добавка 1-бутанола уменьшает поверхностный потенциал из-за «разбавления» ионных групп и (б) способствует диссоциации противоионов [55, 84, 109, 110, 219, 220] [A1]. Оба явления были неоднократно проиллюстрированы для смешанных мицелл ионных + неионных ПАВ [55, 84, 104, 105] [A1].

С другой стороны, значение  $pK_a^{app}$   $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпроамина свидетельствует о возможном уменьшении  $\Psi$  при добавках 1-бутанола. (Ранее было допущено, что значение  $pK_a^i$  этого индикатора слабо зависит от изменений окружения [55, 67]). Уменьшение значения  $\Psi$  при добавках 1-пентанола к мицеллам  $n$ -додецилтриметиламмоний бромида и хлорида [109] было выведено также из значений  $pK_a^{app}$  сопряженного катиона 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенил фенолята (сольватохромного красителя Райхардта) [109] и использовано для объяснения данных фотоионизации тетраметилбензида [30].

В рамках электростатической модели предполагается, что значение  $\Psi$  в данной мицеллярной системе одинаково для всех индикаторов, расположенных в псевдофазе. Таким образом, разные значения  $\delta pK_a^{app} = pK_a^{app}(c(1\text{-бутанол} = 0.80 \text{ M})) - pK_a^{app}(\text{без бутанола})$  для индикаторов (табл. 3.5) следует отнести к неодинаковости влияния спирта на значения  $pK_a^i$  индикаторов в области Штерна. Это противоречит точке зрения о снижении значения  $\beta$  как о единственном факторе, регулирующем величину  $pK_a^{app}$ ; следует отметить, что этот вывод был сделан на основании данных только для одного индикаторного красителя [109].

Самое сильное различие в значениях  $\Delta pK_{a2}^{app}$  в мицеллах катионных ПАВ обычно фиксируют для бромфенолового синего и тимолового синего [55, 89, 92, 218] [A1]. Например, в мицеллах хлорида цетилтриметиламмония при концентрации 4.00 моль/л КСl эти значения равны  $-0.34$  и  $+1.27$ , соответственно [55, 89, 218], таким образом,  $\Delta pK_{a2}^{app}$  для указанных индикаторов отличаются на 1.61 единицы. Аналогичное отличие значений  $\Delta pK_{a2}^{app}$  установлено в мицеллах ЦТАБ при двух ионных силах. При  $I = 0.05$  моль/л  $\Delta pK_{a2}^{app} = -1.42$  и  $-0.05$  для бромфенолового синего и тимолового синего, в то время как при  $I = 0.40$  моль/л  $\Delta pK_{a2}^{app} = -0.70$  и  $+0.76$ , соответственно (табл. 3.4).

Эта закономерность напоминает характер изменений  $pK_a$  при переходе от воды к полярным не являющимся донорами водородных связей (НДВС) растворителям или их смесям с водой и объясняется с точки зрения ослабления гидратации анионов красителя [55, 89]. Более того, такая же аналогия с НДВС растворителями прослеживается для индикаторных красителей и в катионных мицеллах [55, 89]. Можно предположить, что проникновение ОН групп молекул спирта в межфазную область мицелл ЦТАБ приведет к выравниванию такого дифференцирующего влияния псевдофазы. Действительно, в спиртах и их смесях с водой значения  $\Delta pK_a$  для бромфенолового синего и тимолового синего, так же как и для других сульфоталеинов отличаются незначительно (табл. 3.5).

Расположение относительно узких полос поглощения красителей в системах на основе ЦТАБ практически не меняется при изменении концентрации NaBr в отличие от варьирования концентрации 1-бутанола (табл. 3.5). Так, значения  $\lambda_{max}$  формы  $B^{2-}$  сульфифлуоресцеина изменяются от 512 нм в системе без бутанола до 503–507 нм в системе с 1-бутанолом с концентрацией  $c = 0.80$  моль/л. Для формы  $B^-$  *n*-децилфлуоресцеина, соответствующие значения  $\lambda_{max}$  изменяются от 514–516 нм до 510 нм (табл. 3.5). Аналогичные эффекты для аниона  $B^{2-}$  бромфенолового синего, аниона  $B^-$  метилфлуоресцеина, катиона  $HB^+$  и цвиттер-иона  $B^\pm$  *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамина не превышают 3–5 нм, но смещение полос наблюдается в ту же сторону: при добавлении 0.80 моль/л 1-бутанола, полосы поглощения сдвигаются в сторону «водных» значений, хотя, как правило, не достигают последних. Полоса аниона  $B^{2-}$  тимолового синего остается такой же с  $\lambda_{max} = 605$  нм в изучаемой коллоидной системе. Однако полоса поглощения аниона  $HB^-$  сдвигается bathochromно с 435–437.5 нм до 444.5–445 нм при добавках 0.80 моль/л 1-бутанола в мицеллярные растворы ЦТАБ при разных концентрациях NaBr. Подобный, но меньший эффект наблюдается и для моноаниона бромфенолового синего. Следует отметить, что полоса поглощения

НВ<sup>-</sup> сульфоталеинов как правило претерпевает гипсохромный сдвиг при переходе от более гидратированного к менее гидратированному окружению. В итоге, добавки 0.80 моль/л 1-бутанола способствуют тому, что граница раздела мицелла/вода становится более гидратированной и полярной.

Спектры поглощения сольватохромного красителя Райхардта (рис. 3.18) могут рассматриваться как подтверждение этой точки зрения. В то время, как увеличение ионной силы от 0.05 до 0.40 моль/л уменьшает значение нормированной параметра полярности псевдофазы ЦТАБ от  $E_T^N = 0.687$  до 0.657, добавки 0.80 моль/л 1-бутанола проявляют обратный эффект, т.к. обе ионных силы 0.05 и 0.40 моль/л способствуют увеличению параметра полярности:  $E_T^N = 0.736$  и 0.727, соответственно, по сравнению с такими же для добавок бутанола. (Исходный раствор приготовили в 96 % этаноле, содержание последнего в рабочих растворах было либо 1.9 или 9.5 об. %, что дало одинаковые результаты).

Подобные эффекты наблюдались для мицелл галогенидов *n*-додецилтриметиламмония с 1-пентанолом [30, 109].

В случае метилфлуоресцеина положение таутомерного равновесия находится в соответствии с вышеуказанными выводами. Например, фракция неполярного бесцветного лактона несколько выше в случае  $I = 0.40$  моль/л по сравнению с равновесием при ионной силе  $I = 0.05$  моль/л, тогда как с добавкой 0.80 моль/л 1-бутанола она уменьшается в обоих случаях в определенной степени, судя по молярным поглощениям.

Таким образом, следует отметить, что увеличение диссоциации противоионов в слое Штерна не является единственной причиной изменений значений  $pK_a^{\text{app}}$  при добавках спирта. Увеличение концентрации Вг<sup>-</sup> ионов может привести к определенному дегидратированию (гидрофобизации) мицелл, а спирт может привести к противоположному эффекту, заменяя алкиламмониевые группы на границе раздела мицелла/вода. Однако

предполагая, что соль оказывает вторичный эффект на величину  $pK_a^i$  (ур. (1.15)), значение  $\beta$  можно оценить из зависимости  $pK_a^{app}$  от  $\log[Br_w^-]$ .

Значение  $\beta = \partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T$  при 0.80 моль/л 1-бутанола и ионных силах  $I = 0.05$  и  $0.40$  моль/л варьируется от 0.38 до 0.53, учитывая особенность поведения метилфлуоресцеина (табл. 3.5). Значения  $\beta$  значительно ниже, чем в системе без бутанола. Данные для *n*-децилфлуоресцеина (рис. 3.19) демонстрируют постепенное снижение наклона  $\beta = \partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T$  с увеличением концентрации 1-бутанола.

Для более детального изучения этого вопроса сравнили наклоны зависимостей  $pK_{a2}^{app}$  от  $\log[Br_w^-]$  для сульфифлуоресцеина в мицеллярной системе чистого ЦТАБ и в присутствии 0.80 моль/л 1-бутанола. Значения ионной силы  $I$  варьировали в диапазоне от 0.05 до 0.45 моль/л (табл. 3.6, рис. 3.20).

### 3.2.3 Солевые эффекты и степень связывания противоионов

Концентрацию бромид-ионов в объемной (водной) фазе рассчитывают по следующему уравнению (3.3):

$$[Br_w^-] = (1 - \beta)(c_{\text{ЦТАБ}} - \text{ККМ}) + \text{ККМ} + c_{Br^-} \quad (3.3)$$

Здесь  $c_{Br^-}$  обозначает аналитическую концентрацию бромид-ионов в буферном растворе. Сначала значение  $\beta$  приравнивали 0.83 [55]; значения ККМ для разных концентраций NaBr при 25 °С получили по уравнению (3.4) [221].

$$\log \text{ККМ} = -4.84 - 0.60 \log(\text{ККМ} + c_{NaBr}) \quad (3.4)$$

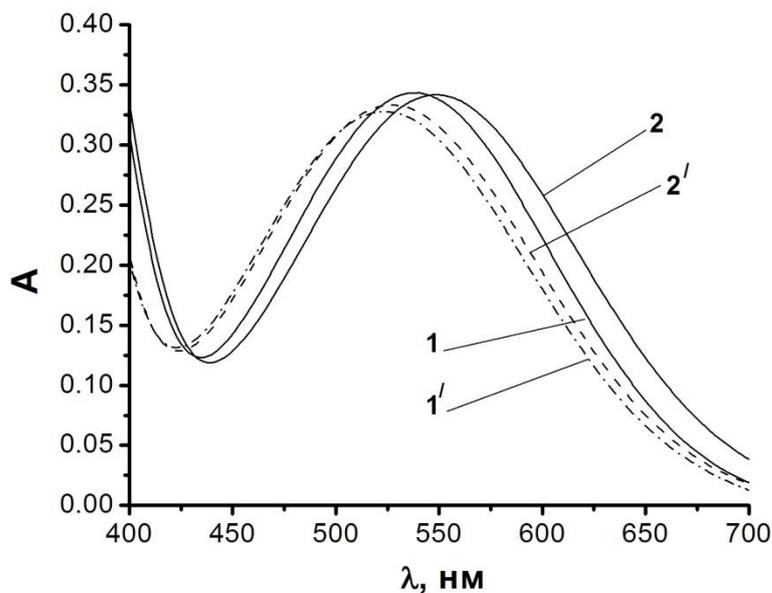


Рисунок 3.18 Спектры поглощения сольватохромного бетаинового красителя 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенил фенолята в 0.01 моль/л растворе ЦТАБ при  $I = 0.05$  (1, 1') и 0.40 моль/л (2, 2'), без (1, 2) и с 0.80 моль/л 1-бутанолом (1', 2'); pH = 12.00.

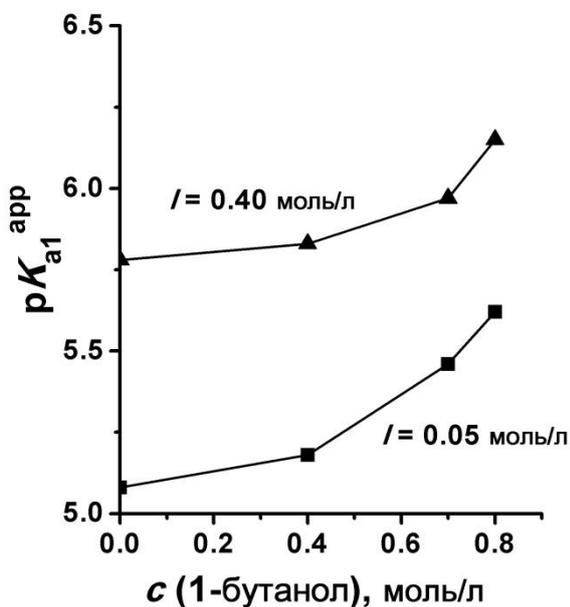


Рисунок 3.19 Зависимость  $pK_a^{\text{app}}$  *n*-децилфлуоресцеина от концентрации 1-бутанола при  $I=0.05$  моль/л (квадратики) и  $I=0.40$  моль/л (треугольники)

Значения  $pK_a^{\text{app}}$  сульфифлуоресцеина при разных ионных силах в мицеллярных растворах ЦТАБ

$I$ , моль/л (буфер + NaBr)	0.01 моль/л ЦТАБ		0.01 моль/л ЦТАБ + 0.80 моль/л 1-бутанол	
	$[\text{Br}_w^-]$ , моль/л	$pK_a^{\text{app}}$	$[\text{Br}_w^-]$ , моль/л	$pK_a^{\text{app}}$
0.05	0.042	$5.73 \pm 0.03$	0.046	$5.91 \pm 0.02$
0.09	—	—	0.086	$6.03 \pm 0.02$
0.10	0.092	$5.96 \pm 0.04$	—	—
0.15	0.14	$6.10 \pm 0.10$	0.15	$6.12 \pm 0.03$
0.20	0.19	$6.20 \pm 0.03$	—	—
0.25	—	—	0.25	$6.22 \pm 0.01$
0.30	0.29	$6.36 \pm 0.05$	—	—
0.34	—	—	0.34	$6.26 \pm 0.02$
0.35	—	—	0.35	$6.27 \pm 0.02$
0.40	0.39	$6.47 \pm 0.03$	0.40	$6.29 \pm 0.04$
0.45	—	—	0.45	$6.30 \pm 0.03$

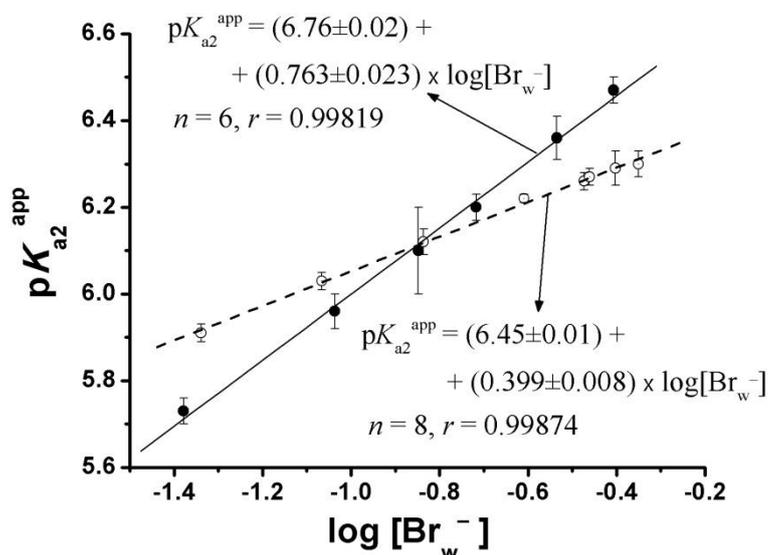


Рисунок 3.20 Зависимость значений  $pK_a^{\text{app}}$  для сульфифлуоресцеина в чистых растворах ЦТАБ (заштрихованные кружки) и в смешанных растворах ЦТАБ + 1-бутанол (пустые кружки) от логарифма концентраций  $\text{Br}^-$  в объемной (непрерывной) фазе.

Здесь  $c_{\text{NaBr}}$  обозначает аналитическую концентрацию бромида натрия в растворе. Строго говоря, исследуемые системы были со смешанным солевым фоном. Например, в присутствии ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ , значение  $pK_{a2}^{\text{app}}$  для бромфенолового синего можно рассчитать по уравнению (3.5) [55, 92]:

$$pK_{a2}^{\text{app}} = 3.95 + \log(0.32[\text{Cl}_w^-]^{0.73} + [\text{Br}_w^-]^{0.83}) \quad (3.5)$$

Соответственно, использование других буферных систем требует значений констант ионного обмена, или так называемых параметров селективности, для соответствующих анионов. Однако, значения констант для ацетатных, фосфатных, и боратных анионов еще меньше соответствующей константы для  $\text{Cl}^-$  ионов [222].

Обработка зависимости  $pK_{a2}^{\text{app}}$  от  $\log[\text{Br}_w^-]$  в результате дала значение  $0.76 \pm 0.02$  (рис. 3.20). Соответствующее значение, определенное с помощью индикатора бромфенолового синего, равно 0.83 (ур. (3.5)), в то время как ранее получили значение 0.85 [62]. Следует отметить, что использование общей ионной силы вместо концентрации бромида в приведенной выше зависимости приводит к значению  $0.82 \pm 0.02$ . С другой стороны, как уже было сказано в разделе 3.2.2, использование ионных активностей вместо равновесных концентраций  $[\text{Br}_w^-]$  должно предположительно дать значение на 8% выше:  $0.76 \times 1.08 = 0.82$ .

Для системы, содержащей 1-бутанол, наклон на рисунке 3.11 равен  $0.42 \pm 0.02$ , если в расчетах использовали общую ионную силу. После уточнения корреляции (табл. 3.6, рис. 3.20) с помощью полученного  $\beta = 0.42$  для исправленных концентраций  $[\text{Br}_w^-]$ , рассчитанных по уравнению (3.3), получили наклон  $\partial(pK_a^{\text{app}})/\partial \log[\text{Br}_w^-]_T = 0.40 \pm 0.01$ . Это значение следует рассматривать как степень связывания противоионов в мицеллах ЦТАБ–1-бутанол (ур. (3.2)), аналогично концепции, разработанной для чистых ионных мицелл или смешанных мицелл, образованных ионными и неионными ПАВ [55, 84, 92, 106].

Следует отметить, что последующие итеративные уточнения результатов с помощью полученных таким образом значений  $\beta$  в уравнении (3.4) дают практически тот же самый результат: 0.77 для чистых мицелл ЦТАБ, и 0.40 для смешанных мицелл ЦТАБ–1-бутанол.

Такое влияние 1-бутанола находится в соответствии с тем, что получено для других добавок неэлектролитов. Так, значения  $\beta$  в смешанных мицеллах ЦТАБ–неионное ПАВ при низких содержаниях катионного ПАВ также значительно ниже, чем в чистых мицеллах ЦТАБ [103-105, 223].

### 3.2.4 Оценка плотности поверхностного заряда и доли 1-бутанола на границе раздела с мицеллой

Дальнейшие расчеты проводили поэтапно. Во-первых, значения поверхностного потенциала  $\Psi$  слоя Штерна определяли с помощью наиболее подходящей пробы  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпроламида, как указано выше в разделе 1.2. Для расчетов использовали значение  $pK_a^i = 4.23$  [55, 67], полученное по уравнению (1.15). Таким образом, значения  $\Psi$ , равные 92.3 мВ и 59.2 мВ рассчитали для ЦТАБ при ионной силе  $I = 0.0525$  моль/л и 0.056 моль/л, в чистых мицеллах и в смеси с 0.80 моль/л 1-бутанолом, соответственно.

Во-вторых, эти значения были использованы для оценки плотности поверхностного заряда мицелл,  $q_s$ . Мицеллы ЦТАБ при низких концентрациях и ионных силах, как правило, рассматриваются в виде сферических частиц. Однако, принимая во внимание данные, полученные с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС) [34], наблюдали частицы и цилиндрической формы. Для расчетов использовали наиболее подходящее уравнение (1.5) и (1.6) Ошимы-Хили-Уайта [56], приведенное в разделе 1.1.

Во всех расчетах использовали значение радиуса  $r = 2.6$  нм [67]. Для сферических частиц значения  $q_s$  равны 0.619 и 0.338 элем. зарядов на  $1 \text{ нм}^2$  для мицелл ЦТАБ и ЦТАБ–1-бутанол, соответственно, тогда как для цилиндрических частиц они равны соответственно 0.553 и 0.290 элем. зарядов

на  $1 \text{ нм}^2$ . Варьирование радиуса в пределах 13-14% практически не повлияло на значения  $q_s$ . Даже при  $r = 3.0 \text{ нм}$  соответствующие значения  $q_s$  для чистых ЦТАБ и смешанных ЦТАБ–1-бутанол мицелл были равны 0.602 и 0.329 элем. зарядов на  $1 \text{ нм}^2$  для сферической формы, и 0.545 и 0.284 элем. зарядов на  $1 \text{ нм}^2$  для цилиндрической формы мицелл. На основании литературных данных [109, 219, 224], выбранный размер частиц был принят равным для обоих типов мицелл. Следует отметить, что значение  $\Delta\psi = 33 \text{ мВ}$  отражает изменение электрического потенциала при добавлении 1-бутанола более надежно, чем сами абсолютные значения  $\psi$ . Однако при изменении значения  $\psi$  на  $\pm(20-30)\%$  для двух исследуемых систем, но при той же разнице  $\Delta\psi = 33 \text{ мВ}$ , соотношение двух значений  $q_s$  остается практически неизменным.

Результаты расчетов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

**Результаты расчетов доли спирта в смешанных мицеллах с помощью уравнений (1.5), (1.6)**

Мицеллы ЦТАБ, $r = 2.6 \text{ нм}$ , $I = 0.0525 \text{ моль/л}$						
	Сферическая форма, ур. (1.5) $q_s = 0.619 \text{ элем. зарядов} \times \text{нм}^{-2}$			Цилиндрическая форма, ур.(1.6) $q_s = 0.553 \text{ элем. зарядов} \times \text{нм}^{-2}$		
$\beta =$	0.73	0.76	0.82	0.73	0.76	0.82
$s_{\oplus} / \text{нм}^2 =$	0.463	0.388	0.291	0.488	0.434	0.325
Смешанные мицеллы (0.01 моль/л ЦТАБ + 0.80 моль/л 1-бутанол), $r = 2.6 \text{ нм}$ , $I = 0.0560 \text{ М}$ ; $\beta = 0.40$ , $s_{\text{ROH}} = 0.21 \text{ нм}^2$						
	Сферическая форма, $q_s = 0.338 \text{ элем. зарядов} \times \text{нм}^{-2}$			Цилиндрическая форма, $q_s = 0.290 \text{ элем. зарядов} \times \text{нм}^{-2}$		
$s_{\oplus} / \text{нм}^2 =$	0.463	0.388	0.291	0.488	0.434	0.325
$x_{\text{ROH}} =$	0.862	0.869	0.876	0.883	0.886	0.892

Для мицеллярного раствора чистого ЦТАБ выполняется уравнение (3.6):

$$q_s = (1-\beta)/s_{\oplus} \quad (3.6)$$

Здесь  $s_{\oplus}$  обозначает площадь, занимаемую одной головкой ПАВ. Провели расчеты для трех значений  $\beta$ : значение  $\beta = 0.73$  использовалось ранее [67], значение 0.76 следует из наклона зависимости для сульфифлуоресцеина, тогда как  $\beta = 0.82$  может быть получено для шкалы активностей (см. выше).

Используя вышеуказанные значения  $q_s$  для чистых мицелл ЦТАБ и значения  $\beta$  в диапазоне от 0.76 до 0.82, рассчитали площадь катионной головки ПАВ на поверхности мицеллы  $s_{\oplus} =$  от 0.488 до 0.291 нм<sup>2</sup>. Полученное значение 0.388 нм<sup>2</sup> ближе всего к тому, которое рекомендуется как наиболее вероятное: в диапазоне от 0.378 до 0.395 нм<sup>2</sup> [57].

В-третьих, вероятнее всего молекулы 1-бутанола направлены группами ОН в сторону водной фазы [30, 219, 225]. Следовательно, количественно  $q_s$  (ур. (3.7)) может быть выражена как функция долей компонентов на границе раздела катионного ПАВ,  $x_{\oplus}$ , 1-бутанола,  $x_{\text{РОН}}$  (ур. (3.8)), и соответствующих молекулярных площадок,  $s_{\oplus}$  и  $s_{\text{РОН}}$ . Равновесная концентрация спирта в мицеллах может быть рассчитана по уравнению (3.9).

$$q_s = \frac{(1-\beta)x_{\oplus}}{s_{\oplus}x_{\oplus} + s_{\text{РОН}}x_{\text{РОН}}} = \frac{(1-\beta)(1-x_{\text{РОН}})}{s_{\oplus}(1-x_{\text{РОН}}) + s_{\text{РОН}}x_{\text{РОН}}}; \quad (3.7)$$

$$x_{\text{РОН}} = \frac{q_s s_{\oplus} - (1-\beta)}{q_s (s_{\oplus} - s_{\text{РОН}}) - (1-\beta)}; \quad (3.8)$$

$$[\text{РОН}_m] = \frac{n_{\text{РОН}}^m}{n_{\oplus}^m} \cdot c_{\text{ЦТАБ}} = \frac{x_{\text{РОН}}}{1-x_{\text{РОН}}} \cdot c_{\text{ЦТАБ}}. \quad (3.9)$$

В этих расчетах использовали значение  $\beta = 0.40$ . Используя ранее полученные значения  $s_{\oplus}$  и приравнивая  $s_{\text{РОН}}$  к 0.21 нм<sup>2</sup> [57], рассчитали доли

спирта в смешанных мицеллах ЦТАБ–1-бутанол  $x_{\text{РОН}} =$  от 0.862 до 0.892 с концентрацией 0.01 моль/л ЦТАБ, 0.80 моль/л 1-бутанола, и ионной силой  $I = 0.056$  моль/л.

Следует отметить, что в ранее опубликованной статье для сферических мицелл ЦТАБ при ионной силе  $I = 0.053$  моль/л [67] использовали значения  $r = 2.6$  нм и  $s_{\oplus} = 0.474$  нм<sup>2</sup>, определенные из изотермы поверхностной адсорбции [226], и  $\beta = 0.73$ . Это привело к значению  $\Psi$ , равному 88 мВ, тогда как по экспериментальным данным, полученным с помощью красителя *N,N'*-ди-*n*-октадецилпроламида, значение  $\Psi = 100$  мВ. Интересно, что использование последнего значения  $\Psi$  и  $\beta = 0.73$  позволяет получить значение  $s_{\oplus} = 0.38$  нм<sup>2</sup>, близкое к рассчитанному ранее [57]. Для цилиндрической формы мицелл ЦТАБ, более высокое значение  $s_{\oplus} = 0.42$  нм<sup>2</sup> получили по уравнениям (1.5) и (1.6).

В-четвертых, равновесная константа распределения 1-бутанола между непрерывной и мицеллярной (ЦТАБ + 1-бутанол) фазами может быть рассчитана в соответствии с Геттинсом и соавторами [227] по уравнению (3.10):

$$K = \frac{[\text{РОН}_m]}{[\text{РОН}_w]( [\text{РОН}_m] + c_{\text{ЦТАБ}} - KKM )} = \frac{x_{\text{РОН}}}{[\text{РОН}_w]} \quad (3.10)$$

Здесь, в квадратных скобках стоят равновесные концентрации, выраженные в молях на литр всего раствора; нижние индексы *m* и *w* показывают принадлежность к соответствующей фазе. Значение *KKM* относится к смешанной системе ЦТАБ–1-бутанол. В соответствии со схемой, представленной в литературе для смешанных мицелл ЦТАБ-спирт [89, 107, 108, 228], межфазная мольная доля,  $x_{\text{РОН}}$  (ур. (3.8)), совпадает с общей мольной долей 1-бутанола в псевдофазе (ур. (3.10)). Предельные значения  $x_{\text{РОН}}$  из табл. 3.7 дают значения  $K$  от 1.17 до 1.24 (моль/л)<sup>-1</sup>, которые близки к значению 1.0 (моль/л)<sup>-1</sup>, полученному принципиально другим путем [227].

Зана и соавторы [219] использовали несколько усовершенствованный подход; их данные, а также данные Перез-Бенито и Роденаса [229] подтверждают ранее полученный результат [227]. В этих работах изучали распределение и других спиртов. Значения  $K$  увеличивались наряду с удлинением углеводородного хвоста спирта. Например, Бадхи и соавторы [230] получили значение  $K = 43 \text{ (моль/л)}^{-1}$  для смешанных мицелл 0.05 моль/л ЦТАБ–1-гексанол. Это значение, как и большинство из приведенных выше, относится к бессолевой системе.

Константу распределения 1-бутанола между водой и мицеллами в шкале мольных долей, равную  $K_x = 99 \pm 2$ , получили путем определения ККМ растворов ЦТАБ методом электропроводности в присутствии небольшого количества спирта [110]. В той же шкале наши результаты дают значения  $K_x =$  от 66 до 69. Хотя определение ККМ методом электропроводности подтверждается использованием индикаторных красителей [231], можно ожидать, что равновесное состояние смешанной системы в пределах диапазона концентраций ЦТАБ и 1-бутанола около  $10^{-3}$  моль/л или даже ниже [110] может несколько отличаться от того, которое существует в растворах с 0.01 моль/л ЦТАБ и 0.80 моль/л 1-бутанола.

Иначе, константу равновесия квазихимической реакции в воде между 1-бутанолом и мицеллами  $K'$  можно представить в соответствии с Чоудхури, Ромстедом, и Яо [108] в следующем виде:

$$K' = \frac{x_{\text{ROH}}}{(1 - x_{\text{ROH}})[\text{ROH}_w]} = \frac{x_{\text{ROH}}}{(1 - x_{\text{ROH}})\{c_{\text{ROH}} - c_{\text{ЦТАБ}}x_{\text{ROH}}/(1 - x_{\text{ROH}})\}} \quad (3.11)$$

Здесь,  $c_{\text{ROH}}$  – это общая (аналитическая) концентрация 1-бутанола. Взаимосвязь между двумя вышеупомянутыми константами представлена уравнением (3.12):

$$K = K' x_{\oplus}. \quad (3.12)$$

При 0.01 моль/л ЦТАБ, 0.80 моль/л 1-бутанола и общей ионной силе  $I = 0.056$  моль/л,  $K'$  варьируется в пределах от 8.5 до 11.6 (моль/л)<sup>-1</sup> (табл. 3.8). (Объемом мицеллярной фазы можно пренебречь по сравнению с общим объемом раствора.) Полученные таким образом значения выше значения  $5.99 \pm 0.01$  [108] (полученного при 40 °С из кинетических данных), вероятно, из-за более низкой температуры и более высокой ионной силы, что приводит к высаливанию 1- бутанола.

Таблица 3.8

**Результаты расчетов констант распределения  $K$  и  $K'$  по уравнениям (3.11-3.13) для смешанных мицелл (0.01 моль/л ЦТАБ+0.80 моль/л 1-бутанол)<sup>1</sup>**

	Сферическая форма, $q_s = 0.338$ элем. зарядов $\times$ нм <sup>-2</sup>			Цилиндрическая форма, $q_s = 0.290$ элем. зарядов $\times$ нм <sup>-2</sup>		
	$\beta = 0.73$ (чистый ЦТАБ)	$\beta = 0.76$ (чистый ЦТАБ)	$\beta = 0.82$ (чистый ЦТАБ)	$\beta = 0.73$ (чистый ЦТАБ)	$\beta = 0.76$ (чистый ЦТАБ)	$\beta = 0.82$ (чистый ЦТАБ)
$s_{\oplus}/\text{нм}^2$	0.463	0.388	0.291	0.488	0.434	0.325
$x_{\oplus}$	0.138	0.131	0.124	0.117	0.114	0.108
$x_{\text{РОН}}$	0.862	0.869	0.876	0.883	0.886	0.892
$[\text{РОН}_m]$ , моль/л	0.0625	0.0661	0.0707	0.0752	0.0777	0.0829
$[\text{РОН}_w]$ , моль/л	0.738	0.734	0.729	0.725	0.722	0.717
$K$ , (моль/л) <sup>-1</sup>	1.17	1.18	1.20	1.22	1.23	1.24
$K'$ , (моль/л) <sup>-1</sup>	8.48	9.01	9.70	10.37	10.76	11.56

<sup>1</sup>  $r = 2.6$  нм,  $I = 0.0560$  моль/л;  $\beta = 0.40$ ,  $s_{\text{РОН}} = 0.21$  нм<sup>2</sup>

Значения  $\beta$ , которые оценили для данной системы с  $x_{\text{РОН}} =$  от 0.862 до 0.892 (табл. 3.7), несколько выше, чем  $\beta$  в смешанных мицеллах катионное + неионное ПАВ при доле неионного ПАВ  $x_{\text{неионного ПАВ}} = 0.8-0.9$ , полученные с помощью галоген-селективных электродов [103-105, 223]. Этот метод дает значения  $\beta \leq 0.30$  при доле неионного ПАВ  $x_{\text{неионного ПАВ}} \geq 0.80$ , которые ниже по сравнению со значениями, полученными из зависимости  $pK_{a2}^{\text{app}}$  от  $\log[\text{Br}_w^-]$  [55]. Наклон зависимости  $pK_{a2}^{\text{app}}$  от  $\log[\text{Br}_w^-]$  дает значения  $\beta = 0.62$  и  $0.49$  для системы ЦТАБ–бридж 35 при доле неионного ПАВ  $x_{\text{неионного ПАВ}} = 0.80$  и  $0.90$ , соответственно [55]. Эти различия следует отнести к определенному непостоянству значения  $pK_a^i$  (ур. (1.15)) при изменении концентрации соли в таких широких пределах.

В заключение отметим, что вхождение 1-бутанола в мицеллы ЦТАБ отражается также на кинетике обесцвечивания Кристаллического фиолетового [232].

Результаты, изложенные в данном разделе опубликованы в работах [А3, А5, А6, А13–А15].

### 3.3 Выводы к разделу 3

1. Изменение в строении мицелл ЦТАБ, происходящие при введении ионов тозилата, вызывают снижение потенциала слоя Штерна  $\psi$  по крайней мере на 50–70 мВ.

2. Как влияние мицеллярной псевдофазы ЦТАБ на кислотно-основное равновесие ряда индикаторных красителей в водной среде, так и изменения указанных выше эффектов при введении 1-бутанола носят универсальный характер. Это отражает сильное дифференцирующее влияние мицелл ЦТАБ, а также смешанных мицелл ЦТАБ-1-бутанол.

3. Наклоны зависимостей показателей кажущихся констант ионизации,  $pK_a^{\text{app}}$ , от логарифма концентрации бромид-ионов снижаются при добавлении 1-

бутанола. Из данных, полученных с сульфифлуоресцеином в качестве индикатора, можно оценить значение  $\partial(\text{p}K_a^{\text{app}})/\partial \log[\text{Br}_w^-]_T$ , которое приравнивается степени связывания противоионов,  $\beta$ . Значение  $\beta$  уменьшается от  $0.76 \pm 0.02$  в чистых мицеллах ЦТАБ до  $0.40 \pm 0.01$  в мицеллярном растворе ЦТАБ в присутствии 0.80 моль/л 1-бутанола.

4. Результаты, полученные с метилфлуоресцеином, показывают, что соединения, способные к таутомерным превращениям, неприменимы для количественной оценки  $\beta$  из-за возможного дополнительного влияния соли на положение таутомерного равновесия.

5. Комбинируя значения  $\Psi$  слоя Штерна, которые определены с помощью индикатора *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамина, со значениями  $\beta$  в уравнении Ошимы–Хили–Уайта, оценили долю молекул спирта в смешанных мицеллах,  $x_{\text{ROH}}$ , и константу распределения 1-бутанола между водой и смешанными мицеллами ЦТАБ–1-бутанол,  $K$  и  $K'$ .

6. В свою очередь, близость вышеупомянутых параметров к литературным значениям, полученным кинетическими и различными другими методами, приводит к выводу, что допущения, положенные в данной работе в основу расчетов  $\beta$  и  $\Psi$ , достаточно обоснованы, а результаты носят самосогласованный характер.

## РАЗДЕЛ 4

### АГРЕГАТЫ КАТИОННЫХ ПАВ С ДВУМЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ КАК СРЕДЫ ДЛЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ

*Поскольку данная диссертация является частью систематических исследований, проводимых на кафедре физической химии в области организованных растворов, а ПАВ с двумя углеводородными радикалами в ходе реализации этого проекта пока не исследовались, то в настоящей работе была предпринята попытка восполнить этот пробел. Была применена методология, уже реализованная в предыдущем разделе, но адаптированная к данному типу дисперсных систем с учетом их специфики.*

#### **4.1 Влияние мицеллярной псевдофазы двухвостого ПАВ ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний бромида на спектры поглощения и протолитические равновесия ряда индикаторных красителей**

##### **4.1.1. Характеристика водных растворов ДТДАБ**

Известно, что двухвостые поверхностно-активные вещества (ПАВ) образуют в воде продолговатые структуры, бислои, и везикулы [96, 113-115, 117, 118]. Для них значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) крайне низки. Например, для поверхностно-активного вещества  $(C_{16}H_{33})(C_{10}H_{21})N(CH_3)_2Br$  при 25 °С Робинзон сообщает значения ККМ =  $5.4 \times 10^{-6}$  моль/л и критической концентрации образования везикул, ККВ =  $1.4 \times 10^{-4}$  моль/л [115].

Концентрация рабочих растворов бромида ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония (ДТДАБ) в наших опытах была равна  $5 \times 10^{-4}$  моль/л. Методы динамического (ДРС) и статического (СРС) рассеяния света показали существование коллоидных частиц бóльших по размеру, чем обычные сферические мицеллы ПАВ.

В первом приближении, метод расчета по спектрам мутности с использованием уравнения Ангстрема [233] позволил получить значение  $d$  около 800 нм для раствора 0.001 моль/л ДТДАБ.

Данные динамического рассеяния света для свежеприготовленных растворов ДТДАБ с концентрацией  $5 \times 10^{-4}$  моль/л и 20 °С без добавок (коэффициент полидисперсности равен  $KPD = 0.242 \pm 0.008$ ) и в присутствии 0.01 моль/л ацетатного буфера ( $KPD = 0.316 \pm 0.028$ ) представлены на рисунке 4.1. Следует отметить, что частицы размером 5–10 мкм, которые наблюдаются методом статического светорассеяния, находятся за пределами диапазона измерений с помощью Zetasizer Nano ZS. Метод ДРС показал, что изучаемые растворы  $5 \times 10^{-4}$  моль/л ДТДАБ полидисперсны (рис. 4.1).

Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4.2) позволяют наблюдать удлиненные коллоидные частицы с таким же порядком величины по размеру.

Наши результаты согласуются с данными Миллера и соавторов [114, 118] для такого же ПАВ при концентрации  $c = 2 \times 10^{-3}$  моль/л. Более того, добавка 0.01 моль/л ацетатного буферного раствора в результате приводит к уменьшению фракции более крупных частиц, тогда как Миллер наблюдал такой же эффект используя растворы ацетата ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония и его смеси с ДТДАБ [114, 118]. Концентрации ПАВ у них были гораздо выше, чем в наших опытах, поэтому и агрегаты ДТДАБ, которые они наблюдали, были больше по размеру.

По данным СРС на рисунке 4.1 также присутствует некоторое количество крупных частиц. Старение водных растворов ДТДАБ в общем приводит к укрупнению частиц. Нагрев дает такой же или даже более выраженный эффект, при этом коэффициент полидисперсности (КПД) растет, т.к. появляются и более мелкие частицы (рис. 4.3). Последующее охлаждение не позволяет вернуть систему в исходное состояние (рис. 4.4).

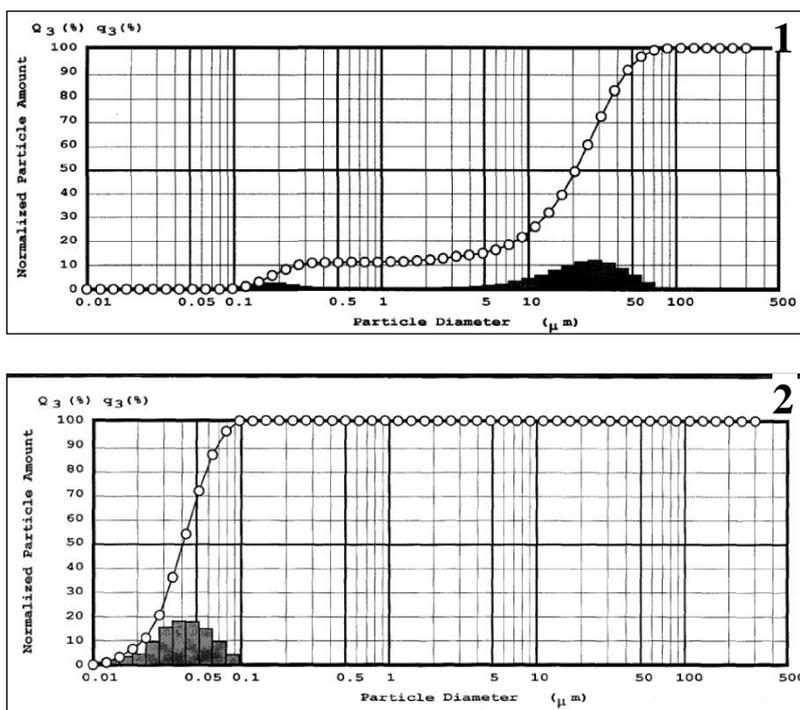
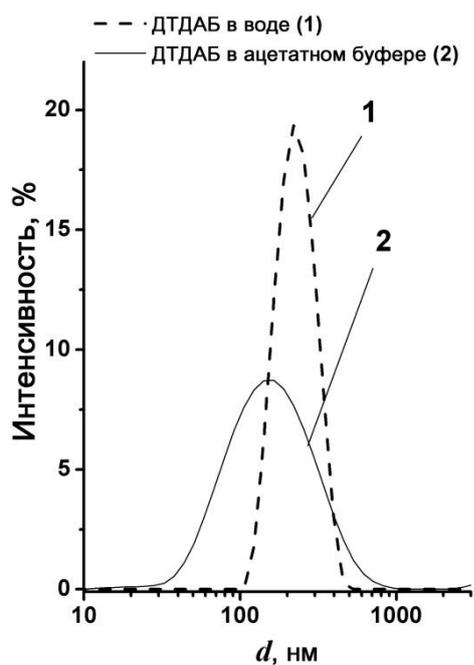


Рисунок 4.1 Слева: распределение ДТДАБ в  $5 \times 10^{-4}$  моль/л водном растворе без и с ацетатным буфером, данные динамического рассеяния света; справа: распределение таких же растворов ДТДАБ, данные статического светорассеяния.

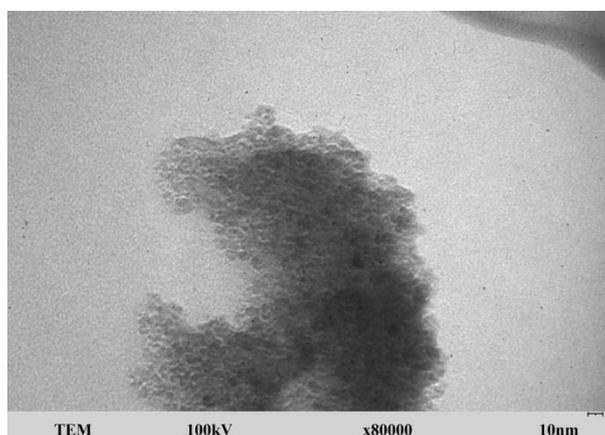
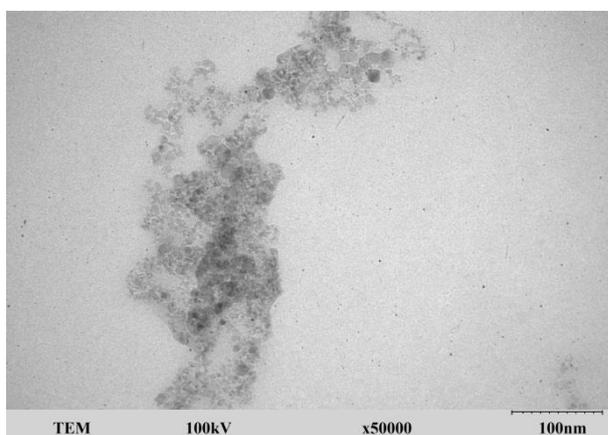


Рисунок 4.2 Типичные фотографии ТЕМ высушенного  $5 \times 10^{-4}$  моль/л водного раствора ДТДАБ.

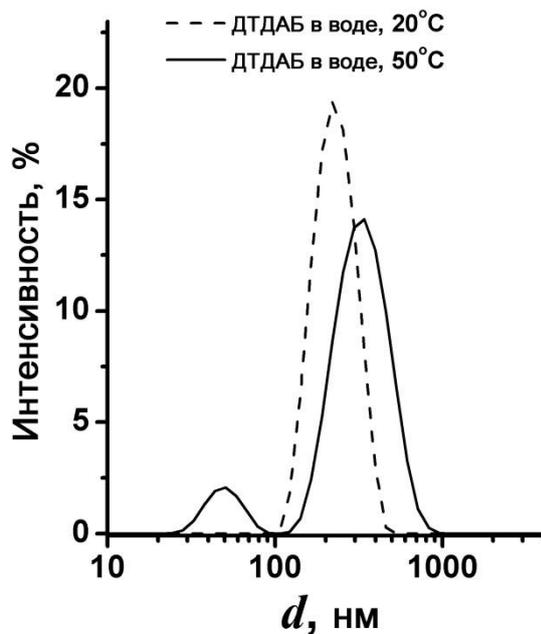


Рисунок 4.3 Данные динамического рассеяния света для ДТДАБ с концентрацией водного раствора  $5 \times 10^{-4}$  моль/л при 20 °С (КПД =  $0.242 \pm 0.008$ ) и при 50 °С (КПД =  $0.450 \pm 0.041$ ).

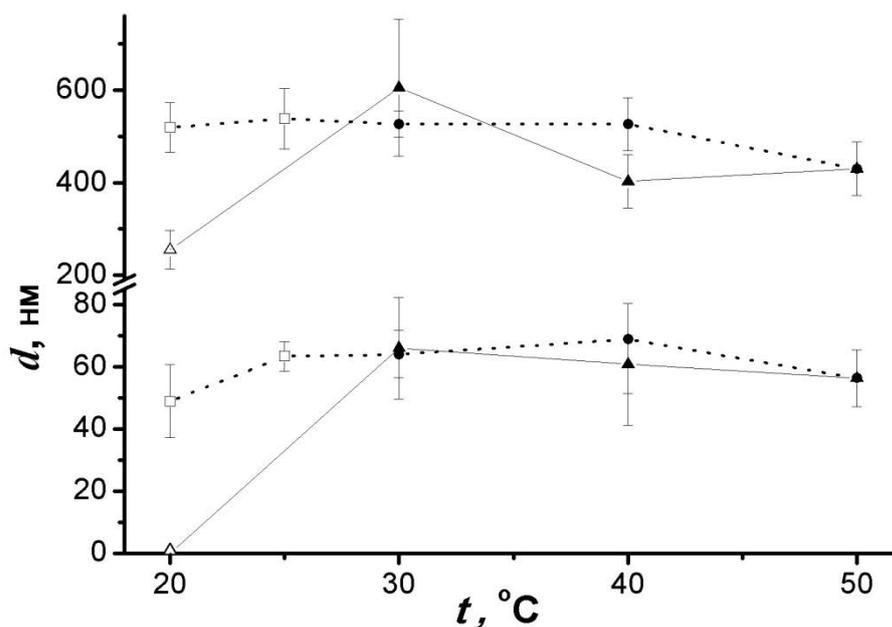


Рисунок 4.4 Зависимости размера частиц для  $5 \times 10^{-4}$  моль/л водного раствора от температуры, полученные методом динамического рассеяния света. Пустые треугольники: исходный раствор, заполненные треугольники: возрастание температуры (нагрев); кружки: температура снижается (охлаждение); пустые квадратики: охлажденный раствор, измеренный спустя 24 часа.

Зета-потенциал коллоидных частиц в растворе  $5 \times 10^{-4}$  моль/л ДТДАБ при  $25^\circ\text{C}$  равен  $\zeta = +63.6 \pm 1.6$  мВ. При введении 0.01 моль/л ацетатного буферного раствора наблюдается увеличение зета-потенциала  $\zeta = +94.0 \pm 3.5$  мВ. Более высокое значение зета-потенциала для частиц в растворе ди-*n*-тетрадецилдиметиламмоний ацетата, чем в растворе ДТДАБ указано и в литературе [114]. Это объясняется с точки зрения изменения поверхностной плотности заряда коллоидных частиц [114]. Однако в нашем случае может иметь место не только обмен противоионов, но и повышение ионной силы всего раствора. Впрочем, последний фактор кажется менее значимым, т.к. в другой серии экспериментов при добавлении 0.005 моль/л раствора NaCl к раствору  $1 \times 10^{-4}$  моль/л ДТДАБ значение зета-потенциала  $\zeta$  частиц возрастает с  $+64.5 \pm 0.6$  мВ до  $+82 \pm 14$  мВ.

Таким образом, изменения в мицеллярной/везикулярной структуре, вызванные низкими концентрациями электролитов, приводят к некоторому возрастанию  $\zeta$ , в отличие от обычных солевых эффектов, ведущих к снижению значений этой величины.

#### 4.1.2. Сольватохромия в мицеллярных растворах ДТДАБ

Для исследования растворов ДТДАБ выбрали два сольватохромных красителя: метилоранж (анионная форма) и стандартный бетаин Райхардта 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенил фенолят. Гипсохромных сдвиг полосы азокрасителя по отношению к полосе в воде (рис. 4.5) аналогичен сдвигу полосы в мицеллах однохвостых катионных ПАВ [119, 234-237], тогда как ситуация противоположна для стандартного бетаина (рис. 4.6).

Следует отметить, что подобные наблюдения были ранее сделаны для бетаина Райхардта в растворах дидодецил-, дигексадецил-, и диоктадецилдиметиламмоний бромида, и в результате был сделан вывод: по-видимому краситель не связывается катионными везикулами в заметной степени [76].

Небольшой сдвиг полосы переноса заряда сольватохромного бетаина, зарегистрированный в нашем случае (рис. 4.6), напоминает эффекты, которые наблюдаются в случае образования анизометрических мицелл однохвостых катионных ПАВ [73, 97, 98]. Например, в растворах цетилтриметиламмоний бромида вышеупомянутая полоса  $\lambda_{\max} = 540$  нм претерпевает гипсохромный сдвиг до 70 нм при добавлении тозилата, салицилата и других анионов, которые способствуют преобразованию сферических мицелл в червеобразные [73, 97, 98]. Это согласуется с несферической формой агрегатов двуххвостых ПАВ [72, 76, 96, 113-115, 117, 118].

Давно уже было установлено, что в обращенной микроэмульсии вода-масло, стабилизированной дидодецилдиметиламмоний бромидом, значение  $\lambda_{\max}$  для стандартного бетаина Райхардта 560-579 нм, в зависимости от соотношения вода/ПАВ [138]. Поверхность агрегата мицеллы вогнутая, и это дает уникальную возможность наблюдать спектр красителя, расположенного в микроокружении мицеллы двуххвостого ПАВ.

Таким образом, данный результат подтверждает то, что в водных растворах двуххвостого катионного ПАВ сольватохромный бетаиновый краситель располагается вне псевдофазы. В противном случае, так как нет признаков осаждения этого умеренно водорастворимого красителя, не исключено, что эти дипольные молекулы локализованы на сильно гидратированной периферии коллоидных частиц.

Еще следует отметить, что другой гидрофобный краситель  $N,N'$ -ди- $n$ -октадецилпродамин, ранее использовавшийся нами для исследования ряда коллоидных систем (см. раздел 3), также нерастворим в мицеллярных растворах ДТДАБ.

С другой стороны, известно, что постепенное добавление однохвостых алкилтриметиламмоний бромидов к раствору двуххвостого  $C_{16}H_{33}C_{10}H_{21}N(CH_3)_2Br$ , на первой стадии способствует образованию везикул.

Однако при высоких концентрациях однохвостого ПАВ наблюдается их разрушение [115].

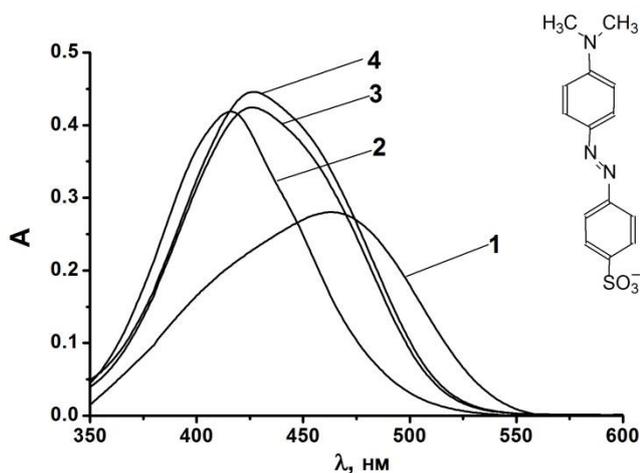


Рис. 4.5 Спектры поглощения аниона метилоранжа:

- 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 462$  нм);  
 2 – в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе ДТДАБ, 0.01 М NaBr ( $\lambda_{\max} = 416$  нм);  
 3 – в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе гемини ПАВ 16–4–16, 0.01 моль/л NaBr ( $\lambda_{\max} = 426$  нм);  
 4 – в 0.01 моль/л растворе ЦТАБ, 0.05 моль/л NaBr ( $\lambda_{\max} = 426$  нм).

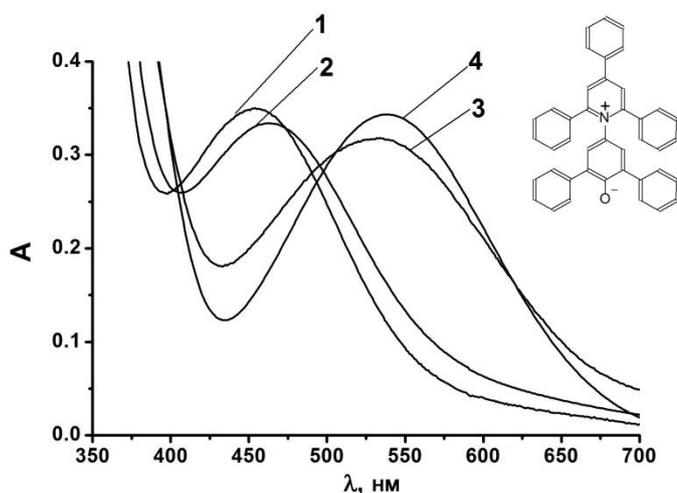


Рис. 4.6 Спектры поглощения стандартного бетаина Райхардта:

- 1 – в водном NaOH, pH 12 ( $\lambda_{\max} = 453$  нм);  
 2 – в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе ДТДАБ, глициновый буфер с pH 9.6 ( $\lambda_{\max} = 463$  нм);  
 3 – в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе гемини ПАВ 16-4-16 с разбавленной NaOH, pH 12 ( $\lambda_{\max} = 531$  нм);  
 4 – в 0.01 М растворе ЦТАБ, pH 12, 0.05 М NaBr ( $\lambda_{\max} = 540$  нм);  
 1, 3, 4 – 1.9 об. % этанола, 2 – 9.6 об. % этанола.

Мы решили проверить это утверждение с помощью сольватохромного красителя Райхардта. Результаты представлены в табл. 4.1.

Действительно, при подходящем соотношении ДТДАБ : ЦТАБ и общих концентрациях ПАВ, полоса поглощения сдвигается в положение, типичное для мицеллярных растворов катионных ПАВ. Таким образом, это подтверждает эффект разрушения везикул, указанный ранее. Значительно меньший, но отчетливый эффект наблюдался при добавлении ацетатного буфера к раствору ДТДАБ (табл. 4.1). Это находится в соответствии с вышеупомянутыми изменениями агрегатов ПАВ при обмене противоионов  $\text{Br}^-$  на  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Таблица 4.1

**Значения  $\lambda_{\text{max}}$  стандартного сольватохромного красителя Райхардта 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенил фенолята в водных мицеллярных растворах катионных ПАВ при 25°C, pH 12 (NaOH) <sup>1</sup>.**

ДТДАБ, $10^{-4}$ моль/л	ЦТАБ, $10^{-4}$ моль/л	Общая концентрация ПАВ, $10^{-4}$ моль/л	Соотношение (ДТДАБ: ЦТАБ)	$\lambda_{\text{max}}$ /нм
0	0	0	—	453
5.0	0	5.0	—	463 <sup>2</sup>
5.0	0	5.0	—	468 <sup>3</sup>
4.0	1.0	5.0	4.0	459
3.0	2.0	5.0	1.5	490
2.5	2.5	5.0	1.0	490
2.0	3.0	5.0	0.67	493
5.0	2.5	7.5	2.0	500
5.0	5.0	10	1.0	521
0	10–1000	10–1000	0	540–542

<sup>1</sup> 1.9 об. % этанола, если не указано иного.

<sup>2</sup> 9.6 об. % этанола.

<sup>3</sup> раствор NaOH +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; pH 10.

### 4.1.3. Индикаторные равновесия

Ниже будут рассмотрены индикаторные системы, которые использованы нами для изучения растворов ДТДАБ и родственных коллоидных систем.

На рисунках 3.5 и 4.7 приведены схемы ионизации сульфопфталеиновых красителей. Также представлены типичные зависимости оптической плотности от рН для трех из них (рис. 4.8 и рис. 4.10). Первая ступень ионизации этих красителей сдвинута в кислую область и поэтому не изучалась в данной работе.

В случае сульфифлуоресцеина, поглощение цвиттер-ионной формы  $H_2B^{\pm}$  тоже появляется только при более низких значениях рН, и первая ступень ионизации также находится за пределами нашего изучения. Спектры поглощения приведены на рис. 4.11.

Нейтральная форма метилфлуоресцеина может существовать как равновесная смесь трех таутомеров (рис. 3.12). В то время как в воде фракции цвиттер-ионного  $HZ^{\pm}$  и хиноидного  $HQ$  таутомеров очень малы, но регистрируемы [А6], в мицеллярных средах преобладает бесцветный лактон  $HL$  (рис. 4.12).

Положения полос поглощения разных форм красителей приведены в таблице 4.2. Наблюдаемые существенные сдвиги максимумов характерны для этих красителей и в мицеллах других катионных ПАВ [55, 121] [А1] и дают основания полагать, что формы красителей связываются мицеллярной псевдофазой ДТДАБ. Анионы сульфопфталеинов, сульфифлуоресцеина и метилфлуоресцеина, так же как и нейтральная форма последнего красителя, полностью связываются, тогда как цвиттер-ионная и, особенно, катионная (бесцветная) формы дихлорбетаина (рис. 4.13), вероятно, связываются не полностью или не связываются вообще мицеллами ПАВ. Судя по значениям  $pK_a^{app}$  (табл. 4.3), это может быть единственным случаем неполного связывания среди соединений, которые используют как кислотно-основные индикаторы, в данной работе.

В приложении представлены спектры поглощения дихлорбетаина в ДТДАБ.

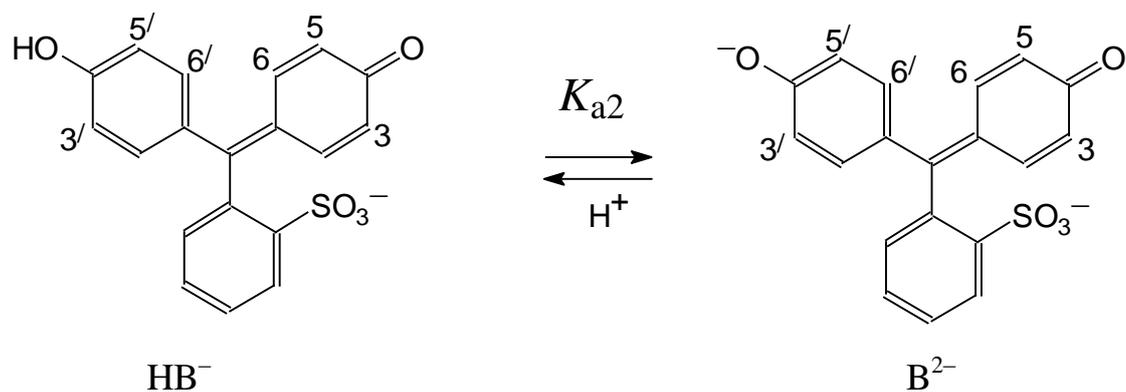


Рисунок 4.7 Схема ионизации красителей 3,3',5,5'-тетрабром, 6,6'-диметилсульфоталеина (бромкрезолового зеленого) и 3,3'-дибром, 5,5'-диметилсульфоталеина (бромкрезолового пурпурного).

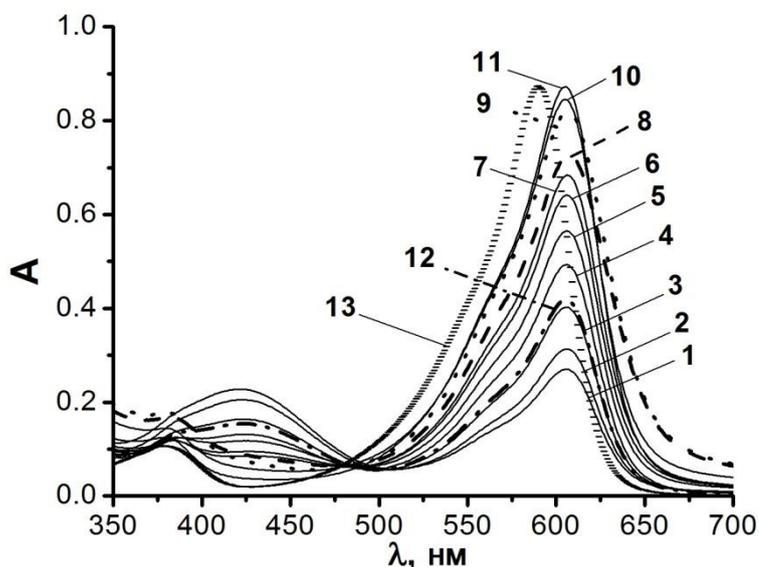


Рисунок 4.8 Спектры поглощения индикаторного красителя бромфенолового синего в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе ДТДАБ,  $I = 0.01$  моль/л (HBr + NaBr); 1 – pH 2.07; 2 – pH 2.11; 3 – 2.31; 4 – 2.48; 5 – 2.70; 6 – 3.01; 7 – 3.21; 8 – pH 4.54 (вода + NaBr); 9 – pH~8.0 (NaOH + NaBr); 10 – pH~8.9 (NaOH + NaBr, форма  $\text{B}^{2-}$ ); 11 – pH~8.8 ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} + \text{NaCl}$ ); 12 – pH 2.00 (HCl); 13 – pH~11.0 (форма  $\text{B}^{2-}$  в воде при  $I = 0.001$  моль/л, без добавок NaBr).

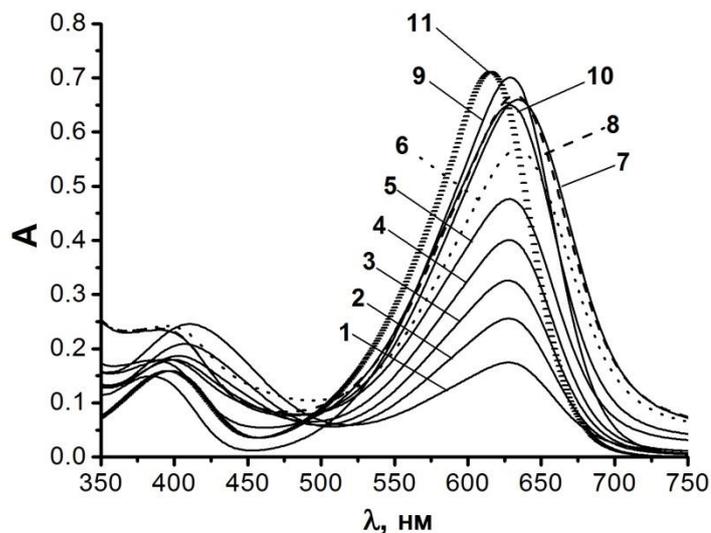


Рисунок 4.9 Спектры поглощения бромкрезолового зеленого в растворе  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л ДТДАБ,  $I = 0.01$  моль/л (HBr + NaBr); 1 – pH 3.05; 2 – pH 3.31; 3 – 3.52; 4 – 3.75; 5 – 4.07; 6 – 4.41; 7 – 7.50 (NaOH + NaBr); 8 – pH 8.46 (HBr+Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>); 9 – pH~8.8 (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH+NaOH, NaCl); 10 – pH~8.9 (NaOH + NaBr, форма B<sup>2-</sup>); 11 – pH~11.0 (форма B<sup>2-</sup> в воде при  $I = 0.001$  моль/л, без добавок NaBr).

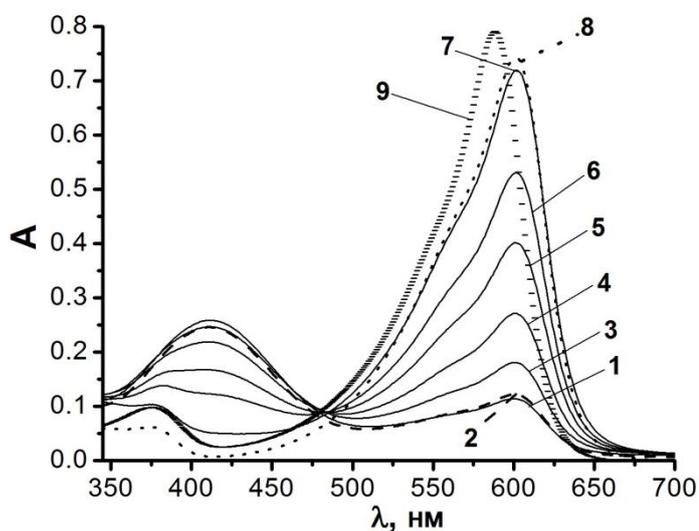


Рисунок 4.10 Спектры поглощения бромкрезолового пурпурного в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе ДТДАБ,  $I = 0.01$  моль/л (ацетатный буфер + NaBr); 1 – pH 3.97, 2 – 4.25 (HBr + NaBr), 3 – 4.22, 4 – 4.54, 5 – 4.90, 6 – 5.25; 7 – pH 7 (NaOH + NaBr); 8 – pH 9.45 (глициновый буфер, форма B<sup>2-</sup>); 9 – pH 12.0 (разбавленный NaOH без ДТДАБ и NaBr, форма B<sup>2-</sup>).

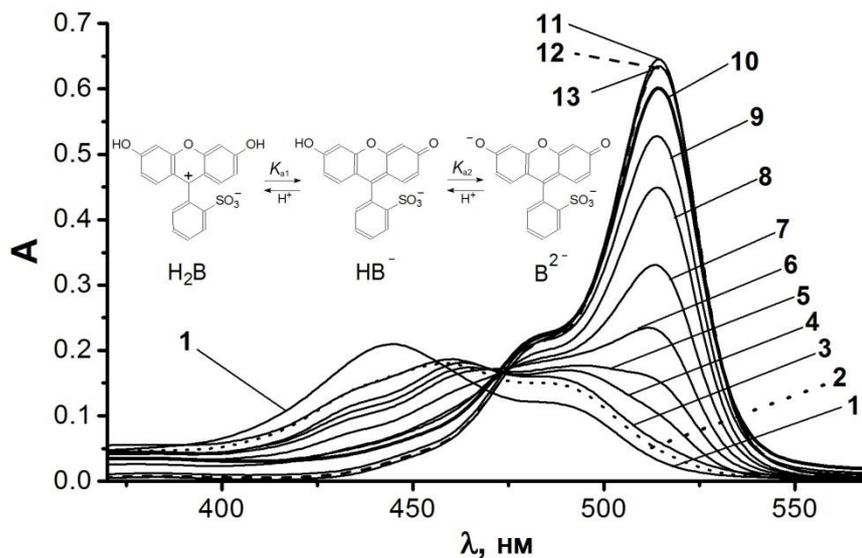


Рисунок 4.11 Спектры поглощения сульфофлуоресцеина в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе ДТДАБ,  $I = 0.01$  моль/л (ацетатный буфер +  $0.005$  моль/л NaBr или HBr + NaBr); 1 – pH 3 (форма  $\text{HB}^-$  с примесью цвиттер-ионной формы  $\text{H}_2\text{B}^\pm$  с  $\lambda_{\text{max}} = 445$  нм); 2 – 3.56 (спектр  $\text{HB}^-$  формы); 3 – pH 3.7; 4 – 3.92; 5 – 4.24; 6 – 4.54; 7 – 4.89; 8 – 5.26; 9 – 5.55; 10 – 6.18; 11 – pH 8.8 (глициновый буфер + NaBr); 12 – 9.96 (ацетатный буфер + NaBr + избыток NaOH); 13 – 10.0 (NaOH + NaBr).

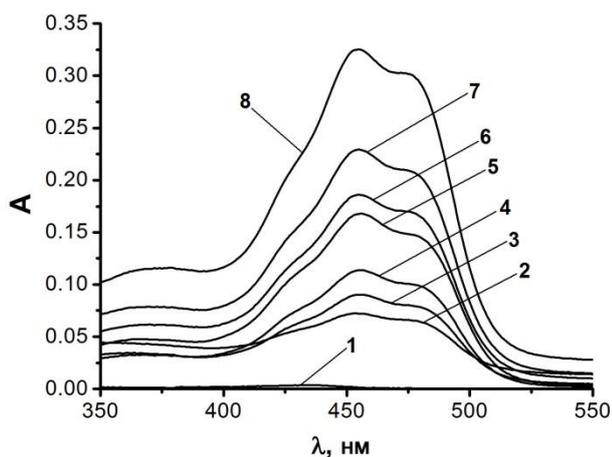


Рисунок 4.12 Спектры поглощения метилфлуоресцеина в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворе ДТДАБ, 0.38 об. % этанола,  $I = 0.01$  моль/л (ацетатный буфер + NaBr, HBr + NaBr, или NaOH + NaBr); 1 – pH 3 (HB форма); 2 – pH 5.42; 3 – 5.53; 4 – 5.80; 5 – 6.14; 6 – 6.35, 7 – 6.66; 8 – 9.45 ( $\text{B}^-$  форма).

Значения  $\lambda_{\max}$  красителей в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворах ДТДАБ при 25 °С

	$\lambda_{\max}$ (депротонированной формы), нм		$\Delta\lambda_{\max}$ , нм	$\lambda_{\max}$ (протонированной формы), нм		$\Delta\lambda_{\max}$ , нм
	в воде	в ДТДАБ		в воде	в ДТДАБ	
Бромфеноловый синий	590 <sup>1</sup>	605–607	16	438 <sup>2</sup>	421	–17
Бромкрезоловый зеленый	615 <sup>1</sup>	629–634	16	442– 446 <sup>2</sup>	410	–34
Бромкрезоловый пурпурный	588 <sup>1</sup>	601–602	14	430 <sup>2</sup>	410	–20
Тимоловый синий	597 <sup>1</sup>	607	10	438 <sup>2</sup>	425	–13
Сульфофлуоресцеин	495 <sup>1</sup>	514	19	480 <sup>2</sup>	459	–21
Метилфлуоресцеин	454 <sup>3</sup>	455	1	—	—	—
Метилловый оранжевый	462 <sup>3</sup>	416	–46	—	—	—
Дихлорбетаин	411 <sup>4</sup>	411	0	—	—	—
Стандартный бетаин Райхардта	453 <sup>4</sup>	463 <sup>5</sup>	10	—	—	—

<sup>1</sup> В<sup>2-</sup>.

<sup>2</sup> НВ<sup>-</sup>.

<sup>3</sup> В<sup>-</sup>.

<sup>4</sup> В<sup>±</sup>.

<sup>5</sup> 9.6 об. % этанола.

**Показатели кажущихся констант ионизации индикаторных красителей в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворах ДТДАБ при 25 °С; ионной силе  $I = 0.01$  моль/л (NaBr + буфер или HBr)**

Индикаторный краситель	$pK_a^w$	$pK_a^{app}$ в мицеллярном растворе ДТДАБ	$\Delta pK_a^{app}$		
			ДТДАБ	ЦТАБ	Гемини- ПАВ <sup>1</sup> 16-4-16
Бромфеноловый синий	4.20	$2.39 \pm 0.08$	-1.81	-1.94 <sup>2</sup>	-1.89 <sup>3</sup>
Бромкрезоловый зеленый	4.90	$3.55 \pm 0.06$	-1.35	-1.43 <sup>2</sup>	— <sup>3</sup>
Бромкрезоловый пурпурный	6.30	$4.75 \pm 0.07$	-1.55	—	—
Тимоловый синий	9.20	$8.90 \pm 0.06$	-0.30	-0.30 <sup>2</sup>	-0.33
Сульфифлуоресцеин	6.76	$4.91 \pm 0.04$	-1.85	-1.50 <sup>4</sup>	—
Метилфлуоресцеин <sup>5</sup>	4.73	$6.11 \pm 0.14$	+1.38	+0.34 <sup>4</sup>	+0.83
Дихлорбетаин	4.76 <sup>6</sup>	$4.85 \pm 0.04$ <sup>7</sup>	+0.09	— <sup>8</sup>	—

<sup>1</sup> Концентрация ПАВ  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л.

<sup>2</sup> Концентрация ПАВ 0.003 моль/л, из [А6].

<sup>3</sup> При концентрации ПАВ  $1 \times 10^{-4}$  моль/л и  $I = 0.05$  моль/л (KCl), значения  $\Delta pK_a^{app}$  для бромфенолового синего и бромкрезолового зеленого равны -2.01 и -1.31, соответственно, из [121].

<sup>4</sup> Определено в 0.01 моль/л растворе ЦТАБ при  $I = 0.05$  моль/л (NaBr + буфер) [А6] и пересчитано для  $I = 0.01$  моль/л, используя наклон  $\partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T = 0.76$ .

<sup>5</sup> 3.8 об. % этанола во всех рабочих растворах.

<sup>6</sup> Из [201].

<sup>7</sup> 3.8 об. % этанола.

<sup>8</sup> В 0.01 моль/л *N*-цетилпиридиний мицеллярных растворах при  $I = 0.05$  моль/л (NaCl)  $\Delta pK_a^{app} = -1.01$  [201].

Значения  $\Delta pK_{a2}^{app}$  ( $=pK_{a2}^{app} - pK_{a2}^w$ ) сульфопфталеинов расположены приблизительно в том же порядке, как и в других мицеллярных системах катионных ПАВ [55] [A1]. Различие между эффектами среды, т.е., разница значений  $\Delta pK_{a2}^{app}$ , для тимолового синего и бромфенолового синего достигает 1.5 единиц, отражая особенность сольватационных эффектов ( ${}^w\gamma_i^m$  в ур. (1.15)).

Действительно, значения  $\Delta pK_{a2}$  для тимолового синего всегда выше по сравнению с аналогичными значениями для бромфенолового синего при переходе от воды к так называемым дифференцирующим (дипольным апротонным, или не являющимся донором водородной связи (НДВС)) растворителям [55] [A1]. Снижение значений  $pK_{a2}^{app}$  отражает положительный заряд поверхности мицелл (последний член уравнения 1.15). Та же причина приводит к отрицательному значению  $\Delta pK_{a2}^{app}$  для сульфифлуоресцеина (табл. 4.3). В отличие от этого в случае метилфлуоресцеина значение  $\Delta pK_{a1}^{app}$  на +1.38 выше. Рассмотрим это более подробно, исходя из уравнения (3.1).

Таким образом, значительное возрастание  $pK_{a1}^{app}$  этого красителя по сравнению с аналогичным значением в воде  $pK_{a1}^w$  следует отнести к уменьшению значений  $\alpha_{HZ^\pm}$  и  $\alpha_{HQ}$ . На самом деле в воде  $\alpha_{HZ^\pm} = 0.11$ ,  $\alpha_{HQ} = 0.06$ , и  $\alpha_{HL} = 0.83$  [A6], тогда как в растворах ДТДАБ интенсивность молекулярного спектра резко падает; молярное поглощение уменьшается приблизительно в 1.3 раза из-за сдвига таутомерного равновесия в сторону бесцветного лактона HL. Следовательно, уменьшение доли окрашенных таутомеров  $HZ^\pm$  и  $HQ$  автоматически приводит к дополнительному росту значения  $pK_{a1}^i$ , который превосходит уменьшение, вызванное последним членом уравнения  $-\Psi F / 2.30 RT$  (ур. 1.15).

В табл. 4.3 значения  $\Delta pK_a^{app}$  в ДТДАБ сравнивали с подобными значениями в мицеллярных растворах ЦТАБ. В связи с этим следует обсудить некоторые литературные данные в первую очередь.

Лукас [117], а затем и Драммонд с Гризером [83] исследовали длинноцепочечный 4-алкил-7-гидроксикумарин ( $\text{HB} \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}^+$ ) в везикулярных растворах ди-*n*-додецил- и ди-*n*-октадецилдиметиламмоний бромида. Значение  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}} = 5.70$  в обоих растворах ПАВ с концентрацией 5 мг/мл (0.011–0.0079 моль/л) совпало в 0.005 моль/л фосфатном буфере [117], тогда как в небуферном 0.0025 моль/л растворе ди-*n*-додецилдиметиламмоний бромида получили значение  $5.42 \pm 0.04$  [83]. Таким образом эти авторы сравнивали вышеуказанное значение с  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}} = 6.74 \pm 0.08$  и  $6.48 \pm 0.03$ , определенными в 0.05 моль/л растворах *n*-додецилтриметиламмоний бромида и ЦТАБ, соответственно [83], но нужно учесть еще и различие в ионных силах растворов. Например, используя значение  $\text{ККМ} = (0.8 \text{ до } 1.0) \times 10^{-3}$  моль/л для ЦТАБ и степень связывания противоионов катионными головными группами ( $\beta = 0.7 \text{ до } 0.8$ ), рассчитываем концентрацию бромид-ионов в растворе  $[\text{Br}^-] = 0.011 \text{ до } 0.016$  моль/л. Предполагая, что значения  $\beta$  одинаковы для агрегатов двухвостых ПАВ, можно получить оценку  $[\text{Br}^-] = (5.0 \text{ до } 7.5) \times 10^{-4}$  моль/л. Такое различие значения  $[\text{Br}^-]$  легко объясняет разницу наблюдаемых  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$ , потому что наклон  $\partial(\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}) / \partial \log[\text{Br}_w^-]_T$  близок к значению  $\beta$  [55] [А6] [А1]. Таким образом, кажущиеся константы ионизации гидрофобного кумарина в мицеллах одновостых и двухвостых катионных ПАВ близки по значению.

И, действительно, значения  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$  и  $\Delta \text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$  трех сульфоталеинов в мицеллярных растворах ЦТАБ согласуются с такими же значениями в растворах ДТДАБ при той же ионной силе (табл. 4.3). Разница несколько выше (0.35 логарифмических единиц) в случае сульфифлуоресцеина и достигает такого же значения как для метилфлуоресцеина. Для последнего из названных соединений большой разброс значений  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$ , определенных в разных мицеллярных системах характерен [А6] из-за неравного сдвига таутомерного равновесия в сторону преобладающего бесцветного лактона (рис. 3.12). Для того, чтобы сравнить полученные значения  $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$  с теми, которые получены в

мицеллярных растворах катионных ПАВ принципиально другого строения, мы исследовали кислотно-основные индикаторы в растворах димерного амфифила гемини ПАВ 16-4-16. Значение ККМ гемини ПАВ в воде, определенное методом кондуктометрии [121], составляет около  $1 \times 10^{-4}$  моль/л. Информация по поводу размеров мицелл несколько противоречива [119, 238]. В мицеллярных растворах этого ПАВ полоса максимума поглощения стандартного бетаина  $\lambda_{\max} = 531$  нм (рис. 4.6). Для этого красителя в мицеллярных растворах гемини ПАВ 14-2-14 и 14-4-14 с противоионом  $\text{Br}^-$ , определены значения  $\lambda_{\max} = 501$  и 490 нм, соответственно [119]. Ранее опубликовано то, что значения  $\lambda_{\max}$  одинаковы как для  $\text{Br}^-$ , так и для  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  противоионов в случае ПАВ 14-2-14 [120].

Следует отметить, что для другой сольватохромной пробы, аниона метилоранжа (рис. 4.13), специфичность противоиона для того же гемини ПАВ проявляется отчетливо: значения  $\lambda_{\max} = 419$  нм ( $\text{Br}^-$ ) и 436 нм ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) [119, 120]. Действительно, для гемини ПАВ 16-4-16, которое использовали в данной работе, получили значение  $\lambda_{\max} = 429$  нм для метилоранжа в 0.01 моль/л ацетатных растворах, тогда как при таких же условиях максимум в присутствии ДТДАБ 416-417 нм. Таким образом, в отличие от мицелл гемини ПАВ такое выраженное влияние ацетатного иона на состояние этого сольватохромного азокрасителя в мицеллярной псевдофазе не типично для двухвостых тетраалкиламмониевых агрегатов.

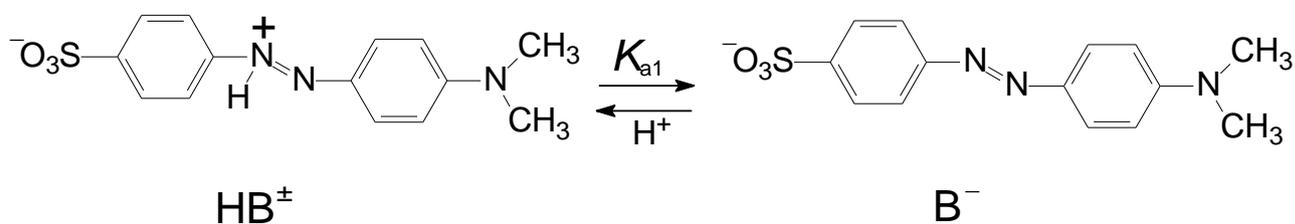


Рисунок 4.13 Схема ионизации метилового оранжевого

Значения  $pK_a^{\text{app}}$  в растворах гемини 16-4-16 определены спектрофотометрически при концентрации ПАВ  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л и ионной силе буферных систем  $I = 0.01$  моль/л. Для метилфлуоресцеина в ацетатных буферных + NaBr растворах определено значение  $pK_a^{\text{app}} = 5.56 \pm 0.07$  (рис. 4.14). Концентрации рабочих растворов, которые использовали для определения значения  $pK_a^{\text{app}}$  (табл. 4.3) указаны в подписи к рисункам.

Получены значения  $pK_a^{\text{app}} = 2.31 \pm 0.11$  и  $8.87 \pm 0.06$  для бромфенолового синего и тимолового синего в растворах HBr + NaBr и глициновом буфере + NaBr, соответственно (рис. 4.15 и 4.16). Следует отметить, что если соотношение концентраций  $\text{Br}^-$  к  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  мало, то наблюдается снижение значения  $pK_a^{\text{app}}$  тимолового синего, вероятно из-за ионного обмена в слое Штерна мицелл. Например, при концентрациях  $\text{Br}^-$  и  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  0.0028 и 0.0072 моль/л, соответственно, значение  $pK_a^{\text{app}}$  равно 8.56.

Для этого катионного ПАВ значения  $pK_a^{\text{app}}$  для сульфоталеинов также совпадают со значениями в растворах ДТДАБ, причем для метилфлуоресцеина наблюдается лучшее сходство (табл. 4.3).

Значения  $pK_a^{\text{app}}$  сульфоталеинов в мицеллах гемини ПАВ 16-4-16 близки к значениям  $pK_a^{\text{app}}$  в ЦТАБ. Такая схожесть характерна и для других гемини ПАВ с мостиком, состоящим из четырех  $\text{CH}_2$  групп, в отличие от гемини ПАВ с двумя и шестью мостиковыми группами. [119]. Значение  $pK_a^{\text{app}}$  для метилфлуоресцеина выпадает из общей зависимости для анионных красителей, что может быть вызвано его ионизацией и таутомерными переходами.

Спектральные свойства индикатора *N,N'*-ди-*n*-октадецилпродамина в среде двуцепочечного ПАВ ДТДАБ отличаются от таковых в мицеллярных растворах однохвостого ЦТАБ. Это можно объяснить его расположением вне бислоев ДТДАБ, возможно в виде гомомицелл красителя.

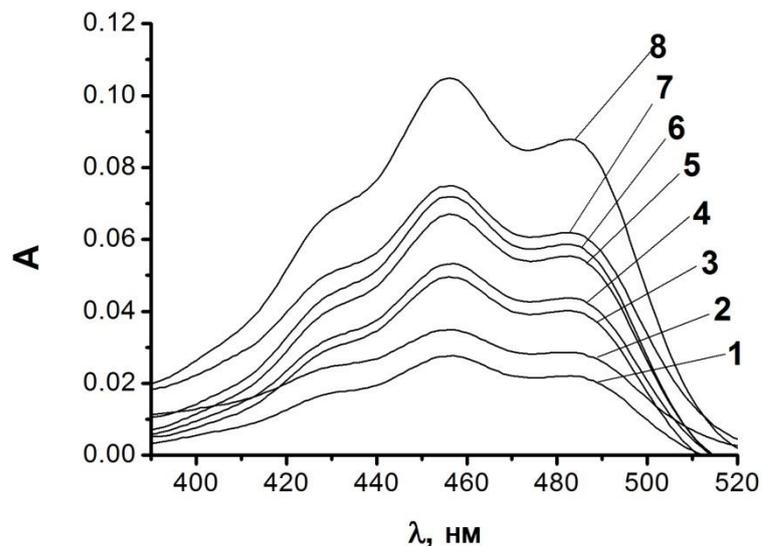


Рисунок 4.16 Спектры поглощения метилфлуоресцеина в растворе  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л гемини ПАВ 16–4–16,  $I = 0.01$  моль/л (ацетатный буфер + NaBr); 1 – pH 5.13; 2 – pH = 5.19; 3 – 5.43; 4 – 5.55; 5 – 5.79; 6 – 5.85; 7 – 6.01; 8 – pH~12.0 ( $B^-$  форма, в растворе NaOH).

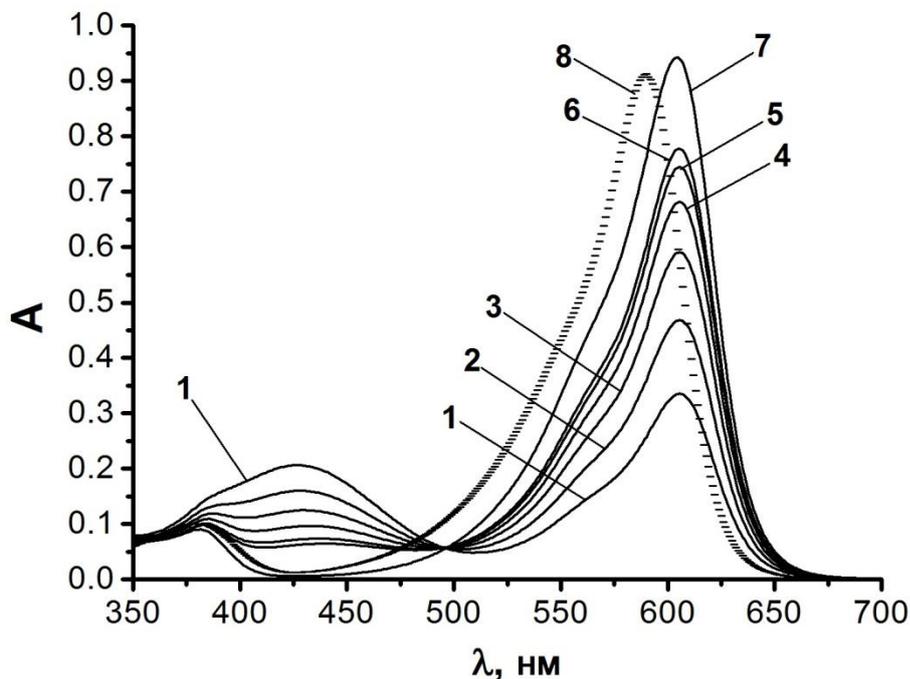


Рисунок 4.15 Спектры поглощения бромфенолового синего в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворах гемини ПАВ 16–4–16,  $I = 0.01$  моль/л (HBr + NaBr); 1 – pH 2.01; 2 – pH = 2.23; 3 – 2.48; 4 – 2.72; 5 – 3.02; 6 – 3.21; 7 – pH~11.0 ( $B^{2-}$  форма, NaOH + NaBr); 8 – pH~12.0 ( $B^{2-}$  форма в воде при  $I = 0.01$  моль/л, без NaBr).

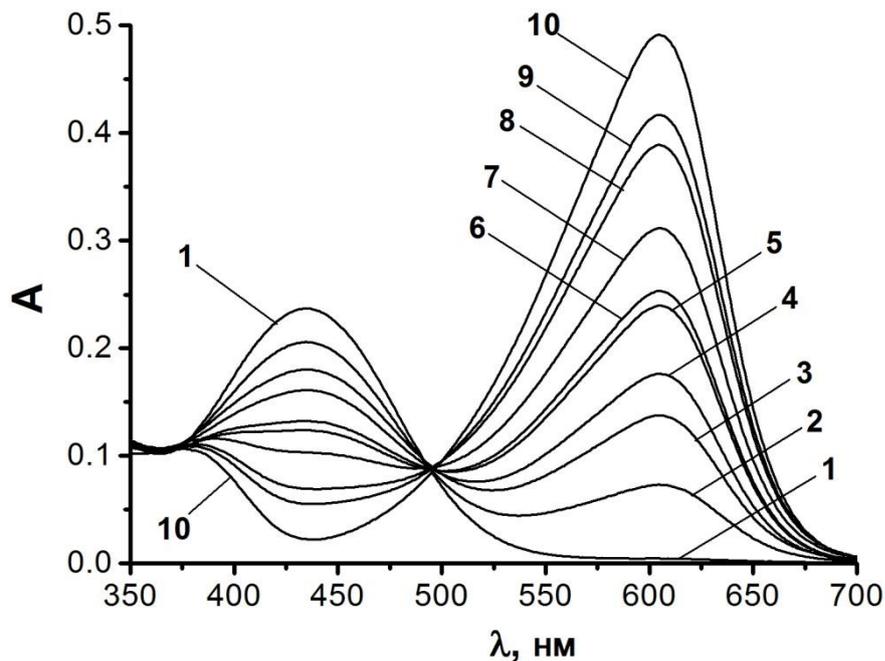
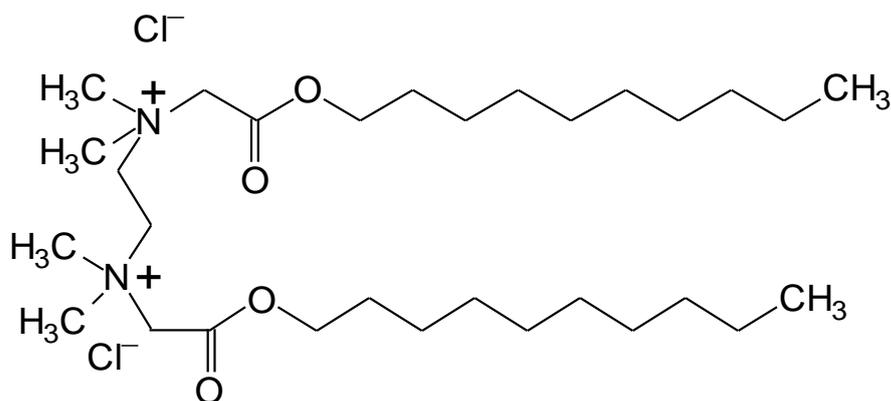


Рисунок 4.16 Спектры поглощения тимолового синего в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворах гемини ПАВ 16–4–16,  $I = 0.01$  моль/л (глициновый буфер + NaBr); 1 – спектр  $\text{HR}^-$  формы, pH 6; 2 – pH 8.18; 3 – 8.34; 4 – 8.57; 5 – 8.77; 6 – 8.93; 7 – 9.15; 8 – 9.47; 9 – 9.63; 10 – спектр  $\text{B}^{2-}$  формы, pH 11.7 (NaOH + NaBr). Содержание  $\text{Br}^-$  в буферных растворах (за исключением ККМ и части, которая диссоциирует из агрегатов ПАВ) было следующим: 5 – 0.0051 моль/л; 3, 6–9 – 0.0064 моль/л; 4 – 0.0068 и 2 – 0.0086 моль/л.

#### 4.2 Влияние мицеллярной среды Этония на спектральные и протолитические свойства ряда индикаторных красителей

Этоний, структурная формула которого приведена ниже, широко применяется в медицине в качестве противомикробного, стимулирующего регенерацию вещества. Он, как и подобные ему двухвостые ПАВ, в воде образует бислои и везикулы [113, 114]. Для этих ПАВ критическая концентрация мицеллообразования  $\text{ККМ} \leq 1 \times 10^{-5}$  моль/л [113, 121, 239].



Для создания необходимых значений  $\text{pH} > 4$  добавляли небольшое количество  $\text{NaOH}$ . Но при  $\text{pH}$  выше 6 растворы начинают мутнеть, что, возможно, связано с перестройкой бислоев и везикул, а также с обменом противоионов  $\text{Cl}^-$  на  $\text{OH}^-$ . Поэтому крайняя депротонированная форма  $\text{B}^{2-}$  для сульфофлуоресцеина была получена при  $\text{pH}$  12 ( $\text{NaOH}$ ) в среде однохвостого ПАВ ЦТАБ.

Добавление в растворы Этония даже малых концентраций буферных растворов также приводит к их помутнению. Таким образом, был выбран ряд индикаторных красителей, показатели констант ионизации которых лежат в области  $\text{pH}$  от 0.5 до 5.0.

Для трех сульфофталеиновых красителей определены значения  $\text{p}K_a^{\text{app}}$ . Равновесие ионизации по первой ступени сдвигается в сильноокислую область, поэтому для сульфофталеинов определяли только значение  $\text{p}K_{a2}^{\text{app}}$ .

Т.к. равновесие ионизации цвиттер-иона  $\text{HB}^{\pm}$  тоже сдвинуто в сильноокислую область, то рассматривали только ионизацию по второй ступени. Схема ионизации дихлорбетаина представлена на рисунке 4.17, а спектры поглощения дихлорбетаина приведены на рис. 4.18.

Значения показателей «кажущихся» констант ионизации перечисленных индикаторных красителей представлены в таблице 4.4.

Влияние мицеллярной среды Этония оценивали по величинам  $\Delta\text{p}K_a^{\text{app}} = \text{p}K_a^{\text{app}} - \text{p}K_a^{\text{w}}$ .

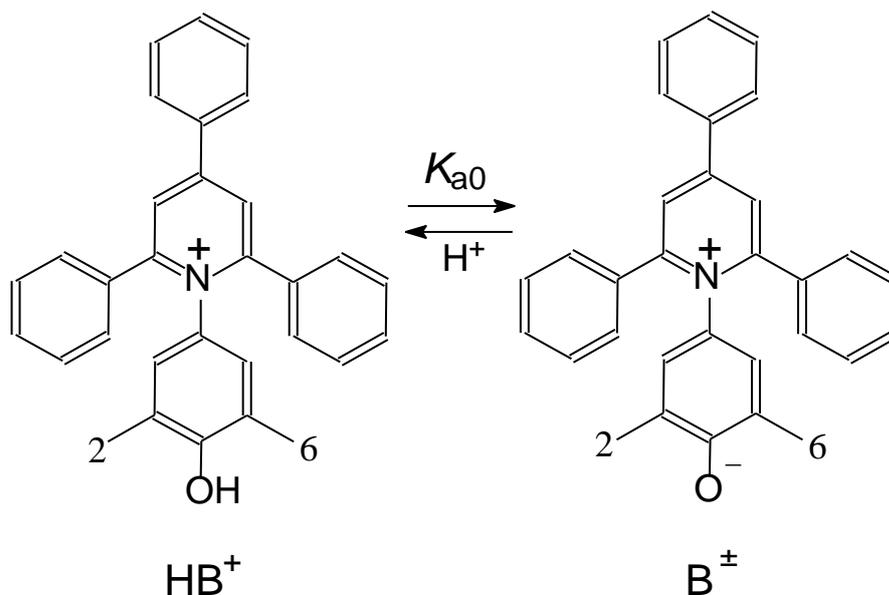


Рисунок 4.17 Схема ионизации 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлорфенолята (дихлорбетаина).

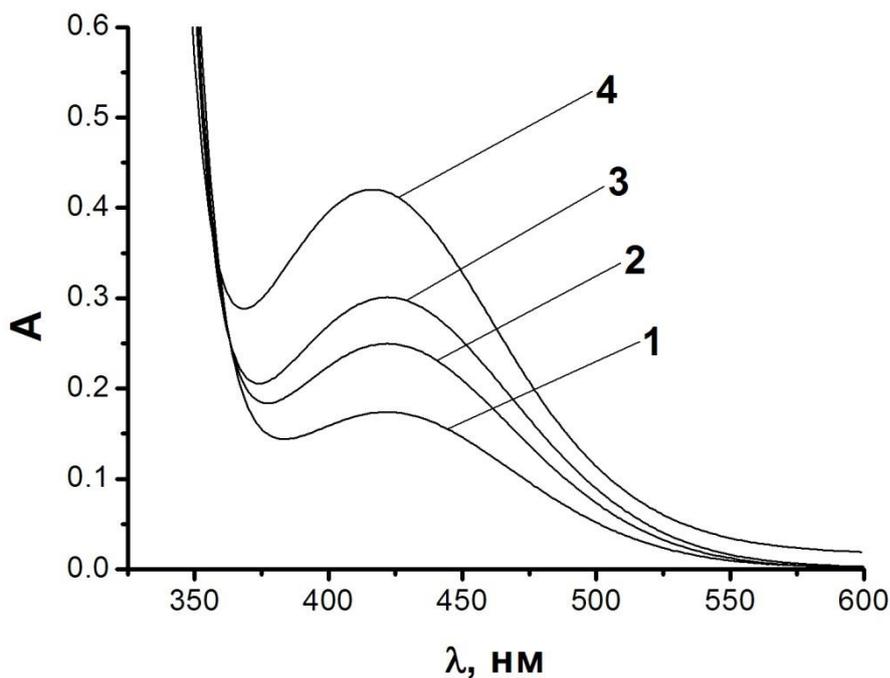


Рисунок 4.18 Зависимость оптического поглощения дихлорбетаина от длины волны в мицеллярной среде этония  $c = 3.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $I = 0.05$  моль/л (NaOH+NaCl), при разных рН: 1 – рН 4.65; 2 – рН 5.06; 3 – рН 5.11; 4 – рН 5.7 (форма  $\text{B}^\pm$ )

**Значения показателей «кажущихся» констант ионизации и максимумов  
полос поглощения депротонированных форм ряда индикаторных  
красителей (25 °С,  $I = 0.05$  моль/л)**

Индикатор	$pK_a^w$	$pK_a^{app}$ в растворе Этония	$\Delta pK_a^{app}$	$\Delta pK_a^{app}$ в растворе ЦТАБ <sup>2</sup> [86, 92], [A1]	$\Delta pK_a^{app}$ в растворе ЦПХ <sup>4</sup> [87, 201]	$\lambda_{max}$ , нм в воде	$\lambda_{max}$ , нм в раст- воре Этония	$\Delta\lambda_{max}$ , нм
Бром- феноловый синий	4.20	$2.15 \pm 0.04$	-2.05	-1.37	-2.16	590	605	15
Бром- крезоловый зеленый	4.90	$3.10 \pm 0.03$	-1.80	-0.84	-1.68	615	629	14
Бром- крезоловый пурпурный	6.30	$4.60 \pm 0.03$	-1.70	—	-1.32	588	601	13
Сульфо- флуоресцеин	6.76	$4.83 \pm 0.03$	-1.93	-1.03	-1.30	495	512	17
Метилловый оранжевый	3.45	$0.55 \pm 0.01$ <sup>1</sup>	-2.85	-2.3 <sup>3</sup>	—	462	508	46
Дихлор- бетаин	4.76	$4.8 \pm 0.2$	+0.04	—	-1.01	411	420	9

Значение  $pK_a^{app}$  определено при

<sup>1</sup>  $I = 0.10$  моль/л;

<sup>2</sup>  $I = 0.05$  моль/л (NaBr);

<sup>3</sup>  $I = 0.126$  моль/л (HBr+KBr);

<sup>4</sup>  $I = 0.05$  моль/л (KCl).

В случае анионных индикаторов значения  $pK_a^{app}$  уменьшались по сравнению с соответствующими значениями в воде, что согласуется с общей тенденцией уменьшения  $pK_a^{app}$  в мицеллярных средах на основе катионных однохвостых ПАВ [11, 55, 113]. В ряду бромфеноловый синий – бромкрезоловый зеленый – бромкрезоловый пурпурный значения  $\Delta pK_a^{app}$  изменяются монотонно от  $-2.05$  до  $-1.70$ , как и в системах на основе других катионных ПАВ (Табл. 4.4). Заметный сдвиг равновесия отмечен и для сульфифлуоресцеина:  $\Delta pK_a^{app} = -1.93$ .

Поскольку переход окраски метилового оранжевого в мицеллярном растворе Этония сильно смещен в кислую область, то ионная сила варьировалась в зависимости от концентрации добавленной кислоты HCl ( $0.100$ – $0.224$  моль/л). При этом значения  $pK_a^{app}$  варьировались от  $0.55 \pm 0.01$  до  $0.94 \pm 0.01$ , а  $\Delta pK_a^{app}$  изменялись соответственно от  $-2.90$  до  $-2.51$ .

В целом, заметное различие значений  $\Delta pK_a^{app}$  позволяет констатировать сильное дифференцирующее действие мицеллярных растворов Этония по отношению к кислотно й ионизации индикаторов.

Показатель «кажущейся» константы ионизации дихлорбетаина практически не изменяется при переходе от среды Этония к воде, а смещение максимума полосы поглощения составляет всего 9 нм, что говорит о незначительном связывании цвиттер-иона вследствие его объемной структуры. В то же время, анионы сульфифталеиновых красителей, сульфифлуоресцеина и метилового оранжевого практически полностью связываются бислоями Этония.

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [A8, A10, A19–A21, A24].

### 4.3 Выводы к разделу 4

1. «Двуххвостые» катионные ПАВ ДТДАБ и Этоний в воде образуют крупные коллоидные частицы: агрегаты в форме бислоев или везикул. В целом системы полидисперсны.

2. Коллоидные частицы изученных ПАВ способны связывать кислотно-основные индикаторы сульфоталеинового ряда, аналогично обычным мицеллам «однохвостых» катионных ПАВ. Несмотря на принципиальное различие формы и размера мицеллярных структур, кажущиеся константы ионизации простых одноступенчатых индикаторов в вышеуказанных системах совпадают с соответствующими параметрами равновесий в растворах ЦТАБ при той же ионной силе.

3. Мицеллярные фазы как ДТДАБ, так и Этония, проявляют дифференцирующее действие по отношению к кислотной ионизации индикаторов; эффекты среды ( $\Delta pK_a^{app}$ ) носят в целом такой же характер, как и в случае мицелл ЦТАБ.

4. Более отчетливо проявляется специфичность двуххвостых ПАВ в случае метилфлуоресцеина. Сдвиг таутомерного равновесия при переходе от воды к катионным мицеллам, бислоям (везикулам) приводит к существенному уменьшению кислотной силы индикаторного красителя.

5. Наши результаты подтверждают выводы, сделанные Миллером и соавторами, о выраженном и характерном влиянии ацетатных ионов на размер и заряд коллоидных частиц ДТДАБ; зета-потенциал в чистой воде +64 мВ возрастает примерно на 30 мВ при добавлении 0.01 моль/л ацетатного буферного раствора. Более того, рост ионной силы за счет введения в раствор хлорида либо бромида натрия (0.005–0.01 моль/л) также приводит к увеличению  $\zeta$ , а не к снижению, как того можно было ожидать, исходя из представлений теории ДЭС. Вероятно, ключевую роль здесь играет изменение структуры агрегатов под действием солей.

6. Молекулы стандартного сольватохромного бетаинового красителя Райхардта располагаются вне псевдофазы ДТДАБ либо в области сильно гидратированной периферии.

7. По положению максимума полосы поглощения бетаина Райхардта в смесях ДТДАБ с ЦТАБ удастся зарегистрировать распад везикул по достижении подходящей доли однохвостого амфифила.

## РАЗДЕЛ 5

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

*Спектрофотометрический метод является традиционным и основным при исследовании мицелл ПАВ при помощи кислотно-основных индикаторов. Однако существуют и другие методы, и, прежде всего – потенциометрический, – используемые для определения констант кислотной диссоциации. Поэтому представлялось необходимым провести потенциометрическое определение значений этих констант для красителей в мицеллярных растворах ПАВ и сопоставить результаты со спектрофотометрическими данными. Предварительно аналогичное сопоставление двух методов определения  $pK_a$  проведено на примере этих же красителей в водно-этанольной смеси.*

#### 5.1 Особенности потенциометрического исследования кислотно-основных равновесий в мицеллярных средах

Тогда как в рассмотренных выше системах кислотность создавалась буферными растворами (или разбавленными растворами HCl, NaOH и т.п.), значения  $pH_w$  при потенциометрическом определении  $pK_a^{app}$  создаются самими изучаемыми соединениями [240]. Таким образом, концентрации красителей должны быть гораздо выше, чем те, которые используются в спектрофотометрии.

В литературе имеются значения  $pK_a^{app}$  карбоксильных кислот  $CH_3(CH_2)_nCOOH$  в воде и в присутствии различных ПАВ, полученные методом потенциометрии [80, 82, 91, 241]. Было также проведено pH-метрическое титрование щелочью в мицеллярных водных растворах алендроновой,

памидроновой, олапдроновой [242] и аминопропилиденбифосфоновой [243] кислот. Водонерастворимые длинноцепочечные амины были оттитрованы раствором HCl в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия (ДСН) [244]. Было получено значение  $pK_a^{app}$  тетрадекановой кислоты в мицеллах сахаропроизводных ПАВ, используя зависимость сдвигов ЯМР  $^{13}C$  от pH [245]. Методами pH титрования и калориметрии Да Сильва и др. [80] и Седерман и др. [82] изучили ионизацию додекановой кислоты в мицеллах катионных, анионных и неионных ПАВ. Морроу и соавторы [81] путем молекулярно-динамического моделирования предсказали значение  $pK_a^{app}$  той же кислоты в мицеллах ПАВ таких же типов. Однако для индикаторных красителей в известной нам литературе подобного рода данные отсутствуют.

Далее, необходимо быть уверенным в полном связывании изучаемой молекулы мицеллярной псевдофазой. Паллавицини и соавторы [246] изучили 11 карбоксильных кислот с концентрацией  $5 \times 10^{-4}$  моль/л в мицеллярных растворах Тритона X-100 с концентрацией 0.01 моль/л. На основании значений  $pK_a^{app}$  был сделан вывод о том, что кислоты начиная от уксусной и до валериановой не встраиваются в мицеллы.

Имеется и другая точка зрения на равновесия обсуждаемого типа [247]. Предлагается не только в домицеллярной, но и в мицеллярной области концентраций ПАВ отказаться от используемого термина «кажущихся» констант равновесия. Однако нахождение сопряженных форм кислотно-основных пар в мицеллах в сочетании с определением pH в непрерывной фазе неизбежно делает найденные этими авторами значения  $pK_a$  параметрами двухфазного равновесия. Кроме того, использование концепции кажущихся констант ионизации, вопреки мнению этих авторов [247], вовсе не вызвано отказом от учета микрогетерогенности исследуемых систем. Напротив, обе эти концепции связаны друг с другом.

## 5.2 Потенциометрическое титрование флуоресцеиновых красителей в водном этаноле

Для исследования нами были выбраны три соединения: флуоресцеин, простой метиловый эфир флуоресцеина (метилфлуоресцеин), а также сульфофлуоресцеин. Потенциометрические титрования проводили в 50 масс.-%ном водном этаноле при ионной силе 0.05 моль/л (NaBr). В качестве титранта использовали водный раствор NaOH с той же ионной силой и содержанием этанола.

Концентрацию флуоресцеина выбирали в диапазоне от  $1.0 \times 10^{-4}$  до  $1.6 \times 10^{-3}$  моль/л, т.к. верхняя граница концентраций задается растворимостью флуоресцеина в смеси вода–этанол. Концентрация раствора NaOH была соответственно в два раза больше концентрации красителя, являющегося двухосновной кислотой. Выбор концентраций титруемого вещества обоснован в Приложении Б.

Схема таутомерии и ионизации флуоресцеина по двум ступеням представлена на рисунке 5.1.

Пример зависимости рН от степени оттитрованности,  $\theta$ , приведен на рисунке 5.2. Стехиометрическая матрица, которая использовалась для расчетов, приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1

### Стехиометрическая матрица для расчета констант ионизации флуоресцеина

$H^+$	$H_2B$	Равновесные формы
1	0	$H^+$
0	1	$H_2B$
-1	1	$HB^-$
-2	1	$B^{2-}$

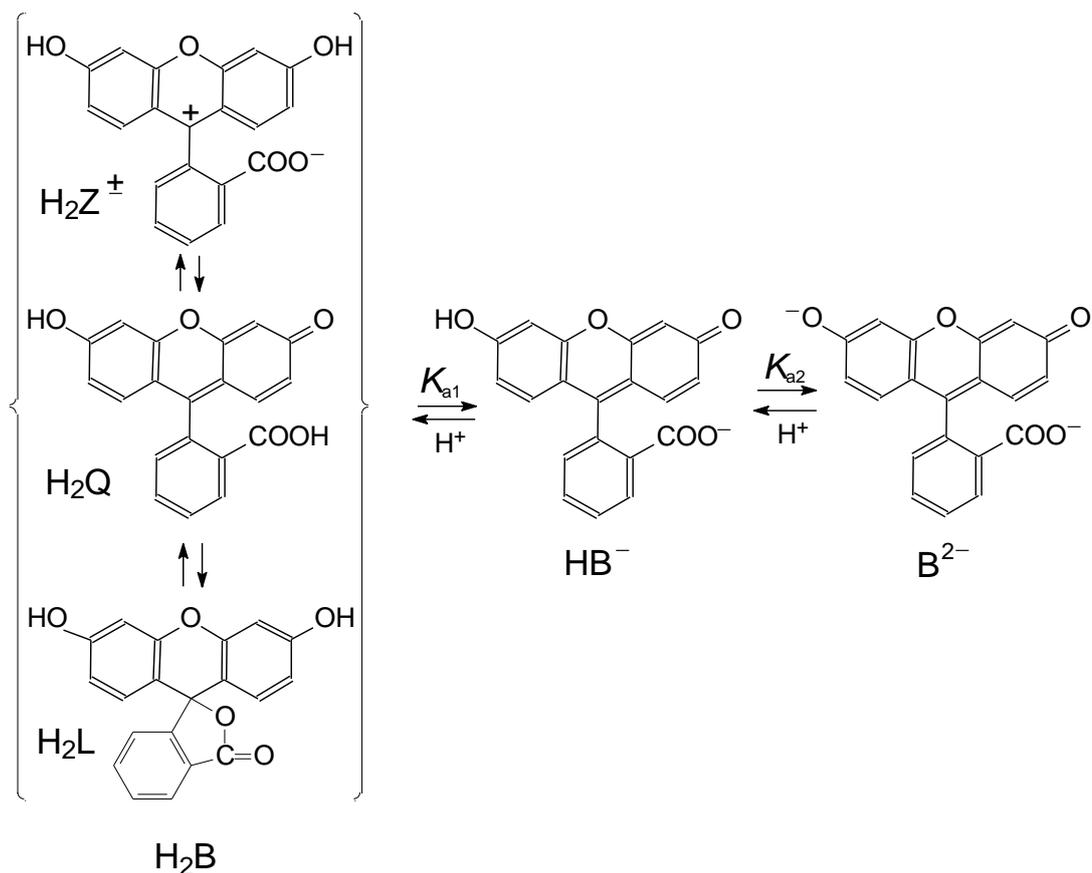


Рисунок 5.1 Схема таутомерии и ионизации флуоресцеина

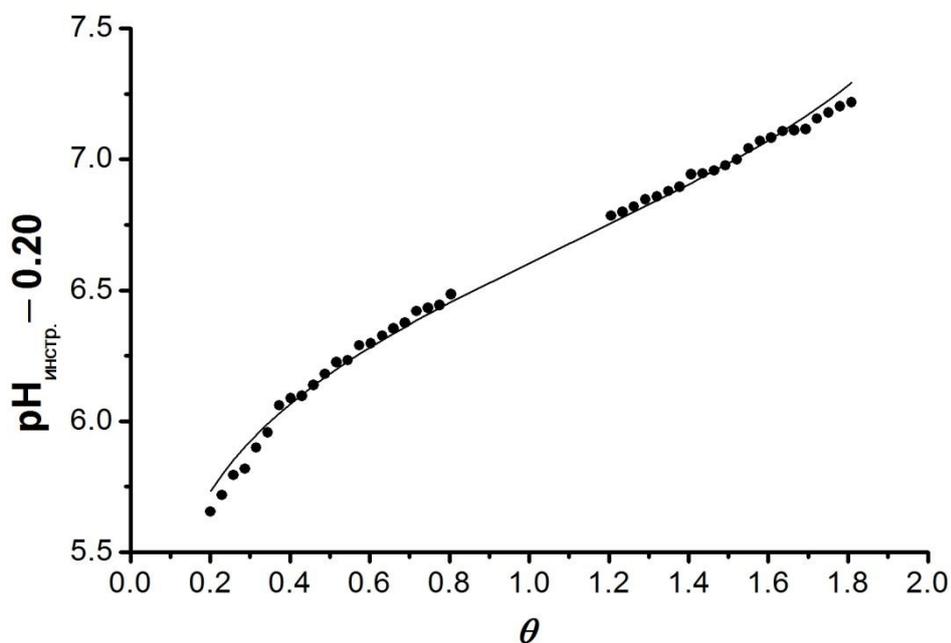


Рисунок 5.2 Экспериментальная кривая титрования 15.05 мл  $1.566 \times 10^{-3}$  моль/л раствора флуоресцеина раствором  $2.248 \times 10^{-3}$  моль/л NaOH в 50 масс. % этаноле при  $25^\circ\text{C}$  (точки) и ионной силе  $I = 0.05$  моль/л, рассчитанная кривая (линия), и дифференциальная кривая титрования (пунктирная линия).

Поскольку для 50 масс. % этанола относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_r = 49$  [248], а градуировку проводили по водным стандартным буферным растворам, то для расчетов  $p\alpha_{\text{H}^+}^*$  из инструментальных значений pH вычитали 0.20 [203, 210].

Расчет термодинамических констант равновесия проводили с учетом коэффициентов активности для 50 масс. % этанола согласно уравнениям 5.1 и 5.2, где  $pK_a^{\text{mix}}$  – показатель смешанной константы, полученный выше.

$$pK_{a1} = pK_{a1}^{\text{mix}} + \frac{1.03\sqrt{0.05}}{1 + 0.50 \times 4.16\sqrt{0.05}} = pK_{a1}^{\text{mix}} + 0.16 \quad (5.1)$$

$$pK_{a2} = pK_{a2}^{\text{mix}} + \frac{3.09\sqrt{0.05}}{1 + 0.50 \times 4.16\sqrt{0.05}} = pK_{a2}^{\text{mix}} + 0.47 \quad (5.2)$$

По результатам пяти титрований рассчитали в программе CLINP 2.1 (подраздел 2.2.3) следующие константы:  $pK_{a1} = 6.70; 6.64; 6.61; 6.64; 6.51$ ; и соответствующие им  $pK_{a2} = 7.50; 7.56; 7.57; 7.56; 7.41$ . Критерием качества описания экспериментальной кривой титрования является значение параметра Пирсона  $\chi^2 \leq 40$ . Усреднение констант проводили после объединения всего массива данных с помощью программы MATLAB. Таким образом, получили следующие значения показателей констант диссоциации:  $pK_{a1} = 6.64 \pm 0.14$ ;  $pK_{a2} = 7.56 \pm 0.08$ . Введение дополнительных равновесий, в которых участвуют димеры  $(\text{H}_2\text{B})_2$ ,  $(\text{HB}^-)_2$ ,  $(\text{B}^{2-})_2$ , приводит к значениям констант равновесия, не имеющим физического смысла.

Титрование метилфлуоресцеина в 50 масс. % этаноле проводили аналогичным образом при ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr). Концентрация титруемого вещества была  $1.43 \times 10^{-3}$  моль/л, а концентрация NaOH:  $1.44 \times 10^{-3}$  моль/л. Для расчета констант использовали следующую модель равновесий (табл.5.2).

**Стехиометрическая матрица для расчета констант ионизации  
метилфлуоресцеина**

$H^+$	$H_2B$	Равновесные формы
1	0	$H^+$
0	1	$HВ$
-1	1	$B^-$

По результатам двух титрований метилфлуоресцеина в 50 масс. % этаноле с учетом поправки на градуировку по водным стандартам и коэффициентов активности получили следующие значения:  $pK_{a1} = 7.18; 7.17$ . При этом значения  $\chi^2 \leq 37$ .  $pK_{a1} = 7.18 \pm 0.15$ .

Учет возможных вариантов димеризации приводит к физически бессмысленным результатам.

Пример кривой титрования приведен на рисунке 5.3.

Титрование сульфифлуоресцеина также проводили при  $I = 0.05$  моль/л (NaBr). Концентрации титруемого вещества, NaOH были  $5.86 \times 10^{-4}$  моль/л и  $1.39 \times 10^{-3}$  моль/л, соответственно (рис. 5.4). В матрице показателей констант брали  $pK_{a1} = 3.22$  по данным спектрофотометрии, т.к. ее расчет в данных условиях невозможен ( $K_{a1} > c(\text{сульфифлуоресцеина})$ ). Стехиометрическая матрица учитывает ионизацию по двум ступеням (табл. 5.3).

**Стехиометрическая матрица для расчета констант ионизации  
сульфифлуоресцеина**

$H^+$	$H_2B$	Равновесные формы
1	0	$H^+$
0	1	$H_2B$
-1	1	$HВ^-$
-2	1	$B^{2-}$

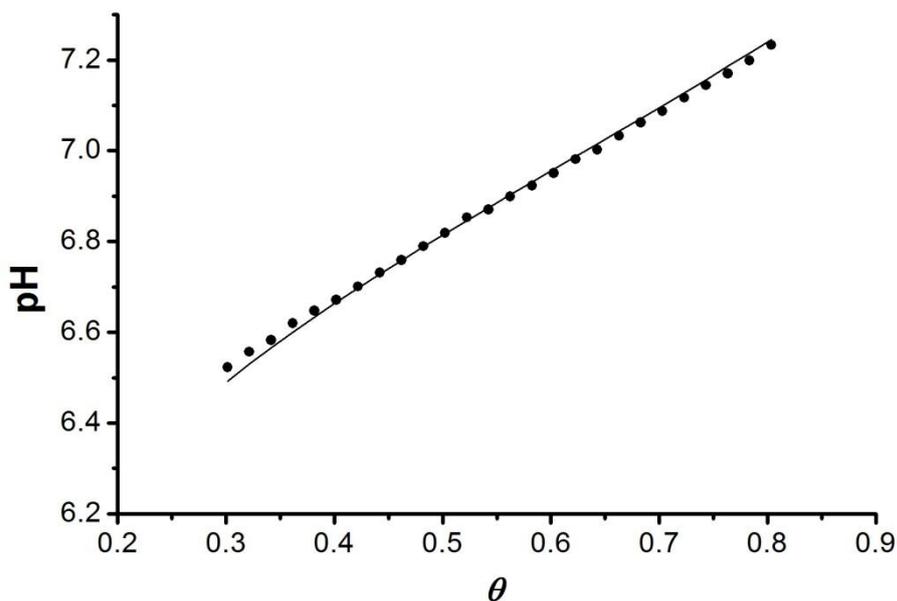


Рисунок 5.3 Экспериментальная кривая титрования 15.05 мл  $1.43 \times 10^{-3}$  моль/л раствора метилфлуоресцеина раствором  $1.44 \times 10^{-3}$  моль/л NaOH в 50 масс. % этаноле при 25 °С и ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr) (точки) и рассчитанная кривая по программе CLINP 2.1 (линия).

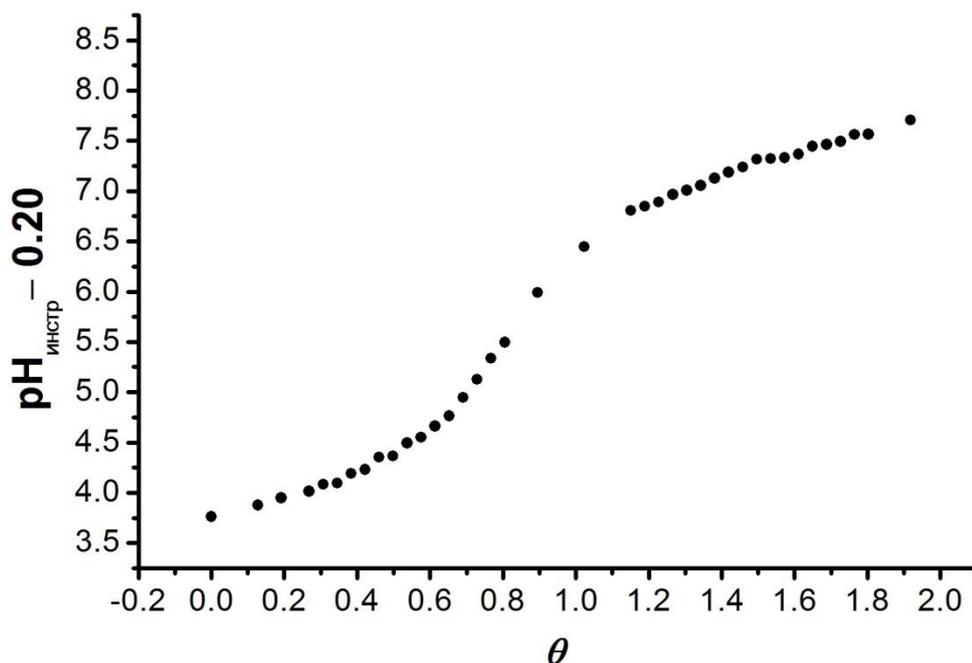


Рисунок 5.4 Экспериментальная кривая титрования 15.05 мл  $5.86 \times 10^{-4}$  моль/л раствора сульфифлуоресцеина раствором  $1.39 \times 10^{-3}$  моль/л NaOH в 50 масс. % этаноле при 25 °С и ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr).

Введение дополнительно димеров и даже тримеров приводит к несколько лучшему описанию равновесий, но в результате это дает физически бессмысленные константы.

По результатам двух титрований сульфифлуоресцеина в 50 % масс. этаноле получили следующие показатели константы:  $pK_{a2} = 7.55; 7.63$  с учетом поправки на градуировку по водным стандартам и коэффициентов активности для двухзарядного аниона. При этом значения  $\chi^2 \leq 48$ ;  $pK_{a2} = 7.60 \pm 0.06$ .

По полученным константам для флуоресцеина и сульфифлуоресцеина построили долевые диаграммы распределения, представленные в Приложении Б, рисунки Б4 и Б5.

Полученные нами потенциометрическим методом термодинамические значения  $pK_a$  красителей сопоставлены в таблице 5.4 с литературными данными, полученными спектрофотометрически. Принципиально важным результатом является то, что обе дисперсии для каждого красителя являются приближенными оценками одной и той же общей генеральной совокупности ( $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$  при уровне значимости 0.05) и в результатах определения  $pK_a$  нет статистически значимой разницы ( $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ ). Различия средних значений лежат в интервале от 0.03 до 0.18 единиц  $pK_a$ .

Таким образом, несмотря на существенное (как минимум – на два порядка) различие рабочих концентраций красителей нет веских оснований предполагать в более концентрированных растворах каких-либо дополнительных равновесий.

Анализ литературных данных о  $pK_a$  рассмотренных красителей в водных и водно-спиртовых средах, а также обсуждение различий значений  $pK_a$  в воде и в неводных растворителях имеются в цитированных работах [11, 203, 218]. Отметим также две работы, в которых кислотная диссоциация флуоресцеина была исследована в водно-спиртовых смесях. Во-первых, это работа Дилия и соавторов [249], в которой в 50 об. % водном этаноле при ионной силе 0.10 моль/л (NaCl) были определены значения  $pK_{a1} = 6.35-6.38$  и  $pK_{a2} = 7.16-7.19$ .

**Показатели констант ионизации красителей в 50 масс. % водном этаноле**

	Флуоресцеин		Сульфо-флуоресцеин		Метил-флуоресцеин
	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a1}$
По потенциометрическим данным	$6.64 \pm 0.14$	$7.56 \pm 0.08$	–	$7.60 \pm 0.06$	$7.18 \pm 0.15$
По спектрофотометрическим данным	$6.82 \pm 0.05$ [218] <sup>1</sup>	$7.66 \pm 0.05$ [218]	$3.22 \pm 0.01$ [203]	$7.63 \pm 0.01$ [203]	$7.32 \pm 0.01$ [203]

<sup>1</sup> В квадратных скобках указаны литературные источники.

В работе Фролова и соавторов [250] значения  $pK_a$  определялись при переменной ионной силе (KCl) в смесях воды с изопропиловым спиртом при 25 °С. При максимальном содержании изопропанола (мольная доля 0.25) термодинамическое значение  $pK_{a1}$  было найдено равным 6.90, а  $pK_{a2} = 7.78$ . Поправка в значения pH, вызванное содержанием спирта, в этой работе, судя по всему, также не вносилась, поэтому точное сравнение с нашими данными, полученными при мольной доле 0.28, затруднительно. Можно лишь констатировать, что результаты, полученные в этих двух исследованиях, ориентировочно согласуются с нашими данными.

### **5.3 Потенциометрическое титрование красителей в мицеллярном растворе ЦТАБ.**

Титрование флуоресцеина в 0.10 моль/л ЦТАБ проводили при ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr). Концентрация титруемого вещества была  $1.52 \times 10^{-3}$  моль/л, а NaOH – в два раза выше. Пример кривой титрования представлен на рисунке 5.5. По результатам двух титрований получили следующие значения констант:  $pK_{a1}^{app} = 5.07; 5.09$  и  $pK_{a2}^{app} = 5.82; 5.87$ . При этом значение критерия  $\chi^2 \leq 25$ ;  $pK_{a1}^{app} = 5.08 \pm 0.08$ ;  $pK_{a2}^{app} = 5.85 \pm 0.09$ .

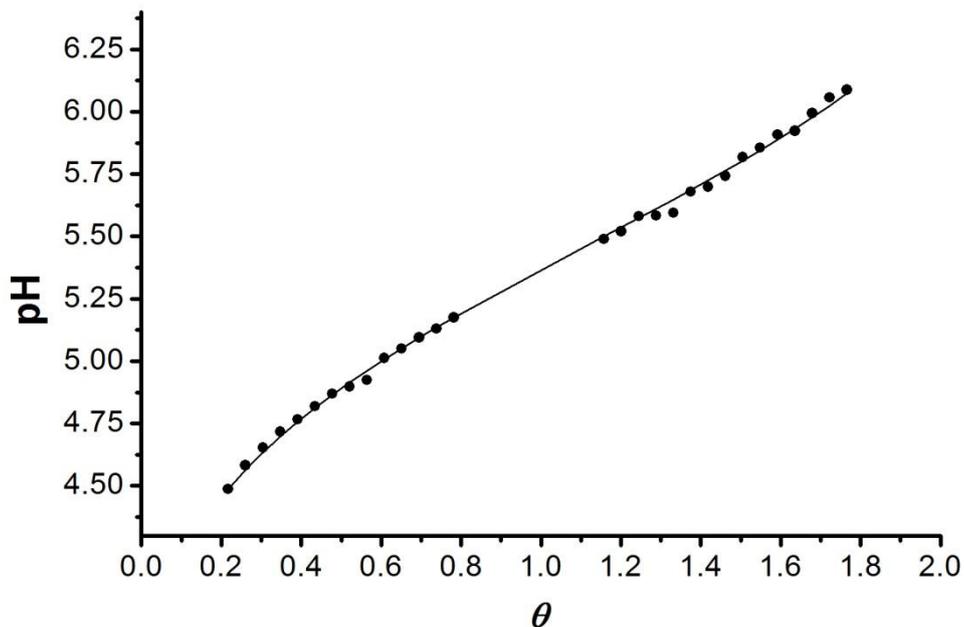


Рисунок 5.5 Экспериментальная кривая титрования 15.05 мл  $1.52 \times 10^{-3}$  моль/л раствора флуоресцеина раствором  $3.33 \times 10^{-3}$  моль/л NaOH в 0.10 моль/л ЦТАБ (точки) при 25 °С и ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr), рассчитанная кривая по программе CLINP (линия).

При этом поправка на присутствие этанола в значение pH не вносилась.

На рисунке 5.6 представлена кривая титрования метилфлуоресцеина в 0.10 моль/л растворе ЦТАБ при  $I = 0.05$  моль/л (NaBr). Концентрация красителя:  $3.08 \times 10^{-3}$  моль/л, а раствора NaOH:  $4.55 \times 10^{-3}$  моль/л. По результатам двух титрований получены значения  $pK_{al}^{app} = 6.15; 6.10$  ( $\chi^2 \leq 20$ ). Стехиометрическая матрица была такой же, как и для метилфлуоресцеина в 50 масс. % этаноле (табл. 5.2). После усреднения констант с помощью MATLAB получили  $pK_{al}^{app} = 6.13 \pm 0.09$ .

Титрование сульфифлуоресцеина в 0.10 моль/л растворе ЦТАБ проводили при ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr) и концентрации красителя  $2.77 \times 10^{-3}$  моль/л; концентрация раствора NaOH была  $5.72 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 5.7).

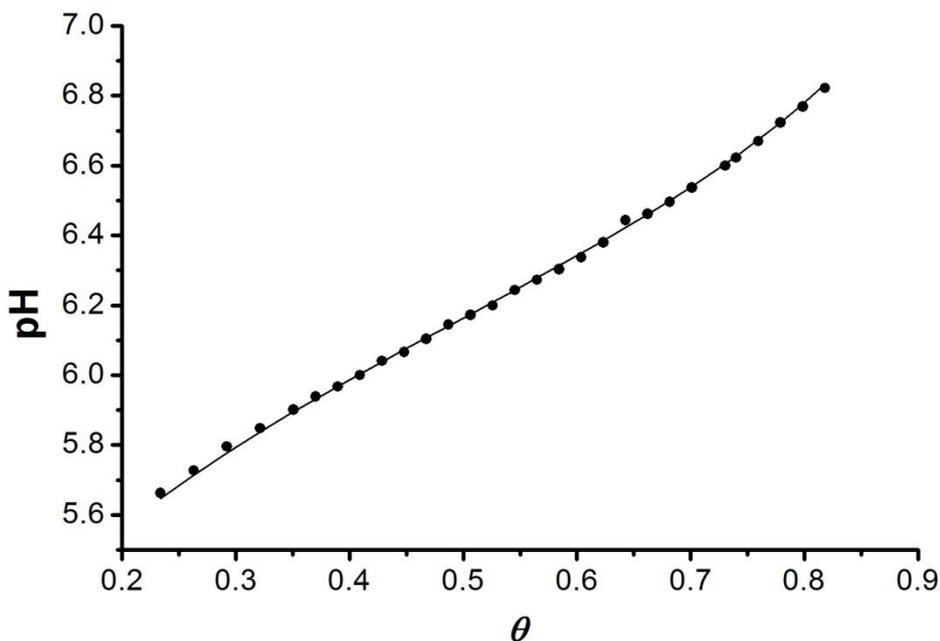


Рисунок 5.6 Экспериментальная кривая титрования 15.05 мл  $3.08 \times 10^{-3}$  моль/л раствора метилфлуоресцеина раствором  $4.55 \times 10^{-3}$  моль/л раствором NaOH в 0.10 моль/л ЦТАБ при 25 °С и  $I = 0.05$  моль/л (NaBr) (точки) и рассчитанная кривая (линия).

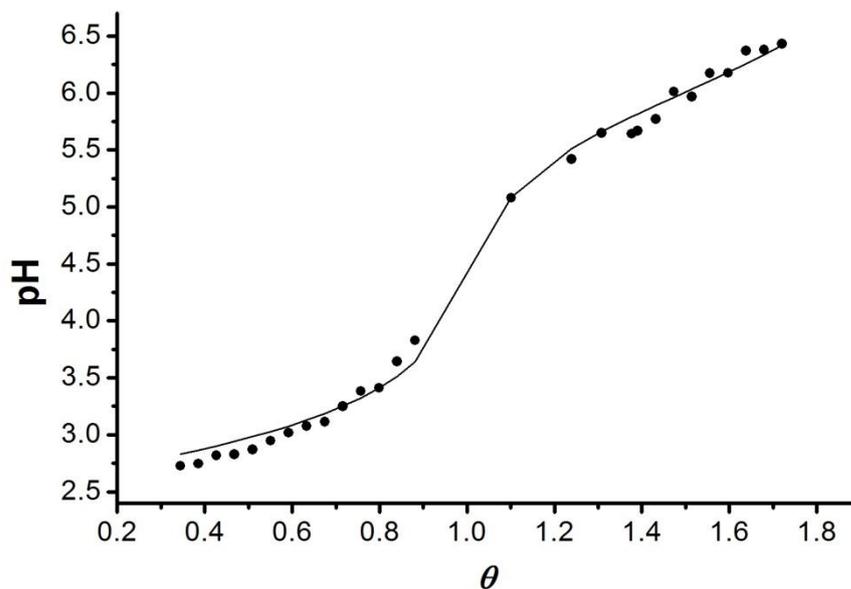


Рисунок 5.7 Экспериментальная кривая титрования 15.05 мл  $2.77 \times 10^{-3}$  моль/л раствора сульфифлуоресцеина раствором  $5.72 \times 10^{-3}$  моль/л NaOH в 0.10 моль/л ЦТАБ при 25 °С и  $I = 0.05$  моль/л (NaBr) (точки) и рассчитанная кривая (линия).

Один эквивалент NaOH уходит на нейтрализацию кислоты по первой ступени, однако оценить значение  $pK_{a1}^{app}$  не удается, т.к.  $K_{a1}^{app} > c(\text{сульфофлуоресцеина})$ . По результатам четырех титрований получено:  $pK_{a2}^{app} = 6.10; 6.01; 6.03; 6.07$  ( $\chi^2 \leq 40$ ). Результат усреднения:  $pK_{a2}^{app} = 6.05 \pm 0.10$ .

Для флуоресцеина и сульфофлуоресцеина построили долевые диаграммы распределения (Приложение Б, рисунок Б4 и Б5).

Результаты для всех трех красителей сопоставлены со значениями, полученными при помощи спектрофотометрического метода, в таблице 5.5.

Спектрофотометрические определения констант метилфлуоресцеина и сульфофлуоресцеина в 0.10 моль/л растворах ЦТАБ по стандартной методике представлены в Приложении Б. При этом концентрация ЦТАБ и ионная сила соответствовали условиям потенциометрического исследования, поскольку соответствующие значения, полученные в разделе 3, были определены при других условиях, и использование их для сравнения менее корректно. Более сложный случай спектрофотометрического определения  $pK_a$  имеет место для флуоресцеина (рис. 5.8). Для расчета были использованы спектры в диапазоне длин волн 430–570 нм для 17 растворов с разными рН. В качестве спектров форм  $H_2V$  и  $V^{2-}$  были выбраны спектры при рН 3.48 и 11.9, соответственно. В результате найдены значения  $pK_{a1}^{app} = 5.13 \pm 0.03$  и  $pK_{a2}^{app} = 5.99 \pm 0.09$ . На рисунке 5.8 (кривая 2') представлен спектр моноаниона  $HV^-$ , рассчитанный в программе CLINP совокупно с константами ионизации. Он носит традиционный для флуоресцеина характер, что является дополнительным подтверждением правильности проведенных расчетов.

Значения  $\Delta pK_a^{app}$  представлены в таблице 5.6. Снижение значений  $pK_{a2}^{app}$  по сравнению с  $pK_a^w$  для флуоресцеина и сульфофлуоресцеина типично для катионных ПАВ. В таблице 1.1 соответствующее  $\Delta pK_{a2}^{app}$  составило  $-0.99$  при концентрации  $[Br^-] = 0.03$  моль/л.

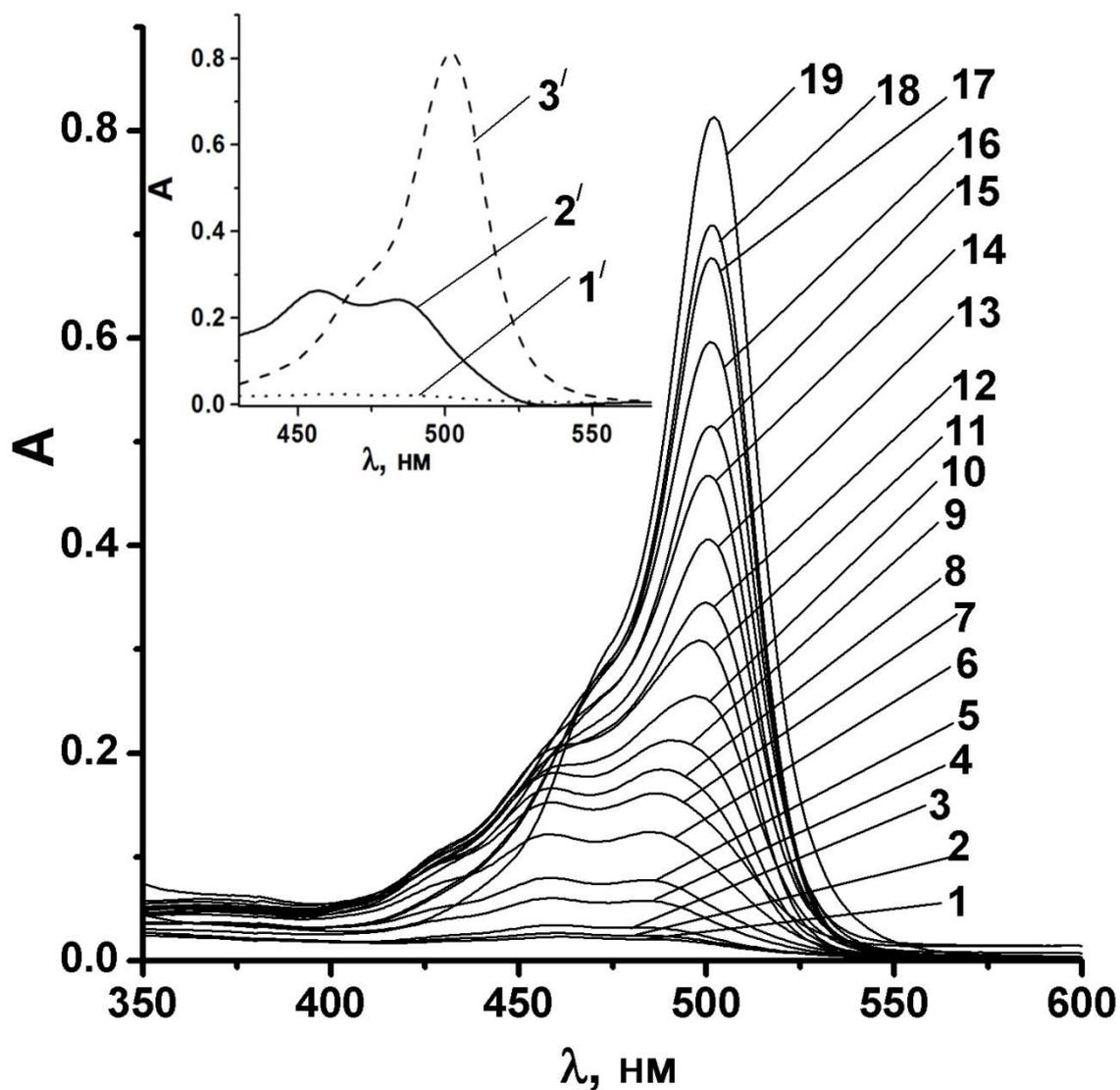


Рисунок 5.8 Спектры поглощения индикаторного красителя флуоресцеина при 0.10 моль/л ЦТАБ,  $I = 0.05$  моль/л (NaBr) и 25 °С: 1 – при pH = 3.48 (HCl, форма  $H_2B$ ), 2 – 3.67 (HCl), 3 – 3.94, 4 – 4.40, 5 – 4.64, 6 – 4.98, 7 – 5.17, 8 – 5.32, 9 – 5.42, 10 – 5.60, 11 – 5.69, 12 – 5.83, 14 – 6.01, 15 – 6.23, 16 – 6.29, 17 – 6.54, 18 – 6.63; 3–18: ацетатные буферные растворы, 19 – 11.9 (NaOH, форма  $B^{2-}$ ,  $\lambda_{\max} = 502$  нм); вставка: 1' – форма  $H_2B$ , 2' – форма  $HB^-$ , спектр получен по расчетам в программе CLINP, 3' – форма  $B^{2-}$ .

**Показатели констант ионизации индикаторных красителей в разных средах, полученные двумя методами**

Индикатор \ Метод		Спектрофотометрия		Потенциометрия	
		$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Флуоресцеин	$pK_a^w$	4.45 [11] <sup>1</sup>	6.80 [11]	—	—
	ЦТАБ $c=0.10$ моль/л, $I=0.05$ моль/л (NaBr)	$5.13 \pm 0.03$ <sub>2</sub>	$5.99 \pm 0.09$ <sub>2</sub>	$5.08 \pm 0.08$	$5.85 \pm 0.09$
Сульфо-флуоресцеин	$pK_a^w$	3.22 [11]	6.76 [11]	—	—
	ЦТАБ $c=0.10$ моль/л, $I=0.05$ моль/л (NaBr)	—	$5.81 \pm 0.16$	—	$6.05 \pm 0.10$
Метил-флуоресцеин	$pK_a^w$	4.73 [203]	—	—	—
	ЦТАБ $c=0.10$ моль/л, $I=0.05$ моль/л (NaBr)	$6.05 \pm 0.07$	—	$6.13 \pm 0.09$	—

<sup>1</sup> В квадратных скобках указаны литературные источники.

<sup>2</sup> Для флуоресцеина в 0.01 моль/л ЦТАБ соответствующие значения  $pK_{a1}^{app} = 4.77$  и  $pK_{a2}^{app} = 5.81$ .

Таблица 5.6

**Влияние мицеллярной среды ЦТАБ на показатели констант ионизации**

$$(\Delta pK_a^{app} = pK_a^{app} - pK_a^w)$$

Индикатор	Спектрофотометрия		Потенциометрия	
	$\Delta pK_{a1}^{app}$	$\Delta pK_{a2}^{app}$	$\Delta pK_{a1}^{app}$	$\Delta pK_{a2}^{app}$
Флуоресцеин	0.68	-0.81	0.63	-0.95
Сульфофлуоресцеин	—	-0.95	—	-0.71
Метилфлуоресцеин	1.32	—	1.40	—

Что касается  $\Delta pK_{a1}^{app}$  флуоресцеина и метрилфлуоресцеина, то причина положительных значений уже обсуждалась выше (раздел 3 и 4, табл. 4.3) и связана со сдвигом таутомерного равновесия нейтральной формы в сторону лактона. При  $[Br^-] = 0.03$  моль/л  $\Delta pK_{a1}^{app}$  флуоресцеина не столь велико, но тоже положительно (табл. 1.1).

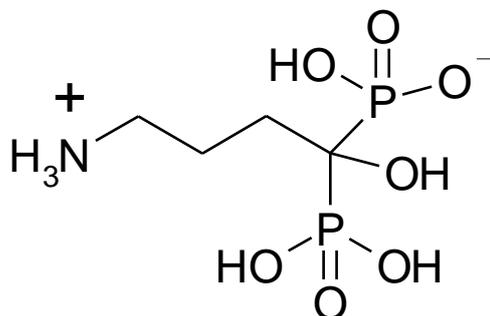
Следует отметить, что равновесная концентрация  $[Br^-]$  в наших условиях ощутимо превышает концентрацию NaBr в непрерывной фазе и с учетом значения  $\beta = 0.76$  (раздел 3) составляет  $[Br^-] = 0.07$  моль/л. Поэтому полученные нами значения несколько выше значений  $pK_a^{app}$  сульфифлуоресцеина и метилфлуоресцеина, полученных при той же концентрации NaBr, но при концентрации ЦТАБ 0.01 моль/л. То же самое относится и к значениям  $pK_a^{app}$  флуоресцеина (табл. 5.5) при концентрации ЦТАБ 0.01 моль/л и ионной силе 0.05 моль/л (Приложение Б, рисунок Б3).

Различие между дисперсиями результатов, полученных двумя методами, незначимо судя по  $F$ -критерию. В целом, результаты позволяют утверждать, что значения  $pK_a^{app}$  рассмотренных выше соединений относятся к одной генеральной совокупности.

#### **5.4 Потенциометрическое титрование алендроновой кислоты в мицеллярных растворах ПАВ**

Поскольку выше было показано, что не только в истинных, но и в коллоидных растворах ПАВ потенциометрический и спектрофотометрический методы дают практически одинаковый результат, можно с достаточной уверенностью использовать потенциометрический метод для исследования кислотно-основных свойств бесцветных реагентов в организованных растворах на основе ПАВ. В качестве такого реагента нами была изучена алендроновая кислота.

Синтетические производные *гем*-дифосфоновых кислот составляют группу лекарственных средств известных как бисфосфонаты [251, 252]. Они нашли широкое применение при лечении целого ряда заболеваний костей: остеопороза, болезни Педжета, костных метастазов. Как и пирофосфаты, бисфосфонаты имеют высокую степень сродства к гидроксиапатиту, являющегося основой материала костей. Бисфосфонаты встраиваются в структуру кости, образуя комплексные соединения, и таким образом блокируют синтез мевалоната и препятствуют разрушению (резорбции) кости [253]. Одним из наиболее распространенных бисфосфонатов второго поколения, устойчивых к ферментативному гидролизу, является 1-гидрокси-4-аминобутилиден-1,1-дифосфоновая (алендроновая) кислота, натриевая соль которой выпускается в виде фармацевтического препарата «Алендронат натрия». Исследуемое соединение присутствует в растворе в виде цвиттер-ионной структуры, изображенной ниже.



Так как лекарственное действие алендроната напрямую связано с его комплексообразующими, а соответственно и кислотно-основными свойствами, то особое значение для понимания механизма его действия имеют данные о константах диссоциации аллендроновой кислоты в биологических системах [243]. Однако при этом возникает вопрос о выборе простых и стабильных систем для исследования равновесий в условиях, имитирующих условия протекания реакций в биологических средах. Наиболее адекватными моделями таких сред – биомиметиками – являются организованные растворы ПАВ, которые могут также служить компонентами фармацевтических препаратов.

Протолитические равновесия аминокислот в водных растворах включают диссоциацию протонированной аминогруппы и двух фосфоновых групп по следующим уравнениям (5.3–5.17) [242, 243, 254].



Так как данное соединение не поглощает в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах, то для изучения указанных протолитических равновесий в мицеллярных растворах ПАВ целесообразно использовать потенциометрический метод, как это рекомендовалось ранее для истинных растворов [254].

Потенциометрическое титрование  $1.17 \times 10^{-3}$  моль/л алендроновой кислоты проводили в мицеллярной среде ЦТАБ 0.01 моль/л и 0.10 моль/л при ионной силе 0.05 моль/л и  $25^\circ\text{C}$   $3.60 \times 10^{-3}$  моль/л раствором NaOH. Поскольку первые две константы лежат в кислой области  $\text{pH} \leq 2.4$ , то по результатам титрования возможно определить  $\text{p}K_{a3}^{\text{app}}$ ,  $\text{p}K_{a4}^{\text{app}}$  и  $\text{p}K_{a5}^{\text{app}}$ . Пример кривой титрования приведен на рисунке 5.9, данные расчета равновесного состава при различных  $\text{pH}$  – в Приложении Б, таблица Б1.

По результатам двух титрований для каждой концентрации ПАВ после усреднения рассчитали показатели кажущихся констант в программе CLINP:  $\text{p}K_{a3}^{\text{app}} = 6.42 \pm 0.10$ ,  $\text{p}K_{a4}^{\text{app}} = 9.76 \pm 0.08$  и  $\text{p}K_{a5}^{\text{app}} = 10.4 \pm 0.2$  ( $\chi^2 \leq 36$ ) для 0.01 моль/л раствора ЦТАБ, и  $\text{p}K_{a3}^{\text{app}} = 6.22 \pm 0.01$ ,  $\text{p}K_{a4}^{\text{app}} = 10.21 \pm 0.08$  и  $\text{p}K_{a5}^{\text{app}} = 11.0 \pm 0.5$  ( $\chi^2 \leq 40$ ) для 0.10 моль/л раствора ЦТАБ (табл. 5.7).

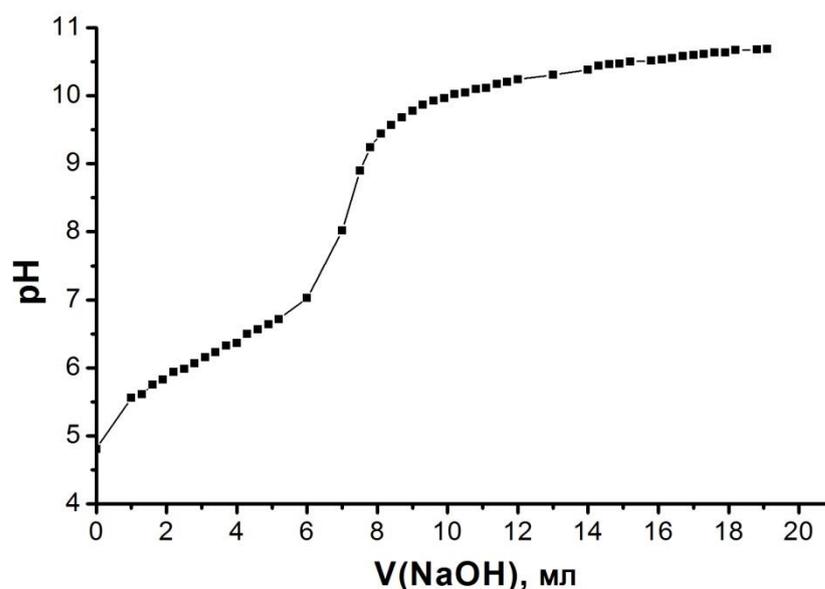


Рисунок 5.9 Экспериментальная кривая титрования 19.99 мл 0.00117 моль/л раствора алендроната натрия 0.00360 моль/л раствором NaOH в 0.10 моль/л ЦТАБ с ионной силой  $I = 0.05$  моль/л (NaBr)

Таблица 5.7

**Показатели констант диссоциации  $pK_{an}$  алендроновой кислоты  
в разных средах**

		$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	$pK_{a4}$	$pK_{a5}$
H <sub>2</sub> O 0.1 моль/л KCl [242]		2.24±0.01	6.38±0.03	10.68±0.06	11.4±0.2
0.1 моль/л Бридж 35 0.1 моль/л KCl		3.89±0.07	5.79±0.05	6.75±0.05	8.66±0.04
0.1 моль/л ЦПХ 0.1 моль/л KCl [242]		2.34±0.02	5.97±0.02	10.25±0.03	10.50±0.10
0.01 моль/л ЦТАБ 0.05 моль/л NaBr		—	6.42±0.10	9.76±0.08	10.4±0.2
0.1 моль/л ЦТАБ 0.05 моль/л NaBr		—	6.22±0.01	10.21±0.08	11.0±0.5
Вода-этанол 50% по объему	0.10 моль/л KCl	—	7.40±0.10	9.4±0.2	10.5±0.4
	0.10 моль/л NaCl	—	7.40±0.02	9.58±0.04	10.45±0.07

Таким же образом определяли три константы диссоциации в 50 масс. % водном этаноле. А в мицеллярной среде неионного ПАВ Бридж 35 еще дополнительно определили  $pK_{a2}^{app}$  титрованием кислотой HCl в этих же условиях. Долевые диаграммы распределения в воде, мицеллярной среде Бридж 35 и в 50 масс. % этаноле приведены в Приложении Б, рисунок Б6.

Так как в литературе известны данные о комплексообразовании некоторых дифосфоновых кислот с ионами натрия [255, 256], то интересным представлялось определить влияние типа титранта (раствор NaOH и KOH) на значения полученных констант диссоциации. Анализ таблицы 5.7 показывает, что значения  $pK_a$  в среде вода-этанол не зависят от выбора титранта.

В мицеллярной среде неионного ПАВ Бридж 35 наблюдается усиление кислотности алендроновой кислоты в то время как в водном этаноле сила кислоты падает (табл. 5.7). Уменьшение  $pK_a$  в водно-органическом растворителе объясняется сдвигом равновесия в сторону образования частицы с меньшим зарядом, т.е.  $H_3B^{+/2-}$ . При этом очевидно, что противоположный эффект среды в случае раствора неионного ПАВ должен рассматриваться как специфическое влияние ультрамикрорегетерогенной среды. Интересно, что  $pK_{a4}$  уменьшается как в мицеллярной среде Бридж 35, так и в водном этаноле, хотя в первом случае эффект выражен гораздо сильнее. Аномальное увеличение силы кислоты в водном этаноле может быть связано с изменением порядка диссоциации протонов и отщеплением бетаинового протона на этой ступени (например  $HV^{+/4-} \rightleftharpoons HV^{3-}$ ). На такую возможность указывается и в работе [257] для другой дифосфоновой кислоты. С другой стороны уменьшение  $pK_{a5}$  в водном этаноле также может объясняться только диссоциацией бетаинового протона. Поэтому, возможно, что в растворе таутомеры  $HV^{+/4-}$  и  $HV^{3-}$  находятся в равновесии, константа которого изменяется при переходе от истинных растворов к ультрамикрорегетерогенной среде [242].

Сближение значений  $pK_{a3}$ - $pK_{a5}$  приводит к сужению областей преобладания промежуточных протолитических форм (Приложение Б, рисунок Б4). Кроме того значительное уменьшение  $pK_{a5}$  в мицеллярной среде Бридж 35 способствует

смещению областей преобладания всех протолитических форм в более кислую область.

Мицеллярная среда ЦТАБ оказывает значительный эффект на силу алендроновой кислоты: значения  $pK_{a4}$  и  $pK_{a5}$  уменьшаются практически на одну единицу по сравнению с водными растворами (табл. 5.7), что свидетельствует о значительном связывании протолитических форм  $B^{4-}$  и  $NB^{+4-}$  мицеллярными агрегатами катионного ПАВ. Наблюдается аналогия в изменении  $pK_{a4}$  и  $pK_{a5}$  алендроната в растворах ЦПХ и ЦТАБ, что объясняется близкими свойствами этих ПАВ, обладающих углеводородными радикалами одинаковой длины.

В то время, как значение  $pK_{a3}^{app}$  мало зависит от концентрации ЦТАБ, последующие значения  $pK_a^{app}$  заметно повышаются при переходе от 0.01 моль/л к 0.10 моль/л раствору ЦТАБ. Вероятно, что здесь имеет место эффект, упоминавшийся ранее [55]: значения  $pK_a^{app}$ , отвечающие равновесиям между многозарядными анионами, могут даже возрастать при переходе от водных растворов к мицеллам катионных ПАВ, если значение  $pK_a^i$  (ур. (1.15)) перевешивает вклад слагаемого, содержащего  $\psi$ . В данном случае эти эффекты могут усиливаться с ростом концентрации ЦТАБ и вызванной им перестройки мицелл и дальнейшей гидрофобизации мицеллярной псевдофазы.

Результаты, изложенные в данном разделе опубликованы в работах [A4, A16, A27].

## 5.5 Выводы к разделу 5

1. При помощи метода потенциометрического титрования со стеклянным электродом в цепи с переносом удалось определить значения  $pK_a$  флуоресцеина, сульфифлуоресцеина и метилфлуоресцеина в 50 масс. % водном этаноле. Анализ экспериментальных данных показал отсутствие каких-либо

дополнительных равновесий в рабочем диапазоне концентраций от  $5.9 \times 10^{-4}$  моль/л до  $1.6 \times 10^{-3}$  моль/л.

2. Потенциометрическим методом в мицеллярных растворах ЦТАБ 0.10 моль/л с ионной силой буферных растворов 0.05 моль/л оказалось возможным определить  $pK_a^{\text{app}}$  тех же красителей в диапазоне их концентраций от  $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л до  $3.1 \times 10^{-3}$  моль/л и сопоставить их со значениями  $pK_a^{\text{app}}$ , найденными нами при помощи спектрофотометрического метода при концентрациях красителей на два порядка меньше.

3. Поскольку в вышеупомянутых случаях различие в дисперсиях незначимо и  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ , можно сделать вывод о том, что результаты определения  $pK_a$  методом спектрофотометрии и потенциометрии можно рассматривать как одну генеральную совокупность не только в случае водно-органических растворителей, но и в мицеллярных растворах ПАВ.

4. Полученные данные позволяют считать, что и в случае бесцветного соединения – алендроновой кислоты – значения  $pK_a^{\text{app}}$ , найденные при помощи потенциометрического метода, также адекватно описывают равновесия в мицеллярных растворах ПАВ.

## РАЗДЕЛ 6

### ИНДИКАТОРЫ В ОБРАЩЕННЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ

*Общим для рассмотренных выше систем является то, что исследуемые кислотно-основные и сольватохромные индикаторы локализованы на границе раздела положительно заряженная поверхность/непрерывная водная фаза. Между тем, сходная граница раздела, но с положительной кривизной нанодиспергированной водной фазы, возникает в обращенных микроэмульсиях на основе катионных ПАВ. Две главные особенности таких систем осложняют интерпретацию: наноскопическое состояние воды неизбежно приводит к ее неоднородности, особенно в присутствии электролитов, а потенциометрический контроль pH непосредственно в микроэмульсии практически невозможен. Тем не менее, нами была предпринята попытка количественного исследования и этой разновидности интересующей нас границы раздела фаз.*

*Вначале рассмотрим системы типа вода – катионный ПАВ (ЦТАБ, ДТДАБ, Этоний, гемини ПАВ 16-4-16) – углеводород (либо хлороформ), а затем перейдем к системам, содержащим ко-ПАВ (1-бутанол или 1-октанол). В качестве углеводородов использовали n-гексан, циклогексан и n-октан.*

#### **6.1 Этоний – эффективный солюбилизатор воды в органическом растворителе**

Нами обнаружено, что катионное ПАВ Этоний способно солюбилизировать воду в хлороформе, без добавки ко-ПАВ. Показатель  $W$  достигает значения 40–50 при среднем диаметре наночапель около 10 нм, что не типично для тернарных обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ.

В ходе исследования нами было обнаружено, что это соединение оказывается исключительно эффективным, не требующим привлечения ко-ПАВ солюбилизатором воды в хлороформе. На рис. 6.1 схематически представлена наноразмерная капля воды, солюбилизированная Этонием.

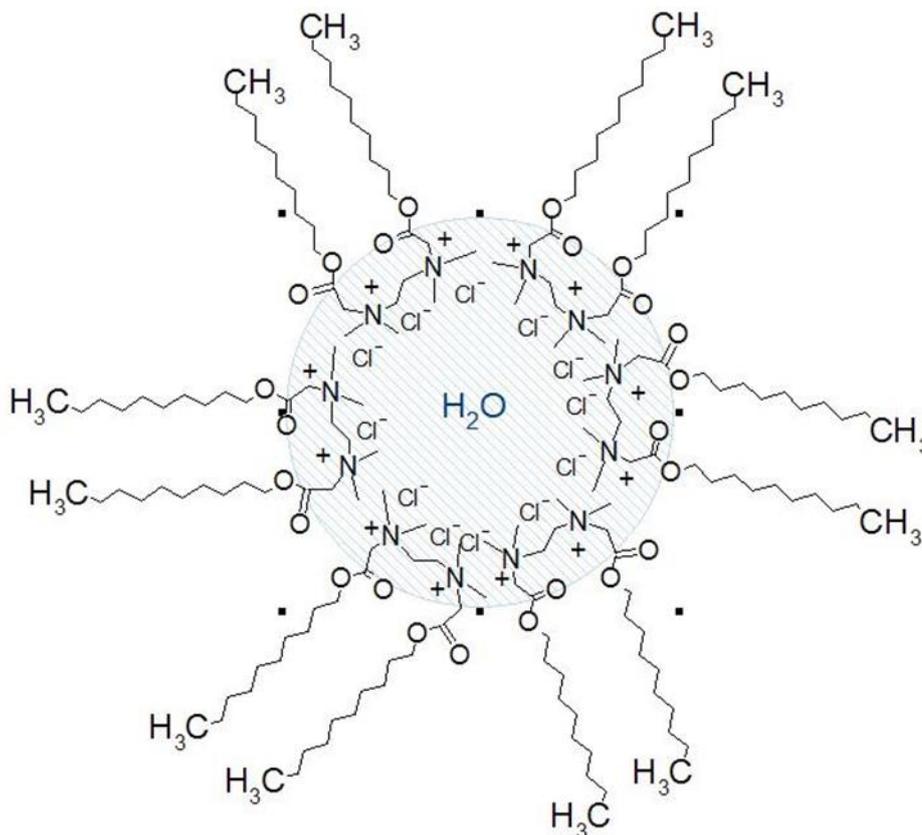


Рисунок 6.1 Капля воды, солюбилизированная Этонием в неполярном растворителе

Это соединение может быть отнесено к группе гемини-ПАВ, но отличается от них наличием сложноэфирных групп. Последние, вероятно, и способствуют солюбилизации воды, поскольку в случае традиционного гемини-ПАВ и бромида ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония таких высоких значений  $W$  нам достичь не удалось.

На рис. 6.2 представлены результаты определения размеров коллоидных частиц по данным ДРС, полученные в двух различных лабораториях.

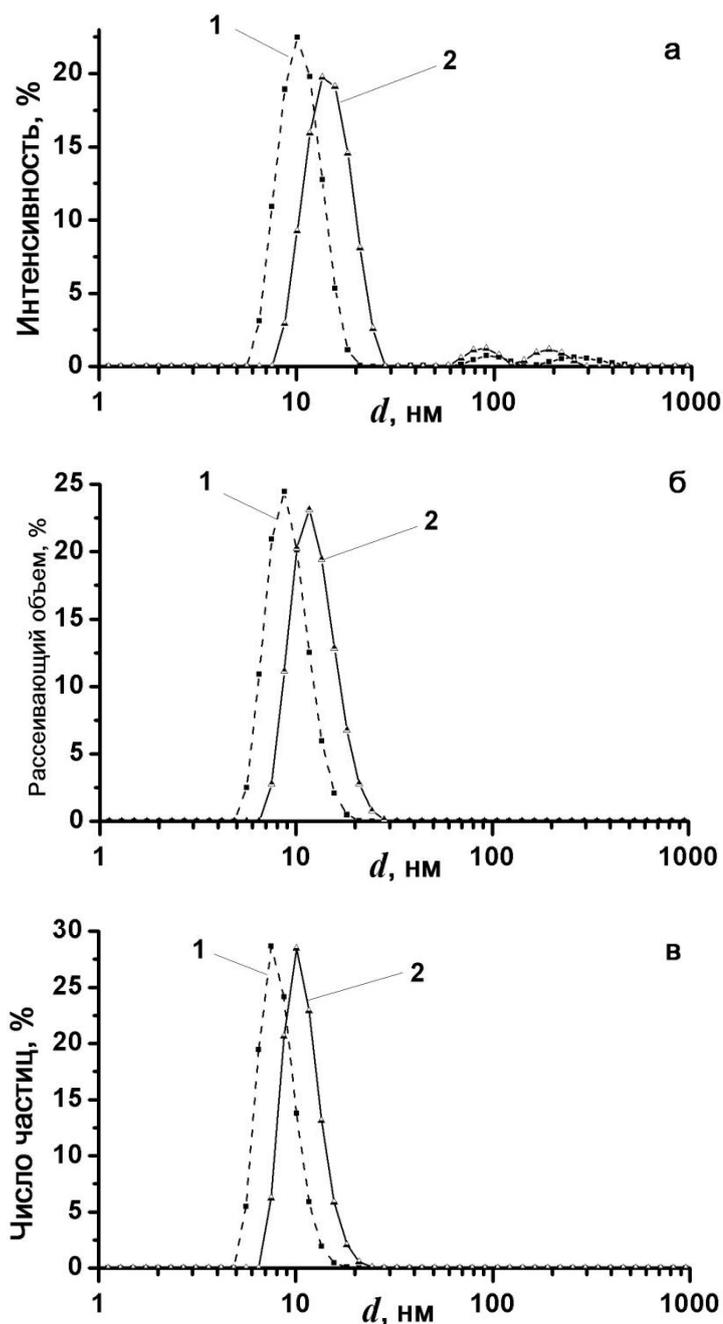


Рисунок 6.2 Распределение по размерам частиц обращённой микроэмульсии: 1 – в системе вода – Этоний - хлороформ при 20 °С в лаборатории университета Аальто, Эспоо, Финляндия, 2 – в системе водный раствор метилоранжа при pH 12.9 (NaOH) – Этоний - хлороформ при 25 °С в лаборатории Национального университета пищевых технологий, Киев, Украина, по данным о динамическом рассеянии света: а – по интенсивности, б – по объему, в – по числу частиц; концентрации воды и этония: 1.7 и 0.043 моль/л, соответственно,  $W = 40$ .

С учетом небольшого различия в температурах опытов и наличия добавок щелочи и красителя метилоранжа в одном из экспериментов можно констатировать хорошую согласованность результатов. При этом размер нанокapель составляет от 8.7 до 11.7 нм. Кроме того, на рис. 6.2а заметна небольшая примесь крупных частиц 100–200 нм, что может быть обусловлено коалесценцией некоторого количества нанокapель воды в капли эмульсий.

При диаметре коллоидных частиц около 10 нм капли могут содержать порядка нескольких тысяч и даже десятков тысяч молекул воды. Солюбилизованная вода, находящаяся в нанодисперсном состоянии, может служить средой для проведения разнообразных физико-химических процессов и химических реакций. Ниже приведены результаты исследования кислотно-основного равновесия индикатора бромфенолового синего в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – Этоний –  $\text{CHCl}_3$  с  $W = 40$ . Для создания различных значений pH водной фазы использовали оксалатный буферный раствор ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$ ) либо хлороводородную кислоту, ионную силу 0.05 моль/л поддерживали постоянной при помощи рассчитанных добавок хлорида либо бромида натрия. Значения pH 9–12 создавали растворами NaOH. Значения pH определяли потенциометрически перед внесением водных растворов в раствор Этония в хлороформе. При этом для нейтрализации кислой примеси, содержащейся в препарате Этония, к 10 мл водного раствора добавлялось 0.38 мл раствора NaOH с концентрацией 0.1128 моль/л. Общая концентрация красителя в микроэмульсии составляла  $6.00 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Спектры представлены на рис. 6.3.

Несмотря на размытость изосбестической точки (рис. 6.3 а), данные в целом описываются традиционной схемой протолитического равновесия. Значение показателя так называемой кажущейся константы ионизации индикатора составило  $pK_a^{\text{app}} = 3.04 \pm 0.09$ . Термодинамическое значение  $pK_a^{\text{w}}$  в воде: 4.20, а при ионной силе 0.05 моль/л (NaCl): 3.92. Такое существенное снижение значения  $pK_a^{\text{app}}$  по сравнению с  $pK_a^{\text{w}}$  несомненно связано с локализацией анионов индикатора вблизи положительно заряженных ионных групп Этония в слое Штерна, как и в прямых мицеллах катионных ПАВ [86].

Об этом же свидетельствует и батохромный сдвиг полосы поглощения дианиона  $R^{2-}$  по сравнению со спектром в водном растворе:  $\lambda_{\max} = 605$  и  $591$  нм соответственно. В растворах  $HCl$  при такой же ионной силе ( $NaBr + HCl$ ) было получено значение  $pK_a^{app} = 3.03 \pm 0.03$  (в расчётах учитывалась константа распределения хлороводорода между водой и непрерывной фазой  $CHCl_3$ ). При этом изобестическая точка выражена более чётко (рис. 6.3 б).

Отчетливый отклик спектров красителя на  $pH$  водной фазы позволяет считать маловероятным уход осязаемой части красителя в хлороформ в виде ионных ассоциатов с катионами ПАВ. Более подробно проблема распределения индикаторов между нанодисперсной водой и неполярным растворителем рассмотрено в работе Олдфилда и др. на примере 4-нитрофенола в микроэмульсиях на основе АОТ [258].

## **6.2 Свойства обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ без ко-ПАВ**

Во всех исследованных системах концентрация воды составляла  $1.7$  моль/л.

В таблице 6.1 представлены значения  $pK_a^{app}$  для индикатора бромфенолового синего в различных обращенных микроэмульсиях. Кислотность водной фазы варьировалась добавками хлороводородной кислоты и определялась при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом, до приготовления микроэмульсии. Постоянная ионная сила  $0.05$  моль/л поддерживалась рассчитанными добавками бромида натрия. Зависимость спектров поглощения от  $pH$  носила во всех случаях однотипный характер, аналогично представленному на рисунках 6.3 и 6.4.

На рисунке 6.5 приведены примеры распределения частиц по размерам для некоторых из исследованных систем. Большим значениям  $W$  соответствует больший размер наночапель, в соответствии с известными представлениями о свойствах микроэмульсий.

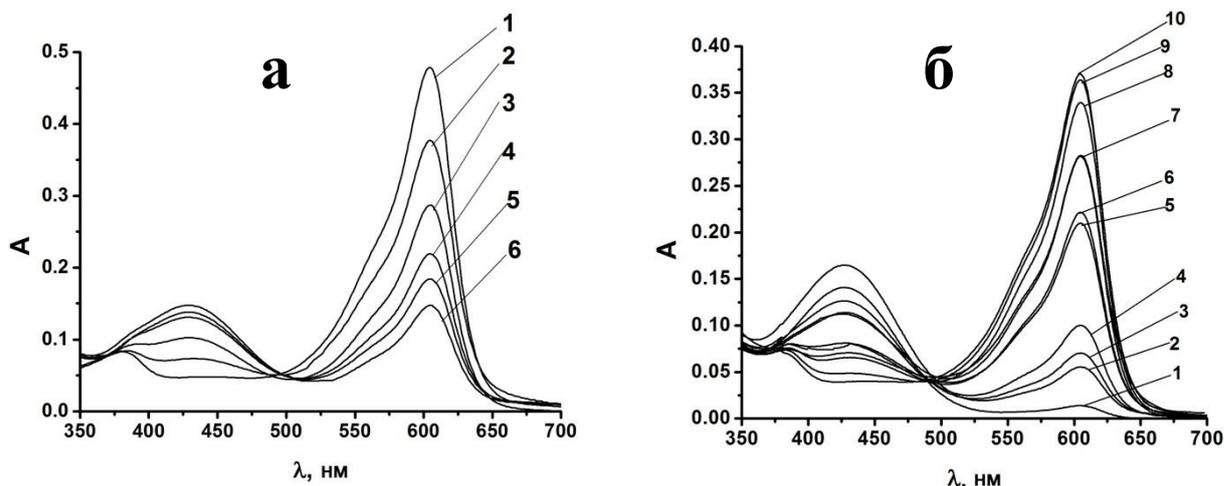


Рисунок 6.3 Спектры поглощения разных форм бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии на основе Этония в хлороформе при  $W = 40$ , (а): 1 – при значениях pH 12.0; 2 – 3.89; 3 – 3.04; 4 – 2.97; 5 – 2.78; 6 – 2.63; ионная сила водной фазы: 0.05 моль/л (NaCl + буфер); (б): 1 – при pH 1.67; 2 – 2.34; 3 – 2.35; 4 – 2.38; 5 – 3.14; 6 – 3.80; 7 – 3.97; 8 – 4.55; 9 – 9.0; 10 – 12.3; ионная сила 0.05 моль/л (NaBr + HCl); 25 °С.

Таблица 6.1

**Значения  $pK_a^{\text{app}}$  и  $\lambda_{\text{max}}$  полос поглощения двух форм индикаторного красителя бромфенолового синего в разных системах при ионной силе  $I = 0.05$  моль/л (NaBr), 25 °С**

Система	$W$	$pK_a^{\text{app}}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{HB}^-)$ , нм/ $\lambda_{\text{max}}(\text{B}^{2-})$ , нм
Вода–Этоний–хлороформ	40	3.03±0.03	428/605
Вода–гемини-ПАВ 16-4-16–хлороформ	10	3.14±0.07	421/605
Вода–ДТДАБ–циклогексан	10	3.77±0.05	420/606
Вода–ДТДАБ– <i>n</i> -гексан	10	3.85±0.12	430/605
Вода–ЦТАБ–1-бутанол– <i>n</i> -гексан	10	3.82±0.09	428/602
Вода–ЦТАБ–1-октанол–циклогексан	10	3.19±0.19	425/603
Вода–ЦТАБ–хлороформ	5	2.63±0.06	422/604

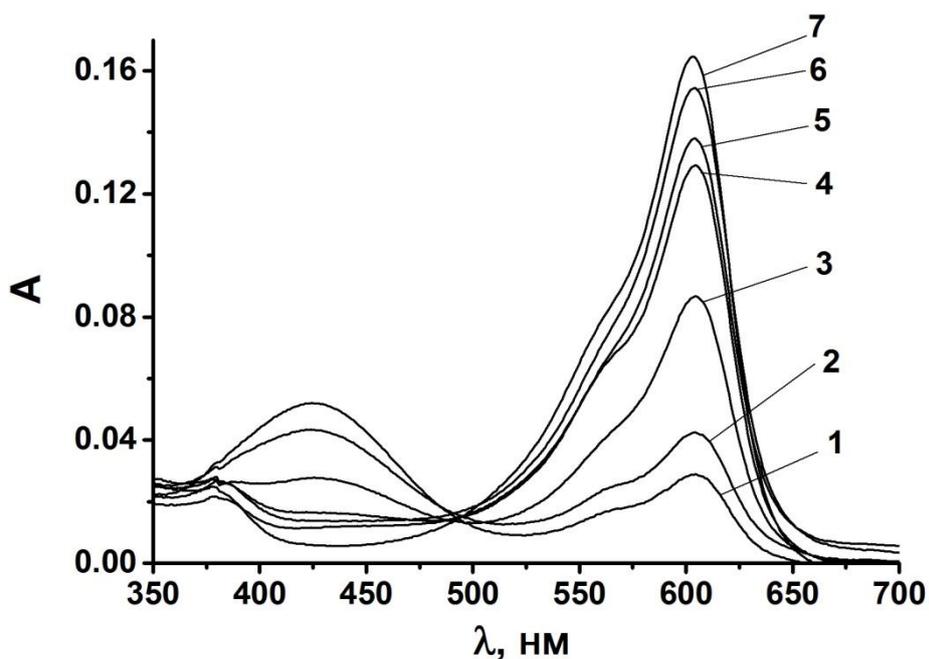


Рисунок 6.4 Спектры поглощения бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии вода–ЦТАБ–1-октанол–циклогексан ( $W = 10$ ) при pH: 1 – 3.10, 2 – 3.17, 3 – 3.21, 4 – 3.32, 5 – 3.70, 6 – 4.05, 7 – 12.0 (NaOH); ионная сила 0.05 моль/л (NaBr + HCl), концентрация 1-октанола составляла 0.70 моль/л, 25 °С.

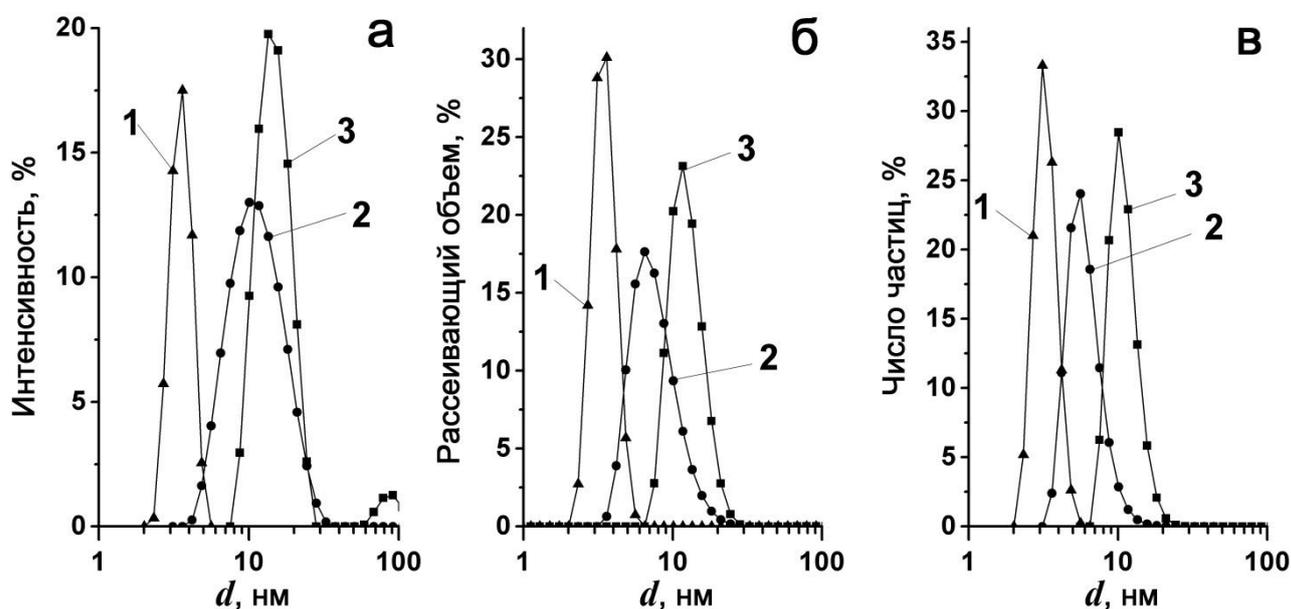


Рисунок 6.5 Распределение по размерам частиц обращенных микроэмульсий по данным ДРС: 1 – в системе вода–ЦТАБ–хлороформ ( $W = 5$ ), 2 – в системе вода–ДТДАБ–циклогексан ( $W = 10$ ), 3 – в системе вода–Этоний–хлороформ ( $W = 40$ ) по интенсивности (а), рассеиваемому объему (б), и числу частиц (в) при 25 °С.

Как известно [135, 136], в подобных системах частицы дисперсной фазы могут быть анизометрическими и иметь цилиндрическую форму.

Поскольку в водных растворах значение  $\lambda_{\max}$  для  $\text{HB}^-$  и  $\text{B}^{2-}$  составляют 438 нм и 591 нм, соответственно, можно констатировать, что при переходе от воды к обращенным микроэмульсиям наблюдается гипсохромный сдвиг (8–18 нм) для моноаниона и батохромный (11–15 нм) – для дианиона.

Такой же характер носят сдвиги полос в прямых мицеллах катионных ПАВ (табл.3.3), где анионы этого и подобных ему красителей связаны в слое Штерна. В качестве наиболее правдоподобного вывода из такого совпадения следует принять, что анионы бромфенолового синего и в обращенных микроэмульсиях локализованы на границе раздела вода/ионные головки катионного ПАВ. Аналогичный характер носит расположение трехзарядного аниона 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфокислоты в обращенной микроэмульсии вода–ЦТАБ–1-октанол–циклогексан ( $W = 10$ ) по данным недавней работы [141].

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов необходимо рассмотреть два осложняющих фактора. Во-первых, нельзя исключить переход анионов  $\text{HB}^-$  и  $\text{B}^{2-}$  в непрерывную фазу в виде электронейтральных ассоциатов, например,  $\text{ЦТА}^+\text{HB}^-$  и  $(\text{ЦТА}^+)_2\text{B}^{2-}$ , поскольку спектральные эффекты при переходе от водных растворов к экстрактам в этих случаях аналогичны вышеупомянутым [11]. Правда, заметной экстрагирующей способностью в ряду исследованных растворителей обладает только хлороформ, а характер изменений спектров, в том числе наличие изобестической точки, примерно одинаков для всех изученных систем.

Во-вторых, возможно извлечение кислоты ( $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$ ) в органическую фазу, что может приводить к отклонению равновесных значений pH в водных каплях от определенных экспериментально. Данный эффект, по-видимому, может иметь место только в случае хлороформа. И действительно проведенные нами экспериментальные оценки распределения  $\text{HCl}$  между водой и хлороформом (в отсутствие ПАВ) показали, что из 10 мл 0.1 моль/л раствора

НСI лишь 2.8 % кислоты экстрагируется 100 мл хлороформа. Поэтому последний фактор вряд ли может заметно изменить значения  $pK_a^{app}$ . В то же время замена органического растворителя в системе вода–ЦТАБ–хлороформ на смесь хлороформа с гексаном (1:1 по объему) приводит к увеличению  $pK_a^{app}$  на  $\approx 0.6$  единиц. Этот эффект трудно объяснить снижением растворимости НСI в органической фазе; скорее он отражает влияние природы компонентов в обращенной микроэмульсии (таблица 6.1). Можно констатировать, что все значения заметно ниже  $pK_a^w = 4.20$ , что обусловлено положительным зарядом границы раздела ПАВ/вода. При этом необходимо иметь в виду условность использования экспериментально определенного значения  $pH$ , т.к. в наноразмерной капле воды возможен градиент этой величины [123, 139].

На рисунке 6.6 представлены спектры стандартного сольватохромного бетаина Райхардта в различных микроэмульсиях: вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ ( $W=10$ ) и вода–ДТДАБ–октан ( $W=20$ ). В водную фазу вводилось необходимое количество NaOH для превращения красителя в цвиттер-ионную форму. В то время как значение  $\lambda_{max} = 555$  нм в микроэмульсии ДТДАБ в октане лишь на 15 нм отличается от соответствующего значения для микроэмульсии на основе ди-*n*-додецилдиметиаммоний бромиды в гексане и на 5 нм – в тетрадекане [138], в микроэмульсии на основе гемини ПАВ в хлороформе значение  $\lambda_{max}$  гораздо выше ( $\lambda_{max} = 626$  нм). Однако, как оказалось, причина заключается в извлечении значительной части красителя в хлороформ. Это подтверждено путем экстракции красителя из водной фазы, содержащей 5 об. % этанола в хлороформную фазу. В экстракте получено значение  $\lambda_{max} = 651$  нм (рис. 6.6). В сухом хлороформе  $E_T^N = 0.259$  [32], а, следовательно,  $\lambda_{max} = 731$  нм. Таким образом, спектр бетаина в микроэмульсии на основе гемини ПАВ в хлороформе является результатом сложения спектров красителя в нанодисперсной воде и, главным образом, в непрерывной хлороформной фазе.

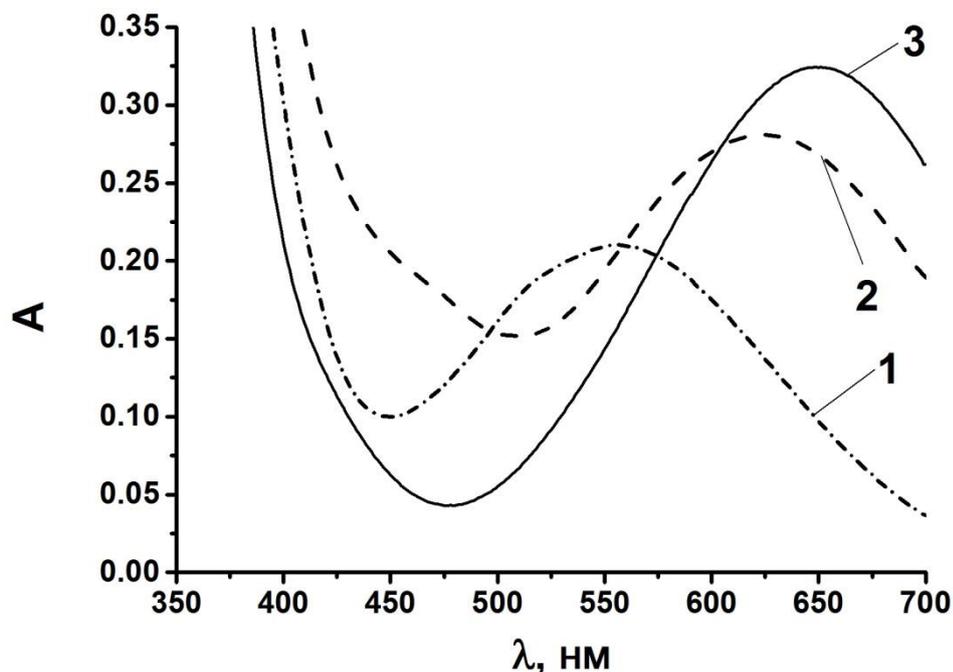


Рисунок 6.6 Спектры поглощения стандартного сольватохромного бетаина Райхардта: 1 – в обращенной микроэмульсии вода–ДТДАБ–*n*-октан ( $W = 20$ ),  $\lambda_{\max} = 555$  нм, 2 – в обращенной микроэмульсии вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ ( $W = 10$ ),  $\lambda_{\max} = 626$  нм, 3 – в хлороформе  $\lambda_{\max} = 651$  нм; при рН 12 (NaOH) и 25 °С.

При этом следует иметь в виду, что стандартный бетаин Райхардта в незамещенных алифатических углеводородах (гексан, октан, тетрадекан) практически нерастворим. В результате можно считать, что в микроэмульсии вода–ДТДАБ–октан  $E_T^N = 0.642$ . На рисунке 6.7 и в таблице 6.2 представлены результаты исследования различных микроэмульсий с помощью другого сольватохромного индикатора, метилоранжа, структурная формула аниона представлена на рисунке 4.13.

Как и в случае бромфенолового синего, результаты указывают на ориентацию метилоранжа в области границы раздела вода/ионные головки катионного ПАВ. Наблюдающийся значительный гипсохромный сдвиг (от 34 до 51 нм) типичен для аниона метилоранжа при переходе от воды к поверхности прямых мицелл катионных ПАВ и прочих катионных агрегатов [119, 234-237].

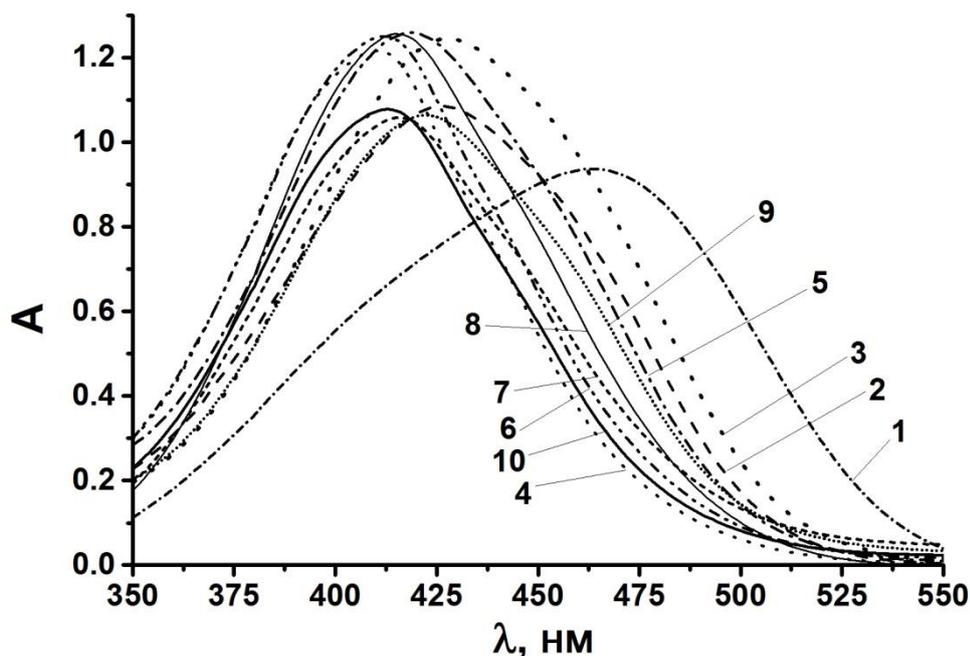


Рисунок 6.7 Спектры поглощения сольватохромного метилоранжа: 1 – в воде при рН 12 (NaOH), в обращенных микроэмульсиях при рН 12 (NaOH) водной нанокapли: 2 – вода–ЦТАБ–хлороформ ( $W = 5$ ), 3 – вода–гемини ПАВ 16-4-16 ( $W = 10$ ), 4 – вода–ДТДАБ–циклогексан ( $W = 10$ ), 5 – вода–ДТДАБ–хлороформ ( $W = 10$ ), 6 – вода–ДТДАБ–*n*-октан ( $W = 20$ ), 7 – вода–ЦТАБ–1-октанол–циклогексан ( $W = 10$ ), 8 – вода–ЦТАБ–1-бутанол–циклогексан ( $W = 10$ ), 9 – вода–Этоний–хлороформ ( $W = 40$ ), 10 – вода–Этоний–1-октанол–циклогексан ( $W = 25$ ), при 25 °С.

Таблица 6.2

**Значения  $\lambda_{\max}$  сольватохромного метилоранжа  $B^-$  при рН 12 (NaOH) в разных системах обращенных микроэмульсий**

Система	H <sub>2</sub> O, NaOH	ЦТАБ, CHCl <sub>3</sub> , $W = 5$	Гемини ПАВ, CHCl <sub>3</sub> , $W = 10$	ДТДАБ, циклогексан, $W = 10$	ДТДАБ, CHCl <sub>3</sub> , $W = 10$
$\lambda_{\max}$ , нм	462	426	428	411	419
Система	ДТДАБ, <i>n</i> -октан, $W = 20$	ЦТАБ, 1-октанол, циклогексан, $W = 10$	ЦТАБ, 1- бутанол, циклогексан, $W = 10$	Этоний, CHCl <sub>3</sub> , $W = 40$	Этоний, 1- октанол, циклогексан $W = 25$
$\lambda_{\max}$ , нм	412	416	415	422	413

Более внимательный анализ данных таблицы 6.2 указывает на то, что значения  $\lambda_{\max}$  в системах с хлороформом несколько выше, чем в других микроэмульсиях. Это может быть связано с уже упоминавшейся повышенной экстракционной способностью хлороформа по отношению к ионным ассоциатам краситель–ПАВ. В самом деле, контрольные опыты по экстракции ионных ассоциатов метилоранжа с ЦТАБ из воды в хлороформ показали, что  $\lambda_{\max}$  во влажном хлороформе составляет 432 нм. Возможно некоторое количество этих ассоциатов переходит в хлороформ и в микроэмульсиях, и в результате геометрического сложения кривых поглощения максимум несколько смещается в сторону больших длин волн.

В работе Эль Сеуда с сотрудниками [130] кислотно-основные свойства метилоранжа и тимолового синего (по первой ступени  $pK_{a1}^w = 1.65$ ) исследовались в обращенных микроэмульсиях в хлороформе на основе ЦТАБ и цетилтриметиаммоний хлорида, при  $W$  от 1.67 до 4.44 и ионной силе водной фазы 0.2 моль/л (NaCl). Измерения велись также в более концентрированных растворах  $HClO_4$ . Было показано, что  $\Delta pK_a^{app}$  составляют от  $-3.71$  до  $-4.63$  для первого индикатора и от  $-0.08$  до  $-0.55$  – для второго. В случае сильноокислых сред использовалась функция кислотности Гаммета. Такой характер изменения  $pK_a^{app}$  для двух индикаторов типичен для перехода от воды к прямым мицеллам катионных ПАВ [87, 92]. Однако в данном случае значения  $pK_a^{app}$  снижаются все же сильнее, чем обычно; возможно эффект экстрагирования ионного ассоциата ЦТА<sup>+</sup>В<sup>-</sup> в непрерывную хлороформную фазу вносит дополнительный вклад в наблюдаемый результат.

В работе Номе и др. [151] взаимодействие нитрофенолов, сульфоталеинов и других соединений в бензоле с пропионатом додециламмония в бензоле исследовалось по обычной спектрофотометрической методике. Перенос протона от индикатора к иону пропионата характеризовался значением константы ассоциации. Затем, эти же системы исследовались в присутствии воды ( $W=5.5$ ). Абсолютные значения  $pK_a^{app}$  вычислялись по

отношению к значению  $pK_a^w$  пропионовой кислоты 4.87. Полученные таким образом значения  $pK_a^{app}$  для бромфенолового синего составили 3.67.

В обращенных микроэмульсиях на основе этого же ПАВ в циклогексане обнаружено аномально резкое снижение  $pK_{a2}^{app}$  флуоресцеина: превращение иона  $B^{2-}$  в  $NB^-$  становится заметным лишь при pH меньше 2 [152]. Естественно, что в столь кислой среде, создаваемой HCl или  $H_2SO_4$ , данное ПАВ превращается в катионное. В опытах с сульфифлуоресцеином и децилфлуоресцеином (см. ниже) мы не обнаружили столь сильного эффекта для  $pK_{a2}^{app}$ .

На рисунках 6.8 и 6.9 представлены спектры поглощения сульфифлуоресцеина в обращенных микроэмульсиях вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ и вода–ЦТАБ–хлороформ. Эти данные в обоих случаях отображают равновесие  $NB^- \rightleftharpoons B^{2-} + H^+$ ; полоса поглощения с  $\lambda_{max} = 449\text{--}450$  нм соответствует цвиттер-ионной форме  $H_2B^\pm$ . Значение  $pK_{a2}^{app} = 7.00 \pm 0.07$  получено в системе вода–ЦТАБ–хлороформ, а в системе вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ  $pK_{a2}^{app} = 6.79 \pm 0.08$ ; в обоих случаях использовались фосфатные буферы. В случае же применения ТРИС буфера  $pK_{a2}^{app} = 7.08 \pm 0.06$  во второй из обращенных микроэмульсий. Это может быть вызвано как связыванием анионов фосфатного буфера вогнутым слоем Штерна, так и переходом в непрерывную хлороформную фазу молекул и ионных ассоциатов. Этот процесс будет подробнее рассмотрен в разделе 6.3.

Значения  $\Delta pK_{a2}^{app}$  для бромфенолового синего и сульфифлуоресцеина в обращенных микроэмульсиях в целом менее отрицательны, чем в мицеллах катионных ПАВ и прямых микроэмульсиях на их основе. Так,  $\Delta pK_{a2}^{app}$  для бромфенолового синего в мицеллах ЦТАБ (табл. 3.4), Этония (табл. 4.4) и микроэмульсиях бензол–1-пентанол–ЦПХ–вода [A1] составляют  $-1.22$ ,  $-2.15$  и  $-1.80$ , соответственно, а для сульфифлуоресцеина  $-1.03$ ,  $-1.93$  и  $-1.11$ , при ионной силе 0.05 моль/л соответственно.

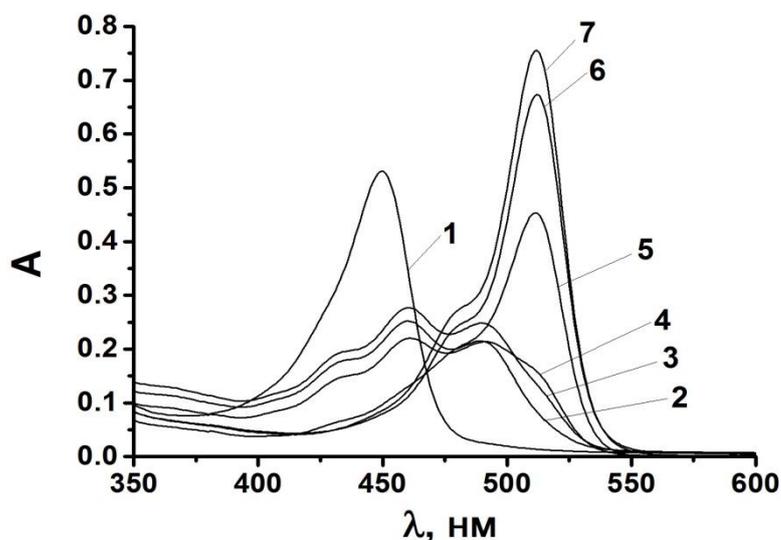


Рисунок 6.8 Спектры поглощения индикаторного красителя сульфифлуоресцеина в обращенной микроэмульсии вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ ( $W = 10$ ) при  $I = 0.05$  моль/л (NaBr), 25 °С: 1 – при pH 1.0 (форма  $H_2B^\pm$ , HCl); 2 – при pH 4.99 (ацетатный буфер); 3 – при pH 5.66 (ацетатный буфер); 4 – при pH 5.94 (фосфатный буфер); 5 – при pH 7.29 (ТРИС буфер); 6 – при pH 8.40 (ТРИС буфер); 7 – при pH 11.9 (форма  $B^{2-}$ , NaOH).

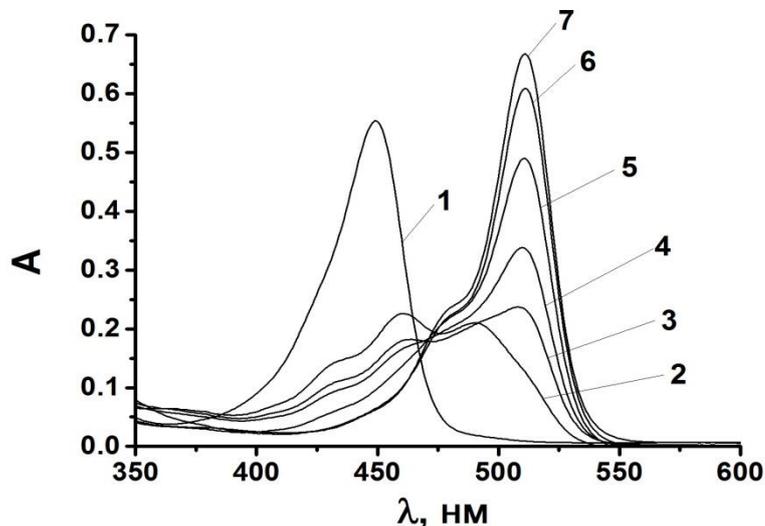


Рисунок 6.9 Спектры поглощения индикаторного красителя сульфифлуоресцеина в обращенной микроэмульсии вода–ЦТАБ–хлороформ ( $W = 5$ ) при  $I = 0.05$  моль/л (NaBr), 25 °С: 1 – при pH 1.0 (форма  $H_2B^\pm$ , HCl); 2 – при pH 5.94 (фосфатный буфер); 3 – при pH 6.63 (фосфатный буфер); 4 – при pH 7.15 (фосфатный буфер); 5 – при pH 7.36 (фосфатный буфер); 6 – при pH 8.07 (фосфатный буфер); 7 – при pH 11.9 (форма  $B^{2-}$ , NaOH).

Очевидной причиной такого различия может быть то, что фактическое значение  $pH$  в капле ниже экспериментально заданного вследствие концентрирования ионов водорода вдали от слоя Штерна. Такое полуколичественное объяснение различия эффектов в прямых и обращенных системах представляется непротиворечивым.

Для индикаторного катионного красителя хинальдинового красного в системе вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ ( $W = 10$ ) при  $\lambda_{\max} = 544$  нм наблюдается незначительное увеличение интенсивности при уменьшении кислотности от  $pH$  6 до  $pH$  1, что может быть связано с извлечением катиона красителя в виде ассоциатов с анионом  $Cl^-$  в непрерывную хлороформную фазу. Таким образом, вместо ожидаемого понижения интенсивности поглощения из-за образования бесцветного дикатиона при введении кислоты ( $B^+ + H^+ \rightleftharpoons HB^{2+}$ ) [11] наблюдается обратный эффект.

В системе вода–1-октанол–ЦТАБ–циклогексан ( $W = 10$ ) спектральные эффекты более ожидаемы. Более подробно системы, содержащие ко-ПАВ 1-бутанол или 1-октанол будут рассмотрены в разделе 6.3.

### **6.3 Системы: вода – катионное ПАВ – ко-ПАВ – неполярный растворитель**

Концентрация 1-бутанола в системе ЦТАБ–1-бутанол–*n*-гексан–вода составляла 2.7 моль/л, а 1-октанола в системе вода–1-октанол–ЦТАБ–циклогексан – 0.70 моль/л. Концентрация воды составляла во всех случаях 1.7 моль/л. Ионная сила водных растворов была равна 0.05 моль/л.

В системе на основе ЦТАБ с циклогексаном в качестве органического растворителя, экстракция хинальдинового красного либо практически не происходит, либо проявляется не так явно, как в предыдущем случае (рис.6.10).

Полученное в итоге значение  $pK_{a(-1)}^{app}$ , отвечающее диссоциации дикатиона  $HB^{2+}$ , оказалось равным  $1.24 \pm 0.02$ .

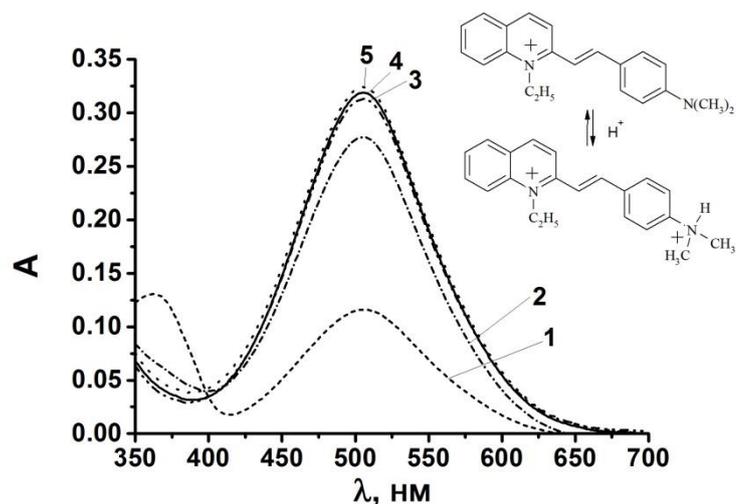


Рисунок 6.10 Спектры поглощения индикаторного красителя хинальдинового красного в обращенной микроэмульсии вода–1-октанол–ЦТАБ–циклогексан ( $W = 10$ ) при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $I = 0.05$  моль/л (NaBr): 1 – при pH 1.0 (HCl), 2 – при pH 2.0 (HCl), 3 – при pH 2.5 (HCl), 4 – при pH 3.0 (HCl), 5 – при pH 6.0 (форма  $B^+$  в воде).

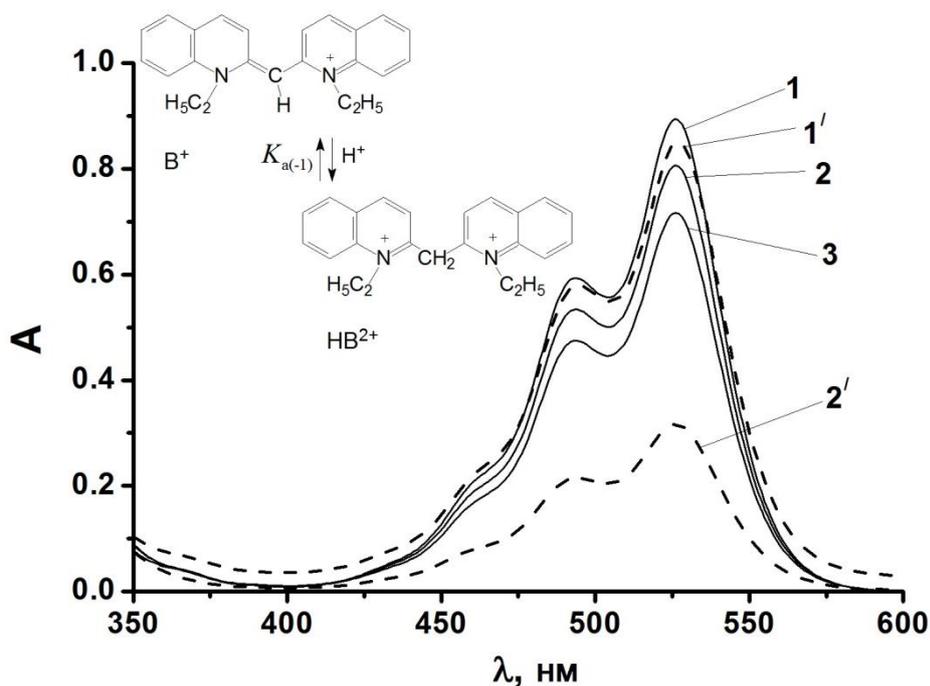


Рисунок 6.11 Спектры поглощения индикаторного красителя псевдоизоцианина при  $25\text{ }^\circ$  1 – в обращенной микроэмульсии вода–1-бутанол–ЦТАБ–*n*-гексан ( $W = 10$ ), 2 – в обращенной микроэмульсии с добавкой 0.054 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 – в обращенной микроэмульсии с добавкой 0.108 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1' – в смеси 1-бутанол–*n*-гексан, 2' – в смеси 1-бутанол–*n*-гексан с добавкой 0.054 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В принципе, такое снижение по сравнению со значением  $pK_{a(-1)}^w = 2.63$  в воде отражает как традиционный для кислот с типом заряда  $++/+$  эффект среды, так и положительный заряд слоя Штерна. Если же принять, что катионные формы данного индикатора не должны прочно связываться слоем Штерна, то данное численное значение отражает лишь изменение свойств нанодисперсной воды по сравнению с обычной объемной водой.

Все эти рассуждения справедливы в предположении, что HCl и HBr не извлекаются в ощутимых количествах из водной псевдофазы в циклогексан.

Далее, нами были исследованы два красителя, хорошо растворимых в системах 1-бутанол–*n*-гексан и 1-октанол–циклогексан, а именно: псевдоизоцианин (в виде йодида) и *n*-децилфлуоресцеин. В первом случае положение максимума полосы однозарядного катиона  $V^+$  мало изменяется при переходе от воды к спиртово-углеводородной смеси и к соответствующей обращенной микроэмульсии на основе ЦТАБ:  $\lambda_{max} = 523\text{--}527$  нм. При введении одинаковой концентрации  $H_2SO_4$  (0.054 моль/л) снижение интенсивности полосы поглощения, свидетельствующее о протонировании  $V^+$  до бесцветного  $HV^{2+}$ , происходит гораздо сильнее в системе 1-бутанол–*n*-гексан, чем в соответствующей микроэмульсии (рис. 6.11). Поскольку краситель хорошо растворим в непрерывной фазе, а серная кислота, по-видимому, локализуется главным образом в нанокляпьях воды, наблюдается незначительное (~10%) снижение интенсивности поглощения катиона. Так как  $pK_{a(-1)}^w$  составляет, по нашим данным,  $3.76 \pm 0.04$ , а расчет  $pK_{a(-1)}^{app}$  в предположении, что краситель находится внутри нанокляпья воды, приводит к значению 0.15, такое резкое (3.6 логарифмических единиц) снижение показателя константы представляется маловероятным. По-видимому, отсутствие протонирования малахитового зеленого, наблюдавшееся Эль Сеудом в обращенных микроэмульсиях в хлороформе [130], связано с извлечением красителя в непрерывную фазу.

Эти данные показывают трудности, связанные с использованием катионных красителей в микроэмульсиях на основе катионных ПАВ.

В этой системе исследовали также *n*-децилфлуоресцеин. Проблема с этим соединением, как и с другими анионными красителями, заключается в том, что положение максимума длинноволновой полосы претерпевает батохромный сдвиг по сравнению со спектром в воде, но это может быть как вследствие попадания в слой Штерна, так и за счет перехода в органическую фазу, в том числе и в виде ассоциата с катионом ПАВ.

На рисунках 6.12 и 6.13 представлены спектры *n*-децилфлуоресцеина в микроэмульсии и в соответствующем спиртово-углеводородном растворителе.

В обращенной микроэмульсии и в смеси 1-бутанол–*n*-гексан  $\lambda_{\max}$  аниона  $B^-$  совпадают (512 нм). В прямых мицеллах на основе ЦТАБ в зависимости от добавок 1-бутанола и варьирования ионной силы  $\lambda_{\max}$  формы  $B^-$  меняется от 510 до 516 нм (табл. 3.3). В воде краситель нерастворим, но для моноаниона этилфлуоресцеина  $\lambda_{\max} = 490$  нм [122]. Согласно литературным данным при переходе водного раствора к мицеллам ЦТАБ батохромный сдвиг аниона *n*-бутилфлуоресцеина аналогичный [259]. Таким образом батохромный сдвиг составляет 22 нм, и два вышеупомянутых варианта локализации красителя по спектрам различить нельзя. Совпадают также полосы катиона (449–450 нм), а введение в смесь 1-бутанол–*n*-гексан ЦТАБ как без воды, так и с водой практически не меняет спектр нейтральной формы НВ. Возможно в микроэмульсии краситель находится на границе раздела фаз и углеводородный радикал ориентирован в сторону дисперсионной среды, но электронные спектры поглощения не позволяют отличить такой характер локализации в непрерывной фазе.

Спектры поглощения дианиона сульфифлуоресцеина в микроэмульсии вода–ЦТАБ–1-бутанол–*n*-гексан и в смеси 1-бутанол – *n*-гексан практически совпадают, причем максимум полосы поглощения смещается на 13–14 нм по сравнению с положением в воде (рис. 6.14). Но при этом обращает на себя внимание различие в интенсивности поглощения моноаниона красителя в микроэмульсии (1') и в бинарном органическом растворителе (1).

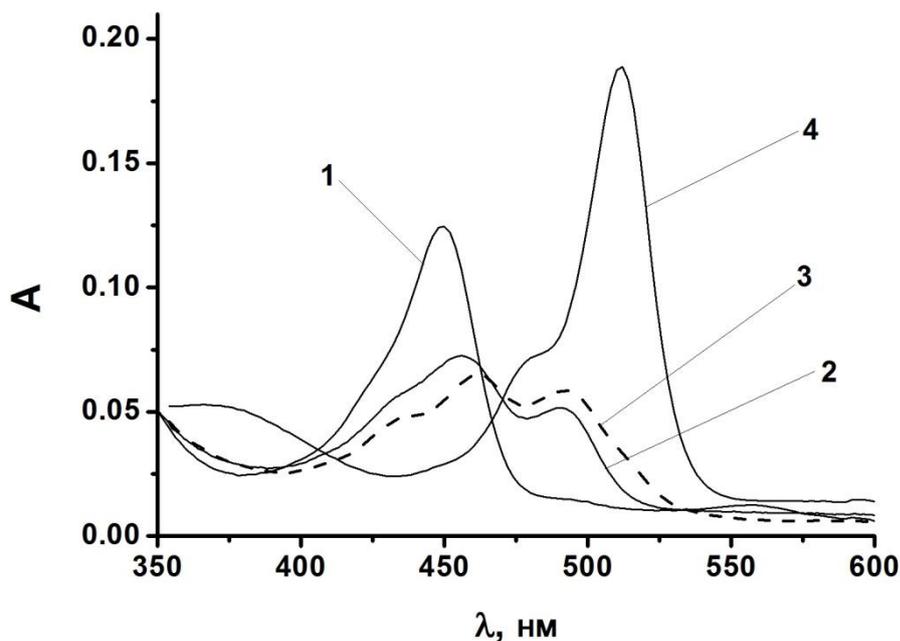


Рисунок 6.12 Спектры поглощения красителя *n*-децилфлуоресцеина в обращенной микроэмульсии вода–1-бутанол–ЦТАБ–*n*-гексан ( $W = 10$ ) при 25 °С: 1 – 0.18 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{B}^+$ ), 2 – 0.001 моль/л  $\text{HCl}$ , 3 – без добавок, 4 –  $8.6 \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{NaOH}$  ( $\text{B}^-$ ).

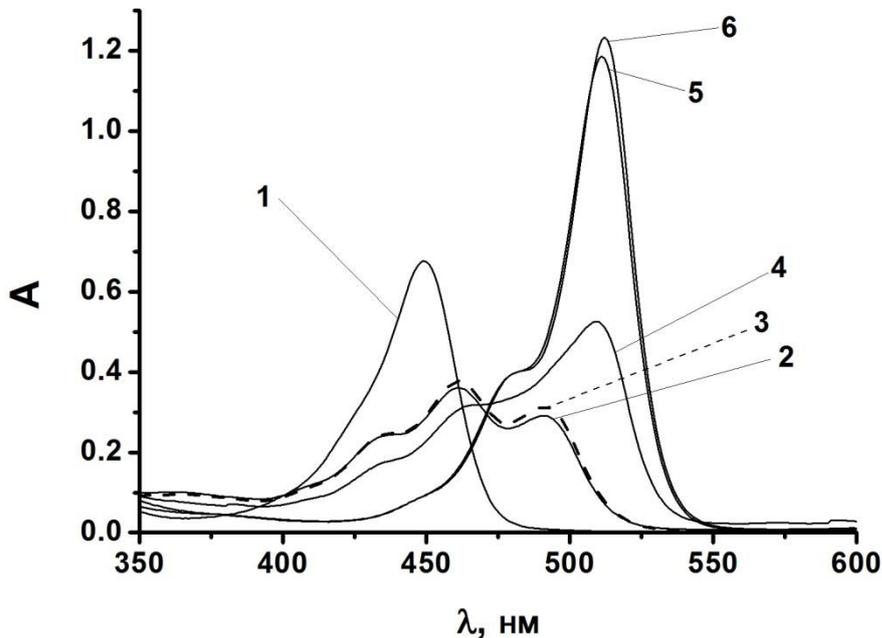


Рисунок 6.13 Спектры поглощения красителя *n*-децилфлуоресцеина в смеси 1-бутанол–*n*-гексан при 25 °С: 1 – 0.18 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}_2\text{B}^+$ ), 2 – с добавкой ЦТАБ  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, 3 – без добавок, 4 –  $8.6 \times 10^{-4}$  моль/л  $\text{NaOH}$ , 5 –  $1.7 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{NaOH}$ , 6 – с добавкой диазабициклоундецена ( $\text{B}^-$ ).

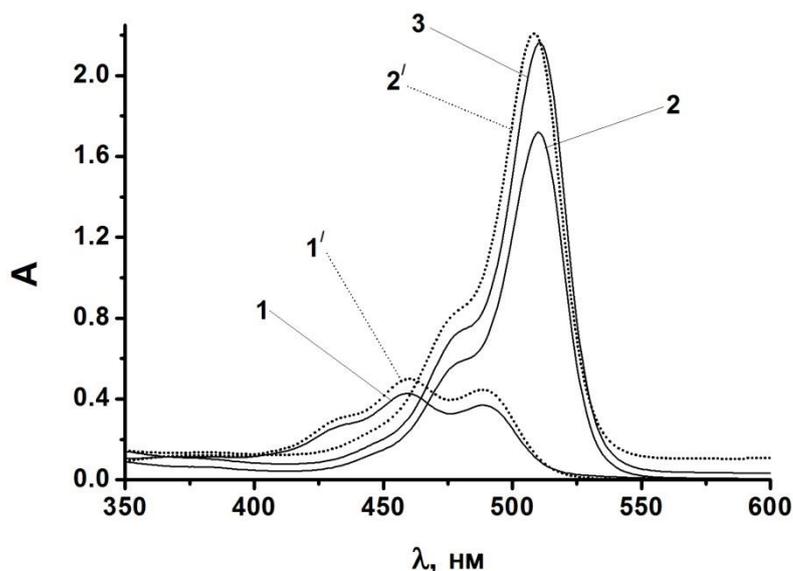


Рисунок 6.14 Спектры поглощения красителя сульфлуоресцеина в смеси 1-бутанол – *n*-гексан: 1 – без добавок, 2 – с добавкой одной капли диазабициклоундецена 3 – с добавкой двух капель диазабициклоундецена, и в обращенной микроэмульсии вода – ЦТАБ – 1-бутанол – *n*-гексан: 1' – без добавок ( $B^-$ ), 2' – с добавкой  $8.6 \times 10^{-4}$  моль/л NaOH ( $B^{2-}$ ), при 25 °С.

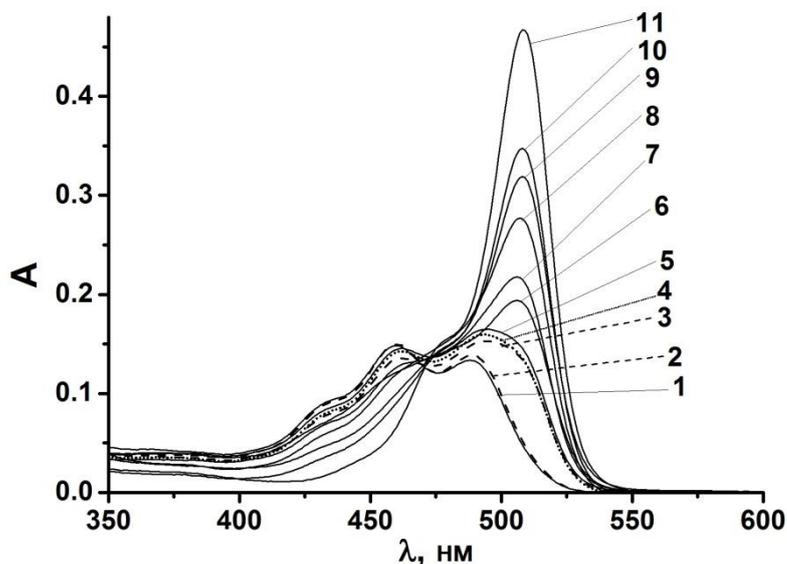


Рисунок 6.15 Спектры поглощения красителя сульфлуоресцеина в обращенной микроэмульсии вода–1-бутанол–ЦТАБ–*n*-гексан ( $W = 10$ ): 1 – pH 5.88 (ацетатный буфер, форма  $B^-$ ), 2 – pH 6.49 (фосфатный буфер), 3 – pH 7.45 (фосфатный буфер), 4 – pH 6.64 (ацетатный буфер), 5 – pH 7.95 (боратный буфер), 6 – pH 8.19 (боратный буфер), 7 – pH 6.86 (стандартный фосфатный буфер), 8 – pH 8.55 (боратный буфер), 9 – pH 8.68 (боратный буфер), 10 – pH 8.81 (боратный буфер), 11 – pH 12.9 (NaOH, форма  $B^{2-}$ ),  $I = 0.05$  моль/л и 25 °С.

Для аналогичных хромофорных систем [260] такое различие наблюдалось при переходе от спирта к углеводороду. Это позволяет считать, что моноанион сульфифлуоресцеина локализован в псевдофазе обращенной микроэмульсии. Тем более вероятно, что двухзарядный анион  $B^{2-}$  будет также солюбилизирован дисперсной фазой.

Еще более сложная картина наблюдается при переходе к буферным системам. Как давно уже известно [150], значения  $pK_a^{app}$ , найденные в обращенных микроэмульсиях на основе катионных ПАВ, могут существенно различаться при использовании различных буферных систем.

Некоторые данные для сульфифлуоресцеина в системах на основе ЦТАБ и гемини-ПАВ в хлороформе уже были рассмотрены выше. Аналогично этим системам, в обращенных микроэмульсиях вода–ЦТАБ–1-бутанол–*n*-гексан и вода–ЦТАБ–1-октанол–циклогексан значения  $\lambda_{max}$  формы  $B^{2-}$  соответствует 508 нм и 511 нм соответственно, что согласуется с положением максимума в прямых мицеллах на основе ЦТАБ с 1-бутанолом (раздел 3). Однако интерпретация результатов исследования протолитических свойств затруднена, поскольку используются три различных буферных системы, поведение которых в этих двух микроэмульсиях пока не вполне понятно. Так, например, спектры при рН 6.64, 7.45 и 7.95 в микроэмульсии вода – ЦТАБ – 1-бутанол – *n*-гексан совпадают (рис. 6.15). Это может иметь место из-за уменьшения значения рН в водной капле микроэмульсии с ЦТАБ и 1-бутанолом по сравнению с первоначально приготовленным водным раствором в случае фосфатного и боратного буферных растворов.

Подобное явление характерно и для прямых мицелл на основе ЦТАБ с 1-бутанолом (раздел 3). Так, в случае фосфатных буферов среднее уменьшение рН по сравнению с рассчитанным составляет 0.5 единиц, а в боратных буферах рН уменьшаются на одну единицу при ионной силе 0.05 моль/л. Измеренные значения рН ацетатных буферных растворов соответствовали рассчитанным.

Сходный характер влияния мицеллярных растворов наблюдался в работе Н.О. Мчедлова-Петросяна с соавторами [67] (соответствующие данные можно найти в Supplementary electronic materials к упомянутой статье, <http://www.mrw.interscience.wiley.com/suppmat/0894-3230/suppmat/v20.html>).

С другой стороны, как было упомянуто выше, значение pH в середине водной капли должно быть ниже, чем на периферии. Таким образом, общее снижение pH должно быть еще больше, а фактическое значение pH, которое следует использовать в расчетах  $pK_{a2}^{app}$  для последующего сравнения с соответствующими значениями для прямых мицелл ПАВ и микроэмульсий, становится еще меньше.

Если предположить, что pH ацетатных буферных растворов при попадании в центр водной капли микроэмульсии не изменяется и остается равным 6.64, то в случае совпадения трех спектров 3, 4 и 5 на рисунке 6.15 pH фосфатных и боратных буферных растворов должно быть таким же, а следовательно, pH снижается на 0.81 и 1.31 единиц соответственно. Далее эту поправку вводили для расчета  $pK_{a2}^{app}$ , получая, таким образом, значение  $pK_{a2}^{app} = 7.12 \pm 0.07$ . Размах варьирования составил 0.14, что свидетельствует о незначительном различии  $pK_{a2}^{app}$ , полученных в трех буферных системах.

В системе вода–ЦТАБ–1-октанол–циклогексан наблюдается такой же эффект (рис. 6.16). Так,  $pK_{a2}^{app}$  составил  $6.08 \pm 0.10$ , а размах варьирования – 0.13 единиц.

Подобные рассуждения могут быть использованы на данном этапе для предварительной оценки pH внутри водной капли и других систем.

Завершая обсуждение обращенных микроэмульсий, стабилизированных катионными ПАВ, рассмотрим еще один аспект исследуемых систем, а именно обмен между наноразмерными каплями воды. Для этой цели нами были использованы новые, впервые синтезированные на кафедре физической химии С.В. Шеховцовым нитропроизводные сульфофлуоресцеина, обладающие повышенной чувствительностью к иону  $\text{OH}^-$ .

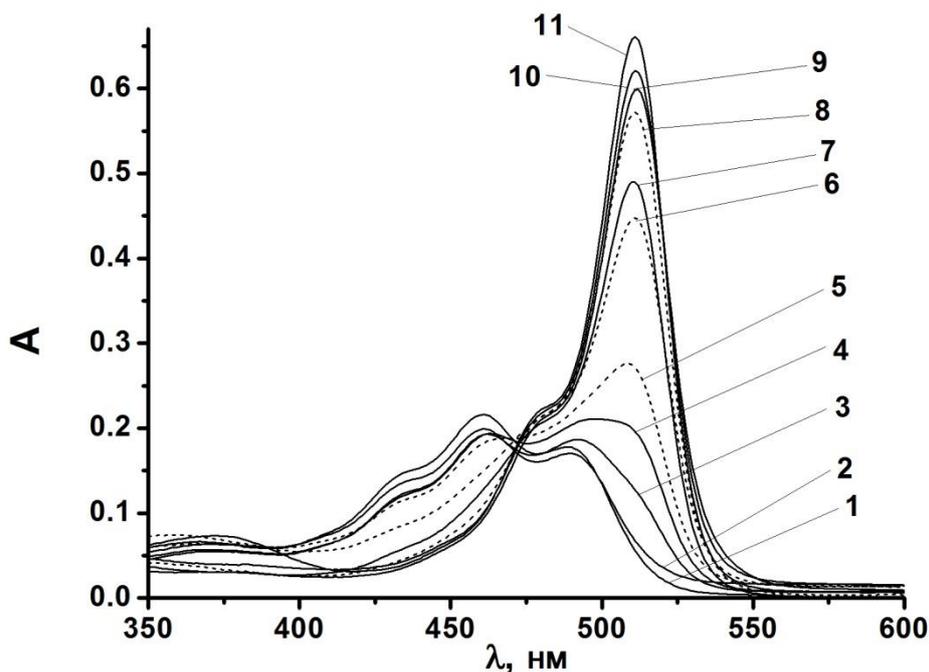


Рисунок 6.16 Спектры поглощения красителя сульфифлуоресцеина в обращенной микроэмульсии вода – ЦТАБ – 1-октанол – циклогексан ( $W = 10$ ): 1 – рН 3.40 (ацетатный буфер, форма  $B^-$ ), 2 – рН 3.96 (ацетатный буфер), 3 – рН 5.00 (ацетатный буфер), 4 – рН 5.48 (ацетатный буфер), 5 – рН 6.40 (фосфатный буфер), 6 – рН 7.02 (фосфатный буфер), 7 – рН 8.30 (боратный буфер), 8 – рН 8.14 (фосфатный буфер), 9 – рН 8.68 (боратный буфер), 10 – рН 8.94 (боратный буфер), 11 – рН 12.9 (NaOH, форма  $B^{2-}$ ),  $I = 0.05$  моль/л и  $25^\circ\text{C}$ .

#### 6.4 Новые оранжевые красители – нитропроизводные сульфифлуоресцеина – как пробы для исследования обращенных микроэмульсий

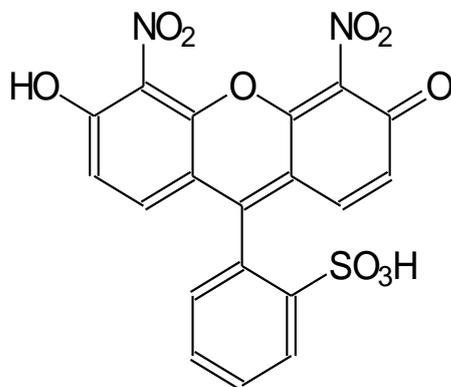
Спектры поглощения сульфифлуоресцеина и его динитропроизводного в водных растворах при разных рН представлены на рисунке 6.17. В случае незамещенного красителя, принимая во внимание термодинамические константы в воде  $pK_{a1} = 3.23$  и  $pK_{a2} = 6.76$  [261], можно приписать соответствующие спектры молекулярной (в действительности, цвиттер-ионной) и ионным формам.

Схема двухступенчатой диссоциации сульфофлуоресцеина представлена на рисунке 3.7.

Следовательно, становится понятным, что в случае динитросульфофлуоресцеина спектр в чистой воде следует отнести к дианиону  $B^{2-}$ , тогда как спектр поглощения при  $pH = 1.0$  может соответствовать моноаниону  $HB^-$  (рис. 6.18).

Очевидно, что такое различие между двумя красителями вызвано влиянием нитрогрупп. На самом деле, значение  $pK_{a2}$  динитропроизводного красителя примерно на 4 единицы ниже, чем  $pK_{a2} = 6.76$  сульфофлуоресцеина. Этот вывод можно легко сделать, исходя из спектров красителя в растворах с разной кислотностью (рис. 6.17(б)).

Однако отсутствие отчетливой изобестической точки дает основания полагать, что имеет место еще одно равновесие. В самом деле, при значениях  $pH$  около 1–2 можно предположить протонирование анионной сульфонатной группы. Следовательно, нейтральная форма может иметь хиноидную структуру:



Разумно предположить, что спектр поглощения этой формы в видимой области подобен спектру моноаниона с группой  $SO_3^-$ , но может не совпадать полностью. Небольшие различия могут вызвать размытие изобестической точки (рис. 6.19). Следует отметить, однако, что значения  $pK_a$  *n*-толуолсульфокислоты и бензолсульфокислоты составляют  $-(1.06-1.34)$  и  $-2.8$ , и, следовательно, лежат в гораздо более кислой области [209].

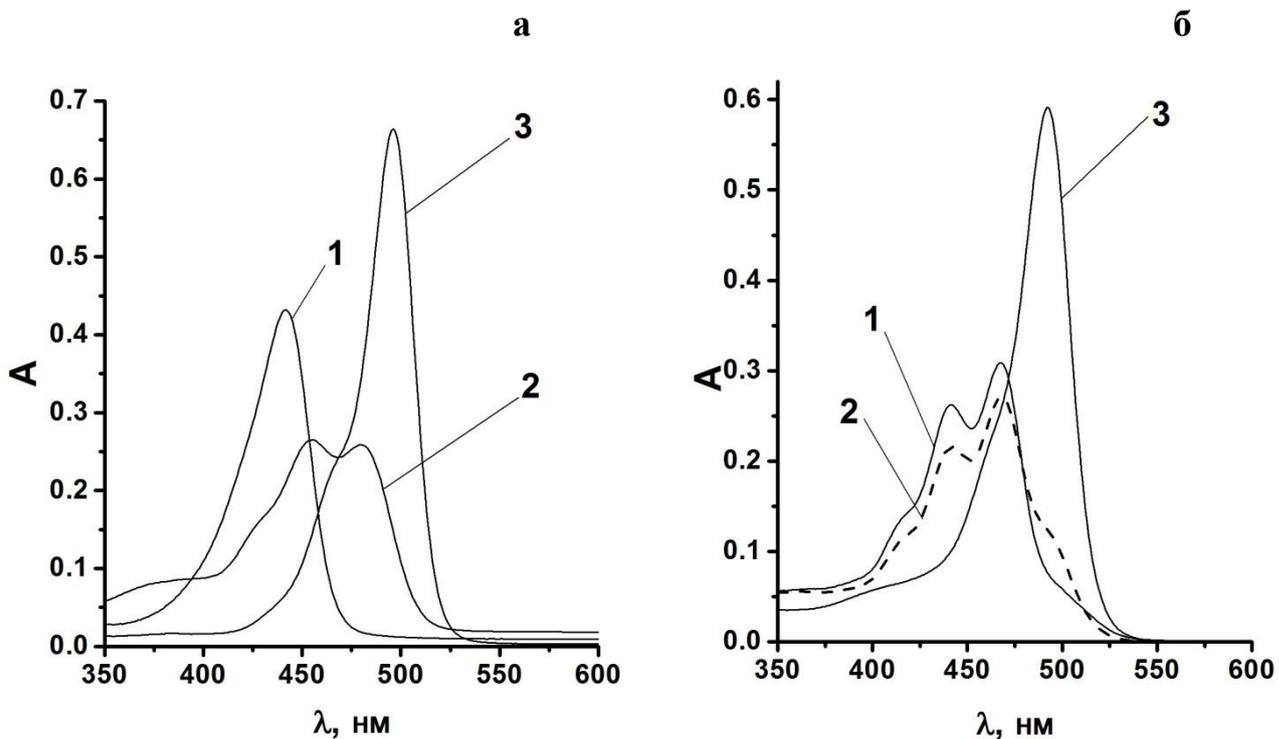


Рисунок 6.17 Спектры поглощения сульфифлуоресцеина: (а): 1 – при рН 1.0 (раствор HCl, форма  $H_2B$ ); 2 – при рН 5.0 (ацетатный буферный раствор, форма  $HB^-$ ); 3 – при рН 10.0 (разбавленный раствор NaOH, форма  $B^{2-}$ ). Спектры поглощения динитросульфифлуоресцеина (б): 1 – при рН 1.0 (раствор HCl); 2 – рН 1.7 (в растворе HCl); 3 – в воде без добавок (форма  $B^{2-}$ ). Длина кюветы 1.00 см.

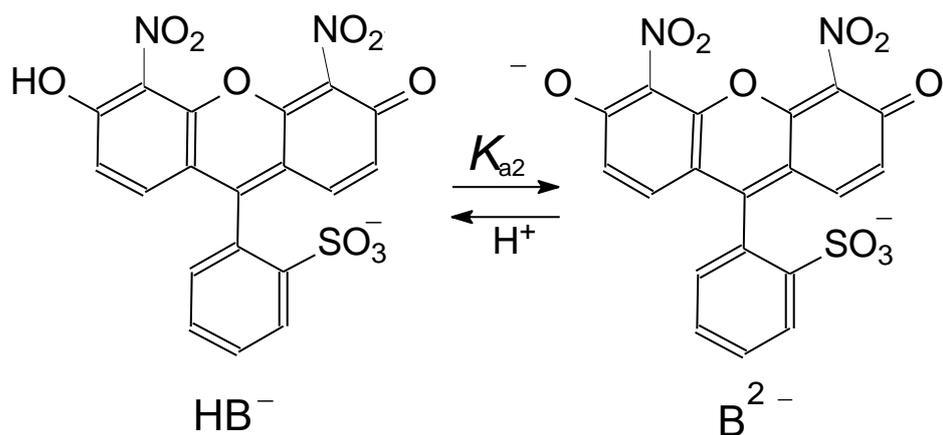


Рисунок 6.18 Схема диссоциации динитросульфифлуоресцеина

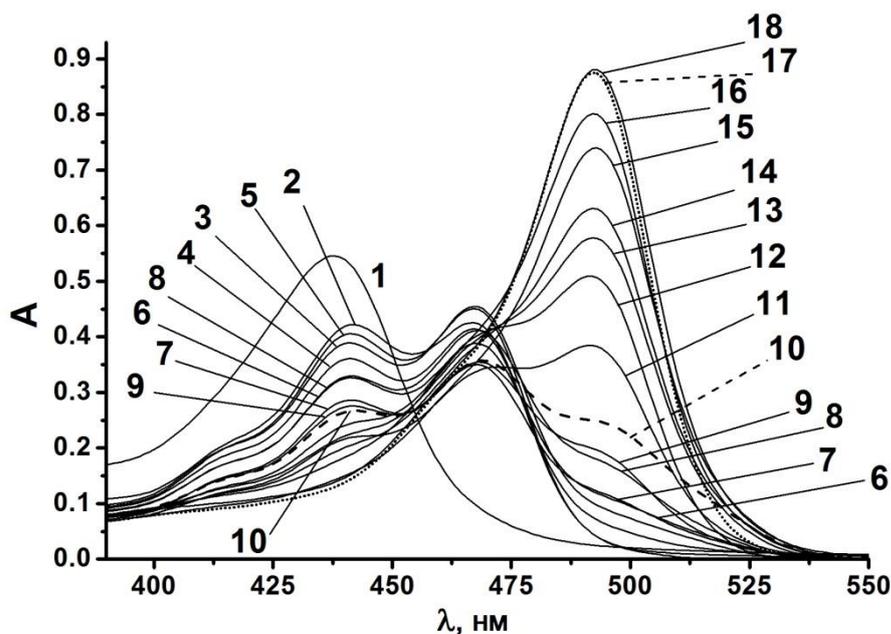


Рисунок 6.19 Спектры поглощения 4,5-динитросульфифлуоресцеина в растворах 1 – 8.8 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 1.68 моль/л  $\text{HBr}$ ; в растворах  $\text{HBr}$  со значениями  $\text{pH}$  в концентрационной шкале,  $\text{pH}_c$ : 3 – 0.14; 4 – 0.8; в растворах  $\text{HCl}$  при  $\text{pH}_c$  5 – 1.0; 6 – 1.3; 7 – 1.5; 8 – 1.7; 9 – 1.9; в растворах  $\text{HCl}$  с  $\text{pH}$  в шкале активности, определенном с помощью стеклянного электрода 10 –  $\text{pH}$  1.94; 11 – 2.59; 12 – 2.54; 13 – 2.81; 14 – 2.86; 15 – 3.10; 16 – 3.30; 17 – в воде; 18 – в разбавленном растворе  $\text{NaOH}$ ,  $\text{pH}$  11. Концентрация красителя:  $8.73 \times 10^{-6}$  моль/л. Максимальный коэффициент молярного поглощения  $\text{B}^{2-}$  равен  $100.3 \times 10^{-3} (\text{моль/л})^{-1} \text{см}^{-1}$  при 492 нм.

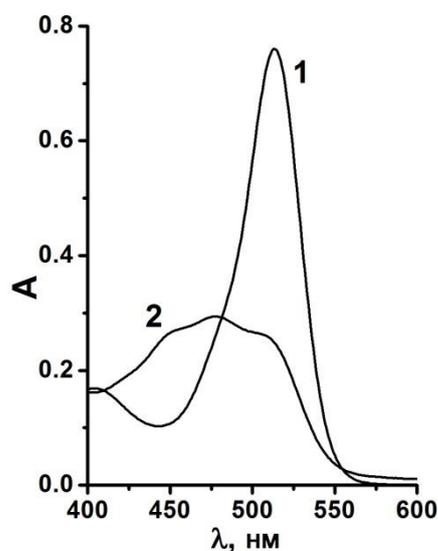
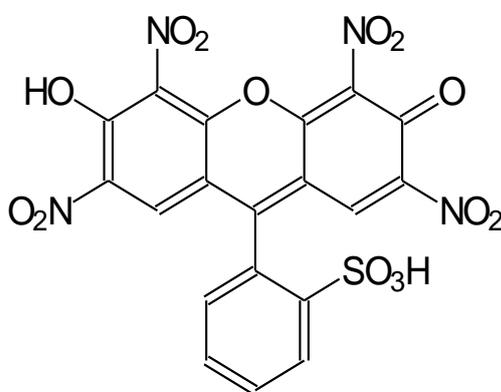


Рисунок 6.20 Спектр поглощения тетранитросульфифлуоресцеина: 1 – в воде (форма  $\text{B}^{2-}$ ) и 2 – в 8.8 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

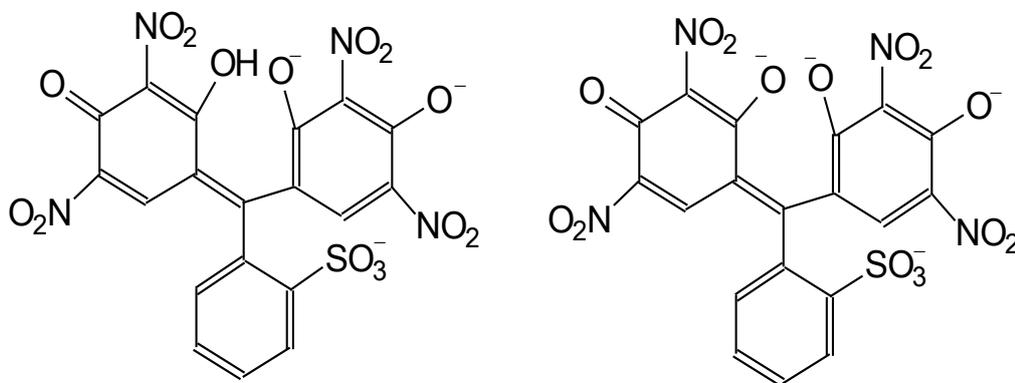
С другой стороны на спектры может влиять непостоянство ионной силы. Область кислотности, где преобладает катионная форма  $H_3B^+$  безусловно соответствует концентрированным растворам серной кислоты.

Дианион тетранитропроизводного сульфофлуоресцеина еще более устойчив к протонированию. Даже в 1 моль/л растворе  $HCl$  полоса дианиона  $B^{2-}$  остается неизменной. На рисунке 6.20 видно, что протонирование тетранитроксантенового хромофора происходит в более кислой области.

Форму красителя, существующую в 8.8 моль/л серной кислоте можно представить как нейтральную молекулу:

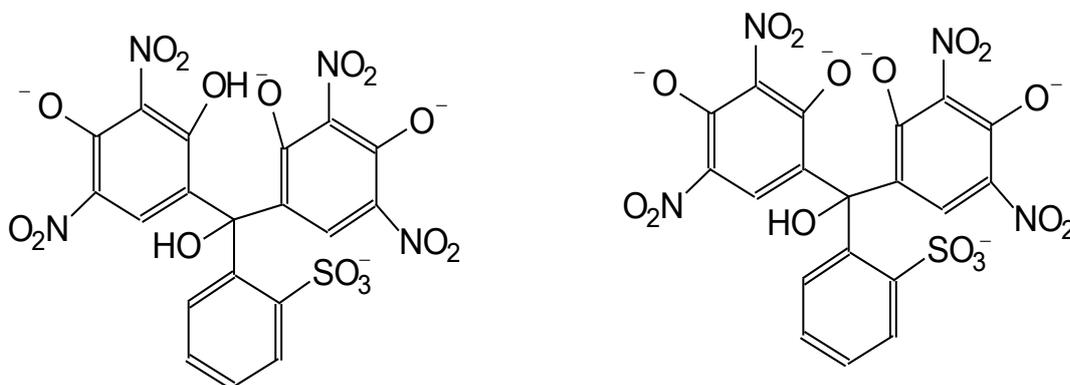


Напротив, при высоких рН, создаваемых добавками  $NaOH$ , изменение спектра красителя проходит очень легко: размыкание пиранового цикла приводит к образованию трифенилметанового красителя со следующими возможными структурами:



Эти продукты характеризуются полосой поглощения в области  $\lambda_{max} = 600$  нм (рис. 6.21 (а)), в соответствии с данными для нитрофлуоресцеиновых

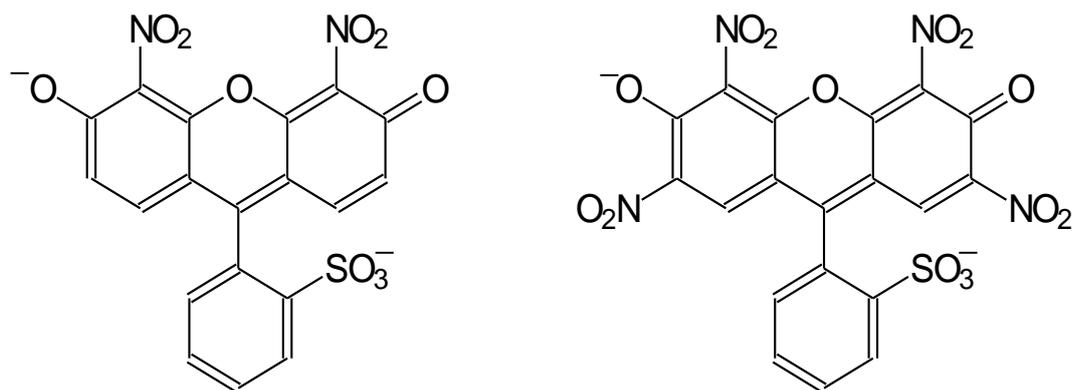
красителей [262], и тетранитрофенолсульфоталеина [263]. Вместе с тем, возрастает поглощение в области 400 нм, что может быть объяснено нуклеофильным присоединением к центральному атому углерода с образованием карбинола:



В случае динитросульфоталеина эти процессы выражены в меньшей степени (рис. 6.21 (б)). В любом случае, появление этих новых форм сопровождается уменьшением полосы поглощения исходного дианиона. Таким образом, отчетливо проявляются электроноакцепторные свойства нитрогрупп.

Насколько нам известно, ранее эти два красителя еще не были описаны. Таким образом, их можно назвать «Харьковский Оранжевый 1» (динитросульфоталеин) и «Харьковский Оранжевый 2» (тетранитросульфоталеин).

Следующим шагом было использование этих красителей для исследования некоторых лиофильных коллоидных систем. При переходе от воды к мицеллярным растворам ЦТАБ, полосы поглощения дианиона  $B^{2-}$  претерпевают батохромный сдвиг и заметное увеличение интенсивности (рис. 6.21 (а) и 6.21 (б), кривые 4). Это характерно для связывания отрицательно заряженных форм гидроксиксантоновых красителей катионными поверхностями:



Другой системой, исследованной с использованием нитросульфофлуоресцеинов, был раствор белка лизоцима (молекулярная масса  $\approx 14.2 \times 10^3$ ). В растворе лизоцима спектры красителей претерпевают незначительный батохромный сдвиг по отношению к полосам поглощения в чистой воде (рис. 6.22). Это свидетельствует о связывании дианионов  $B^{2-}$  макромолекулами белка. Изучение этих взаимодействий проводили с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-ассоциированной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Жидкие образцы в матрице нанесли на стандартную стальную мишень и высушили в условиях окружающей среды.

Каждый масс-спектр, приведенный здесь, является обобщающим и 600 спектров МАЛДИ. Масс-спектры были получены в линейном режиме разделения масс. Изучение проводили в диапазоне от 4 до 100  $m/z$ . Матрицы для МАЛДИ масс-спектрометрии готовили по стандартной методике: 12 мг синаповой (4-гидрокси-3,5-диметоксикоричной) кислоты (Fluka) растворили в 1 мл смеси вода–ацетонитрил 1 : 1, с добавкой 1 мкл трифторуксусной кислоты.

Белок лизоцим и тетранитросульфофлуоресцеин растворили в воде при концентрации 1 мг/мл и около  $6 \times 10^{-5}$  моль/л (в пересчете с использованием обычного максимального коэффициента молярного поглощения  $80 \times 10^3$  ((моль/л) $^{-1}$  см $^{-1}$ ) соответственно. Раствор лизоцима смешали с раствором тетранитросульфофлуоресцена в объемном соотношении 1:9. После инкубации в условиях окружающей среды в течение 2 часов растворы изучили методом МАЛДИ.

На рисунке 6.23 (а) показан масс-спектр исходного раствора лизоцима.

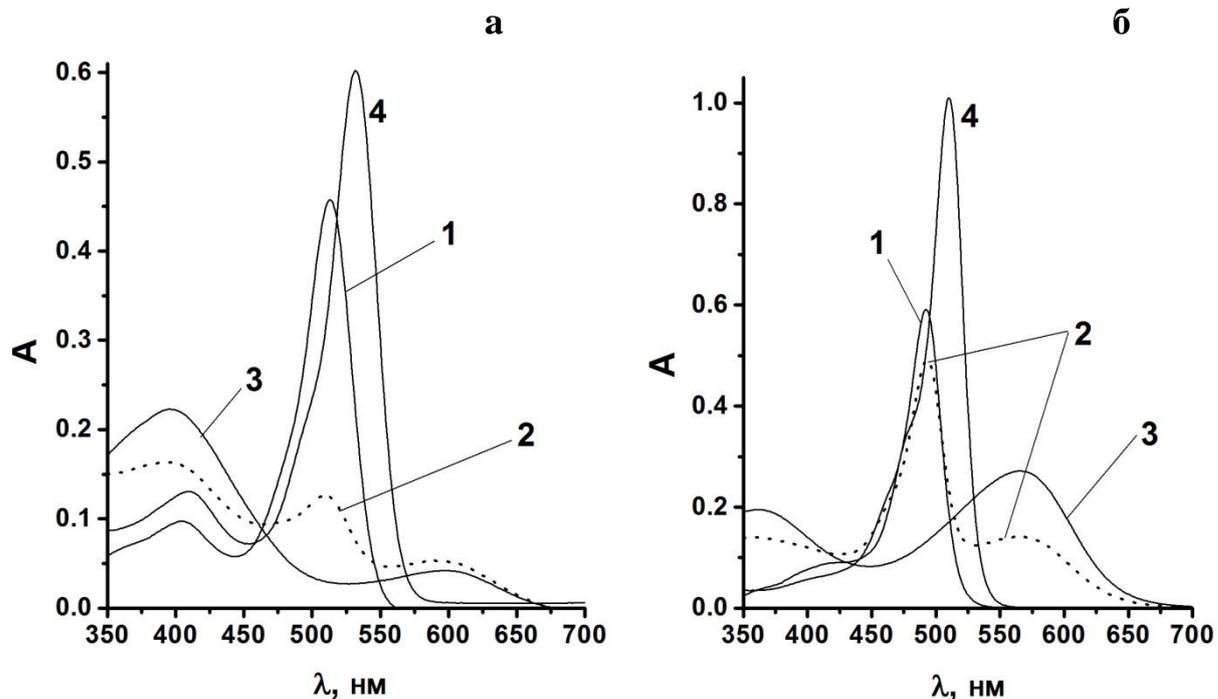


Рисунок 6.21 Спектры поглощения тетранитросульфифлуоресцеина (а): 1 – в воде; 2 – при pH 12.0 (в растворе NaOH, измерено сразу); 3 – при pH 12.9 (в растворе NaOH, измерено сразу); 4 – в растворе 0.01М ЦТАБ. Спектры поглощения динитросульфифлуоресцеина (б): в водных растворах 1 – в воде; 2 – при pH 12.9 (в растворе NaOH, измерено сразу); 3 – pH 12.9 (в растворе NaOH, измерено спустя 4 часа); 4 – в 0.01М растворе ЦТАБ.

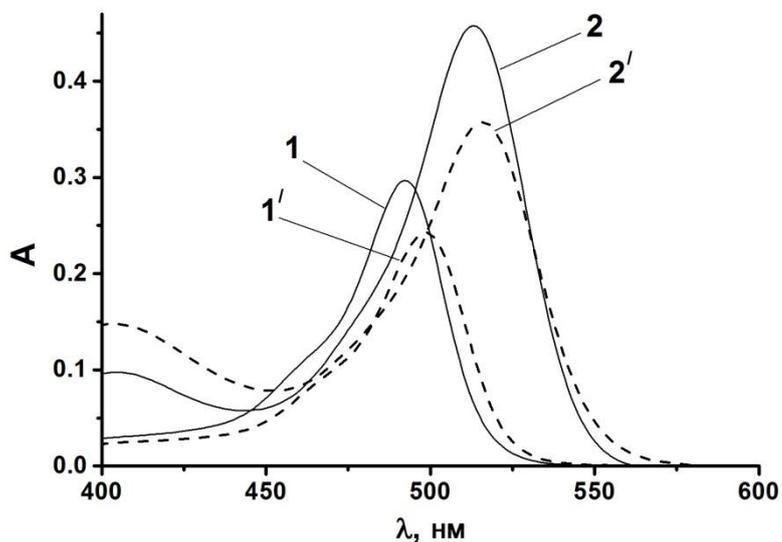


Рисунок 6.22 Спектры поглощения динитросульфифлуоресцеина (1) и тетранитросульфифлуоресцеина (2) в чистой воде и с добавкой лизоцима (1') и (2'), соответственно. Концентрации красителей были  $2.96 \times 10^{-6}$  моль/л и около  $6 \times 10^{-6}$  моль/л, соответственно, концентрация белка была равна 0.45 г/л.

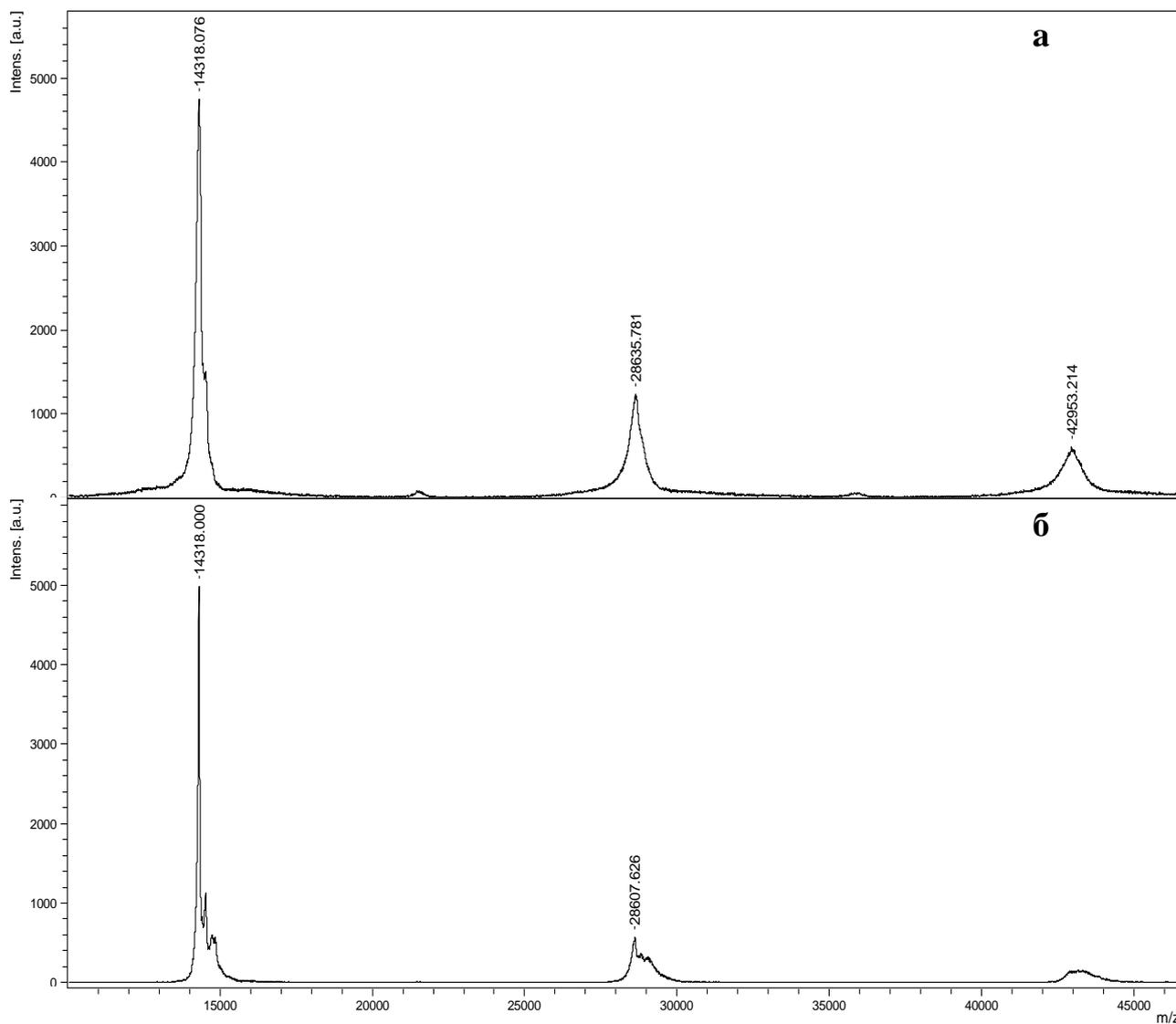


Рисунок 6.23 Масс-спектр МАЛДИ отрицательно заряженных ионов лизоцима (а) инкубированных с тетранитросульфлуоресцеином в водном растворе (б).

Пики следует отнести к мономерам (14318  $m/z$ ), димерам (28635  $m/z$ ), и тримерам (42953  $m/z$ ) лизоцима. Для растворов лизоцима с тетранитросульфлуоресцеином масс-спектры отрицательных ионов отражают образование комплексов протеин–краситель со стехиометрическим соотношением 1:1. Пик 14318  $m/z$  относятся к лизоциму, в то время как новый пик, появляющийся при 14861  $m/z$ , относится к комплексу лизоцима с тетранитросульфлуоресцеином (разница  $m/z$  составляет 543, что согласуется с массой красителя). Пик 28607  $m/z$  соответствует димеру лизоцима, а новый пик при 29097  $m/z$  (где разница  $m/z$  составляет 490) следует отнести к комплексу лизоцим-краситель 2:1 (рис. 6.23 (б)). Причем масс-спектры положительных ионов подобны спектрам отрицательных ионов. Экспериментально полученные значения  $m/z$  структур соответствуют теоретически рассчитанным значениям в пределах неопределенностей измерений. Таким образом, мы наблюдаем уменьшение склонности лизоцима к олигомеризации после добавления тетранитросульфлуоресцеина.

Наконец, была предпринята попытка использовать высокую реакционную способность красителя со щелочью для проверки обменных процессов между водными наночастицами, стабилизированными ПАВ в хлороформе. Для этого использовали обращенные микроэмульсии вода–гемини ПАВ 16-4-16–хлороформ. Концентрации рабочих растворов воды и ПАВ в хлороформе составляли 1.67 моль/л 0.172 моль/л, соответственно ( $W = 9.7$ ).

Затем смешивали равные объемы двух микроэмульсий, водная фаза одной из которых содержала краситель, а вторая – 4.0 моль/л NaOH. Спектр тетранитропроизводного полностью изменяется за время, необходимое для смешивания микроэмульсий и проведения измерений (рис. 6.24), в то время как изменения спектров поглощения динитросульфлуоресцеина были весьма незначительны и стали наблюдаться только спустя четыре дня.

Изучение влияния щелочи на размер водных капель проводили методом ДРС (рис. 6.25).

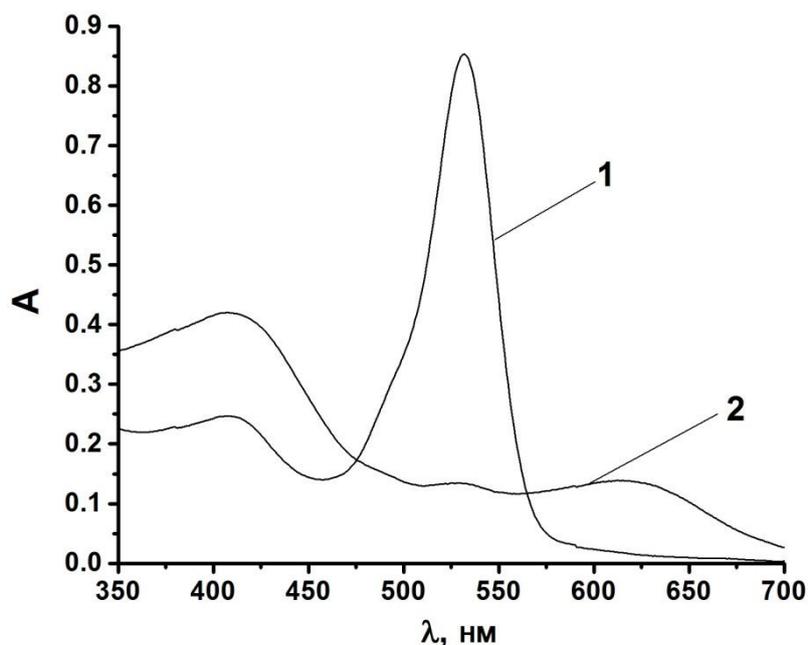


Рисунок 6.24 Спектр поглощения тетранитросульфофлуоресцеина в обращенной микроэмульсии, образованной гемини ПАВ 16-4-16 в хлороформе, с соотношением  $W = 9.7$ . Кривая 1 соответствует красителю в системе без щелочи. Кривая 2 является спектром поглощения в смеси двух эквивалентных объемов обращенных микроэмульсий. Концентрации красителя в (1) и (2) одинаковы. Спектр (2) оставался неизменным как минимум 4 часа.

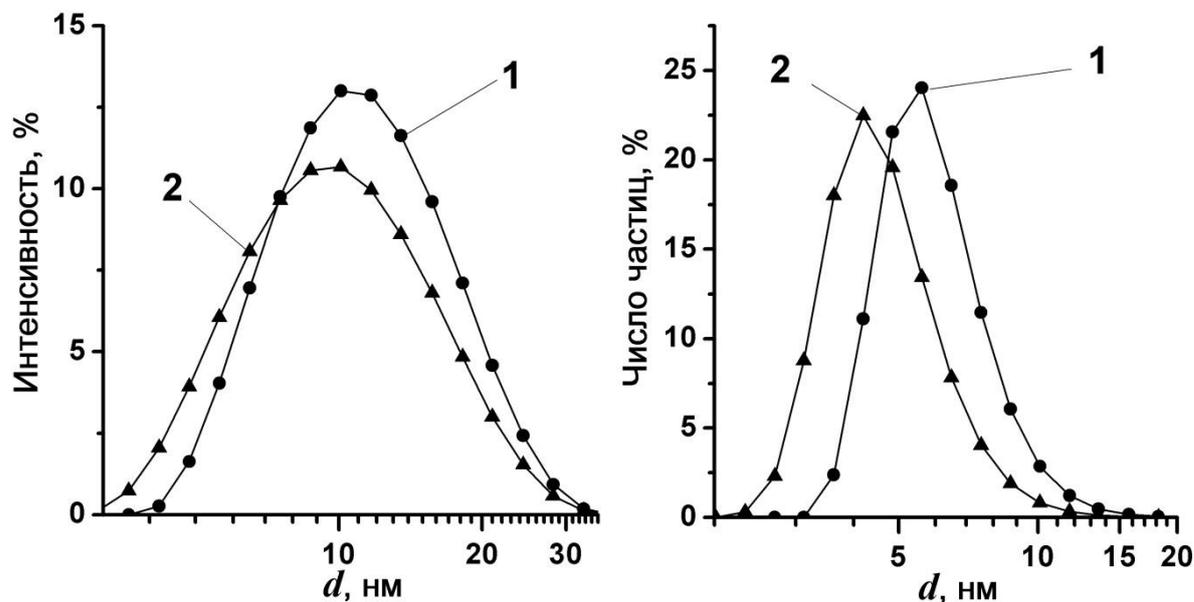


Рисунок 6.25 Распределение по размерам частиц обращенных микроэмульсий по данным ДРС, при 25 °С, по интенсивности (слева) и по числу частиц (справа) 1 – в микроэмульсии вода–ДТДАБ–циклогексан, 2 – в микроэмульсии водный раствор NaOH (pH 12)–ДТДАБ–циклогексан.

Наблюдается лишь незначительное уменьшение размера частиц.

Подобные результаты получены с некоторыми другими катионными ПАВ. Эти данные позволяют сделать вывод, что имеет место обмен между каплями воды. Это происходит, однако, не так просто и не в полной мере, как в случае смешивания однородных водных растворов.

Результаты этого раздела опубликованы в работах [A7, A9, A17, A18, A22].

## 6.5 Выводы к разделу 6

1. Судя по данным динамического рассеяния света, размеры нанокapель в исследованных обращенных системах на основе Этония, ДТДАБ, ЦТАБ и гемини-ПАВ лежат в диапазоне от 3 нм до 12 нм. При этом коэффициент полидисперсности варьируется от 0.3 до 0.6. Присутствие 0.01 моль/л NaOH в дисперсной водной фазе снижает размер на 2 нм. Частицы укрупняются параллельно с ростом  $W$ . Наиболее высоких значений  $W$  (40–50) удалось добиться с Этонием, который оказался эффективным солюбилизатором воды в хлороформе.

2. При использовании в качестве непрерывной фазы хлороформа возможно извлечение реагентов из водных нанокapель в виде ионных ассоциатов. То же самое относится и к сольватохромному индикатору метилоранжу, для которого гипсохромное смещение максимума поглощения в случае углеводородных растворителей выше, чем в случае  $\text{CHCl}_3$ . Оценка полярности дисперсной фазы в системе вода–ДТДАБ–*n*-октан при помощи стандартного индикатора Райхардта привела к значению  $E_T^N = 0.642$  ( $\lambda_{\text{max}} = 555$  нм), что примерно соответствует полярности области Штерна прямых мицелл катионных ПАВ.

3. Проблема неполной фиксации индикаторных красителей и компонентов буферных смесей нанодисперсной водой дает о себе знать особенно в системах с ко-ПАВ (вода–катионный ПАВ–1-бутанол(1-октанол)–

неполярный растворитель). Интерпретация полученных при помощи спектрофотометрического метода значений  $pK_a^{app}$ , проведенная с учетом указанного обстоятельства, позволяет предложить рациональное объяснение данных, полученных в растворах HCl и HBr.

4. Гораздо сложнее обстоит дело в случае использования буферных растворов. Однако, аналогия с влиянием мицеллярной псевдофазы на значения pH буферов в водных растворах катионных ПАВ позволяет добиться полуколичественной согласованности результатов, полученных в буферных системах различной химической природы.

5. В целом можно считать доказанным, что значения  $pK_a^{app}$  в обращенных микроэмульсиях на основе катионных ПАВ снижаются по сравнению со значениями  $pK_a^w$ . Такой вывод основан на предположении о концентрировании ионов водорода в середине водной капли.

6. Использование впервые синтезированных красителей – 4,5-динитро- и 2,4,5,7-тетранитросульфифлуоресцеина – позволило получить представление о скорости обмена между водными наночастицами обращенных микроэмульсий различного состава. Данный подход основан на повышенной чувствительности указанных красителей к ионам  $OH^-$ .

## РАЗДЕЛ 7

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОАЛМАЗОВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ**

*Поскольку выбранные в качестве гидрофобной дисперсной системы с положительным зарядом на поверхности наночастиц гидрозоли детонационных наноалмазов по своим общим физико-химическим свойствам резко отличаются от рассмотренных выше мицеллярных систем ПАВ (твердое агрегатное состояние дисперсной фазы и термодинамическая неустойчивость системы), необходимо было детально изучить их поведение в растворах и, в первую очередь, устойчивость и коагуляцию под действием электролитов. Без получения разносторонней характеристики систем данного типа невозможно было приступить к рассмотрению кислотно-основных свойств на границе раздела наночастица/вода. При этом в ходе исследования был обнаружен ряд интересных особенностей, в том числе концентрационная зависимость размеров частиц дисперсной фазы, которой удалось дать непротиворечивое объяснение в терминах так называемых периодических коллоидных структур. В конечном счете электростатические и сольватационные свойства данной границы раздела фаз охарактеризованы с помощью тех же индикаторов, использованных в предыдущих разделах.*

#### **7.1 Коллоидные свойства и поведение гидрозоля на основе частиц наноалмазов размером 3 нм**

Данная глава посвящена свойствам и поведению водной дисперсии 3 нм частиц алмазов, полученных детонационным методом в Институте NanoCarbon Research, Япония. ИК-спектры твердого образца, полученного после высушивания 0.603 %-ного (здесь и далее процентная концентрация соответствует количеству граммов наноалмазов в 100 мл раствора) гидрозоля

или скоагулированной раствором NaOH системы с последующим центрифугированием, имеются в Приложении В (рис. В10). Главные полосы напоминают данные, полученные в лаборатории проф. Коробова для образца NanoAmando [188] (см. также раздел 1.5). Полосы 3428–3421  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям NH групп, а 3747–3687  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям  $\nu_{\text{OH}}$  свободных OH групп. Валентные колебания C–H соответствуют полосам 2923–2853  $\text{см}^{-1}$ , а полоса 1623  $\text{см}^{-1}$  относится к  $\delta_{\text{OH}}$ ; нельзя исключать и колебания  $\delta_{\text{NH}}$ , C=C (графита) и  $\nu_{\text{C=O}}$  (амида) в области 1715–1580  $\text{см}^{-1}$ . Менее выражены колебания C=O лактонов и COOH групп (1715  $\text{см}^{-1}$ ). Полоса 1457  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена  $\delta_{\text{CH}}$  (атома углерода в  $sp^3$  гибридном состоянии), а также колебаниям амидных и C=C связей. Поглощение в диапазоне 1385–1060  $\text{см}^{-1}$  можно отнести колебаниям связей C–O–C эфиров и других кислородсодержащих групп, так же как и  $\delta_{\text{CH}}$ ,  $\delta_{\text{CO}}$ ,  $\delta_{\text{CHN}}$  и  $\nu_{\text{CN}}$  и дефектам кристаллической решетки.

Происхождение положительного заряда коллоидных частиц (табл. 2.1) будет обсуждено далее. Оказалось, что распределение частиц дисперсной системы по размерам отчетливо зависит от концентрации (рис. 7.1). Подобное явление должно быть связано с образованием вторичных агрегатов при разбавлении.

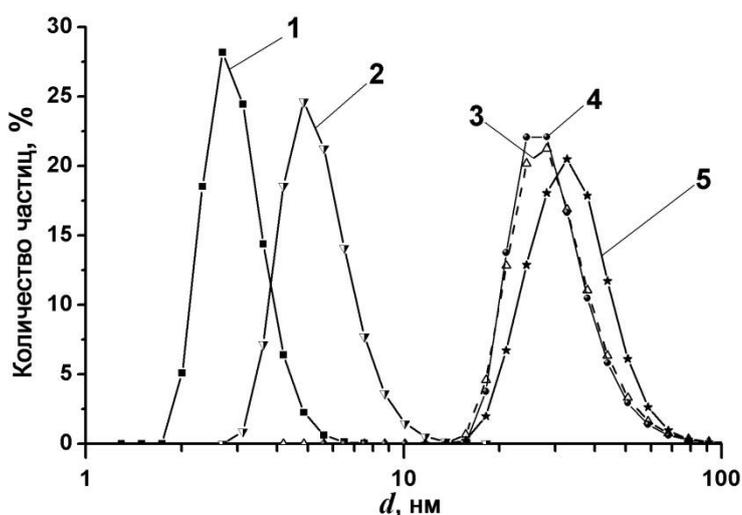


Рисунок 7.1 Распределение частиц гидрозолей нанодiamondов по размерам при разных концентрациях, %: 1 – 5.00; 2 – 1.00; 3 – 0.19; 4 – 0.036; 5 – 0.010.

По данным энергодисперсионной рентгенфлуоресцентной спектроскопии в твердой фазе помимо углерода обнаружено 0.28 масс. % Cl и 0.28 масс. % Zr (масс.%,  $\pm 50$  %); содержание серы: не более 0.02 %. Для полной характеристики системы особенно важен и анализ жидкой фазы, прежде всего – выявление анионов, которые присутствуют в воде и компенсируют положительный заряд коллоидных частиц.

Качественный анализ жидкой фазы проводили после коагуляции коллоидной системы разбавленным NaOH, отделения от осадка и нейтрализации жидкости раствором  $H_2SO_4$  (для определения нитратов) или  $HNO_3$  (для определения других анионов). По результатам реакции  $FeSO_4$  с концентрированным раствором  $H_2SO_4$  обнаружили нитраты, т.к. коричневое кольцо свидетельствует об образовании иона  $FeNO^{2+}$  [264, 265]. С другой стороны, реакция с нитратом серебра показала наличие хлоридов, тогда как по реакции с хлоридом бария сульфатов не обнаружено. Для количественного определения хлоридов и нитратов провели потенциометрическое исследование золя с соответствующими ион-селективными электродами. В гидрозоль с концентрацией 1.00 % содержание  $Cl^-$  было найдено равным  $(5.5 \pm 1.3) \times 10^{-4}$  моль/л. Это значение концентрации хлорида соответствует грубой оценке, полученной методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии (см. выше). Оказалось, что содержание нитратов довольно низкое, так например, обнаружили, что в 1.00 % растворе наноалмазов их концентрация составляет  $(5 \pm 1) \times 10^{-6}$  моль/л.

## 7.2 Оптические свойства

Максимум флуоресценции наблюдается при 625 нм (Приложение В, рис. В11), тогда как максимум возбуждения эмиссии – при 491 нм, как раз вблизи полосы аргонового лазера (488 нм). Вероятно, что происхождение такой флуоресценции обусловлено дефектами кристаллической решетки N–V типа [266]. Подобные полосы наблюдаются и после коагуляции раствором NaCl с последующим шестикратным разбавлением. Эти данные представляют интерес для использования наноалмазов в биомедицинских исследованиях.

### 7.3 Заряд поверхности коллоидных частиц

Зета-потенциал частиц положительный (таблица 2.1), а его значение меняется при разбавлении, при добавлении электролитов или старении. Были определены значения удельной электрической проводимости разбавленных растворов наноалмазов,  $\kappa$ , при 25 °С. Численные данные приведены в таблице 7.1. После вычитания  $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 3.017 \times 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$  построили график зависимости  $\kappa^*/w$  от  $w$  (рис. 7.2). Следует отметить, что значение  $\kappa^*$  для 1.00 % раствора наноалмазов близкое к  $\kappa^*$  для  $5.486 \times 10^{-4}$  моль/л раствора КСl:  $\kappa^* = 6.874 \times 10^{-5}$  и  $7.797 \times 10^{-5} \text{ См см}^{-1}$ , соответственно. Судя по этому критерию, исходный гидрозоль с концентрацией 5.00 % соответствует  $2.4 \times 10^{-3}$  моль/л раствору КСl. Это приблизительно согласуется с оценкой концентрации  $\text{Cl}^-$  ионов для того же раствора наноалмазов.

Анионные красители легко адсорбируются на исследуемых коллоидных частицах, тем самым подтверждая положительный потенциал поверхности частиц наноалмазов в гидрозоле (рис. 7.3). Концентрация наноалмазов была, как правило, 0.048 %. Выраженный батохромный сдвиг на 6–23 нм полос поглощения двухзарядных анионов бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, бромкрезолового пурпурного, сульфифлуоресцеина, аминофлуоресцеина, флуоресцеинизотиоцианата, флуоресцеина, эозина, 4,5-динитросульфифлуоресцеина, 2,4,5,7-тетранитросульфифлуоресцеина, Бенгальского розового Б (табл. 7.2) дополнительно подтверждает положительный потенциал поверхности коллоидных частиц, т.к. подобные сдвиги характерны для вышеуказанных красителей в присутствии мицелл катионных ПАВ и агрегатов катионных каликсаренов [93, 267].

В противоположность этому, полоса поглощения катионного красителя псевдоизоцианина не смещается в присутствии частиц наноалмазов, а наблюдается лишь небольшое изменение интенсивности (Приложение В). Эти данные подтверждают важную роль заряда наноалмазов для адсорбции таких органических частиц, как флуоресцирующие ионы красителей [170, 176] и даунорубицин [190].

**Сопротивление, удельная электрическая проводимость, и значения pH  
гидрозоля нанодIAMAZOV с разными массовыми концентрациями; 25 °C**

№ п/п	w, %	R, кОм	κ, См/см	κ* = κ - κ (H <sub>2</sub> O), См/см	κ*/w, 10 <sup>2</sup> $\frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г}}$	pH
1	0.020	6.67	$8.069 \times 10^{-6}$	$5.052 \times 10^{-6}$	$2.526 \times 10^{-4}$	6.17
2	0.099	2.57	$2.094 \times 10^{-5}$	$1.792 \times 10^{-5}$	$1.810 \times 10^{-4}$	6.12
3	0.19	2.32	$2.320 \times 10^{-5}$	$2.018 \times 10^{-5}$	$1.062 \times 10^{-4}$	4.76
4	0.50	1.21	$4.448 \times 10^{-5}$	$4.146 \times 10^{-5}$	$8.293 \times 10^{-5}$	4.78
5	0.70	0.92	$5.850 \times 10^{-5}$	$5.548 \times 10^{-5}$	$7.926 \times 10^{-5}$	4.77
6	1.00	0.75	$7.176 \times 10^{-5}$	$6.874 \times 10^{-5}$	$6.874 \times 10^{-5}$	4.65
7	2.50	—	—	—	—	4.78

$$\kappa (\text{H}_2\text{O}) = 3.017 \times 10^{-6} \text{ См/см}$$

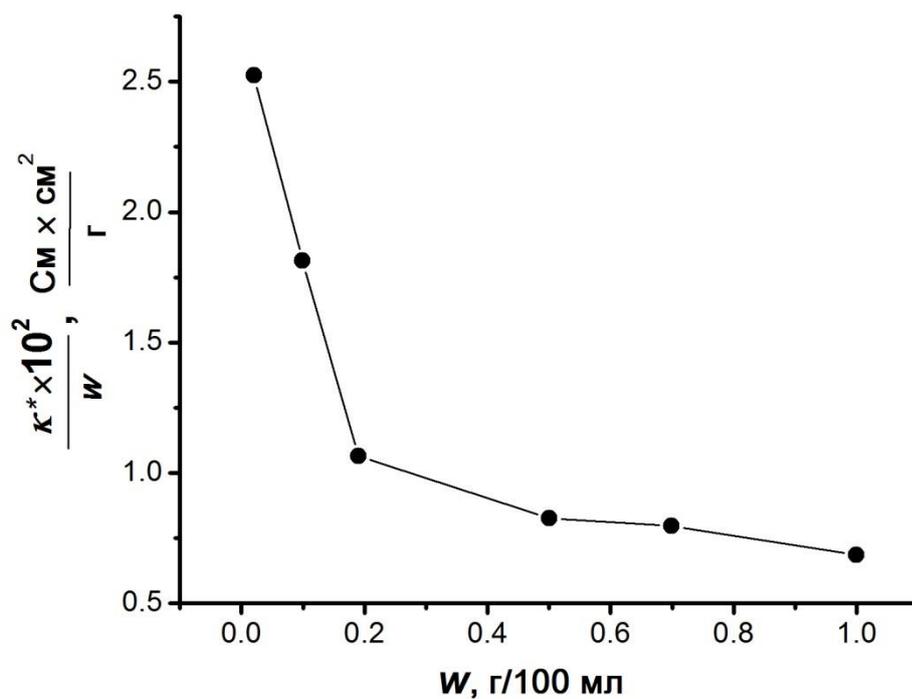


Рисунок 7.2 Зависимость  $\kappa^*/w$  от  $w$  для разбавленных гидрозолей нанодIAMAZOV.

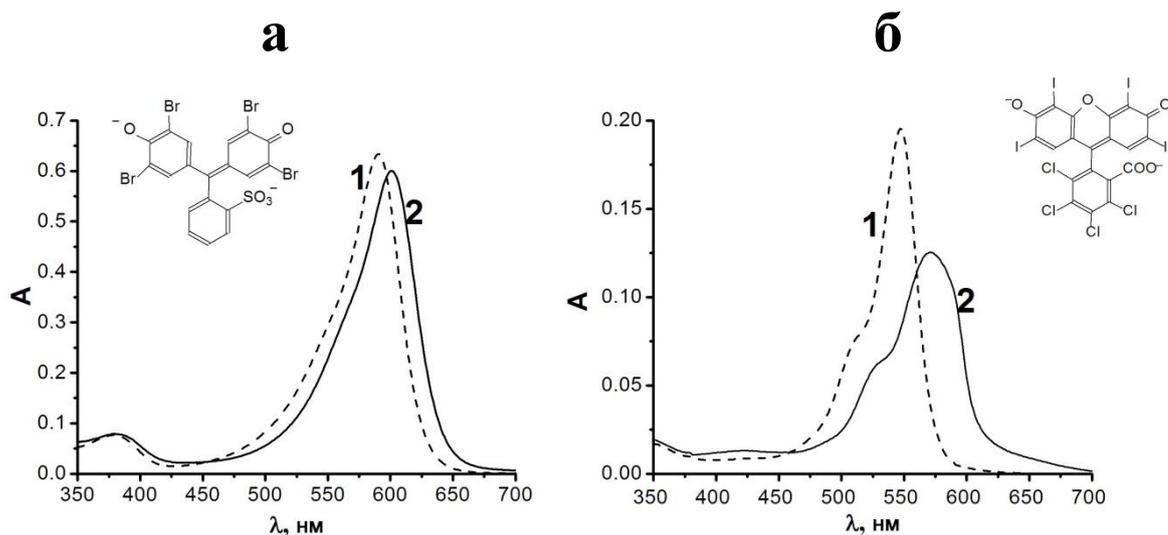


Рисунок 7.3 Спектры поглощения дианиона бромфенолового синего (а) и Бенгальского розового Б (б) 1 – в воде, 2 – в растворе 0.048 % наноалмазов.

Таблица 7.2

**Положения полос поглощения дианионов красителей,  $B^{2-}$ , в воде и в 0.048 % гидрозоле наноалмазов, при 25 °С.**

Анионный краситель	$\lambda_{\max}^W$ , нм	$\lambda_{\max}^{\text{наноалм.}}$ , нм	$\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}^{\text{наноалм.}} - \lambda_{\max}^W$ , нм
Флуоресцеин	490	504	14
5'-Аминофлуоресцеин	489	502	13
Сульфифлуоресцеин	496	508	12
Бенгальский розовый Б	547	570	23
Бромфеноловый синий	591	601	10
Бромкрезоловый зеленый	616	622 <sup>1</sup>	6
Бромкрезоловый пурпурный	589	599	10
Флуоресцеин-изотиоцианат	489	502	13
4,5-Динитросульфифлуоресцеин	492	501	9
2,4,5,7-Тетранитросульфифлуоресцеин	513	519	6
Эозин	516	528	12

<sup>1</sup> В 0.089 % гидрозоле наноалмазов

Следует отметить, что после коагуляции гидрозолья наноалмазов NaCl положение полосы поглощения бромфенолового синего и псевдоизоцианина остается таким же, как и в золе без добавок соли.

#### 7.4 Коллоидная устойчивость и коагуляция неорганическими электролитами

По данным ДРС для 0.13 и 0.024 % наноалмазов с 1.1 ммоль/л NaOH, т.е. на порядок выше пороговой концентрации, образовавшиеся частицы имеют размер больше 2 мкм (Приложение В, рис. В7). Выраженное увеличение размера было зафиксировано и другими авторами для разных образцов наноалмазов при низких и высоких величинах рН, т.е. при коагуляции кислотой и щелочью, соответственно [162, 175].

Хотя значения порогов быстрой коагуляции (ПБК) практически не меняются при варьировании концентрации наноалмазов, размер коллоидных частиц при достижении пороговой концентрации более резко возрастает для разбавленных систем. Значения ПБК (Приложение В) приведены в таблице 7.3.

Эти данные находятся в соответствии с положительным зарядом коллоидных частиц. Действительно, правило Шульце-Гарди прогнозирует резкое возрастание коагулирующего действия многозарядных хорошо гидратированных неорганических анионов в случае «положительных» зольей. В подтверждение этого правила соотношение обратных величин ПБК для анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  следующее: 1 : 16 : 200 : 583.

Хорошо известно, что для маленьких коллоидных частиц порог быстрой коагуляции нечеткий [268]. Тем не менее, для NaCl порог быстрой коагуляции находится в диапазоне 2.5 и 3.0 ммоль/л (рис. 7.8 и 7.9).

Теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) в ее классической версии для высокозаряженных коллоидных частиц предсказывает следующую зависимость ПБК от заряда противоионов,  $z$  (ур. (7.1)), где  $n$  равно 6 [269-272].

$$\text{ПБК} = \text{const} \times z^{-n} \quad (7.1)$$

**Пороги быстрой коагуляции электролитами 0.19 % раствора  
наноалмазов**

Электролит	ПБК, моль/л	Заряд аниона	ПБК (NaCl) : ПБК
NaCl	2.8	-1	1.00
HCl	5.7	-1	0.49
$\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub>	2.4	-1	1.2
NaBr	2.5	-1	1.1
NaOH	0.27	-1	10
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	1.6	-1	1.75
NaClO <sub>4</sub>	1.8	-1	1.6
KI	0.76	-1	3.7
NaBF <sub>4</sub>	1.9	-1	1.5
NaB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.027	-1	104
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	0.15	-1	19
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> Na	0.039	-1	72
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> OSO <sub>3</sub> Na	0.031	-1	90
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OSO <sub>3</sub> Na	0.041	-1	68
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.17	-2	16
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.014	-3	200
K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0.0048	-4	583

Более низкие значения  $n$ , как, например 2, 2.5, 3.5, или 4 также были зарегистрированы [269-272]. Это можно объяснить как коагуляцией в «дальнем минимуме», т.е. через прослойки воды, или адсорбцией противоионов и низкой плотностью заряда поверхности, а также учитывая замедление молекулярных сил [270, 272]. В нашем случае среднее значение  $n$  было от 4.0 до 4.8.

Для положительно заряженных гораздо более крупных агрегатов наноалмазов, Десаи [168] сообщает значения ПБК 8–10 ммоль/л для NaCl и 7–8 ммоль/л для MgCl<sub>2</sub>. Это также подтверждает вторичную роль ко-иона по сравнению с противоионом.

Однозарядные анионы располагаются по их коагуляционному действию в соответствии с лиотропными рядами Гофмейстера, хотя и с инверсией в случае йодида и перхлората:  $\text{Cl}^- \leq \text{Br}^- < \text{ClO}_4^- < \text{I}^-$ . Для двух последних анионов вероятен специфический механизм адсорбции, в дополнение к экранированию поверхностного заряда агрегатов наноалмазов. Поверхностно-активное вещество бромид цетилтриметиламмония действует лишь как соль с анионом  $\text{Br}^-$  (Приложение В, рис. В22).

Как амфифильный катион  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , так и цвиттер-ионный цетилтриметиламмоний пропансульфонат не оказывают особого влияния на устойчивость гидрозоля наноалмазов, тогда как ион *n*-додецилсульфата,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ , и другие анионные ПАВ оказывают сильное коагулирующее действие (Приложение В, рис. В24). Последнее, очевидно, обусловлено электростатической нейтрализацией положительной поверхности наночастиц легко адсорбирующимися амфифильными анионами; углеводородный хвост направлен в сторону водной фазы, повышая, таким образом, гидрофобность коллоидных частиц [36, 273].

Кривые титрования в случае ПАВ и высокозаряженных ионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  несколько сглаженные и менее выраженные по сравнению с другими данными (Приложение В, рис. В21). Это может быть связано с преобладанием механизма адсорбции в процессе коагуляции.

Вероятно, нейтрализационный механизм, т.е. адсорбция анионов и уменьшение значения  $\Psi$ , обуславливает коагуляцию наряду с «концентрационным» механизмом, или сжатием диффузного слоя. Действительно, важность специфической адсорбции для понимания правила Шульце–Гарди была подчеркнута в недавней работе Ликлемы [274, 275].

Другим анионом, который действует специфически, является гидроксид. Этот наиболее гидрофильный ион выявляет выраженное коагулирующее действие среди других однозарядных неорганических анионов.

### 7.5 Кислотная природа поверхностного заряда

Такое поведение  $\text{OH}^-$  ионов дает основание полагать кислотную природу положительного заряда частиц наноалмазов. В отличие от аномального эффекта  $\text{NaOH}$ , ПБК для  $\text{HCl}$  немного выше по сравнению с  $\text{NaCl}$ . Причина может заключаться в дополнительном протонировании некоторых остаточных основных групп с последующим увеличением поверхностной плотности заряда, электрического потенциала и, следовательно, коллоидной устойчивости. В некоторых экспериментах нам удалось подтвердить это, получив небольшое (несколько мВ) увеличение значения  $\zeta$ . Интересно, что малые концентрации  $\text{HCl}$  несколько укрупняют агрегаты (Приложение В). Вероятно, протонирование оставшихся основных групп превалирует над отталкиванием первичных частиц во вторичных агрегатах.

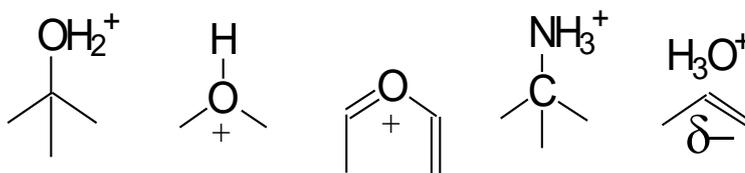
Для  $\text{NaOH}$  наблюдается обратная ситуация. Например, для 0.19 % гидрозоля наноалмазов  $\zeta = +43.3 \pm 1.7$  мВ. После добавления к 2 мл золя 1 мл 0.009 моль/л раствора  $\text{NaCl}$ , значение  $\zeta$  становится равным  $+41.3 \pm 1.5$  мВ, а аналогичный эксперимент с добавкой 0.003 моль/л  $\text{NaOH}$  приводит к резкому уменьшению  $\zeta$  до  $+15.0 \pm 0.6$  мВ. Подобную процедуру проводили для 0.036 % гидрозоля наноалмазов, значения зета-потенциала для чистого золя, с добавкой  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaOH}$  были следующими:  $\zeta = +62.2 \pm 0.8$ ,  $+33.2 \pm 1.8$ , и  $+12.4 \pm 0.3$  мВ, соответственно. Таким образом, влияние щелочи обусловлено, в первую

очередь, не экранированием поверхностного заряда, а кислотно-основной реакцией.

Рисунок В25 в Приложении В демонстрирует необратимость коагуляции золя щелочью. Действительно, после коагуляции раствором NaCl вблизи порога коагуляции коллоидная система восстанавливается после незначительного разбавления. Это характерно для коагуляции, вызванной конденсацией диффузного слоя вокруг коллоидных частиц: разбавление восстанавливает концентрацию соли меньше пороговой. Если коагуляция вызвана щелочью, то добавки даже большого объема воды не приводят ни к каким изменениям осажденного коагулята.

Но зато гидрозоль можно полностью восстановить путем нейтрализации щелочи раствором HCl (Приложение В, рис. В26).

Все это дает основание предполагать кислотно-основную нейтрализацию поверхностных положительно заряженных групп ионами  $\text{HO}^-$ , что невозможно обратить путем разбавления водой. Эти группы могут быть протонированными спиртами или эфирами, пиронами, аммониевыми группами или ионами лиония, которые присоединены к некоторым отрицательно заряженным [111] граням nanoалмазов в водной среде [162, 164, 165, 174, 185, 276]. Исходя из ИК-спектров нашего образца nanoалмазов, нельзя исключить присутствие различных функциональных групп, приведенных ниже.



В последнем случае локальный положительный потенциал поверхности, обусловленный гранями [100], может давать положительный зета-потенциал, поскольку графитовые грани [111] заряжены отрицательно путем протонирования.

Однако если протоны присоединяются к частицам nanoалмазов из воды в течение процесса измельчения, водный раствор должен быть слабощелочным,

или, по меньшей мере, рН должно быть около 6 в результате растворения диоксида углерода из воздуха. Но рН исходного 5.0 % гидрозоля, изготовленного в Институте NanoCarbon Research, Япония, всегда около 5. Таким образом, вполне вероятно, что в исходном коммерческом продукте детонационных наноалмазов есть кислая примесь, возможно HCl.

Еще одним аргументом в пользу этого являются результаты рН-метрического титрования гидрозоля раствором NaOH. Пример представлен на рисунке 7.4; более высокие концентрации NaOH приводят к быстрому осаждению, тогда как титрование разбавленным раствором дает менее выраженную кривую титрования.

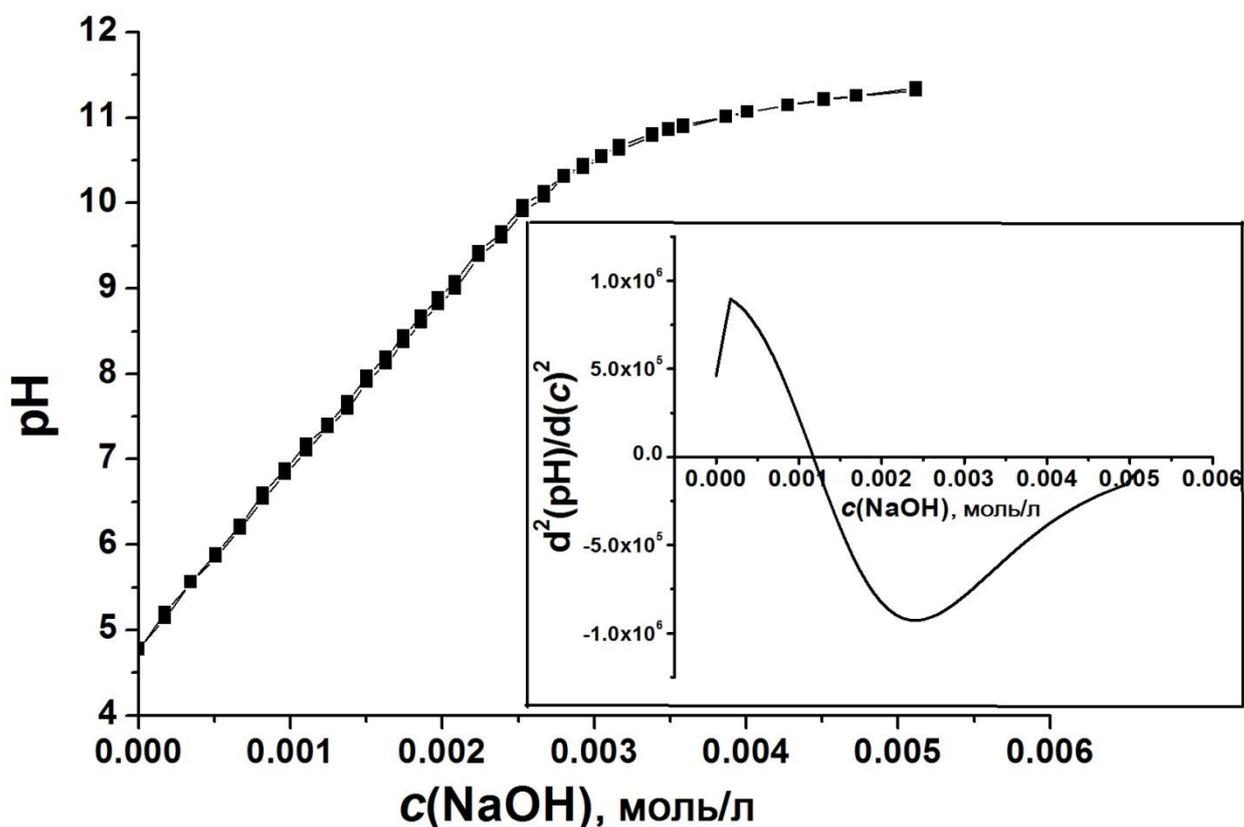


Рисунок 7.4 Кривая титрования 2.5 % гидрозоля наноалмазов раствором 0.00899 моль/л NaOH; вставка: дифференциальная кривая второго порядка.

Точка эквивалентности соответствует  $1.11 \pm 0.27$  ммоль/л NaOH, что означает  $2.52 \pm 0.61$  ммоль/л нейтрализованных групп или 0.050 моль групп на килограмм твердых наноалмазов находится в исходном 5.0 % гидрозолье. По данным Кулаковой [184], эти значения были намного выше для больших частиц наноалмазов другого происхождения. Следует отметить, что концентрация  $\text{Cl}^-$  при этом составляет  $2.75 \pm 0.63$  ммоль/л. Таким образом, доверительные интервалы этих двух средних величин перекрываются. Если положительный заряд коллоидных частиц равен общей концентрации анионов в объеме раствора, и нельзя исключить присутствия некоторых количеств других ионов кроме  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , то некоторые катионные группы могут рассматриваться как нетитруемые раствором NaOH.

Существенно, что даже после добавления избытка щелочи, значение  $\zeta$  хотя и резко снижается до  $+(12-15)$  мВ, но при этом остается положительным. Подобные результаты были опубликованы для растворов «положительных» частиц наноалмазов различного происхождения, в некоторых случаях даже при pH 11–12 [162, 164, 165, 185]. Но для некоторых частиц наноалмазов наблюдается все же перезарядка до  $\zeta < 0$  [169, 171, 185]. Это дает основание полагать наличие в нашем случае некоторых катионных центров очень низкой кислотной силы, как, например, ионы металлов, которые появляются на этапе детонации и окисления. Кроме того, некоторые катионы могут локализоваться в отверстиях графенового слоя, или даже в тонком слое разупорядоченных наноалмазов.

## **7.6 Оценка поверхностного электрического потенциала частиц наноалмазов с помощью кислотно-основных индикаторов**

Нами была предпринята попытка оценить поверхностный электрический потенциал коллоидных частиц для комплексной характеристики изучаемой системы. Если кислотно-основной индикатор локализуется на заряженной поверхности, то возможно определить показатели кажущейся константы

ионизации при помощи спектрофотометрии по уже использованной в разделах 3, 4, 6 методике.

Значение рН относится к объемной фазе и его можно измерить с помощью стеклянного электрода в цепи с переносом, тогда как соотношение равновесных концентраций кислотно-основной пары можно определить по спектрам поглощения. Полученное таким образом значение  $pK_a^{app}$  связано с поверхностным потенциалом слоя Штерна,  $\Psi$ , уравнениями (1.15) и (1.16).

Обычно при этом значения рН поддерживают с помощью буферных растворов. Но в случае гидрозоль наноалмазов небольшие добавки буферных электролитов вызывают коагуляцию. Выходом из положения является то, что коагулирующее действие разбавленной хлороводородной кислоты выражено не слишком сильно. Поэтому был подобран ряд индикаторных красителей, у которых переход окраски наблюдается в интервале рН 3–4. В этом узком диапазоне можно определить значения  $pK_a^{app}$ , в то время как буферная емкость более разбавленных растворов HCl неудовлетворительно мала. Другое требование к спектрам красителей заключалось в том, чтобы спектры крайней щелочной и кислой форм можно было бы измерять в условиях, исключающих коагуляцию гидрозоль. Отобранные индикаторные красители, уже использовавшиеся в разделах 3,4,6, были анионного типа, их ионизация проходит по следующей схеме (ур. (7.2)):



Для сульфоталеинов бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого (рис. 7.5), бромкрезолового пурпурного (рис. 7.6) характерен переход окраски от желтой ( $HB^-$ ) к синей или пурпурной ( $B^{2-}$ ), поэтому они могут рассматриваться как одноцветные индикаторы в области около 600 нм. Метилфлуоресцеин также можно отнести к одноцветным индикаторам около 490 нм (рис. 7.7). В случае сульфифлуоресцеина спектры двух форм  $HB^-$  и  $B^{2-}$  разрешены гораздо хуже (рис. 7.8).

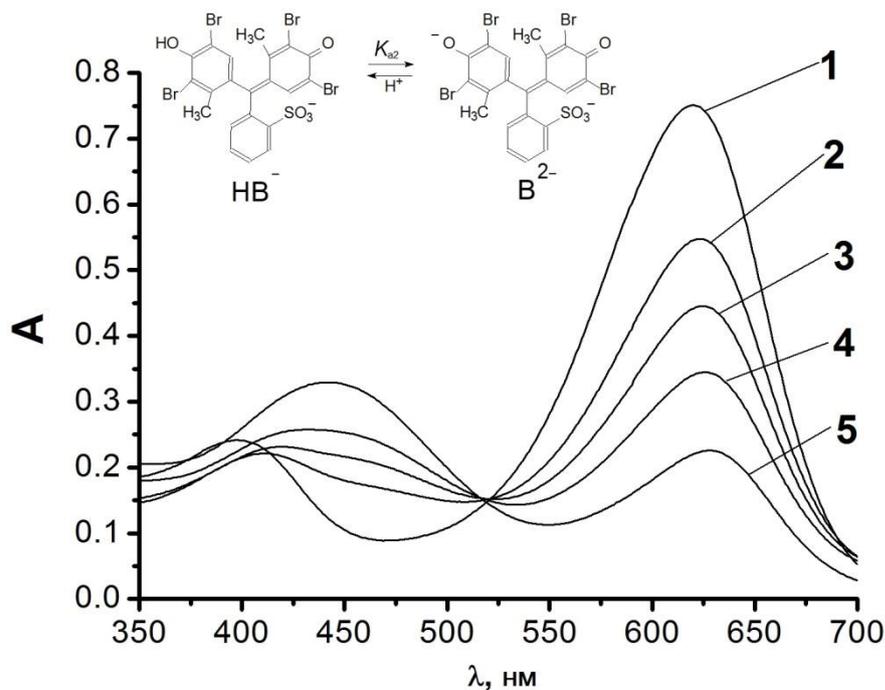


Рисунок 7.5 Спектры поглощения индикаторного красителя бромкрезолового зеленого при разных рН в 0.024 % гидрозоле nanoалмазов: 1 – спектр формы  $B^{2-}$  без добавок HCl, рН = 6.2; 2 – при рН = 3.78 (HCl), 3 – 3.59 (HCl), 4 – 3.39 (HCl), 5 – 3.04 (HCl).

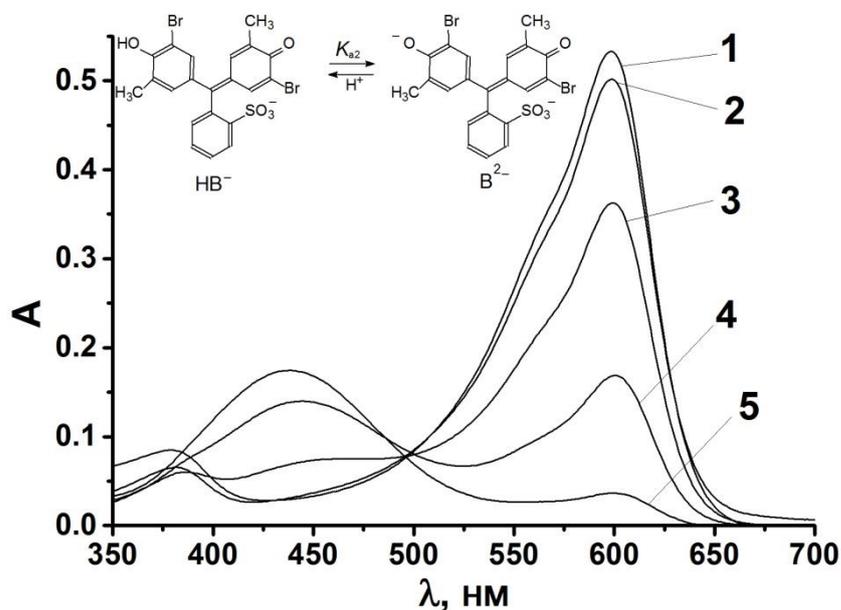


Рисунок 7.6 Спектры поглощения индикаторного красителя бромкрезолового пурпурного при разных рН в 0.024 % гидрозоле nanoалмазов: 1 – спектр формы  $B^{2-}$  с добавкой  $1 \times 10^{-4}$  моль/л NaOH, 2 – без добавок HCl при рН 6.2, 3 – рН = 3.71 (HCl), 4 – 3.51 (HCl), 5 – 3.02 (HCl).

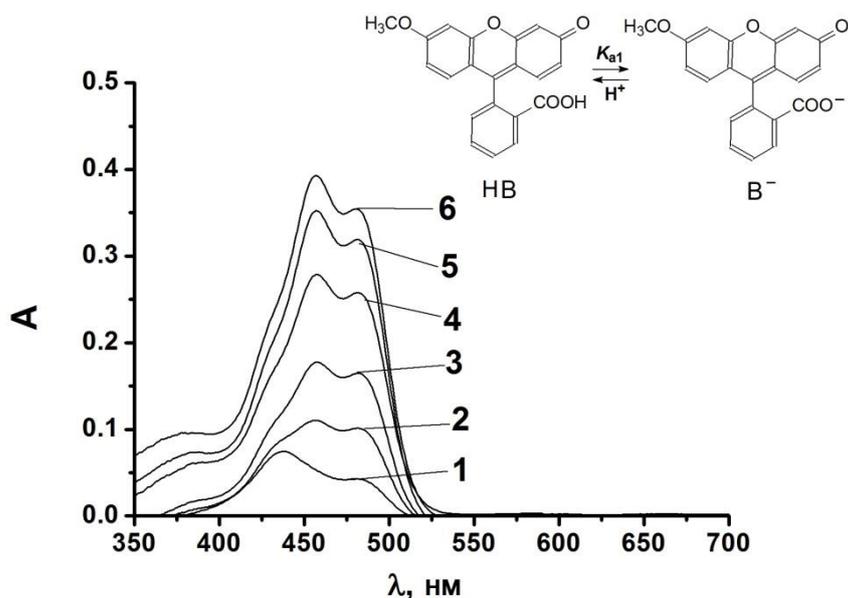


Рисунок 7.7 Спектры поглощения разных форм индикаторного красителя метилфлуоресцеина в гидрозоле нанодIAMAZOB с  $w = 0.13\%$ : 1 – при pH 3.0 (HCl); 2 – при pH 3.3 (HCl); 3 – при pH 3.5 (HCl); 4 – при pH 3.7 (HCl); 5 – при pH 4.0 (HCl); 6 – без добавок HCl (форма  $B^-$ ).

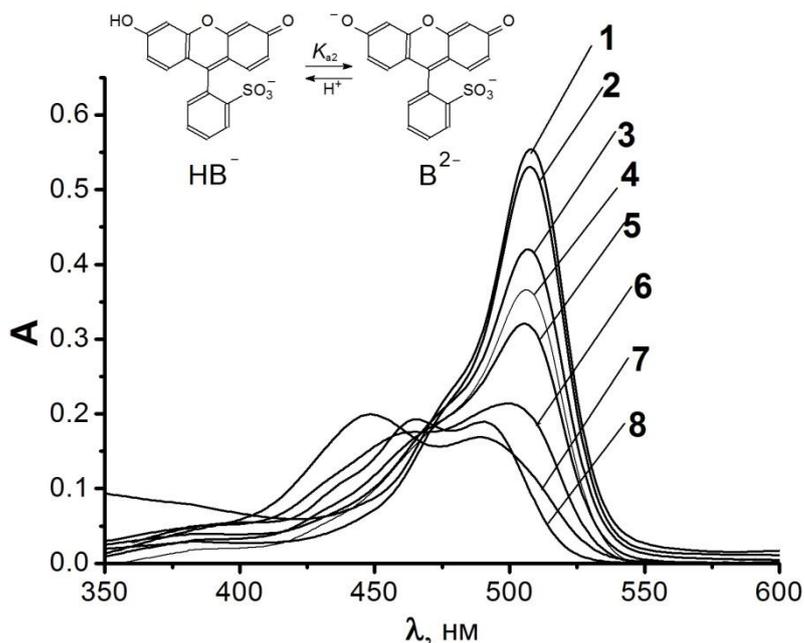


Рисунок 7.8 Спектры поглощения разных форм индикаторного красителя сульфифлуоресцеина в растворе нанодIAMAZOB с  $w = 0.024\%$ : 1 – при pH 10 (NaOH, форма  $B^{2-}$ ); 2 – в воде; 3 – при pH 4.0 (HCl); 4 – при pH 3.7 (HCl); 5 – при pH 3.5 (HCl); 6 – при pH 3.3 (HCl); 7 – при pH 3.0 (HCl); 8 – при pH 5.0 (HAc+NaAc) без нанодIAMAZOB в пересчете на данную систему ( $HB^-$  форма).

Спектр моноаниона измеряли в растворе без нанодиазмов при соответствующем рН, тогда как спектр при рН 3.0 отражает наличие примеси формы  $H_2B$ , которая не указана на рисунке 7.8. Подобные данные для этого и других индикаторов в мицеллярных растворах катионных ПАВ опубликованы в работах [A1] [A6], [A8], [A10]. Крайнюю основную форму можно измерять в коллоидном растворе без каких-либо добавок, т.к. значение рН для 0.020 % гидрозоля составляет 6.17 (табл. 7.1). В некоторых случаях небольшие добавки NaOH ниже ПБК применяли для того, чтобы убедиться в полном переходе красителя в крайнюю форму  $B^{2-}$ .

Значения  $pK_a^{app}$  представлены в таблице 7.4. Следующая проблема при оценке  $\Psi$  заключается в неопределенности значений  $pK_a^i$ . В случае мицеллярных ПАВ значение  $pK_a^i$  данного индикатора обычно приравнивают его  $pK_a^{app}$  в мицеллах неионных ПАВ, где  $\Psi = 0$ ; хотя иногда применяют более сложные алгоритмы расчета [55].

Для того, чтобы оценить полярность поверхности раздела нанодиаз/вода, использовали два сольватохромных красителя, а именно, метилоранж и стандартный бетаин Райхардта. Эти зонды при переходе от воды к мицеллам катионных ПАВ проявляют выраженный гипсохромный (в случае метилоранжа) и батохромный (в случае бетаина) сдвиг полосы поглощения. Однако, в случае гидрозоля нанодиазмов вышеуказанные красители обнаруживают незначительные спектральные эффекты по сравнению с водой (Приложение В, рис. В28 и В29). Данные наблюдения позволяют сделать вывод о том, что поверхность нанодиазмов, представляющая собой пористый окисленный графеновый слой, хорошо гидратирована.

На этом основании значения  $pK_a^i$  могут быть приравнены значениям  $pK_a^w$  в воде. Определенные таким образом значения  $\Psi$  приведены в таблице 7.5. Они оказались достаточно высокими, однако, если все же использовать  $pK_a^{app}$  в мицеллах неионных ПАВ [55] [A1] в качестве  $pK_a^i$  в уравнении 1.16, то значения  $\Psi$  становятся еще на 50–60 мВ выше.

**Протолитические равновесия красителей в гидрозолях нанодiamondов  
разной концентрации, 25 °С**

w нано- алмазов, %	$pK_a^{app}$				
	Бромфе- ноловый синий	Метилфлуо- ресцеин	Бром- крезоловый зеленый	Бром- крезоловый пурпурный	Сульфифлуо- ресцеин
0 <sup>1</sup>	4.20	4.73	4.90	6.40	6.76
0.024	2.35±0.03	3.9±0.2	3.40±0.03	3.69±0.11	3.57±0.01
0.13	—	3.5±0.2	2.82±0.12	—	—
0.67	—	—	2.99±0.09	—	—

<sup>1</sup> Термодинамические значения  $pK_a^w$  в воде

Таблица 7.5

**Значения поверхностного электрического потенциала,  $\Psi$ , в 0.024 %  
гидрозоле нанодiamondов, 25 °С**

Индикаторные красители	$c(HCl) \times 10^4$ , моль/л				
	10.00	5.01	3.16	2.00	1.00
	$\Psi$ , мВ				
Бромфеноловый синий	109	—	—	—	—
Бромкрезоловый зеленый	90	90	92	96	—
Бромкрезоловый пурпурный	134	—	153	—	167
Сульфифлуоресцеин	—	166	190	189	186
Среднее значение $\Psi$ , мВ	111	128	145	142	176

Среднее значение  $\Psi = +139 \pm 27$  мВ, хотя и является грубой оценкой, но не противоречит теоретическим представлениям, т.к. экспериментальные значения  $\zeta$  ниже для всего концентрационного диапазона наноалмазов. Например,  $\zeta = +51.9 \pm 2.8$  мВ и  $+62.2 \pm 0.8$  для 2.9 и 0.036 % наноалмазов, соответственно. Таким образом, хлороводородная кислота, вероятно, протонирует некоторые основные центры на поверхности частиц наноалмазов. Общее уменьшение среднего значения  $\Psi$  от +176 до +111 мВ при увеличении концентрации HCl от 0.1 до 1.0 мМ отражает экранирование поверхностного заряда.

Конечно, в соответствии с теорией двойного электрического слоя значения  $\Psi$  должны быть выше, чем  $\zeta$ . Но в нашем случае различия довольно ощутимы. Мукерджи и Банерджи получили значения  $\Psi$ , близкие к  $\zeta$ , изучая красители бромфеноловый зеленый и бромфеноловый синий, связанные мицеллами катионного ПАВ [62].

Поскольку такие красители, как правило, находятся на границе области Штерна [55], значение  $\Psi$  должно быть выше по сравнению с электрокинетическим потенциалом [277, 278]. Соотношение  $\Psi : \zeta$  в данном случае оказалось равным 2.58 к 2.84, при равных ионных силах в объеме раствора. Это можно объяснить близостью значения  $\Psi$  к соответствующему значению внутренней поверхности Гельмгольца,  $\Psi_0$ , а не к  $\Psi_d$  внешней поверхности. Использование вместо уравнения Смолуховского других формул для расчета  $\zeta$  принципиально не изменяет ситуацию. Отметим, что высокие значения  $\Psi_0$ , близкие к  $\Psi$ , были определены другими авторами в подобных же экспериментальных условиях, но с использованием абсолютно других экспериментальных методов для больших частиц наноалмазов иного происхождения [174].

С другой стороны, изображения ПЭМ не дают подтверждения жесткой сферической формы вторичных агрегатов наноалмазов, которые, вероятно, скорее пористы. Поэтому определенные нами значения  $\Psi$  могут отражать

скорее локальный электростатический потенциал неравномерной поверхности наноалмазов в области, где располагается данный индикаторный краситель. В свою очередь, локальные положительные заряды первичных частиц препятствуют тесному сцеплению во вторичных агрегатах.

Используя ур. (33) из статьи [55], можно обнаружить, что значение  $pK_a^{\text{app}} = 2.35$  для бромфенолового синего (табл. 7.4) соответствует мицеллам хлорида цетилтриметиламмония с равновесной концентрацией хлорида в объемной фазе  $[Cl^-] = 0.031$  моль/л. В свою очередь, при концентрации  $[Cl^-] = 0.001$  моль/л (табл. 7.4), значение  $pK_a^{\text{app}}$  в мицеллярном растворе упомянутого выше ПАВ равно 1.26.

### 7.7 Приложение найденных значений $\Psi$ к теории ДЛФО

Данная теория позволяет оценить энергию электростатического отталкивания  $U_{el}$  и дисперсионного взаимодействия  $U_{attr}$  между двумя сферами с радиусом  $r$  [269-272]. Первичные частицы размером 3 нм, очевидно, слишком малы, чтобы для них применять классическую теорию ДЛФО [279, 280]. Поэтому здесь следует рассматривать только вторичные агрегаты. Кроме того, судя по изображениям ПЭМ высушенных образцов, частицы можно принимать сферическими только для приблизительных оценок.

Так как условие  $\Psi_d \ll 26$  мВ для рассматриваемой системы не выполняется, для численных оценок  $U_{el}$  было выбрано выражение, предложенное Духиным [281]:

$$U = U_{el} + U_{attr} = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left(\frac{RT}{F}\right)^2 \operatorname{tgh}^2\left(\frac{\Psi_d F}{4RT}\right) \frac{r \exp(-\kappa h)}{s} - \frac{A_{\text{DWD}}^*}{6} \left[ \frac{2}{s^2-4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2} \right]. \quad (7.3)$$

Здесь  $\epsilon_r = 78.4$  – относительная диэлектрическая проницаемость воды при  $T = 298.15$  К,

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф/м},$$

$\kappa$  – обратная дебаевская длина,

$$s = 2 + h/r,$$

$h$  – это расстояние между частицами.

Хотя в разбавленных растворах наноалмазов размер агрегатов намного больше первичных частиц, их размер (25–30 нм) все еще мал. Так как классическая теория ДЛФО, как правило, эффективно выполняется для частиц размером свыше 100 нм [279], то последующие расчеты следует рассматривать лишь как предварительные. Константу  $A_{\text{DWD}}^*$  можно рассчитать по известной формуле:

$$A_{\text{DWD}}^* = \left( A_{\text{DD}}^{1/2} - A_{\text{WW}}^{1/2} \right)^2, \quad (7.4)$$

где  $A_{\text{DD}}$  и  $A_{\text{WW}}$  – константы Гамакера для алмаза и воды, соответственно. Согласно Висеру [282],  $A_{\text{DD}} = 28.4 \times 10^{-20}$  Дж и  $A_{\text{WW}} = 2.5 \times 10^{-20}$  Дж, тогда как  $A_{\text{DWD}}^* = 1.40 \times 10^{-19}$  Дж. Израелашвили [59] приводит значения  $A_{\text{DD}} = (28.9–29.6) \times 10^{-20}$  Дж и  $A_{\text{WW}} = (3.7–5.5) \times 10^{-20}$  Дж, что приводит к  $A_{\text{DWD}}^* = 1.1 \times 10^{-19}$  Дж, если брать средние значения констант Гамакера. Выбрав значения  $A_{\text{DD}} = 28.9 \times 10^{-20}$  Дж и  $A_{\text{WW}} = 3.7 \times 10^{-20}$  Дж, рассчитанные с помощью уравнения (13.16) в монографии [59], получаем  $A_{\text{DWD}}^* = 1.2 \times 10^{-19}$  Дж. Это значение используется далее в расчетах.

Следующая проблема заключается в выборе значения  $\Psi_d$ . Значения  $\Psi$  оценили с помощью кислотно-основных индикаторов, но они могут быть на самом деле локальными электростатическими потенциалами, относящимся к конкретным местам расположения этих больших органических ионов в порах вторичных агрегатов. С другой стороны, относительно низкие значения  $\zeta$  могут также рассматриваться как  $\Psi_d$  при данном значении  $\kappa$ . Мы использовали как значения  $\Psi$ , определенные с помощью индикаторов, так и экспериментально измеренные значения зета-потенциалов для того, чтобы сравнить диаграммы Гамакера, полученные таким образом, с данными порогов коагуляции (Приложение В, рис. В30).

В первом случае плотность поверхностного заряда  $q_s$  рассчитали для  $r = 15$  нм (характерное значение для растворов нанодiamondов, из данных ДРС), используя значение  $\Psi = 111$  мВ при 0.001 моль/л HCl (табл. 7.5) и  $\kappa = 0.104$  нм<sup>-1</sup> из уравнения Ошимы–Хили–Уайта (1.5) для сферических частиц.

Затем, то же уравнение с уже известными  $q_s$  используется для расчета  $\Psi$  при различных ионных силах, т.е. концентрациях NaCl. Серии зависимостей  $U$  от  $h$  при разных ионных силах представлены на рисунке 7.9 (а). С другой стороны, на рисунке 7.9 (б) представлены кривые, которые построили, используя значения  $\zeta$  в уравнении (7.3), измеренные при соответствующих концентрациях NaCl.

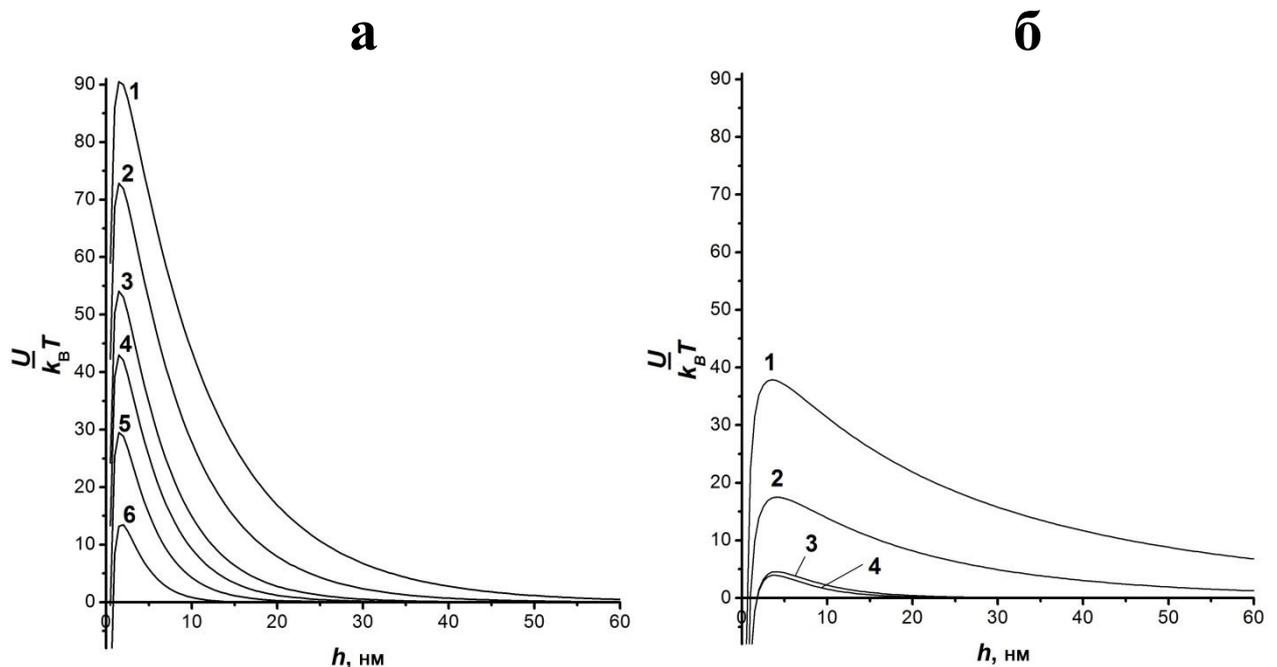


Рисунок 7.9 Диаграммы Гамакера для гидрозоля нанодiamondов; (а): при ионных силах 1 – 0.5 ммоль/л; 2 – 1.0 ммоль/л; 3 – 2.0 ммоль/л; 4 – 3.0 ммоль/л; 5 – 5.0 ммоль/л; 6 – 10.0 ммоль/л NaCl, с использованием значения  $\Psi = 111$  мВ при  $\kappa = 0.104$  нм<sup>-1</sup>, и с использованием уравнения Ошимы–Хили–Уайта для расчета других значений  $\Psi$ ; (б): при ионных силах 1 – 0.02 ммоль/л; 2 – 0.1 ммоль/л; 3 – 2.0 ммоль/л; 4 – 3.0 ммоль/л NaCl, с использованием значений  $\zeta = 62.2; 43.3; 32.4; \text{ и } 33.2$  мВ, соответственно, вместо  $\Psi_d$  в уравнении Духина.

В то время как первый подход демонстрирует очень высокий потенциальный барьер даже при 10 ммоль/л NaCl, второй находится в соответствии с экспериментально определенным значением порога коагуляции 2.8 ммоль/л NaCl, так как коагуляция возможна лишь в том случае, если  $U$  снижается до нескольких единиц  $k_B T$ . Это соответствует рекомендации использовать значение  $\zeta$  как  $\Psi_d$  в расчетах ДЛФО [275].

Можно еще предположить, что значение  $\Psi_d$  существенно превышает  $\zeta$ , но имеют значение здесь и некоторые дополнительные факторы, такие как когерентное и некогерентное притяжение между гранями, обладающими отрицательным и положительным локальным электростатическим потенциалом, согласно представлениям, развитым Барнард и др. [177, 178], а также гидрофобные и некоторые другие взаимодействия [283], неучтенные уравнением (7.3). Наконец, данные ПЭМ высушенных образцов показали, что агрегаты вероятно несферические, и могут быть охарактеризованы радиусом  $r$  только лишь приблизительно. Но маловероятно, чтобы изменился основной вывод о близости значений  $\Psi_d$  и  $\zeta$ .

Для гидрофобных или многозарядных анионов вполне вероятно дополнительное снижение  $\Psi$  из-за адсорбции.

### 7.8 Коагуляция анионными поверхностно-активными веществами

Несмотря на то, что удлинение хвоста анионных ПАВ влияет на значения ПБК (табл. 7.3), усиливая способность адсорбироваться на положительной поверхности наноалмазов, эффект значительно ниже, чем предполагалось исходя из поверхностной активности. В самом деле, эта активность возрастает в соответствии с правилом Дюкло–Траубе в 3–3.5 раза с удлинением углеводородного хвоста на одну  $\text{CH}_2$  группу [36, 284, 285]. По той же причине значение ККМ уменьшается в два раза [36, 285]. Значения порогов коагуляции ионных ПАВ зависит от их способности к адсорбции на коллоидных частицах в соответствии с вышеупомянутым правилом [36, 273]. В случае наноалмазов,

однако, пороги коагуляции уменьшаются всего лишь в 4 раза при переходе от  $C_8$  к длиннохвостовым анионам ПАВ, тогда как значения порогов для  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ , и  $C_{16}$  статистически неразличимы (табл. 7.3). Такое явление обычно связывают с ограниченной адсорбцией длинного хвоста в порах [285].

Пористый характер агрегатов наноалмазов неоднократно был указан в литературе [173, 195]. Поры могут появляться во вторичных агрегатах, образованных первичными частицами, потому что вполне вероятно, что они имеют фрактальную структуру [166, 169]. Поэтому, хотя углеродные участки ПАВ способствуют гидрофобизации границы раздела наноалмаз / вода, присоединение слишком длинных хвостов происходит с трудом. Или же нужно говорить о некоей сниженной критической плотности поверхностного заряда, допускающей коагуляцию. Такое состояние может достигаться посредством адсорбции уже алкилсульфатов (сульфонатов) со средней длиной углеводородного хвоста.

Несмотря на пористость и, при этом вероятно, рыхлую структуру агрегатов, первичные частицы прочно закреплены в них. Например, обработка ультразвуком (мощность около 50 Вт) в течение 25 мин. 0.027 % гидрозоль наноалмазов со средним размером 30 нм и коэффициентом полидисперсности  $KПД = 0.180$  приводит к появлению в системе частиц со средним размером 18 нм и фракции с микронными частицами, при этом  $KПД = 0.312$ . Но первичные частицы размером 3 нм все же не появляются после такой легкой обработки.

### **7.9 Изменения свойств гидрозоля наноалмазов при разных концентрациях**

Данные ДРС, приведенные на рисунке 7.1, показывают, что число частиц размером 3 нм уменьшается при разбавлении.

Как было указано ранее, пористость частиц с концентрацией 0.19 % подтверждает гипотезу о формировании вторичных агрегатов при более низких концентрациях наноалмазов. Более наглядно это видно на изображениях

просвечивающей электронной микроскопии (Приложение В) для концентраций от 0.036 до 0.0036 %.

Те же эффекты удалось наблюдать и методом СРС. В то же время возрастание размера частиц сопровождается уменьшением вязкости (рис. 7.10). Эти явления уже были описаны ранее в литературе для гидрозолей наноалмазов [175]. Различия в размере частиц проявляется более отчетливо при коагуляции. Около ПБК, в растворе NaCl 3 ммоль/л, средние размеры частиц 0.67, 0.13, и 0.024 % гидрозолей наноалмазов составляют 60, 87, и 244 нм, соответственно, по данным ДРС. Следует отметить, что кажущееся поглощение тоже возрастает с разбавлением (рис. 2.4, вставка).

На этом этапе исследования мы предлагаем следующее объяснение. В концентрированных растворах маленькие частицы взаимодействуют через прослойки воды и образуют так называемую периодическую коллоидную структуру [269, 271, 280], или «коллоидные кристаллы» [286, 287], что приводит к некому структурированию золя и увеличению вязкости (табл.В1 в Приложении В). Следует отметить, что при концентрациях 12 % система превращается в гель, тогда как среднее расстояние между положительно заряженными частицами с размером 2.8 нм около 10 нм. После разбавления расстояние увеличивается и более предпочтительным оказывается образование вторичных агрегатов, которые разделены друг от друга в водной среде.

Хотя теория ДЛФО неприменима для частиц размером 3 нм [279], и, как правило, периодические коллоидные структуры или коллоидные кристаллы образованы более крупными частицами, целесообразно провести аналогию с коагуляцией в «дальнем минимуме», без непосредственного контакта [269, 271]. Предлагаемая структура оказывается предпочтительной, если устанавливается баланс между притяжением и отталкиванием соседних наночастиц.

Особенности такого рода коллоидных систем были отмечены уже давно, но в основном для более крупных частиц дисперсной фазы [269, 271].

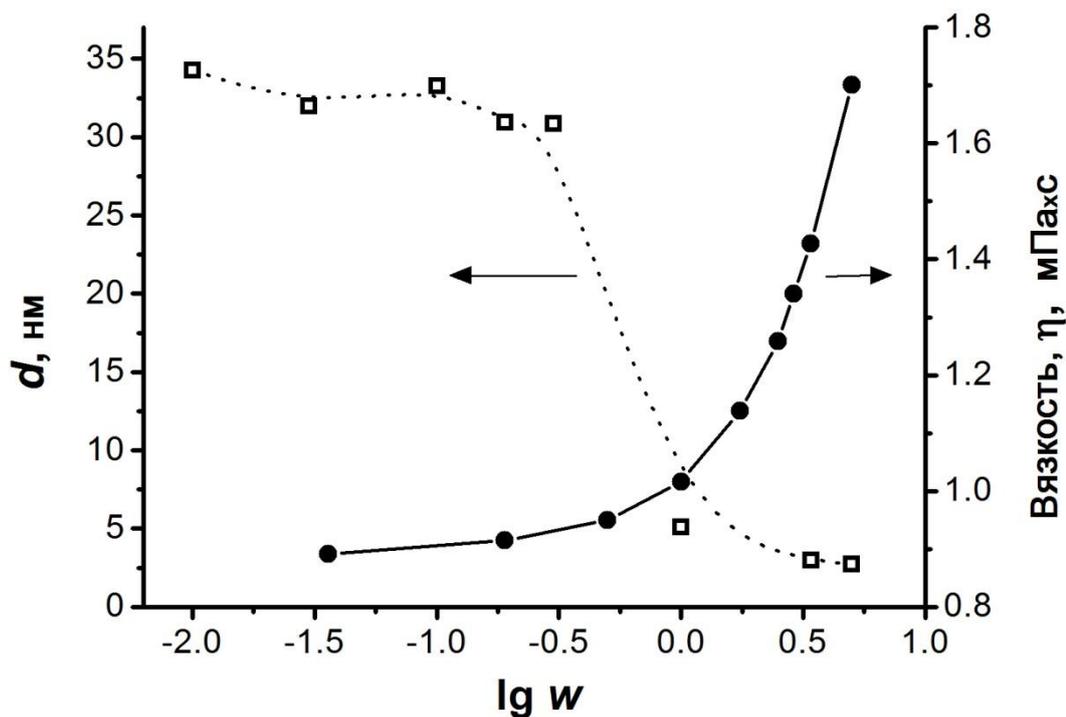


Рис. 7.10 Зависимости размера частиц (слева) и вязкости (справа) от концентрации гидрозоля наноалмазов (логарифмическая шкала).

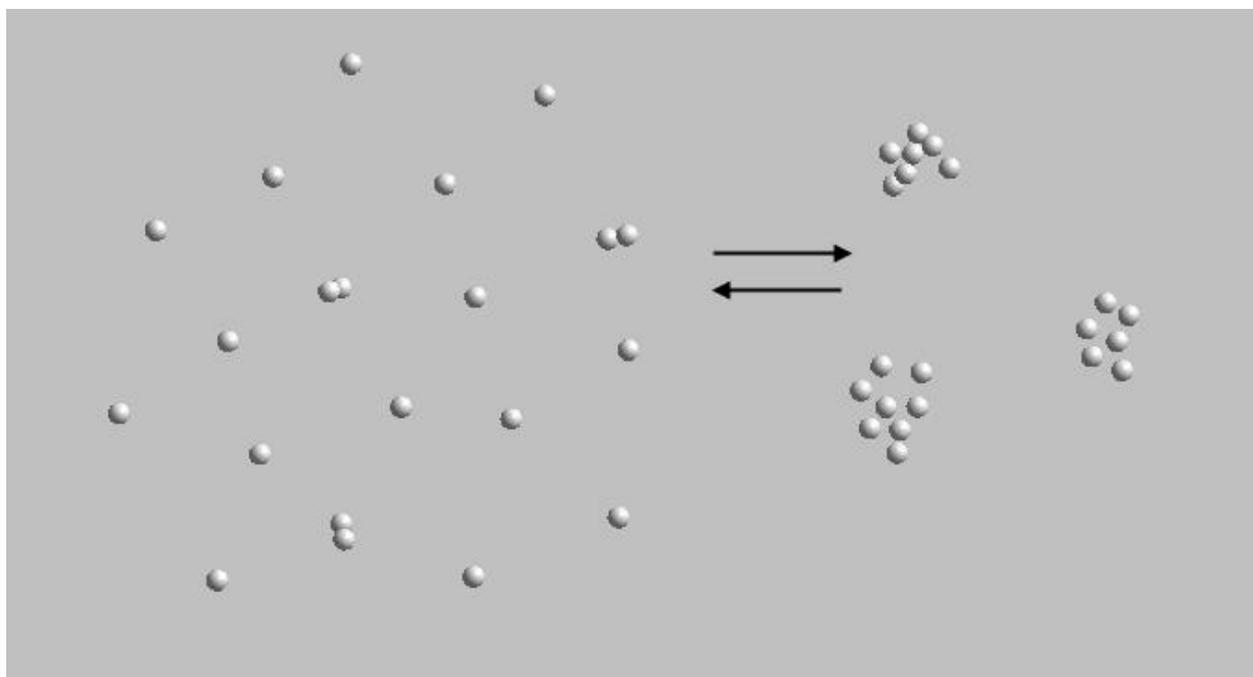


Рисунок 7.11 Схематическое изображение разбавления периодической коллоидной структуры, что в результате приводит к укрупнению частиц.

«Вторичный», или дальний минимум, являющийся следствием кооперативных взаимодействий, может быть более глубоким по сравнению со случаем взаимодействия только двух частиц. При этом фиксация частиц без прямого контакта может происходить даже если силы отталкивания превосходят силы притяжения [271]. Так называемые «структурные» силы могут также препятствовать агрегации. Малые концентрации электролита могут способствовать закреплению в дальнем минимуме, в то время как повышенные концентрации приводят, напротив, к слипанию частиц. Следует отметить, что около 3 ммоль/л ионов  $Cl^-$  уже присутствуют в исходном 5 %-ном гидрозолье наноалмазов, а добавка  $NaCl$  приводит к коагуляции этого золя при пороговой концентрации  $\approx 3$  ммоль/л.

В концентрированном гидрозолье наноалмазов зоны периодической коллоидной структуры не обязательно занимают весь объем раствора. Действительно, индекс полидисперсности, ИПД, постепенно увеличивается. Например, эти значения равны 0.590 для 5 % гидрозольа наноалмазов, 0.523 для 1 %, 0.241 и 0.190 для 0.19 % и 0.036 % гидрозольей, соответственно. Возможно, некоторое количество больших островков ассоциированных частиц присутствует в концентрированных золях. Это подтверждается данными метода ДРС для распределения рассеивающий объем–размер и интенсивность–размер частиц.

Разбавление, сопровождающееся перемешиванием системы, приводит к ослаблению кооперативных взаимодействий, при этом энтропийный фактор ( $\Delta S > 0$ ) способствует равномерному распределению частиц в большем объеме раствора. Это, в результате, приводит к разрушению некоего квазиравновесного состояния и, вероятно ступенчатой агрегации вследствие гидрофобных взаимодействий и Ван-дер-Ваальсовых (дисперсионных) сил (рис. 7.11).

Гипотеза периодических коллоидных структур выглядит здесь непротиворечивой. Однако на основании изучения различных гидрозольей детонационных наноалмазов методом малоуглового рассеяния нейтронов [166, 288-290] была предложена иная модель, а именно – модель фрактальных

структур или агрегатов (кластеров). «Легкие» и «тяжелые» кластеры разделяются с помощью процедуры фракционирования (центрифугирования) [290]. Фрактальная структура также постулируется и в других работах [166, 169]. Можно предположить, что такой характер ассоциации не противоречит нашей версии агрегатов в разбавленных растворах детонационных наноалмазов. Например, вышеупомянутые фрактальные кластеры могут быть по сути областями периодических коллоидных структур. Поэтому дальнейшее обсуждение структуры 5 %-ного гидрозоля детонационных наноалмазов с учетом данных, полученных для того же гидрозоля методами ДРС, малоуглового рассеяния нейтронов, а также дифференциальной сканирующей калориметрии [188] и  $^1\text{H}$  ЯМР магнитно-релаксационной спектроскопии [291], представляется многообещающим.

В заключение следует отметить, что при длительном (около одного года) хранении исходного гидрозоля наблюдалось его старение, проявляющееся в укрупнении частиц и снижении ПБК. Так, например, в 0.19 %-ном постаревшем гидрозоле значение ПБК для NaCl составило 0.33–0.46 ммоль/л. Однако порог для HCl остается неизменным (5.7 ммоль/л). При добавлении к состарившемуся гидрозолю 0.148 ммоль/л HCl порог для NaCl становится прежним. Вероятно, протонирование некоторых основных центров поверхности увеличивает стабильность гидрозоля наноалмазов.

Результаты работы опубликованы в [A2, A11, A12, A23, A25, A26, A28].

## 7.10 Выводы к разделу 7

1. Размер коллоидных частиц исходного 5 % раствора детонационных наноалмазов составляет  $2.8 \pm 0.6$  нм. При последовательном разбавлении до 0.01 % наблюдается возрастание размера агрегатов примерно в 10 раз, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. С учетом необычно высокой вязкости исходного гидрозоля это явление можно

объяснить в терминах образования так называемых периодических коллоидных структур (коллоидных кристаллов) в концентрированных растворах.

2. Анионные красители легко адсорбируются на коллоидных частицах, что соответствует положительному знаку зета-потенциала агрегатов. Адсорбция исследованных красителей сопровождается батохромными сдвигами длинноволновых полос поглощения.

3. Определены пороги быстрой коагуляции 0.19 % гидрозоль нанодIAMAZOV с целым рядом неорганических солей и поверхностно-активных веществ. Результаты согласуются с классическим правилом Шульце–Гарди для «положительных» зольей. Влияние одноцепочечных анионов поверхностно-активных веществ не соответствует количественному критерию Дюкло–Траубе.

4. Для неорганических анионов значения ПБК согласуются с лиотропным рядом (рядом Гофмейстера). Необычно сильное влияние гидрофильного иона гидроксила дает основание полагать, что положительный заряд частиц нанодIAMAZOV имеет кислотную природу.

5. Определение  $pK_a^{app}$  кислотно-основных индикаторов позволяет оценить значение поверхностного электрического потенциала частиц нанодIAMAZOV, который оказывается выше экспериментально измеренного электрокинетического потенциала в 2–2.5 раза в соответствии с теорией двойного электрического слоя.

6. Анализ экспериментальных данных о порогах коагуляции в терминах диаграммы Гамакера подтверждает современные представления Ликлемы и других авторов о допустимости использования значения  $\zeta$  в уравнениях теории ДЛФО.

## ВЫВОДЫ

На примере протолитических равновесий сульфоталеиновых и ксантеновых индикаторных красителей на поверхности мицелл катионных ПАВ выявлены особенности влияния ближайшего окружения ионизирующейся группы, прежде всего – поверхностной плотности заряда, наличия неионного ко-ПАВ либо гидрофобного противоиона. Расширены возможности индикаторной оценки потенциала слоя Штерна,  $\Psi$ , в том числе на поверхности твердых частиц – на примере наноалмазов. Обнаружены и интерпретированы специфические особенности данной гидрофобной дисперсии.

1. Исследование смешанных мицелл ЦТАБ–1-бутанол при помощи индикаторных красителей позволяет на основании анализа функции  $\partial(pK_a^{app})/\partial \log[Br_w^-]_T$  определить уменьшение степени связывания противоионов от  $\beta = 0.76$  в гомомицеллах до 0.40 в системе с 0.80 моль/л 1-бутанола, а также оценить изменения поверхностной плотности заряда мицелл и значение константы распределения 1-бутанола между водой и смешанными мицеллами, совпавшее с литературными данными, полученными другими физико-химическими методами.

2. Несмотря на принципиальное отличие агрегатов двуцепочечных ПАВ бромида ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония и Этония по размеру и форме от малых сферических мицелл ЦТАБ и подобных катионных ПАВ, кажущиеся константы ионизации локализованных на их поверхности одноступенчатых индикаторов при одинаковой ионной силе совпадают.

3. Результаты потенциометрического определения  $pK_a^{app}$  для флуоресцеинов в мицеллярной среде катионного ПАВ согласуются с данными, полученными спектрофотометрическим методом при использовании меньших на 1.5–2 порядка концентраций красителей.

4. Поведение красителей, способных к таутомерным превращениям, и сольватохромных индикаторов в коллоидных растворах наноалмазов принципиально отличается от такового в мицеллярных растворах таких традиционных ПАВ, как ЦТАБ. При этом красители первого типа

нецелесообразно использовать для оценки степени связывания противоионов в смешанных мицеллах катионного ПАВ с неионным, а индикатор Райхардта и родамин, гидрофобизированный длинными углеводородными цепочками, оказались непригодными для тестирования везикул двуцепочечного ПАВ (ДТДАБ).

5. Данные для индикаторных красителей, локализованных в наноразмерных каплях обращённых микроэмульсий восьми различных типов на основе катионных ПАВ, в целом согласуются с традиционной схемой протолитического равновесия. Снижение значений  $pK_a^{app}$  на 1 единицу и более при ионной силе водной фазы 0.05 моль/л согласуется с положительным электрическим потенциалом вогнутой заряженной поверхности. Однако количественное описание в терминах констант ионизации удаётся главным образом в области низких значений pH нанодисперсной воды; отклик индикаторов на варьирование кислотности при помощи ацетатных, фосфатных, боратных и ТРИС буферных системах оказывается более сложным.

6. Положительный заряд поверхности частиц использованных в настоящей работе наноалмазов [ $\zeta = +(40-60)$  мВ], облегчающий адсорбцию анионных красителей, имеет кислотную природу, что не мешает работе с кислотнo-основными индикаторами в диапазоне pH 3–4, в условиях агрегативной устойчивости гидрозолей. Найденные по стандартной методике с использованием  $pK_a^{app}$  красителей в растворах HCl значения  $\Psi$  в 2–2.5 раза превышают значения  $\zeta$ , что соответствует принципам коллоидной химии.

7. Коагуляция гидрозолей наноалмазов 11 неорганическими и 6 органическими электролитами происходит в согласии с правилом Шульце–Гарди и лиотропными рядами, при ограниченной применимости правила Дюкло–Траубе. Анализ экспериментальных данных о порогах коагуляции в терминах диаграммы Гамакера подтверждает современные представления Ликлемы и других авторов о допустимости использования значения  $\zeta$  в уравнениях теории ДЛФО.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McBain J. W. Discussion / J. W. McBain // *Trans. Faraday Soc.* – 1913. – Vol. 9. – P. 99-101.
2. Reychler A. Beiträge zur Kenntnis der Seifen / A. Reychler // *Zeitschr. Chem. Ind. Kolloide* – 1913. – Bd. 12, N. 5. – S. 277-283.
3. Hall D. G. Micellar effects on reaction rates and acid-base equilibria / D. G. Hall // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, N. 16. – P. 4287-4297.
4. Саввин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. – Москва: Наука, 1991. – 239 с.
5. *Organized solutions: Surfactants in science and technology*; CRC Press: New York, 1992; Vol. 44.
6. Minero C. Quantitative treatments of protonation equilibria shifts in micellar systems / C. Minero, E. Pelizzetti // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1992. – Vol. 37, N. 3-4. – P. 319-334.
7. Tonellato U. Reactivity and selectivity in aggregate systems / U. Tonellato // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – Vol. 70, N. 10. – P. 1961-1968.
8. Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития / С. Н. Штыков // *Журн. аналит. хим.* – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 677-785.
9. Bunton C. A. Comparisons and analyses of theoretical treatments of micellar effects upon ion-molecule reactions. Relevance to amide exchange / C. A. Bunton, A. K. Yatsimirsky // *Langmuir* – 2000. – Vol. 16, N. 14. – P. 5921-5931.
10. Concentration of Urea in Interfacial Regions of Aqueous Cationic, Anionic, and Zwitterionic Micelles Determined by Chemical Trapping / L. S. Romsted, J. Zhang, I. M. Cuccovia [et al.] // *Langmuir* – 2003. – Vol. 19, N. 22. – P. 9179-9190.

11. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Харьков: ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004. – 326 с.
12. Holmberg K. Organic reactions in microemulsions / K. Holmberg // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 2007, N. 5. – P. 731-742.
13. Khan M. N. Micellar Catalysis / M. N. Khan. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 482 p.
14. Onel L. Reactivity in organised assemblies / L. Onel, N. J. Buurma // *Annual Reports Section "B" (Organic Chemistry)*. – 2009. – Vol. 105. – P. 363-379.
15. Chernova R. K. Hydrophobic ligand-ligand interactions in multicomponent systems and their analytical significance / R. K. Chernova, S. N. Shtykov // *Z. Anal. Chem.* – 1989. – Vol. 335, N. 1. – P. 111-116.
16. Pelizzetti E. Analytical applications of organized molecular assemblies / E. Pelizzetti, E. Pramauro // *Analyt. Chim. Acta* – 1985. – Vol. 169. – P. 1-29.
17. Антонович В. Н. О влиянии поверхностно-активных веществ на реакции образования триоксифлуоронатов металлов / В. Н. Антонович, М. М. Новоселова, В. А. Назаренко // *Журн. аналит. хим.* – 1984. – Т. 39, №.7. – С. 1157-1176.
18. Pramauro E. Solubilization in micellar systems. Analytical and environmental applications. / E. Pramauro, A. B. Prevot // *Pure Appl. Chem.* – 1995. – Vol. 67, N. 4. – P. 551-559.
19. Loginova L. P. The effect of surfactant micelle media on the copper(II) and camium(II) complex formation with some ligands / L. P. Loginova, O. S. Chernysheva // *J. Mol. Liquids* – 2000. – Vol. 85, N. 3. – P. 351-359.
20. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение / С. Н. Штыков // *Журн. аналит. хим.* – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018-1028.
21. Using micelles for a new approach to fluorescent sensors for metal cations / Y. Diaz Fernandez, A. Perez Gramatges, V. Amendola [et al.] // *Chem. Commun.* – 2004. – N. 14. – P. 1650-1651.

22. Structure and dynamics of micelle-based fluorescent sensor for transition metals / Y. Díaz-Fernández, A. Pérez-Gramatges, S. Rodríguez-Calvo [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 398, N. 1–3. – P. 245-249.
23. Fluorescent sensors for  $\text{Hg}^{2+}$  in micelles: A new approach that transforms an ON–OFF into an OFF–ON response as a function of the lipophilicity of the receptor / P. Pallavicini, Y.A. Diaz-Fernandez, F. Foti [et al.] // *Chemistry – A European J.* – 2007. – Vol. 13, N. 1. – P. 178-187.
24. Pallavicini P. Micelles as nanosized containers for the self-assembly of multicomponent fluorescent sensors / P. Pallavicini, Y. A. Diaz-Fernandez, L. Pasotti // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 253, N. 17–18. – P. 2226-2240.
25. Armstrong D.W. Selectivity in pseudophase liquid chromatography / D.W. Armstrong, G.Y. Stine // *Analyt. Chem.* – 1983. – Vol. 55, N. 14. – P. 2317-2320.
26. Berthod A. *Micellar Liquid Chromatography* / A. Berthod, C. Garcia-Alvarez-Coque. – N.Y.: Marcel Dekker, 2000. – 622 p.
27. Aliphatic carboxylic acids as new modifiers for separation of 2,4-dinitrophenyl amino acids by micellar liquid chromatography / A. P. Boichenko, A. U. Kulikov, L. P. Loginova, A. L. Iwashchenko // *J. Chromatog. A* – 2007. – Vol. 1157, N. 1–2. – P. 252-259.
28. Thin layer chromatography of fluoresceine derivatives on direct and reversed stationary phases with aqueous micellar solutions / S. N. Shtykov, E. G. Sumina, E. V. Smushkina, N. V. Tyurina // *J. Planar. Chromatogr.* – 1999. – Vol. 12, N. 2. – P. 129-134.
29. Corrigan O. I. *Surfactants in pharmaceutical products and systems* / O. I. Corrigan, A. M. Healy // *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology.* – N.Y.: Marcel Dekker, 2002. – p 2639-2653.
30. Grand D. Photoionization in cationic micelles: effect of alcohol or salt addition / D. Grand // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94, N. 19. – P. 7585-7588.
31. Lisiecki I. Control of the Shape and the Size of Copper Metallic Particles / I. Lisiecki, F. Billoudet, M. P. Pileni // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N. 10. – P. 4160-4166.

32. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry / C. Reichardt, T. Welton. – Weinheim: Wiley, 2011. – 718 p.
33. Bunton C. A. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies / C. A. Bunton, G. Savelli / Advances in Physical Organic Chemistry. – N.Y.: Academic Press, 1987. – Vol. 22, p 213-309.
34. Dynamic light scattering study of cetyltrimethylammonium bromide aqueous solutions / T.G. Movchan, I. V. Soboleva, E. V. Plotnikova, A. K. Shchekin, A. I. Rusanov // Colloid J. – 2012. – Vol. 74, N. 2. – P. 239-247.
35. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов. – СПб: Химия, 1992. – 280 с.
36. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. – Москва: Мир, 1966. – с. 254-273.
37. Fromherz P. Micelle structure: a surfactant-block model / P. Fromherz // Chemical Physics Letters. – 1981. – Vol. 77, N. 3. – P. 460-466.
38. Mukerjee P. Dilute Solutions of Amphipathic Ions. I. Conductivity of Strong Salts and Dimerization / P. Mukerjee, K. J. Mysels, C. I. Dulin // J. Phys. Chem. – 1958. – Vol. 62, N. 11. – P. 1390-1396.
39. Effect of Hofmeister and Alkylcarboxylate Anionic Counterions on the Krafft Temperature and Melting Temperature of Cationic Gemini Surfactants / S. Manet, Y. Karpichev, D. Dedovets, R. Oda // Langmuir – 2013. – Vol. 29, N. 11. – P. 3518-3526.
40. Menger F. M. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules / F. M. Menger, C. A. Littau // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, N. 22. – P. 10083-10090.
41. Self-assembling systems based on amphiphilic alkyltriphenylphosphonium bromides: elucidation of the role of head group / G. A. Gainanova, G. I. Vagapova, V. V. Syakaev [et al.] // J. Coll. Int. Sci. – 2012. – Vol. 367, N. 1. – P. 327-336.

42. Захарова Л. Я. Супрамолекулярные системы на основе катионных поверхностно-активных веществ и дифильных макроциклов / Л. Я. Захарова, А. И. Коновалов // Колл. журн. – 2012. – Т. 74, №2. – С. 209-221.

43. Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution / T. Inoue, H. Ebina, B. Dong, L. Zheng // J. Coll. Int. Sci. – 2007. – Vol. 314, N. 1. – P. 236-241.

44. Functionalized Vesicles Based on Amphiphilic Boronic Acids: A System for Recognizing Biologically Important Polyols / O. Savsunenko, H. Matondo, S. Franceschi-Messant [et al.] // Langmuir – 2013. – Vol. 29, N. 10. – P. 3207-3213.

45. Novel biomimetic systems based on amphiphilic compounds with a diterpenoid fragment: Role of counterions in self-assembly / M. A. Voronin, D. R. Gabdrakhmanov, R. N. Khaibullin [et al.] // J. Coll. Int. Sci. – 2013. – Vol. 405, – P. 125-133.

46. Rusanov A. I. The Mass-Action-Law Theory of Micellization Revisited / A. I. Rusanov // Langmuir – 2014. – Vol. 30, N. 48. – P. 14443-14451.

47. Rusanov A. I. The wonderful world of micelles / A. I. Rusanov // Colloid J. – 2014. – Vol. 76, N. 2. – P. 121-126.

48. Tomašić V. Thermodynamic properties of aqueous solutions of perfluorinated ionic surfactants / V. Tomašić, A. Chittofrati, N. Kallay // Coll. Surf. A. – 1995. – Vol. 104, N. 1. – P. 95-99.

49. Мицеллообразование в растворах дезоксихолата натрия / Л. П. Богданова, О. И. Гнездилов, Б. З. Идиятуллин [и др.] // Колл. журн. – 2012. – Т. 74, №1. – С. 3-9.

50. Feitosa E. The role of counterion on the thermotropic phase behavior of DODAB and DODAC vesicles / E. Feitosa, F. R. Alves // Chem. Phys. Lipids – 2008. – Vol. 156, N. 1–2. – P. 13-16.

51. Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl sulfate micelle in water: Micellar structural characteristics and counterion distribution / C. D. Bruce, M. L. Berkowitz, L. Perera, M. D. E. Forbes // J. Phys. Chem B. – 2002. – Vol. 106, N. 15. – P. 3788-3793.

52. Molecular dynamics simulations of ionic and nonionic surfactant micelles with a generalized born implicit-solvent model / Y. Wang, J. A. Wallace, P. H. Koenig, J. K. Shen // *J. Comput. Chem.* – 2011. – Vol. 32, N. 11. – P. 2348-2358.

53. Funasaki N. Micellar effects on the kinetics and equilibrium of chemical reactions in salt solutions / Funasaki N. // *J. Phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83, N. 15. – P. 1998-2003.

54. Romsted L. S. Quantitative treatment of benzimidazole deprotonation equilibria in aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium ion (CTAX, X = Cl-, Br-, and NO<sub>3</sub>-) surfactants. 2. Effect of added salt / L. S. Romsted // *J. Phys. Chem.* – 1985. – Vol. 89, N. 23. – P. 5113-5118.

55. Mchedlov-Petrosyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects / N. O. Mchedlov-Petrosyan // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 80, N. 7. – P. 1459.

56. Ohshima H. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle / H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White // *J. Coll. Int. Sci.* – 1982. – Vol. 90, N. 1. – P. 17-26.

57. Danov K. D. The standard free energy of surfactant adsorption at air/water and oil/water interfaces: Theoretical vs. empirical approaches / K.D. Danov, P. A. Kralchevsky // *Colloid J.* – 2012. – Vol. 74, N. 2. – P. 172-185.

58. Handbook of microemulsion science and technology. – USA: Marcel Dekker, 1999. – 864 p.

59. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces: revised third edition / J. N. Israelachvili. – Academic press, 2011. – 704 p.

60. Romsted L. S. Introduction to Surfactant Self-Assembly / L. S. Romsted / *Supramol. Chem.* – John Wiley & Sons, Ltd, 2012. – p. 181-204.

61. Fernandez M. S. Lipoid pH indicators as probes of electrical potential and polarity in micelles / M. S. Fernandez, P. Fromherz // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81, N. 18. – P. 1755-1761.

62. Mukerjee P. A Study of the Surface pH of Micelles Using Solubilized Indicator Dyes / P. Mukerjee, K. Banerjee // J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68, N. 12. – P. 3567-3574.

63. Minch M. J. Effect of cationic micelles on the acidity of carbon acids and phenols. Electronic and proton nuclear magnetic resonance spectral studies of nitro carbanions in micelles / M. J. Minch, M. Giaccio, R. Wolff // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, N. 13. – P. 3766-3772.

64. Lovelock B. Properties of 4-octadecyloxy-1-naphthoic acid in micellar solutions and in monolayer films absorbed onto silica attenuated total reflectance plates / B. Lovelock, F. Grieser, T.W. Healy // J. Phys. Chem. – 1985. – Vol. 89, N. 3. – P. 501-507.

65. Bachofer S. J. Orientational binding of substituted naphthoate counterions to the tetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface / S. J. Bachofer, U. Simonis, T. A. Nowicki // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, N. 1. – P. 480-488.

66. Hartley G. S. The effect of long-chain salts on indicators: the valence-type of indicators and the protein error / G. S. Hartley // Trans. Faraday Soc. – 1934. – Vol. 30. – P. 444-450.

67. A novel probe for determination of electrical surface potential of surfactant micelles: *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. G. Yakubovskaya [et al.] // J. Phys. Org. Chem. – 2007. – Vol. 20, N. 5. – P. 332-344.

68. Fluorescent dye *N,N'*-dioctadecylrhodamine as a new interfacial acid–base indicator / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, O. N. Bezkravnaya [et al.] // Spectrochim. Acta Part A – 2008. – Vol. 69, N. 4. – P. 1125-1129.

69. Mandal D. Excited-State Proton Transfer of 1-Naphthol in Micelles / D. Mandal, S. K. Pal, K. Bhattacharyya // J. Phys. Chem A. – 1998. – Vol. 102, N. 48. – P. 9710-9714.

70. Voinov M. A. Spin-labeled ph-sensitive phospholipids for interfacial pKa determination: Synthesis and characterization in aqueous and micellar solutions /

M. A. Voinov, I. A. Kirilyuk, A. I. Smirnov // *J. Phys. Chem B.* – 2009. – Vol. 113, N. 11. – P. 3453-3460.

71. Voinov M. A. Surface electrostatics of lipid bilayers by EPR of a pH-sensitive spin-labeled lipid / M. A. Voinov, I. Rivera-Rivera, A. I. Smirnov // *Biophys. J.* – 2013. – Vol. 104, N. 1. – P. 106-116.

72. Grieser F. The physicochemical properties of self-assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques / F. Grieser, C. J. Drummond // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, N. 20. – P. 5580-5593.

73. Machado V.G. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes / V.G. Machado, R.I. Stock, C. Reichardt // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114, N. 20. – P. 10429-10475.

74. Funasaki N. The effect of the solvent property of the surfactant micelle on the dissociation constants of weak electrolytes / N. Funasaki // *Nippon Kagaku Kaishi.* – 1976. – Vol. 1976, N. 5. – P. 722-726.

75. Healy T. W. Application of spectroscopic  $pK_a$  probes for the determination of interfacial electrostatic potentials / T. W. Healy, B. Lovelock, F. Grieser / *Solid/Liquid Dispersions.* – London: Academic Press Inc, 1987. – p 275-292.

76. Drummond C. J. A single spectroscopic probe for the determination of both the interfacial solvent properties and electrostatic surface potential of model lipid membranes / C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1986. – Vol. 81. – P. 95-106.

77. Drummond C. J. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 2.-Sulphonephthalein indicators / C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* – 1989. – Vol. 85, N. 3. – P. 537-550.

78. Hartley G. S. Ionic concentrations at interfaces / G. S. Hartley, J. W. Roe // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – Vol. 35, – P. 101-109.

79. Funasaki N. The dissociation constants of acid-base indicators on the micellar surface of dodecyldimethylamine oxide / Funasaki N. // *J. Coll. Int. Sci.* – 1977. – Vol. 60, N. 1. – P. 54-59.

80. Titration of fatty acids solubilized in cationic, nonionic, and anionic micelles. Theory and experiment / F. L. B. da Silva, D. Bogren, O. Söderman [et al.] // *J. Phys. Chem B.* – 2002. – Vol. 106, N. 13. – P. 3515-3522.

81. Simulating pH titration of a single surfactant in ionic and nonionic surfactant micelles / B. H. Morrow, Y. Wang, J. A. Wallace [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115, N. 50. – P. 14980-14990.

82. Söderman O. Titration of fatty acids solubilized in cationic and anionic micelles. Calorimetry and thermodynamic modeling / O. Söderman, B. Jönsson, G. Olofsson // *J. Phys. Chem B.* – 2006. – Vol. 110, N. 7. – P. 3288-3293.

83. Drummond C. J. Absorption spectra and acid-base dissociation of the 4-alkyl derivatives of 7-hydroxycoumarin in self-assembled surfactant solution: comments on their use as electrostatic surface potential probes / C. J. Drummond, F. Grieser // *Photochem. Photobiol.* – 1987. – Vol. 45, N. 1. – P. 19-34.

84. Мчедлов-Петросян Н. О. Кислотность в ультрамикрорегетерогенных системах: влияние неионных добавок на кислотно-основные равновесия красителей, связанных мицеллами ионогенных поверхностно-активных веществ / Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Пличко, А. С. Шумахер // *Хим. физ.* – 1996. – Т. 15, №11. – С. 105-120.

85. Silina Y. E. Sorption of hydrophilic dyes on anodic aluminium oxide films and application to pH sensing / Y. E. Silina, T. A. Kuchmenko, D. A. Volmer // *The Analyst.* – 2015. – Vol. 140, N. 3. – P. 771-778.

86. Водолазкая Н. А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. – Харьков: Изд. ХНУ, 2014. – 460 с.

87. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние катионного поверхностно-активного вещества на протолитические свойства некоторых трифенилметановых красителей / Н. О. Мчедлов-Петросян, В. Н. Клещевникова // *Журн. общей химии* – 1990. – Т. 60, № 4. – С. 900-911.

88. Vitha M. F. Study of the polarity and hydrogen-bond ability of dodecyltrimethylammonium bromide micelles by the Kamlet–Taft solvatochromic

comparison method / M. F. Vitha, P. W. Carr // *J. Phys. Chem B.* – 1998. – Vol. 102, N. 11. – P. 1888-1895.

89. Mchedlov-Petrosyan N. O. Influence of the cetyltrimethylammonium chloride micellar pseudophase on the protolytic equilibria of oxyxanthene dyes at high bulk phase ionic strength / N. O. Mchedlov-Petrosyan, V. N. Kleshchevnikova // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1994. – Vol. 90, N. 4. – P. 629-640.

90. Seguchi K. Effects of surfactants on the visible spectra and acidity of substituted phenols / K. Seguchi // *Yukugaku.* – 1979. – Vol. 28, N. 1. – P. 20-25.

91. Ельцов С. В. Ионизация длинноцепочечных жирных кислот в мицеллах ПАВ / С. В. Ельцов, З. В. Барсова // *Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”.* – 2008. – Вип. 16(39), № 820. – С. 292-298.

92. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние солей на ионизацию индикаторов в слое Штерна катионных мицелл / Н. О. Мчедлов-Петросян, Л. П. Логинова, В. Н. Клещевникова // *Журн. физ. химии.* – 1993. – Т. 67, №8. – С. 1649-1653.

93. Nature of cationic poly(propylenimine) dendrimers in aqueous solutions as studied using versatile indicator dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, E. Y. Bryleva, N. A. Vodolazkaya [et al.] // *Langmuir* – 2008. – Vol. 24, N. 11. – P. 5689-5699.

94. Drummond C. J. Interfacial properties of a novel group of solvatochromic acid-base indicators in self-assembled surfactant aggregates / C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // *J. Phys. Chem.* – 1988. – Vol. 92, N. 9. – P. 2604-2613.

95. Потенциал поверхности и электрогенные реакции на границе раздела мицеллярной и водной фаз / Е. В. Хаула, Н. К. Зайцев, А. Е. Галашин [et al.] // *Журн. физ. химии.* – 1990. – Т. 64, №9. – С. 2485-2492.

96. Bellare J. R. Seeing micelles / J. R. Bellare, T. Kaneko, D. F. Evans // *Langmuir* – 1988. – Vol. 4, N. 4. – P. 1066-1067.

97. Counterion-induced transformations of cationic surfactant micelles studied by using the displacing effect of solvatochromic pyridinium N-phenolate

betaine dyes / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, A. A. Kornienko [et al.] // *Langmuir* – 2005. – Vol. 21, N. 16. – P. 7090-7096.

98. Mchedlov-Petrosyan N. O. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium N-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles? / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, C. Reichardt // *Coll. Surf. A.* – 2002. – Vol. 205, N. 3. – P. 215-229.

99. Magid L. J. The surfactant–polyelectrolyte analogy / L. J. Magid // *J. Phys. Chem B.* – 1998. – Vol. 102, N. 21. – P. 4064-4074.

100. Abdel-Rahem R. The influence of hydrophobic counterions on micellar growth of ionic surfactants / R. Abdel-Rahem // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 2008. – Vol. 141, N. 1–2. – P. 24-36.

101. Structure of a monolayer of hexadecyltrimethylammonium *p*-tosylate at the air–water interface / G. R. Bell, C. D. Bain, Z. X. Li [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119, N. 42. – P. 10227-10228.

102. Cassidy M. A. Surface potentials and ion binding in tetradecyltrimethylammonium bromide/sodium salicylate micellar solutions / M.A. Cassidy, G. G. Warr // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, N. 8. – P. 3237-3240.

103. Study of aqueous tetradecyltrimethylammonium bromide-Brij 35 solutions by ion activity measurements / E. B. Abuin, E. A. Lissi, R. Nunez, A. Olea // *Langmuir* – 1989. – Vol. 5, N. 3. – P. 753-757.

104. Rathman J. F. Counterion binding on mixed micelles / J. F. Rathman, J.F. Scamehorn // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88, N. 24. – P. 5807-5816.

105. Rathman J. F. Counterion binding on mixed micelles: effect of surfactant structure / J. F. Rathman, J. F. Scamehorn // *Langmuir* – 1987. – Vol. 3, N. 3. – P. 372-377.

106. Modification of the properties of NaDS micellar solutions by adding electrolytes and non-electrolytes: investigations with decyl eosin as a  $pK_a$ -probe / L. P. Loginova, L. V. Samokhina, N. O. Mchedlov-Petrosyan [et al.] // *Coll. Surf. A.* – 2001. – Vol. 193, N. 1–3. – P. 207-219.

107. Arenediazonium salts: new probes of the interfacial compositions of association colloids. 1. Basic approach, methods, and illustrative applications / A. Chaudhuri, J. A. Loughlin, L. S. Romsted, J. Yao // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, N. 18. – P. 8351-8361.

108. Chaudhuri A. Arenediazonium salts: new probes of the interfacial compositions of association colloids. 2. Binding constants of butanol and hexanol in aqueous three-component cetyltrimethylammonium bromide microemulsions / A. Chaudhuri, L. S. Romsted, J. Yao // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, N. 18. – P. 8362-8367.

109. Effect of pentanol on the mean interfacial solvent and electrostatic characteristics of cationic micelles / J. Kibblewhite, C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, N. 18. – P. 4658-4660.

110. Abu-Hamdiyyah M. Amphiphilic coaggregation with cetyltrimethylammonium bromide / M. Abu-Hamdiyyah // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, N. 7. – P. 1345-1349.

111. Aggregation behavior of aqueous dioctadecyl-dimethylammonium bromide/monoolein mixtures: A multitechnique investigation on the influence of composition and temperature / I.M.S.C. Oliveira, J. P.N. Silva, E. Feitosa [et al.] // *J. Coll. Int. Sci.* – 2012. – Vol. 374, N. 1. – P. 206-217.

112. Feitosa E. Reversibility of thermal transitions in dilute dioctadecyl-dimethylammonium bromide vesicles / E. Feitosa, R. Adati // *J. Surf. Deterg.* – 2014. – Vol. 17, N. 5. – P. 1055-1058.

113. Structure and frictional properties of self-assembled surfactant monolayers / Y. Liu, D. F. Evans, Q. Song, D. W. Grainger // *Langmuir* – 1996. – Vol. 12, N. 5. – P. 1235-1244.

114. Control of aggregate structure with mixed counterions in an ionic double-chained surfactant / D. D. Miller, J. R. Bellare, T. Kaneko, D. F. Evans // *Langmuir* – 1988. – Vol. 4, N. 6. – P. 1363-1367.

115. Robinson B. H. On the concept of driving force applied to micelle and vesicle self-assembly / B.H. Robinson, S. Bucak, A. Fontana // *Langmuir* – 2000. – Vol. 16, N. 22. – P. 8231-8237.

116. Vesicle–micelle transition in aqueous mixtures of the cationic dioctadecyldimethylammonium and octadecyltrimethylammonium bromide surfactants / F. R. Alves, M. E. D. Zaniquelli, W. Loh [et al.] // *J. Coll. Int. Sci.* – 2007. – Vol. 316, N. 1. – P. 132-139.

117. Lukac S. Surface potential at surfactant and phospholipid vesicles as determined by amphiphilic pH indicators / S. Lukac // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87, N. 24. – P. 5045-5050.

118. Meaning and structure of amphiphilic phases: inferences from video-enhanced microscopy and cryotransmission electron microscopy / D.D. Miller, J. R. Bellare, D. F. Evans [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, N. 3. – P. 674-685.

119. Aggregation behavior and interface properties of mixed surfactant systems gemini 14-s-14/CTABr / A.B. Mirgorodskaya, Y. Karpichev, L. Y. Zakharova [et al.] // *Coll. Surf. A.* – 2014. – Vol. 457. – P. 425-432.

120. Карпичев Е. А. Изучение влияния длины цепи карбоксилатного противоиона на полярность мицеллярного микроокружения димерных ПАВ / Е.А. Карпичев // *Вопросы химии и хим. технологии* – 2009. – № 5. – С. 140-145.

121. Пушкаревская Е. В. Кислотно-основные равновесия сульфопфталеиновых индикаторов в мицеллярных растворах катионного димерного ПАВ / Е. В. Пушкаревская, С. В. Шеховцов, Н. А. Водолазкая // *Вісник Харківського національного університету. Серія "Хімія"*. – 2013. – Вип. 22(45), № 1085. – С. 99-105.

122. The difference between the aggregates of short-tailed and long-tailed cationic calix[4]arene in water as detected using fluorescein dyes / T.A. Cheipesh, E. S. Zagorulko, N. O. Mchedlov-Petrossyan [et al.] // *J. Mol. Liquids* – 2014. – Vol. 193. – P. 232-238.

123. Crans D. C. The conundrum of pH in water nanodroplets: sensing pH in reverse micelle water pools / D. C. Crans, N. E. Levinger // *Accounts Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45, N. 10. – P. 1637-1645.

124. Водолазкая Н. А. Специфика протекания протолитических реакций в обращенных микрокаплях на основе Аэрозоля ОТ / Н. А. Водолазкая // *Вісник Харківського національного університету. Серія "Хімія"*. – 2011. – Вип. 20(43), № 976. – С. 100-113.

125. Interactions of small molecules with reverse micelles / J.J. Silber, A. Biasutti, E. Abuin, E. Lissi // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1999. – Vol. 82, N. 1–3. – P. 189-252.

126. Melo E. P. Reverse micelles and protein biotechnology / E. P. Melo, M. R. Aires-Barros, J. M. S. Cabral // *Biotechnology Annual Review, Elsevier* – 2001. – Vol. 7. – P. 87-129.

127. Vincenzo Turco L. Reversed micelles as nanometer-size solvent media / L. Vincenzo Turco // *Nano-Surface Chemistry, CRC Press, 2001.* – P. 691.

128. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers / S. Santra, P. Zhang, K. Wang [et al.] // *Analyt. Chem.* – 2001. – Vol. 73, N. 20. – P. 4988-4993.

129. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria / O. A. El Seoud // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1989. – Vol. 30. – P. 1-30.

130. El Seoud O. A. Acid-base indicator equilibria in the presence of cationic reversed micelles in chloroform / O. A. El Seoud, R. C. Vieira, A. M. Chinelatto // *J. Chem. Res. (S)*. – 1984. – Vol., N. 3. – P. 80-81.

131. 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.

132. Hasanin T. H. Acid-base behavior of rhodamine B in a reversed micellar medium of cetyltrimethylammonium chloride in 1-hexanol-cyclohexane/water / T.H. Hasanin, S. Tsukahara, T. Fujiwara // *Analyt. Sci.* – 2010. – Vol. 26, N. 12. – P. 1247-1254.

133. Great enhancement in the oxidation ability of dilute nitric acid in nanoscale water-droplets of reverse micelle systems / M. Hojo, T. Ueda, C. Daike [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – Vol. 79, N. 8. – P. 1215-1222.

134. Effect of the interface on the photophysics of eosin-Y in reverse micelles / E. M. Arbeloa, G. V. Porcal, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2013. – Vol. 252. – P. 31-36.

135. Eastoe J. Small-angle neutron scattering from dilute didodecyldimethylammonium bromide water-in-oil microemulsions. Evidence for polymer-like aggregates / J. Eastoe // *Langmuir* – 1992. – Vol. 8, N. 6. – P. 1503-1506.

136. Eastoe J. Water-induced structural changes within the L2 phase of didodecyldimethylammonium bromide-cyclohexane-water systems / J. Eastoe, R.K. Heenan // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1994. – Vol. 90, N. 3. – P. 487-492.

137. FT-IR and  $^1\text{H}$  NMR studies of the state of solubilized water in water-in-oil microemulsions stabilized by mixtures of single- and double-tailed cationic surfactants / A. Bumajdad, M. Madkour, E. Shaaban, O.A. El Seoud // *J. Coll. Int. Sci.* – 2013. – Vol. 393. – P. 210-218.

138.  $E_T(30)$  as a probe for the interfacial microenvironment of water-in-oil microemulsions / M. B. Lay, C. J. Drummond, P. J. Thistlethwaite, F. Grieser // *J. Coll. Int. Sci.* – 1989. – Vol. 128, N. 2. – P. 602-604.

139. 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 [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114, N. 13. – P. 4551-4564.

140. Fluorescence probes in reversed micelles. Luminescence intensities, lifetimes, quenching, energy transfer, and depolarization of pyrene derivatives in cyclohexane in the presence of dodecylammonium propionate aggregates / G. D. Correll, R. N. Cheser, F. Nome, J. H. Fendler // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1978. – Vol. 100, N. 4. – P. 1254-1262.

141. Correlating proton transfer dynamics to probe location in confined environments / M. Sedgwick, R. L. Cole, C. D. Rithner [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, N. 29. – P. 11904-11907.

142. Effects of solubilized dodecylamine on the microstructure of cetylpyridinium bromide-n-butanol-hexane-water system studied by pulsed-gradient spin echo NMR and ESR spin label methods / Y. F. Zuev, N. N. Vylegzhanina, B.Z. Idiyatullin, A. B. Mirgorodskaya // *Appl. Magn. Reson.* – 2003. – Vol. 25, N. 1. – P. 65-77.

143. 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.

144. Altamirano M. S. Photoionization processes of charged pyrene derivatives in reverse micelles. The effect of the interfacial charge / M. S. Altamirano, C. M. Previtali // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2015. – Vol. 310, – P. 165-170.

145. Evans D. F. Ion binding and the hydrophobic effect / D. F. Evans, B.W. Ninham // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87, N. 24. – P. 5025-5032.

146. Interaction of dipicolinatodioxovanadium(v) with polyatomic cations and surfaces in reverse micelles / J. Stover, C. D. Rithner, R. A. Inafuku [et al.] // *Langmuir* – 2005. – Vol. 21, N. 14. – P. 6250-6258.

147. Basu S. 3,3'-Diethyloxacarbocyanine iodide: A new microviscosity probe for micelles and microemulsions / S. Basu, S. Mondal, D. Mandal // *Coll. Surf. A.* – 2010. – Vol. 363, N. 1-3. – P. 41-48.

148. Influence of gold nanoparticles of varying size in improving the lipase activity within cationic reverse micelles / S. Maiti, D. Das, A. Shome, P. K. Das // *Chemistry – A European J.* – 2010. – Vol. 16, N. 6. – P. 1941-1950.

149. 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.

150. Vieira R. C. Effect of a positively charged water-in-oil microemulsion on the apparent pK<sub>a</sub> of a hydrophilic indicator / R.C. Vieira, O. A. El Seoud // *J. Coll. Int. Sci.* – 1991. – Vol. 141, N. 1. – P. 295-298.

151. Nome F. Indicators in benzene in the presence of dodecylammonium propionate / F. Nome, S. A. Chang, J. H. Fendler // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* – 1976. – Vol. 72. – P. 296-302.

152. Miyoshi N. Buffer action of reversed micelles / N. Miyoshi, G. Tomita // *Zeitschr. Naturforsch. B.* – 1980. – Vol. 35, – P. 736-740.

153. The synthesis of some water insoluble dyes for the measurement of pH in water immiscible solvents / L. Brown, P. J. Halling, G. A. Johnston [et al.] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1990. – Vol., N. 12. – P. 3349-3353.

154. Krueger A. Beyond the shine: recent progress in applications of nanodiamond / A. Krueger // *J. Mat. Chem.* – 2011. – Vol. 21, N. 34. – P. 12571-12578.

155. The properties and applications of nanodiamonds / V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi // *Nature Nano* – 2012. – Vol. 7, N. 1. – P. 11-23.

156. Shenderova O. A. Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications (Second Edition) / O. A. Shenderova, D. M. Gruen – Oxford: William Andrew Publishing, 2012. – 584 p.

157. Osawa E. Deagglomeration of Detonation Nanodiamond / E. Osawa, S. Sasaki, R. Yamanoi // Yamanoi In Ultrananocrystalline Diamond (Second Edition) – Oxford: William Andrew Publishing, 2012. – P. 165-179.

158. Chang L. Y. Confirmation of the electrostatic self-assembly of nanodiamonds / L.Y. Chang, E. Osawa, A. S. Barnard // *Nanoscale* – 2011. – Vol. 3, N. 3. – P. 958-962.

159. Osawa E. Nanodiamond – an emerging nano-carbon material / E. Osawa // *Handbook of Advanced Ceramics* – Oxford: Academic Press, 2013. – P. 89-102.

160. Corrigendum: Formation of nanodiamonds at near-ambient conditions via microplasma dissociation of ethanol vapour / A. Kumar, P. Ann Lin, A. Xue [et al.] // *Nature Commun.* – 2014. – Vol. 5, – P. 1-8.

161. Osawa E. Nanodiamond and its application to drug delivery / E. Osawa, D. Ho // *J. Med. Allied Sci.* – 2012. – Vol. 2, N. 2. – P. 31-40.

162. Understanding the Surfaces of Nanodiamonds / J. T. Paci, H.B. Man, B. Saha [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117, N. 33. – P. 17256-17267.

163. Communication: Three-dimensional model for phonon confinement in small particles: Quantitative bandshape analysis of size-dependent Raman spectra of nanodiamonds / V. I. Korepanov, H. Witek, H. Okajima [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 140, N. 4. – P. 0411071-0411074.

164. Hees J. Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles / J. Hees, A. Kriele, O. A. Williams // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 509, N. 1–3. – P. 12-15.

165. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles / O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker [et al.] // *ACS Nano* – 2010. – Vol. 4, N. 8. – P. 4824-4830.

166. Aggregate structure in concentrated liquid dispersions of ultrananocrystalline diamond by small-angle neutron scattering / M. V. Avdeev, N. N. Rozhkova, V. L. Aksenov [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, N. 22. – P. 9473-9479.

167. Shenderova O. Seeding slurries based on detonation nanodiamond in DMSO / O. Shenderova, S. Hens, G. McGuire // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – Vol. 19, N. 2–3. – P. 260-267.

168. Desai C. Aggregation behavior of nanodiamonds and their functionalized analogs in an aqueous environment / C. Desai, K. Chen, S. Mitra // *Envir. Science: Processes & Impacts.* – 2014. – Vol. 16, N. 3. – P. 518-523.

169. Electrokinetic properties of detonation nanodiamond aggregates in aqueous KCl solutions / F.Gareeva, N. Petrova, O. Shenderova, A. Zhukov // *Coll. Surf. A: Phys.chem. Eng. Asp.* – 2014. – Vol. 440. – P. 202-207.

170. Electrostatically mediated adsorption by nanodiamond and nanocarbon particles / N. Gibson, T.-J. Luo, O. Shenderova [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol. 14, N. 3. – P. 1-12.

171. Colloidal stability of modified nanodiamond particles / N. Gibson, O. Shenderova, T.J. M. Luo [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2009. – Vol. 18, N. 4. – P. 620-626.

172. Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids / M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi [et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – Vol. 19, N. 9. – P. 1201-1206.

173. Interpretation of electrokinetic measurements of nanodiamond particles / N. Petrova, A. Zhukov, F. Gareeva [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2012. – Vol. 30. – P. 62-69.

174. Zhukov A. N. Comprehensive study of electrostatic properties of detonation nanodiamond particle agglomerates in aqueous KCl solutions / A. Zhukov N., F. R. Gareeva, A. E. Aleksenskii // *Coll. J.* – 2012. – Vol. 74, N. 4. – P. 463-471.

175. Correlation between viscosity and absorption of electromagnetic waves in an aqueous UNCD suspension / A.Y. Vul, E. D. Eydelman, M. Inakuma, E. Ōsawa // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – Vol. 16, N. 12. – P. 2023-2028.

176. Fluorescent dye adsorption on nanocarbon substrates through electrostatic interactions / N. M. Gibson, T. J. M. Luo, O. Shenderova [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – Vol. 19, N. 2–3. – P. 234-237.

177. Barnard A. S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates / A. S. Barnard // *J. Mat. Chem.* – 2008. – Vol. 18, N. 34. – P. 4038-4041.

178. Barnard A. S. The impact of structural polydispersivity on the surface electrostatic potential of nanodiamond / A. S. Barnard, E. Osawa // *Nanoscale* – 2014. – Vol. 6, N. 2. – P. 1188-1194.

179. Barnard A. S. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals / A. S. Barnard, M. Sternberg // *J. Mat. Chem.* – 2007. – Vol. 17, N. 45. – P. 4811-4819.

180. Jiang T. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation / T. Jiang, K. Xu // *Carbon* – 1995. – Vol. 33, N. 12. – P. 1663-1671.

181. Jiang T. FTIR studies on the spectral changes of the surface functional groups of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation after treatment in hydrogen, nitrogen, methane and air at different temperatures / T. Jiang, K. Xu, S. Ji // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – Vol. 92, N. 18. – P. 3401-3406.

182. Ji S. FTIR study of the adsorption of water on ultradispersed diamond powder surface / S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – Vol. 133, N. 4. – P. 231-238.

183. Mironov E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption / E. Mironov, A. Koretz, E. Petrov // *Diamond Relat. Mater.* – 2002. – Vol. 11, N. 3. – P. 872-876.

184. Кулакова И. И. Химия поверхности наноалмазов / И.И. Кулакова // *Физика тв. тела.* – 2004. – Т. 46, №4. – С. 636-643.

185. Effect of sodium oleate adsorption on the colloidal stability and zeta potential of detonation synthesized diamond particles in aqueous solutions / X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu, B. Wang // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – Vol. 14, N. 2. – P. 206-212.

186. Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air / O. Shenderova, I. Petrov, J. Walsh [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – Vol. 15, N. 11–12. – P. 1799-1803.

187. Mochalin V. Contribution of functional groups to the raman spectrum of nanodiamond powders / V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21, N. 2. – P. 273-279.

188. Proskurnin Improving the dispersity of detonation nanodiamond: differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders / M.V. Korobov, D. S. Volkov, N. V. Avramenko [et al.] // *Nanoscale* – 2013. – Vol. 5, N. 4. – P. 1529-1536.

189. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration / A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa [et al.] // *Carbon* – 2005. – Vol. 43, N. 8. – P. 1722-1730.

190. Synthesis of nanodiamond–daunorubicin conjugates to overcome multidrug chemoresistance in leukemia / H.B. Man, H. Kim, H.-J. Kim [et al.] // *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* – 2014. – Vol. 10, N. 2. – P. 359-369.

191. Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR studies / O. Shenderova, A.M. Panich, S.Moseenkov [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115, N. 39. – P. 19005-19011.

192. Wang Z. Surface modification and intrinsic green fluorescence emission of a detonation nanodiamond / Z. Wang, C. Xu, C. Liu // *J. Mat. Chem. C.* – 2013. – Vol. 1, N. 40. – P. 6630-6636.

193. Gram-scale fractionation of nanodiamonds by density gradient ultracentrifugation / W. Peng, R. Mahfouz, J. Pan [et al.] // *Nanoscale* – 2013. – Vol. 5, N. 11. – P. 5017-5026.

194. Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines / E. V. Basiuk, A. Santamaría-Bonfil, V. Meza-Laguna [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 275, – P. 324-334.

195. Aleksenskiy A. E. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds / A.E. Aleksenskiy, E. D. Eydelman, A. Y. Vul // *Nanosci. Nanotech. Lett.* – 2011. – Vol. 3, N. 1. – P. 68-74.

196. Медична фізика: молекулярні аспекти / В.Ф. Чехун, К.О. Чалий, Ю. Ф. Забашта [et al.] // *Укр. фіз. журн.* – 2015. – Т. 60, №9. – С. 895-907.

197. Kanyuk M. I. Use of nanodiamods in biomedicine / M. I. Kanyuk // *Biotechnol. Acta* – 2015. – Vol. 8, N. 2. – P. 9-25.

198. Arnault J. C. Surface modifications of nanodiamonds and current issues for their biomedical applications / J.C. Arnault / *Novel Aspects of Diamond*, Springer, 2015. – Vol. 121, P. 85-122.

199. Probing interfacial water on nanodiamonds in colloidal dispersion / T. Petit, H. Yuzawa, M. Nagasaka [et al.] // *J. Phys. Chem. Letters* – 2015. – Vol. 6, N. 15. – P. 2909-2912.

200. Osawa E. Novel features of nanoscience compared to physics and chemistry / E. Osawa // *Укр. фіз. журн.* – 2015. – Т. 60, № 9. – С. 938-943.

201. Isaenko Y. Reporter molecules for nanosized lyophilic dispersions. 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate in aqueous micellar solutions of colloidal surfactants / Y. Isaenko, N. A. Vodolazkaya, N. O. Mchedlov-Petrosyan // *Functional Mater.* – 2006. – Vol. 13, N. 3. – P. 423-425.

202. Fischer O. Zur Kenntnis der Fluorescein-methyläther / O. Fischer, E. Hepp // *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* – 1913. – Bd. 46, N. 2. – S. 1951-1959.

203. Ionization and tautomerism of methyl fluorescein and related dyes / N.O. Mchedlov-Petrosyan, T.A. Cheipesh, S.V. Shekhovtsov [et al.] // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2015. – Vol. 150, N. 5. – P. 151-161.

204. Orndorff W. R. Sulfonefluorescein and dihydroxybenzoyl-benzene-ortho-sulfonic acid, and some of their derivatives / W.R. Orndorff, R. S. Vose // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1924. – Vol. 46, N. 8. – P. 1896-1912.

205. Сусленникова В. М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева. – Ленинград: Химия, 1978. – 139с.

206. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

207. Фомин П. А. Исследование бактерицидных ионообменных сорбентов / П. А. Фомин, Ю. А. Лейкин, Т. А. Черкасова // *Успехи в химии и хим. технологии.* – 2008. – Т. 22, № 13(93). – С. 10-14.

208. Бугаевский А.А. Объединение оценок параметров, полученных в нескольких сериях спектрофотометрических или потенциометрических

измерений / А.А. Бугаевский, Л. Е. Никишина, А. В. Мутин // Укр. хім. журн. – 1990. – Т. 56, №7. – С. 775-778.

209. Albert A. The Determination of Ionization Constants; Third ed. / A. Albert, E. P. Serjeant. – USA: Chapman and Hall, 1984. – 218 p.

210. Бейтс Р. Определение рН / Р. Бейтс. – Ленинград: Химия, 1968. – 380 с.

211. Taguchi G. Quality Engineering: The Taguchi Method / G. Taguchi, S. Chowdhury, Y. Wu // Taguchi's Quality Engineering Handbook. – L.: John Wiley & Sons, 2007. – P. 56-123.

212. Sasaki S. Dispersion of detonation nanodiamond: / S. Sasaki, R. Yamanoi, E. Ōsawa / A Progress Report, presented before the 46th Fullerenes-Nanotubes-Graphenes General Symposium University of Tokyo. – 2013, Oral 1-4. – P. 12.

213. Gamboa C. High viscosities of cationic and anionic micellar solutions in the presence of added salts / C. Gamboa, L. Sepúlveda // J. Coll. Int. Sci. – 1986. – Vol. 113, N. 2. – P. 566-576.

214. Взаимосвязь между реологическими свойствами мицеллярных растворов и поведением кислотно-основных и сольватохромных индикаторов. Система  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$ . / А.В. Тимий, Н.О. Мchedlov-Петросян, Е.Н. Глазкова [и др.] // Вестник Харьковского национального университета. Серия "Химия". – 1998. – Вып. 2, № 420. – С. 235-243.

215. Vachofer S. J., U. Simonis determination of the ion exchange constants of four aromatic organic anions competing for a cationic micellar interface / S.J. Vachofer, U. Simonis // Langmuir – 1996. – Vol. 12, N. 7. – P. 1744-1754.

216. Sepulveda L. Absorbances of solutions of cationic micelles and organic anions / L. Sepulveda // J. Coll. Int. Sci. – 1974. – Vol. 46, N. 3. – P. 372-379.

217. Vodolazkaya N. A. Differentiating impact of the AOT-stabilized droplets of water-in-octane microemulsions as examined using halogenated fluoresceins as molecular probes / N.A. Vodolazkaya, Y.A. Kleshchevnikova, N. O. Mchedlov-Petrossyan // J. Mol. Liquids – 2013. – Vol. 187. – P. 381-388.

218. Мчедлов-Петросян Н.О. Химическое равновесие многофункциональных соединений ксантенового и трифенилметанового рядов в неводных средах: диссертация на соискание доктора хим. наук: 02.00.04 - Физическая химия / Николай Отарович Мчедлов-Петросян; Российская академия наук, Институт химии неводных растворов. – Иваново, 1992. – 619 с.

219. Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions / R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, P. Lianos // *J. Coll. Int. Sci.* – 1981. – Vol. 80, N. 1. – P. 208-223.

220. Bury R. Extreme nonideal micellar solubilization behavior of benzyl alcohol in binary surfactant mixtures of benzyldimethyltetradecylammonium chloride and trimethyltetradecylammonium chloride / R. Bury, E. Souhalia, C. Treiner // *J. Phys. Chem.* – 1991. – Vol. 95, N. 9. – P. 3824-3829.

221. Kulic J. Stanoveni Kriticke Micelarni Koncentrace Kationickych Tenzidu A Jejiho Ovlivneni Teplotou, Iontovon Silou a pH / J. Kulic, T. Vitacek // *Sbornik Ved. Prac. Pardubice, Inst. Chem. Technol.* – 1986. – Vol. 49 b, – P. 369-379.

222. Bartet D. Sepulveda Association of anions to cationic micelles / D. Bartet, C. Gamboa, L. Sepulveda // *J. Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84, N. 3. – P. 272-275.

223. Abuin E. Competitive binding of counterions at the surface of mixed ionic/nonionic micelles: Application of the ion exchange formalism / E. Abuin, E. Lissi // *J. Coll. Int. Sci.* – 1991. – Vol. 143, N. 1. – P. 97-102.

224. Size distribution of mixed micelles: rodlike surfactant-alcohol aggregates / A. Ben-Shaul, D. H. Rorman, G. V. Hartland, W. M. Gelbart // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90, N. 21. – P. 5277-5286.

225. Localization of methanol, ethanol, and 2-propanol at micelles in water: an NMR T1-relaxation study / N.R. Jagannathan, K. Venkateswaran, F. G. Herring [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 91, N. 17. – P. 4553-4555.

226. Morgan J. D. Thermodynamics of Ion Exchange Selectivity at Interfaces / J. D. Morgan, D. H. Napper, G. G. Warr // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, N. 23. – P. 9458-9465.

227. Thermodynamic and kinetic parameters associated with the exchange process involving alcohols and micelles / J. Gettins, D. Hall, P. L. Jobling, J. E. Rassing, E. Wyn-Jones // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* – 1978. – Vol. 74. – P. 1957-1964.

228. Chaudhuri A. Simultaneous determination of counterion, alcohol, and water concentrations at a three-component microemulsion interface using product distributions from a dediazonation reaction / A. Chaudhuri, L. S. Romsted // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1991. – Vol. 113, N. 13. – P. 5052-5053.

229. Perez-Benito E. Fluorescence measurements to determine different physical properties in cationic micellar systems / E. Perez-Benito, E. Rodenas // *An. Quim.* – 1990. – Vol. 86, N. 2. – P. 126-131.

230. Kinetic and equilibrium studies on the exchange process of n-hexanol and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) micelles / W.A.W. Badhi, H. Suhaimi, R. Ibrahim [et al.] // *Pertanika J. Sci. & Technol.* – 1995. – Vol. 3, N. 2. – P. 221-232.

231. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts / I. Benito, M. A. García, C. Monge [et al.] // *Coll. Surf. A.* – 1997. – Vol. 125, N. 2–3. – P. 221-224.

232. Valiente M. Influence of CTAB/1-butanol micelles on crystal violet basic hydrolysis / M. Valiente, E. Rodenas // *J. Coll. Int. Sci.* – 1989. – Vol. 127, N. 2. – P. 522-531.

233. Кленин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин. – Саратов: Изд. СГУ, 1977. – 176 с.

234. Drummond C. J. Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions. Part 4.-Azo indicators / C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* – 1989. – Vol. 85, N. 3. – P. 561-578.

235. Dutta R. K. Interaction of phenazinium dyes and methyl orange with micelles of various charge types / R. K. Dutta, S. N. Bhat // *Coll. Surf. A.* – 1996. – Vol. 106, N. 2–3. – P. 127-134.

236. Quadrioglio F. The interaction of methyl orange and other azo-dyes with polyelectrolytes and with colloidal electrolytes in dilute aqueous solution / F. Quadrioglio, V. Crescenzi // *J. Coll. Int. Sci.* – 1971. – Vol. 35, N. 3. – P. 447-459.

237. Ривс Р. Л. Смешанные мицеллы, состоящие из красителя метилового оранжевого и катионных ПАВ / Р.Л. Ривс, Ш.А. Харкавей // *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии.* – М.: Мир, 1980. – Т. 28, С. 499-514.

238. Dynamic light scattering and electrokinetic potential of bis(quarternary ammonium bromide) surfactant micelles as the function of the alkyl chain length / M. Pisárčik, M. Dubničková, F. Devínsky [et al.] // *Coll. Surf. A.* – 1998. – Vol. 143, N. 1. – P. 69-75.

239. Gemini surfactants from natural amino acids / L. Pérez, A. Pinazo, R. Pons, M. Infante // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 2014. – Vol. 205. – P. 134-155.

240. Tokiwa F. Electrostatic and electrokinetic potentials of surfactant micelles in aqueous solutions / F. Tokiwa // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1972. – Vol. 3, N. 4. – P. 389-424.

241. Boichenko A. P. Solubilization of aliphatic carboxylic acids (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) by sodium dodecyl sulfate and Brij 35 micellar pseudophases / A. P. Boichenko, L.T.K. Dung, L. P. Loginova // *J. Solut. Chem.* – 2011. – Vol. 40, N. 6. – P. 968-979.

242. Re-evaluated data of dissociation constants of alendronic, pamidronic and olpadronic acids / A. Boichenko, V. Markov, H. Le Kong [et al.] // *Centr. Eur. J. Chem.* – 2009. – Vol. 7, N. 1. – P. 8-13.

243. Complexation of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> with aminopropylidenebisphosphonic acids in aqueous and micellar solutions of cetylpyridinium chloride / H. Le Cong,

A. P. Boichenko, I. V. Levin, A. G. Matveeva, L. P. Loginova // *J. Mol. Liquids* – 2010. – Vol. 154, N. 2–3. – P. 76-81.

244. Underwood A. L. Acid-base titrations in aqueous micellar systems / A. L. Underwood // *Analyt. Chim. Acta* – 1977. – Vol. 93, – P. 267-273.

245. Whiddon C. R. Titration of fatty acids in sugar-derived (APG) surfactants: A  $^{13}\text{C}$  NMR study of the effect of headgroup size, chain length, and concentration on fatty acid  $\text{p}K_{\text{a}}$  at a nonionic micellar interface / C. R. Whiddon, C. A. Bunton, O. Söderman // *J. Phys. Chem B.* – 2002. – Vol. 107, N. 4. – P. 1001-1005.

246. Micelles as Containers for Self-Assembled Nanodevices: A Fluorescent Sensor for Lipophilicity / G. Chirico, M. Collini, L. D'Alfonso [et al.] // *Chem. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. 9, N. 12. – P. 1729-1737.

247. Состояние и кислотно-основные свойства меламина в растворах поверхностно-активных веществ / Ю. И. Сальников, Г. А. Боос, И. С. Рыжкина, С. Г. Фаттахов // *Ученые зап. Казанского унив. Естеств. науки.* – 2010. – Т. 152, №3. – С. 65-71.

248. Мчедлов-Петросян Н. О. Влияние растворителя на ионные равновесия сложных органических соединений. Ионизация флуоресцеина и его галогенпроизводных в водно-этанольных смесях. / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Межвузовский сборник «Теоретические методы описания свойств растворов»*, Иваново. – 1987. – С. 93-103.

249. Studies on fluorescein-III The acid strengths of fluorescein as shown by potentiometric titration / H. Diehl, N. Horchak-Morris, A. J. Hefley, L. F. Munson, R. Markuszewski // *Talanta* – 1986. – Vol. 33, N. 11. – P. 901-905.

250. Фролов В. Ю. Потенциметрическое исследование кислотно-основных равновесий флуоресцеина в водно-изопропанольных растворах / В. Ю. Фролов, М. А. Бабашов, С. Г. Кудрявцев // *Журн. физ. химии* – 1992. – Т. 66, №11. – С. 2970-2974.

251. Fleisch H. Diphosphonates inhibit hydroxyapatite dissolution in vitro and bone resorption in tissue culture and in vivo / H. Fleisch, R. G. Russell, M. D. Francis // *Science* – 1969. – Vol. 165, N. 3899. – P. 1262-1264.

252. Diphosphonates Inhibit Formation of Calcium Phosphate Crystals in vitro and Pathological Calcification in vivo / M. D. Francis, R. Graham, G. Russell, H. Fleisch // *Science* – 1969. – Vol. 165, N. 3899. – P. 1264-1266.

253. Fleisch H. Bisphosphonates in bone disease (fourth edition) / H. Fleisch. – San Diego: Academic Press, 2000 – 212 p.

254. Moreno A. d. H. Potentiometric determination of alendronate in pharmaceutical formulations / A. d. H. Moreno, H. R. Pezza, L. Pezza // *Chem. Anal. (Warsaw)*. – 2004. – Vol. 49, – P. 351-357.

255. Матковская Т.А. Бисфосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине / Т. А. Матковская, К. И. Попов, Э.А.Юрьева. – М.: Химия, 2001. – 224 с.

256. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства гем-дифосфоновых и гем-дифосфиновых кислот в водных растворах и мицеллярных средах поверхностно-активных веществ / Л. П. Логинова, И. В. Левин, А. Г. Матвеева [и др.] // *Изв. АН СССР. Хим. сер.* – 2004. – №9. – С. 1919-1925.

257. Аминозамещенные гем-дифосфоновые кислоты: механизм диссоциации и строение частиц в водных растворах / А. Г. Матвеева, М. П. Пасечник, П. В. Петровский [и др.] // *Изв. АН СССР. Хим. сер.* – 2000. – №6. – С. 1051-1063.

258. Oldfield C. Acid-base behaviour of 4-nitrophenol and 4-nitrophenyl-2-sulphonate in water-in-oil microemulsions stabilized by aerosol-OT / C. Oldfield, B. H. Robinson, R. B. Freedman // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1990. – Vol. 86, N. 5. – P. 833-841.

259. Spectral properties and structure of fluorescein and its alkyl derivatives in micelles / A. Song, J. Zhang, M. Zhang [et al.] // *Coll. Surf. A.* – 2000. – Vol. 167, N. 3. – P. 253-262.

260. Zhao Z.-G. The absorption and structure of fluorescein and its ethyl derivatives in various solutions / Z.-G. Zhao, T. Shen, H.-J. Xu // *Spectrochim. Acta Part A.* – 1989. – Vol. 45, N. 11. – P. 1113-1116.

261. Mchedlov-Petrosyan N. O. Extraordinary character of the solvent influence on protolytic equilibria: inversion of the fluorescein ionization constants in H<sub>2</sub>O-DMSO mixtures / N. O. Mchedlov-Petrosyan, R. S. Mayorga // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88, N. 20. – P. 3025-3032.

262. El'tsov A. V. Contribution to the knowledge about colouristic properties of some xanthene dyes / A. V. El'tsov, D. V. Samoylov, N. O. Mchedlov-Petrosyan // *Вестник Харьковского национального университета. Серия "Химия".* – 2000. – Вып. 5(28), № 477. – С. 75-87.

263. Revisiting tetranitrophenolsulfonephthalein / N. O. Mchedlov-Petrosyan, K. V. Roshchyna, S. V. Shekhovtsov [et al.] // *Coloration Technol.* – 2015. – Vol. 131, N. 3. – P. 236-244.

264. Адамович Л. П. Руководство к лабораторным занятиям по качественному анализу: Учебное пособие для хим. фак. Университетов / Л. П. Адамович. – Харьков: ХГУ, 1958. – 118 с.

265. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Ю. А. Золотов. – М.: Высш. школа, 2001. – 463 с.

266. Collins A. T. An anomaly in the infrared absorption spectrum of synthetic diamond / A. T. Collins, G. S. Woods // *Philos. Mag. Part B.* – 1982. – Vol. 46, N. 1. – P. 77-83.

267. Colloidal nature of cationic calix[6]arene aqueous solutions / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, R. V. Rodik [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, N. 18. – P. 10245-10259.

268. Дерягин Б. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов / Б. Дерягин, Л. Ландау // *Журн. Эксп. Теор. Физ.* – 1945. – Т. 15, – С. 663-682.

269. Efremov I. F. The long-range interaction between colloid and other particles / I. F. Efremov, O. G. Us'yarov // *Russ. Chem. Rev.* – 1976. – Vol. 45, – P. 435-453.
270. Дерягин Б. В. Теория стабильности коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – Москва: Наука, 1986. – 206 с.
271. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И. Ф. Ефремов. – Ленинград: Химия, 1971. – 192 с.
272. Дерягин Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Миллер. – Москва: Наука, 1985. – 398 с.
273. Капиллярная химия / К. Иноуэ, А. Китахара, С. Косеки [и др.]. – Москва: Мир, 1983. – С. 95-108, 197-262
274. Lyklema J. Coagulation by multivalent counterions and the Schulze–Hardy rule / J. Lyklema // *J. Coll. Int. Science.* – 2013. – Vol. 392. – P. 102-104.
275. Lyklema J. Coagulation by simple multivalent counterions / J. Lyklema // *Coll. Surf. A.* – 2014. – Vol. 460. – P. 468-472.
276. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon / C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic // *Carbon* – 1992. – Vol. 30, N. 5. – P. 797-811.
277. Lyklema J. Water at interfaces: A colloid-chemical approach / J. Lyklema // *J. Coll. Int. Sci.* – 1977. – Vol. 58, N. 2. – P. 242-250.
278. Lyklema J. Surface charges and electrokinetic charges: Distinctions and juxtapositionings / J. Lyklema // *Coll. Surf. A.* – 2011. – Vol. 376, N. 1–3. – P. 2-8.
279. Voinovich L. B. Long-range surface forces and their role in the progress / L. B. Voinovich // *Russ. Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 76, N. 5. – P. 471.
280. Deryagin B. V. The stability of colloid systems (theoretical aspects) / B. V. Deryagin // *Russ. Chem. Rev.* – 1979. – Vol. 48, N. 4. – P. 363-388.
281. Духин С. С. Взаимодействие двух идентичных сферических коллоидных частиц на больших расстояниях / С. С. Духин, Б. В. Дерягин, Н. М. Семенихин // *Докл. АН СССР.* – 1970. – Т. 192, №2. – С. 357-360.

282. Visser J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants / J. Visser // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1972. – Vol. 3, N. 4. – P. 331-363.

283. Lai L. Interparticle interactions and self-assembly of functionalized nanodiamonds / L. Lai, A. S. Barnard // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3, N. 7. – P. 896-901.

284. Адамсон А. В. Физическая химия поверхностей, (Русск. перевод) / А. В. Адамсон. – Москва: Мир, 1979. – 568 с.

285. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг. – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.

286. Monitoring the transformation of colloidal crystals by styrene vapor using atomic force microscopy / D. Qin, S. Tan, S. Qin, W. T. Ford // *Langmuir* – 2004. – Vol. 20, N. 8. – P. 3145-3150.

287. Ruge A. From a colloidal crystal to an interconnected colloidal array: A mechanism for a spontaneous rearrangement / A. Ruge, W. T. Ford, S. H. Tolbert // *Langmuir* – 2003. – Vol. 19, N. 19. – P. 7852-7861.

288. The spatial diamond-graphite transition in detonation nanodiamond as revealed by small-angle neutron scattering / M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, O. V. Tomchuk [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter* – 2013. – Vol. 25, N. 44. – P. 445001.

289. Structural researches of carbonic fluid nanosystems / O. A. Kyzyma, A. V. Tomchuk, M. V. Avdeev [et al.] // *Укр. фіз. журн.* – 2015. – Т. 60, № 9. – С. 835-843.

290. Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering / O. V. Tomchuk, D. S. Volkov, L. A. Bulavin [et al.] // *J. Phys. Chem C.* – 2015. – Vol. 119, N. 1. – P. 794-802.

291. <sup>1</sup>H Nuclear magnetic relaxation spectroscopy of ultradispersed diamond hydrosols / A. M. Aparkin, G. V. Nazarov, V. A. Zlobin [et al.] // *Colloid J.* – 2003. – Vol. 65, N. 6. – P. 663-666.

## СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

(в тексте отмечены буквой «А», например, [А1] и т.д.)

A1. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Acid-Base Equilibrium in Aqueous Micellar Solutions of Surfactants / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. A. Vodolazkaya, N. N. Kamneva // *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage* (Series: Chemistry Research and Applications: Biochemistry Research Trends)/ edited by D. Bradburn and T. Bittinger. - Nova Science Pub Inc, New York, 2013. – p.1-72.

A2. Colloidal solution of 3nm bucky diamond: primary particles of detonation nanodiamond / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, E. Ōsawa, A. I. Marinin, S. T. Goga., V. V. Tkachenko, A. P. Kryshal // *Physics of Liquid Matter: Modern Problems* / edited by N. I. Lebovka and L. A. Bulavin. – Springer Proceedings in Physics, Switzerland, 2015. – p. 199-217.

A3. Характеристики мицеллообразования додецилсульфата натрия и цетилпиридиний хлорида в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот / Л.П. Логинова, А.П. Бойченко, М.Н. Галат, К.Н.К. Нгуен, Н.Н. Камнева, В.В. Варченко // *Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”*– 2010. – Вип. 18(41), № 895. – С. 47-55.

A4. Кислотно-основные свойства и комплексообразование алендроновой кислоты в водно-этанольной среде и ультрамикрорегетерогенной мицеллярной среде Бридж 35 / Н.Н. Камнева, А.П. Бойченко, В.В. Иванов, В.В. Марков, Л.П. Логинова // *Український хімічний журнал*. – 2012. – Т. 78, N 2. – С. 74-80.

A5. Determination of interfacial electrostatic potentials of surfactant micelles using acid-base indicators: results and limitations / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, A. Yu. Kharchenko [et al.] // *Kharkov University Bulletin* – 2013. – Issue 22 (45), N. 1085. – p. 67-77.

A6. The influence of 1-butanol and electrolytic background on the properties of СТАВ micelles as examined using a set of indicator dyes / N.N. Kamneva,

A.Yu. Kharchenko, O.S. Bykova, A.V. Sundenko, N.O. Mchedlov-Petrossyan // *Journal of Molecular Liquids* – 2014. – Vol. 199. – p. 376-384.

A7. Камнева Н. Н. Этоний – эффективный солюбилизатор воды в органическом растворителе / Н. Н. Камнева, Н. О. Мчедлов-Петросян, В. И. Кальченко // *Доповіді Національної академії наук України*. – 2014. – № 11. – С. 127–131.

A8. Камнева Н. Н. Влияние мицеллярной среды Этония на спектральные и протолитические свойства ряда индикаторных красителей / Н.Н. Камнева, О.С. Быкова // *Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”* – 2014. – Вип. 23(46), № 1123. – С. 39-46.

A9. New orange dyes: nitroderivatives of sulfonefluorescein / S. V. Shekhovtsov, N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, T. Yu. Gromovoy // *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. – 2014. – Issue 24 (47), N. 1136. – p. 7-18.

A10. The influence of the micellar pseudophase of the double-chained cationic surfactant di-*n*-tetradecyldimethylammonium bromide on the absorption spectra and protolytic equilibrium of indicator dyes / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, A. Yu. Kharchenko, S. V. Shekhovtsov, A. I. Marinin, A. P. Kryshstal // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – 2015. – Vol. 476. – p. 57-67.

A11. Colloidal Properties and Behaviors of 3nm Primary Particles of Detonation Nanodiamond in Aqueous Media / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, A. I. Marynin, A. P. Kryshstal, E. Ōsawa // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17, N. 24. – p. 16186-16203.

A12. Mchedlov-Petrossyan N. O. The Properties of 3nm-sized Detonation Diamond From The Point of View of Colloid Science / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kamneva, A. P. Kryshstal, A. I. Marynin, V. B. Zakharevich, V. V. Tkachenko // *Укр. фіз. журн.* – 2015. – Т. 60, № 9. – с. 936-941.

A13. Влияние органических модификаторов на характеристики мицеллообразования катионного и анионного ПАВ / Н.Н. Камнева,

В.В. Варченко, К.Н.К. Нгуен, М.Н. Галат, А.Ю. Куликов, А.П. Бойченко, Л.П. Логинова // Друга Всеукр. наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні каразінські читання - 2010» (ХКЧ'10), 19–22 квітня 2010 року: тези доповідей — Харків: «Оперативна поліграфія», — 2010. — С. 69-70.

A14. Быкова О.С. Протолитические свойства бромфенолового синего и тимолового синего в мицеллярной среде катионного ПАВ с добавками бутанола-1 / О.С. Быкова, А.В. Сунденко, Н.Н. Камнева // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2013" (ХКЧ'13), 22–25 квітня 2013 року: тези доповідей — Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2013. — С. 220-221.

A15. Харченко А.Ю. Вплив добавок бутанолу-1 на протолітичні рівноваги індикатора н-децилфлуоресцеїну в міцелярному середовищі цетилтриметиламоній броміду / А.Ю. Харченко, Н.М. Камнева // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2013" (ХКЧ'13), 22–25 квітня 2013 року: тези доповідей — Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2013. — С. 288-289.

A16. Камнева Н.Н. Влияние мицеллярной среды катионного поверхностно-активного вещества на константы диссоциации алендроновой кислоты / Н.Н. Камнева, Е.О. Гаврюкова, А.П. Бойченко // Материалы док. II Всерос. (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (в 2-х томах). Т. II. (Сыктывкар, Республика Коми, Россия, 22-26 апреля 2013 г.). – Сыктывкар (Коми научный центр УрО РАН), 2013. – С. 22-23.

A17. Камнева Н.Н. Протолитические равновесия индикаторных красителей в обращенных микроэмульсиях на основе катионного ПАВ / Н.Н. Камнева, Н.О. Мчедлов-Петросян // Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали VI Міжнар. конф. / Відп. ред. О.М. Шендрик; Донецьк, 9-12 вересня 2013 р. – Донецьк, 2013. – с. 183.

A18. Камнева Н.Н. Свойства молекулярных проб в обращенных микроэмульсиях на основе катионных поверхностно-активных веществ / Н.Н. Камнева, Н.О. Мчедлов-Петросян // Сучасне матеріалознавство та

товарознавство: теорія, практика, освіта, Секція: Актуальні питання наукового та практичного матеріалознавства : Матеріали I Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. (м. Полтава, 26–27 лют. 2014 р.). – Полтава : ПУЕТ, 2014. – с. 83-85.

A19. Харченко А.Ю. Вплив міцелярного середовища дитетрадецилдиметиламоній броміду на протолітичні рівноваги барвника бромфенолового синього / А.Ю. Харченко, Н.М. Камнева, С.В. Шеховцов // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14-18 квітня 2014 р., Збірка праць. – м. Харків: Ексклюзив, 2014. — с. 28.

A20. Быкова О. С. Влияние мицеллярной среды этония на протолитические равновесия бромфенолового синего / О. С. Быкова, Н. Н. Камнева // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014.– С. 214.

A21. Харченко А. Ю. Молекулярні зонди як інструмент дослідження ультрамікрогетерогенного міцелярного середовища на основі дитетрадецилдиметиламоній броміду / А.Ю. Харченко, Н.М. Камнева, С.В. Шеховцов // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014.– С. 287.

A22. Камнева Н. Н. Протолитические равновесия бромфенолового синего в обращенных микроэмульсиях на основе этония / Н.Н. Камнева // XV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», присвячена 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка, 21-23 травня: тези доп. – Київ, 2014 – с. 77.

A23. Mchedlov-Petrosyan N.O. Colloidal properties and behaviors of 3nm primary particles of detonation nanodiamond in aqueous media / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, E. Ōsawa // 6<sup>th</sup> International Conference “Physics of liquid matter: modern problems” (PLM MP), May 23-27. – Kyiv, 2014 – p. 171.

A24. Влияние мицеллярной среды дитетрадецилдиметиламоний бромида и Этония на протолитические равновесия индикаторов /

Н. Н. Камнева, О.С. Быкова, А.Ю. Харченко, С.В. Шеховцов // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – с. 126.

A25. Concentration-dependent colloidal properties of nanodiamond in aqueous media / N. O. Mchedlov-Petrosyan, N. N. Kamneva, A. I. Marinin, E. Ōsawa // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7-11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – с. 241.

A26. Ткаченко В. В. Коллоидные свойства гидрозолей наноалмазов и их взаимодействие с органическими красителями / В. В. Ткаченко, Н. Н. Камнева // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15), 20–22 квітня 2015 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015.– С. 181–182.

A27. Камнева Н. Н. Потенциометрическое определение кажущихся констант диссоциации органических кислот в водных растворах бромида цетилтриметиламмония / Н. Н. Камнева // III Всероссийский симпозиум (с международным участием) по поверхностно-активным веществам «ПАВ–2015» г. Санкт-Петербург, 29 июня – 01 июля 2015 года: тезисы докладов. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 2015. – С. 94–95.

A28. Камнева Н. Н. Коллоидные свойства и поверхностный электрический потенциал агрегатов наноалмазов в водном растворе / Н. Н. Камнева, В.В. Ткаченко // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХП», 21–25 вересня 2015. – с. 51–52.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Спектры поглощения красителей в мицеллярной среде двухвостых ПАВ

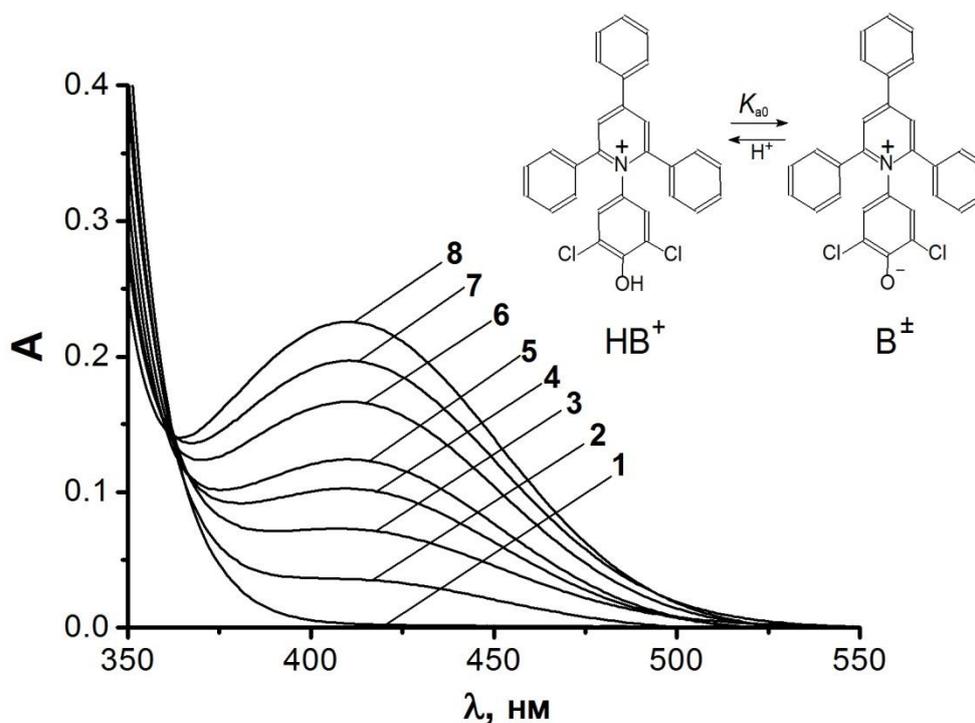


Рисунок А1 Спектры поглощения 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлорофенола (дихлорбетаина) в  $5.0 \times 10^{-4}$  моль/л растворах ДТДАБ,  $I = 0.01$  моль/л (ацетатный буфер + NaBr, HBr + NaBr, или NaOH + NaBr); 1 – pH 2 (HB<sup>+</sup> форма); 2 – pH 4.13; 3 – 4.47; 4 – 4.75; 5 – 4.96; 6 – 5.33; 7 – 5.63; 8 – 11.0 (B<sup>±</sup> форма); 3.8 об. % этанола.

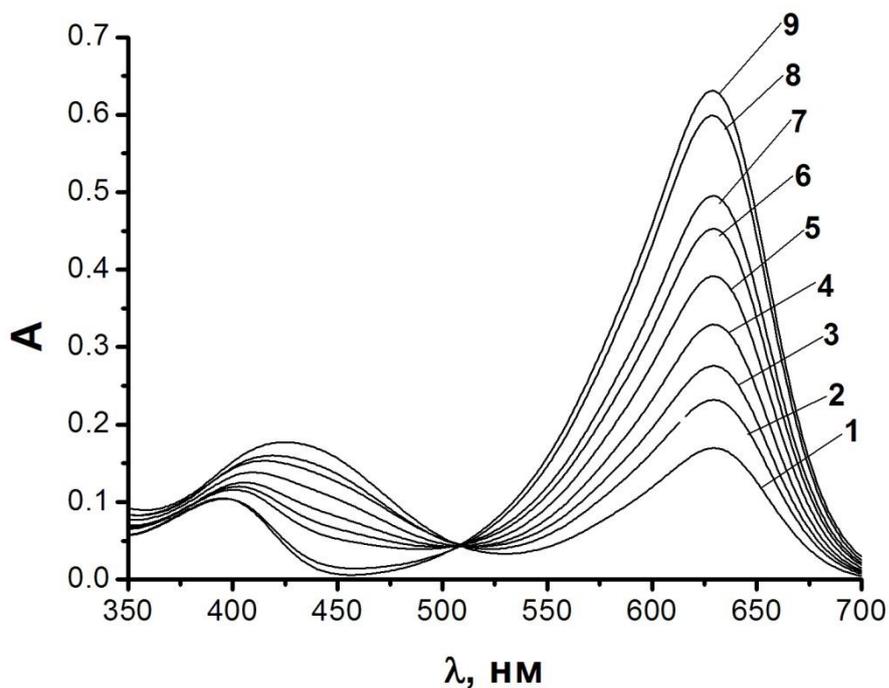
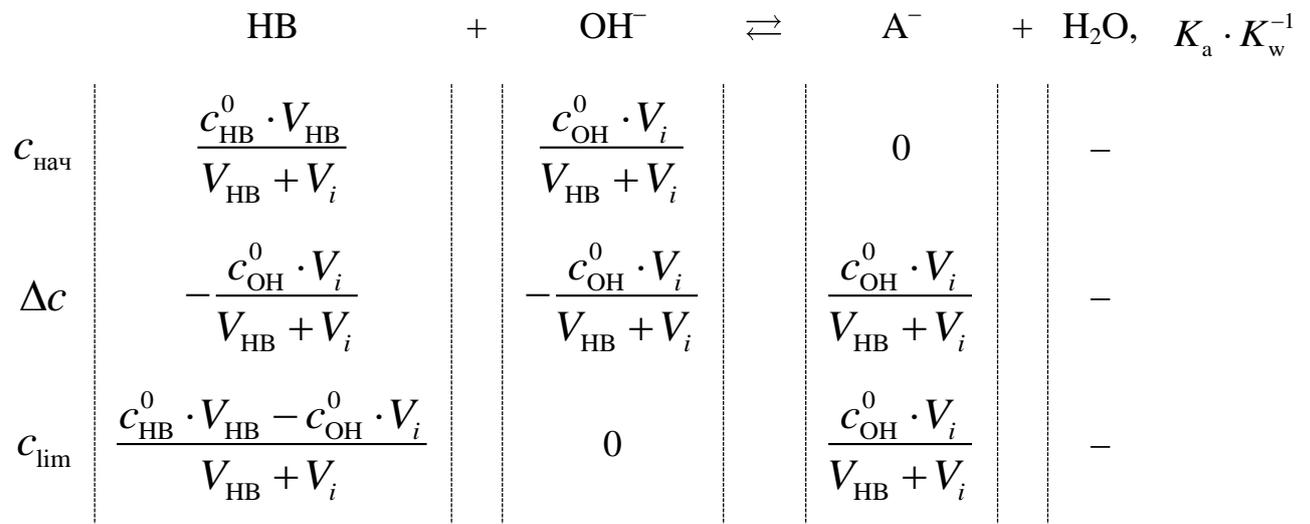


Рисунок А2 Зависимость оптического поглощения бромкрезолового зеленого от длины волны в мицеллярной среде Этония  $c = 3.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $I = 0.05$  моль/л, при разных рН: 1 – рН 2.62; 2 – рН 2.83; 3 – рН 2.94; 4 – рН 3.12; 5 – рН 3.33; 6 – рН 3.53; 7 – рН 3.70; 8 – рН 4.39; 9 – рН 5.87 ( $B^{2-}$ ).

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Теоретическое обоснование выбора концентраций для потенциометрического титрования

Для титрования кислоты НВ с начальной концентрацией  $c_{\text{НВ}}^0$  объемом  $V_{\text{НВ}}$ , в качестве титранта выбран раствор NaOH с начальной концентрацией  $c_{\text{ОН}}^0$ . В каждой точке титрования необходимо выразить  $C_{\text{В}}$  и  $C_{\text{НВ}}$ .



Константа равновесия рассчитывается по уравнению:

$$\begin{aligned}
 K^c &= \frac{\frac{c_{\text{НВ}}^0 \cdot V_{\text{НВ}} - c_{\text{ОН}}^0 \cdot V_i}{V_{\text{НВ}} + V_i} - [\text{H}^+] + [\text{ОН}^-]}{[\text{H}^+] \left( \frac{c_{\text{ОН}}^0 \cdot V_i}{V_{\text{НВ}} + V_i} + [\text{H}^+] - [\text{ОН}^-] \right)} = \\
 &= \frac{c_{\text{НВ}}^0 \cdot V_{\text{НВ}} - c_{\text{ОН}}^0 \cdot V_i - [\text{H}^+](V_{\text{НВ}} + V_i) + [\text{ОН}^-](V_{\text{НВ}} + V_i)}{[\text{H}^+] \left( c_{\text{ОН}}^0 \cdot V_i + [\text{H}^+](V_{\text{НВ}} + V_i) - [\text{ОН}^-](V_{\text{НВ}} + V_i) \right)}, \quad (\text{Б1})
 \end{aligned}$$

В результате, для расчета необходимо выбрать участок кривой титрования со степенью оттитрованности  $\theta \in [0.2; 0.8]$  из-за потери точности при вычитании  $c_{\text{НВ}}^0 \cdot V_{\text{НВ}} - c_{\text{ОН}}^0 \cdot V_i$  в начале титрования и в точке стехиометрии.

Концентрация титруемого вещества должна быть  $c(\text{HB}) \geq 2 \times 10^{-4}$  моль/л, если  $pK_a$  больше 5, как, например, на концентрационно-логарифмической диаграмме с  $pK_a = 5$  и концентрацией титруемого вещества  $1 \times 10^{-3}$  моль/л.

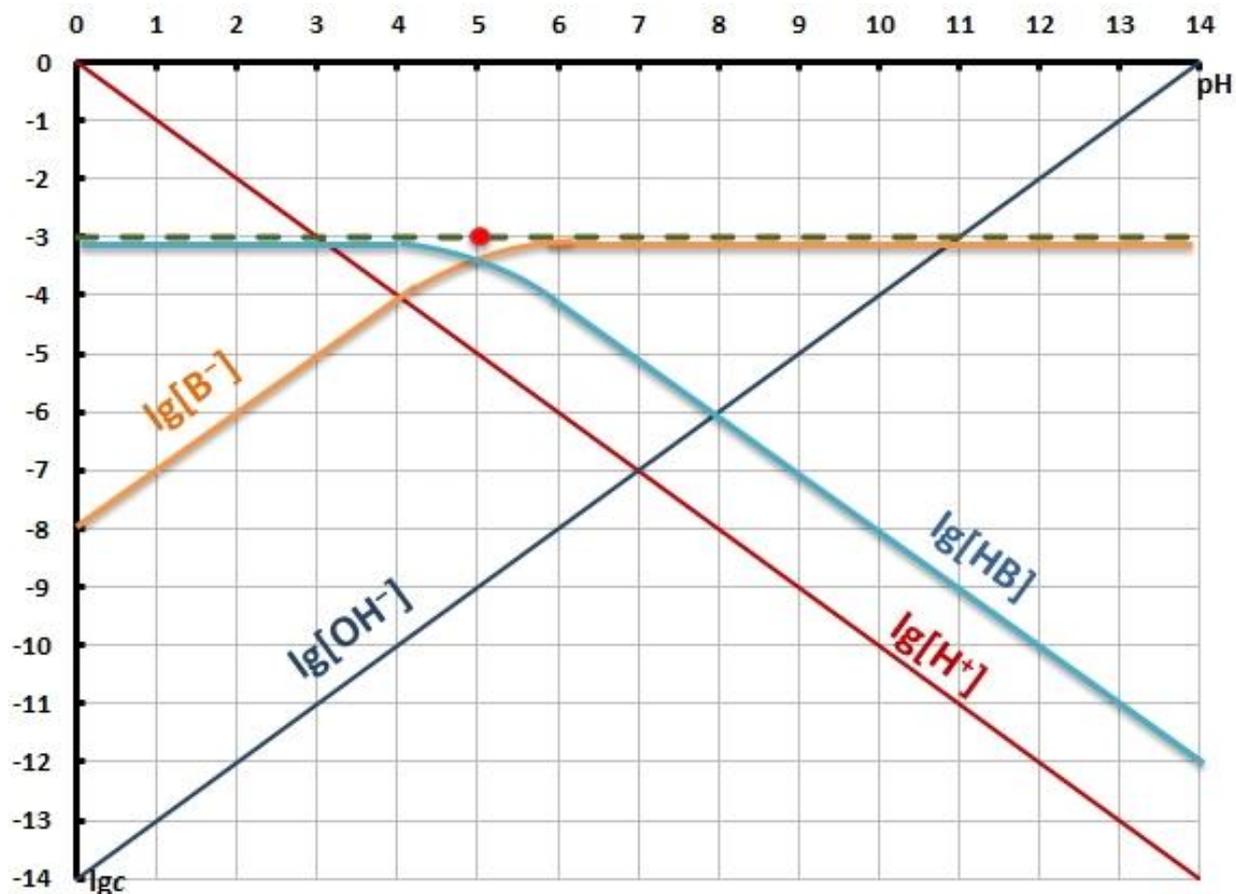


Рисунок Б1 Концентрационно-логарифмическая диаграмма титруемого вещества с концентрацией  $c_{\text{HB}}^0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л и показателем константы диссоциации  $pK_a = 5$ .

## Спектры поглощения индикаторных красителей в мицеллярной среде бромида цетилтриметиламмония

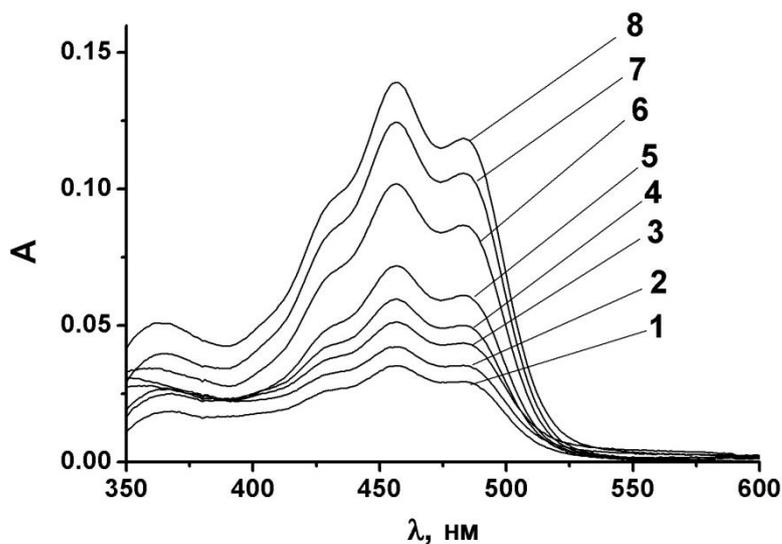


Рисунок Б2 Спектры поглощения индикаторного красителя метилфлуоресцеина в мицеллярной среде 0.10 моль/л ЦТАБ, при 25 °С и  $I = 0.05$  моль/л (NaBr): 1 – при pH = 5.58, 2 – 5.62, 3 – 5.78, 4 – 5.88, 5 – 6.11, 6 – 6.54, 7 – 7.00, 8 – 11.9 (NaOH, форма В<sup>-</sup>).

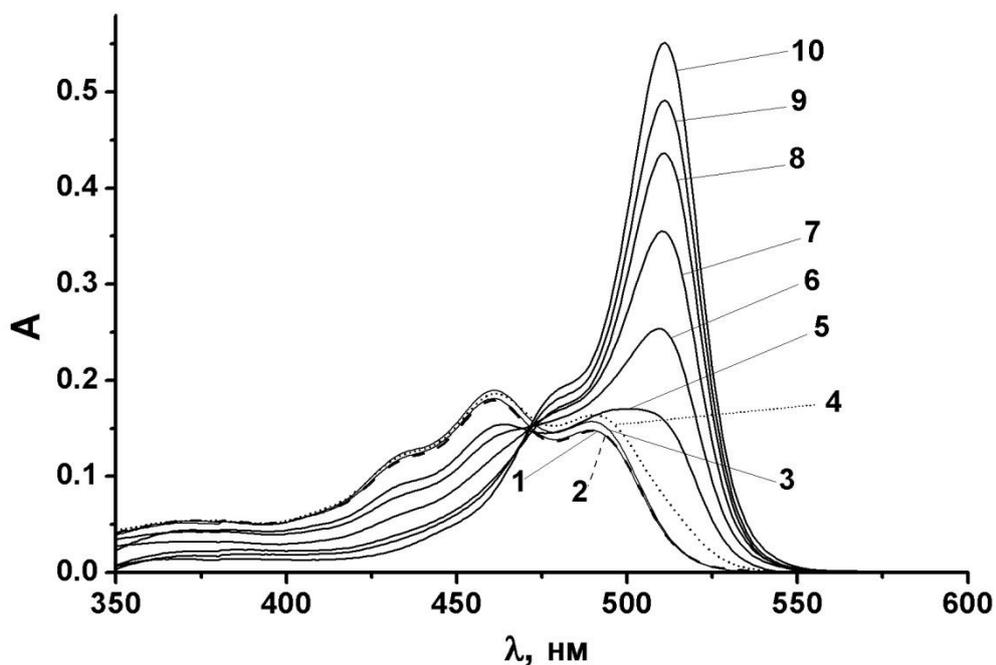


Рисунок Б2 Спектры поглощения красителя сульфифлуоресцеина в мицеллярной среде 0.10 моль/л ЦТАБ, при 25 °С и  $I = 0.05$  моль/л (NaBr): 1 – при pH = 2.91, 2 – 3.00 (форма HB<sup>-</sup>), 3 – 3.20, 4 – 3.99, 5 – 5.26, 6 – 5.66, 7 – 6.00, 8 – 6.42, 9 – 6.65, 10 – 11.9 (NaOH,  $\lambda_{\max} = 511$  нм, форма В<sup>2-</sup>).

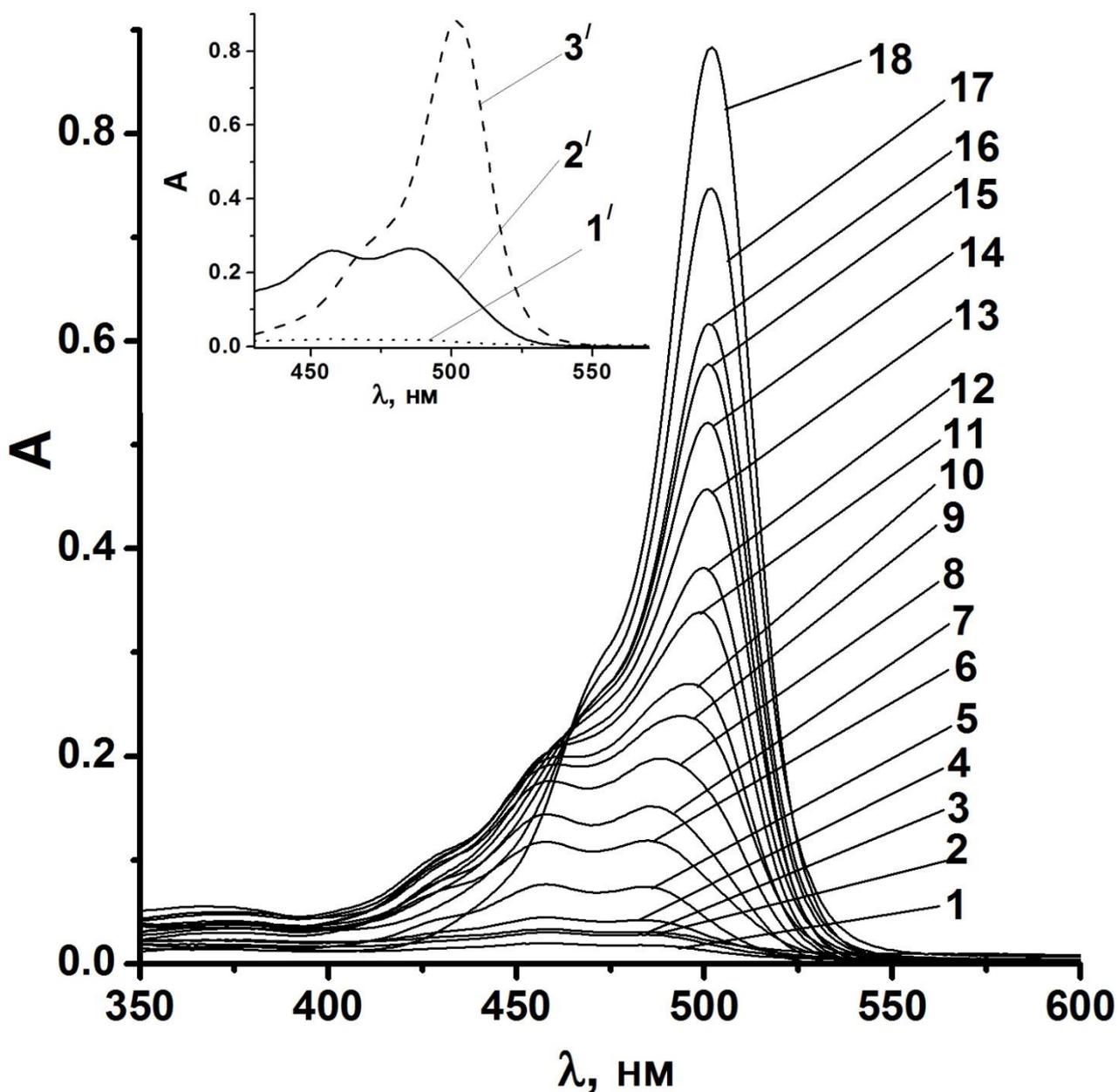


Рисунок Б3 Спектры поглощения индикаторного красителя флуоресцеина при 0.01 моль/л ЦТАБ,  $I = 0.05$  моль/л (NaBr) и 25 °С: 1 – при pH = 3.23 (HCl, форма  $H_2B$ ), 2 – 3.54 (HCl), 3 – 3.64, 4 – 3.80, 5 – 4.36, 6 – 4.64, 7 – 4.89, 8 – 5.01, 9 – 5.30, 10 – 5.38, 11 – 5.52, 12 – 5.69, 14 – 5.73, 15 – 5.92, 16 – 6.35, 17 – 7.05; 3–17: ацетатные буферные растворы, 18 – 11.9 (NaOH, форма  $B^{2-}$ ,  $\lambda_{\max} = 502$  нм); вставка: 1' – форма  $H_2B$ , 2' – форма  $HB^-$ , спектр получен по расчетам в программе CLINP, 3' – форма  $B^{2-}$ .

**Долевые диаграммы распределения протолитических форм  
исследуемых соединений в воде, в водном этаноле 50 масс. % и  
в мицеллярном растворе 0.10 моль/л ЦТАБ**

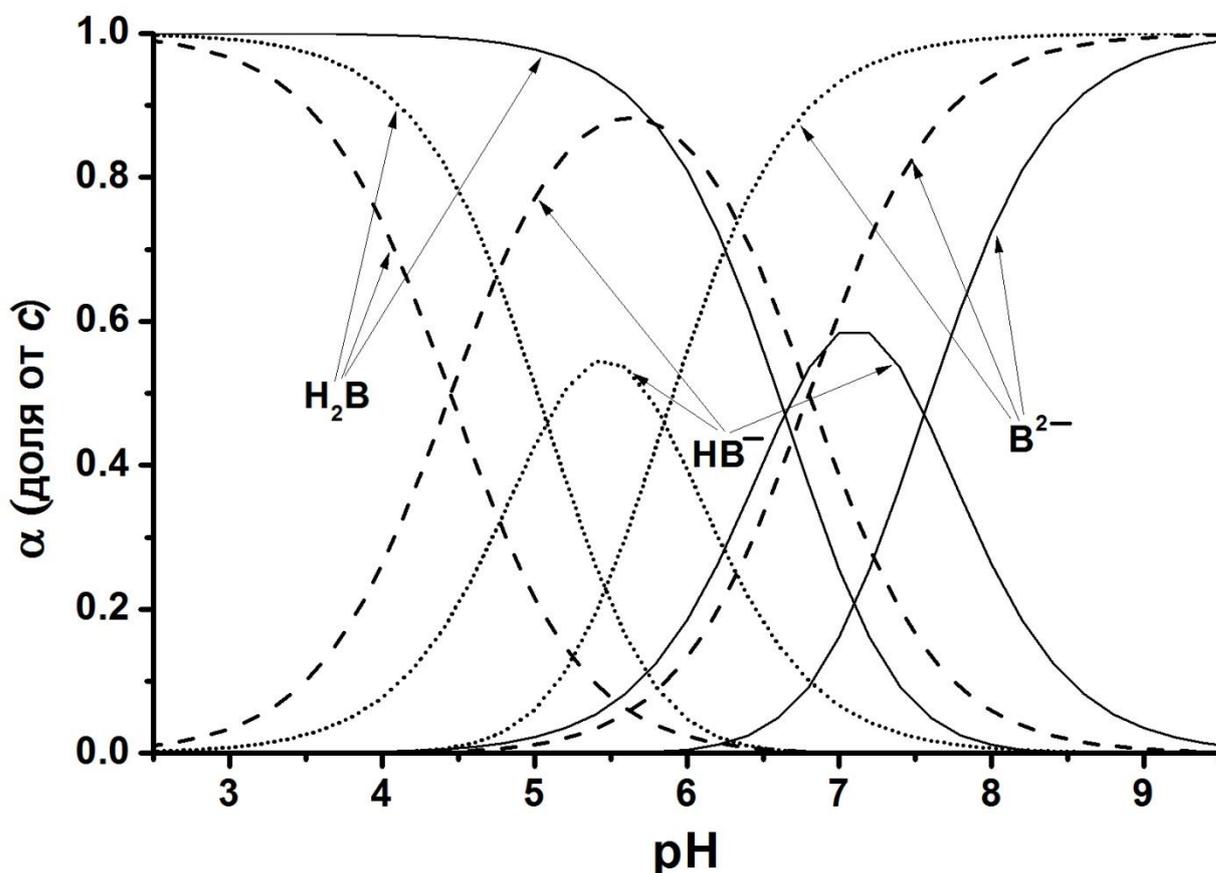


Рисунок Б4 Долевая диаграмма распределения протолитических форм флуоресцеина в водных растворах (пунктирная линия), мицеллярных растворах 0.10 моль/л ЦТАБ (штриховая линия) и в смешанном растворителе вода-этанол 50 масс. % (сплошная линия). В водном этаноле для значений рН вводили поправку  $pa_{H^+}^* = pH_{инстр.} - 0.20$ .

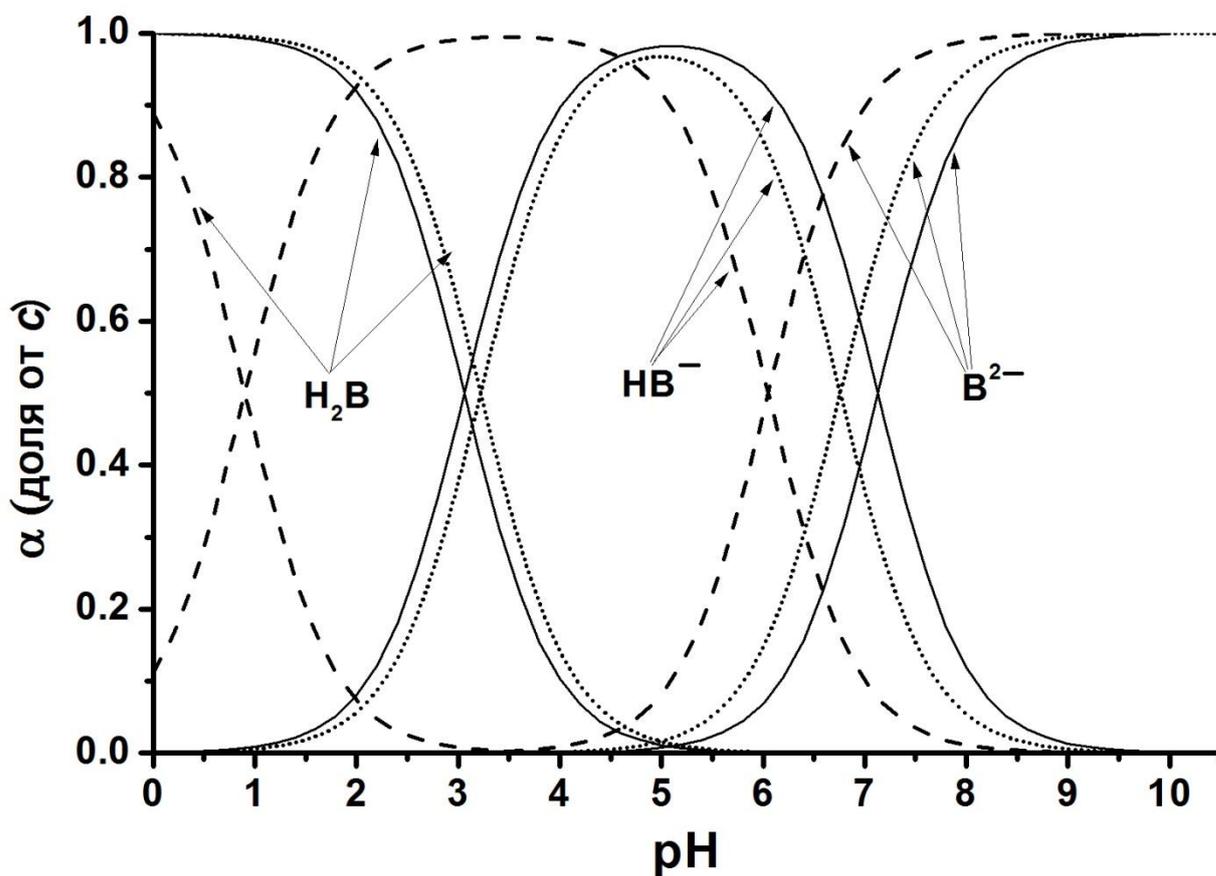


Рисунок Б5 Долевая диаграмма распределения протолитических форм сульфофлуоресцеина в водных растворах (пунктирная линия), мицеллярных растворах 0.10 моль/л ЦТАБ (штриховая линия) и в смешанном растворителе вода-этанол 50 масс. % (сплошная линия). В водном этаноле для значений рН вводили поправку  $ра_{H^+}^* = рН_{инстр.} - 0.20$ .

**Равновесные концентрации всех форм алендроновой кислоты**  
**( $c^0 = 1.17 \times 10^{-3}$  моль/л,  $V_{ал} = 19.99$  мл) в процессе титрования раствором**  
 **$3.60 \times 10^{-3}$  моль/л NaOH по результатам расчета в программе CLINP**

V, мл (NaOH)	Равновесные концентрации, моль/л					
	[H <sup>+</sup> ]	[H <sub>3</sub> B <sup>+2-</sup> ]	[H <sub>2</sub> B <sup>+3-</sup> ]	[HB <sup>+4-</sup> ]	[B <sup>4-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]
1.3	$2.51 \times 10^{-6}$	$8.76 \times 10^{-4}$	$2.22 \times 10^{-4}$	$5.21 \times 10^{-9}$	$2.13 \times 10^{-14}$	$3.99 \times 10^{-9}$
1.6	$1.93 \times 10^{-6}$	$8.15 \times 10^{-4}$	$2.68 \times 10^{-4}$	$8.18 \times 10^{-9}$	$4.35 \times 10^{-14}$	$5.18 \times 10^{-9}$
1.9	$1.53 \times 10^{-6}$	$7.55 \times 10^{-4}$	$3.14 \times 10^{-4}$	$1.21 \times 10^{-8}$	$8.08 \times 10^{-14}$	$6.54 \times 10^{-9}$
2.2	$1.24 \times 10^{-6}$	$6.96 \times 10^{-4}$	$3.58 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-8}$	$1.41 \times 10^{-13}$	$8.08 \times 10^{-9}$
2.5	$1.01 \times 10^{-6}$	$6.39 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-4}$	$2.32 \times 10^{-8}$	$2.35 \times 10^{-13}$	$9.86 \times 10^{-9}$
2.8	$8.38 \times 10^{-7}$	$5.84 \times 10^{-4}$	$4.43 \times 10^{-4}$	$3.11 \times 10^{-8}$	$3.80 \times 10^{-13}$	$1.19 \times 10^{-8}$
3.1	$6.96 \times 10^{-7}$	$5.29 \times 10^{-4}$	$4.83 \times 10^{-4}$	$4.08 \times 10^{-8}$	$6.01 \times 10^{-13}$	$1.44 \times 10^{-8}$
3.4	$5.79 \times 10^{-7}$	$4.77 \times 10^{-4}$	$5.23 \times 10^{-4}$	$5.31 \times 10^{-8}$	$9.40 \times 10^{-13}$	$1.73 \times 10^{-8}$
3.7	$4.81 \times 10^{-7}$	$4.25 \times 10^{-4}$	$5.62 \times 10^{-4}$	$6.87 \times 10^{-8}$	$1.46 \times 10^{-12}$	$2.08 \times 10^{-8}$
4.0	$3.98 \times 10^{-7}$	$3.75 \times 10^{-4}$	$6.00 \times 10^{-4}$	$8.88 \times 10^{-8}$	$2.29 \times 10^{-12}$	$2.52 \times 10^{-8}$
4.3	$3.26 \times 10^{-7}$	$3.26 \times 10^{-4}$	$6.37 \times 10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-7}$	$3.62 \times 10^{-12}$	$3.07 \times 10^{-8}$
4.6	$2.63 \times 10^{-7}$	$2.78 \times 10^{-4}$	$6.73 \times 10^{-4}$	$1.50 \times 10^{-7}$	$5.86 \times 10^{-12}$	$3.80 \times 10^{-8}$
4.9	$2.08 \times 10^{-7}$	$2.32 \times 10^{-4}$	$7.08 \times 10^{-4}$	$2.00 \times 10^{-7}$	$9.85 \times 10^{-12}$	$4.80 \times 10^{-8}$
9.0	$1.56 \times 10^{-10}$	$1.41 \times 10^{-7}$	$5.75 \times 10^{-4}$	$2.17 \times 10^{-4}$	$1.43 \times 10^{-5}$	$6.41 \times 10^{-5}$
9.3	$1.37 \times 10^{-10}$	$1.17 \times 10^{-7}$	$5.46 \times 10^{-4}$	$2.35 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-5}$	$7.32 \times 10^{-5}$
9.6	$1.21 \times 10^{-10}$	$9.87 \times 10^{-8}$	$5.18 \times 10^{-4}$	$2.51 \times 10^{-4}$	$2.13 \times 10^{-5}$	$8.25 \times 10^{-5}$
9.9	$1.09 \times 10^{-10}$	$8.38 \times 10^{-8}$	$4.91 \times 10^{-4}$	$2.66 \times 10^{-4}$	$2.51 \times 10^{-5}$	$9.21 \times 10^{-5}$
10.2	$9.80 \times 10^{-11}$	$7.18 \times 10^{-8}$	$4.66 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-4}$	$2.93 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-4}$

V, мл (NaOH)	Равновесные концентрации, моль/л					
	[H <sup>+</sup> ]	[H <sub>3</sub> B <sup>+2-</sup> ]	[H <sub>2</sub> B <sup>+3-</sup> ]	[HB <sup>+4-</sup> ]	[B <sup>4-</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]
10.8	8.14×10 <sup>-11</sup>	5.36×10 <sup>-8</sup>	4.19×10 <sup>-4</sup>	3.03×10 <sup>-4</sup>	3.81×10 <sup>-5</sup>	1.23×10 <sup>-4</sup>
11.1	7.48×10 <sup>-11</sup>	4.67×10 <sup>-8</sup>	3.97×10 <sup>-4</sup>	3.12×10 <sup>-4</sup>	4.28×10 <sup>-5</sup>	1.34×10 <sup>-4</sup>
11.4	6.91×10 <sup>-11</sup>	4.09×10 <sup>-8</sup>	3.77×10 <sup>-4</sup>	3.21×10 <sup>-4</sup>	4.76×10 <sup>-5</sup>	1.45×10 <sup>-4</sup>
11.7	6.40×10 <sup>-11</sup>	3.60×10 <sup>-8</sup>	3.57×10 <sup>-4</sup>	3.28×10 <sup>-4</sup>	5.26×10 <sup>-5</sup>	1.56×10 <sup>-4</sup>
14.3	3.76×10 <sup>-11</sup>	1.35×10 <sup>-8</sup>	2.28×10 <sup>-4</sup>	3.57×10 <sup>-4</sup>	9.73×10 <sup>-5</sup>	2.66×10 <sup>-4</sup>
14.6	3.57×10 <sup>-11</sup>	1.22×10 <sup>-8</sup>	2.17×10 <sup>-4</sup>	3.57×10 <sup>-4</sup>	1.02×10 <sup>-4</sup>	2.80×10 <sup>-4</sup>
14.9	3.40×10 <sup>-11</sup>	1.10×10 <sup>-8</sup>	2.06×10 <sup>-4</sup>	3.57×10 <sup>-4</sup>	1.07×10 <sup>-4</sup>	2.94×10 <sup>-4</sup>
15.2	3.25×10 <sup>-11</sup>	1.00×10 <sup>-8</sup>	1.96×10 <sup>-4</sup>	3.56×10 <sup>-4</sup>	1.12×10 <sup>-4</sup>	3.08×10 <sup>-4</sup>
15.8	2.97×10 <sup>-11</sup>	8.32×10 <sup>-9</sup>	1.78×10 <sup>-4</sup>	3.53×10 <sup>-4</sup>	1.22×10 <sup>-4</sup>	3.37×10 <sup>-4</sup>
16.1	2.85×10 <sup>-11</sup>	7.61×10 <sup>-9</sup>	1.70×10 <sup>-4</sup>	3.51×10 <sup>-4</sup>	1.27×10 <sup>-4</sup>	3.51×10 <sup>-4</sup>
16.4	2.73×10 <sup>-11</sup>	6.97×10 <sup>-9</sup>	1.62×10 <sup>-4</sup>	3.49×10 <sup>-4</sup>	1.31×10 <sup>-4</sup>	3.66×10 <sup>-4</sup>
16.7	2.62×10 <sup>-11</sup>	6.39×10 <sup>-9</sup>	1.55×10 <sup>-4</sup>	3.47×10 <sup>-4</sup>	1.36×10 <sup>-4</sup>	3.81×10 <sup>-4</sup>
17.0	2.52×10 <sup>-11</sup>	5.87×10 <sup>-9</sup>	1.48×10 <sup>-4</sup>	3.45×10 <sup>-4</sup>	1.40×10 <sup>-4</sup>	3.96×10 <sup>-4</sup>
17.3	2.43×10 <sup>-11</sup>	5.41×10 <sup>-9</sup>	1.41×10 <sup>-4</sup>	3.42×10 <sup>-4</sup>	1.44×10 <sup>-4</sup>	4.11×10 <sup>-4</sup>
17.6	2.35×10 <sup>-11</sup>	4.99×10 <sup>-9</sup>	1.35×10 <sup>-4</sup>	3.39×10 <sup>-4</sup>	1.48×10 <sup>-4</sup>	4.26×10 <sup>-4</sup>
17.9	2.26×10 <sup>-11</sup>	4.61×10 <sup>-9</sup>	1.29×10 <sup>-4</sup>	3.36×10 <sup>-4</sup>	1.52×10 <sup>-4</sup>	4.42×10 <sup>-4</sup>
18.2	2.19×10 <sup>-11</sup>	4.26×10 <sup>-9</sup>	1.24×10 <sup>-4</sup>	3.33×10 <sup>-4</sup>	1.56×10 <sup>-4</sup>	4.57×10 <sup>-4</sup>

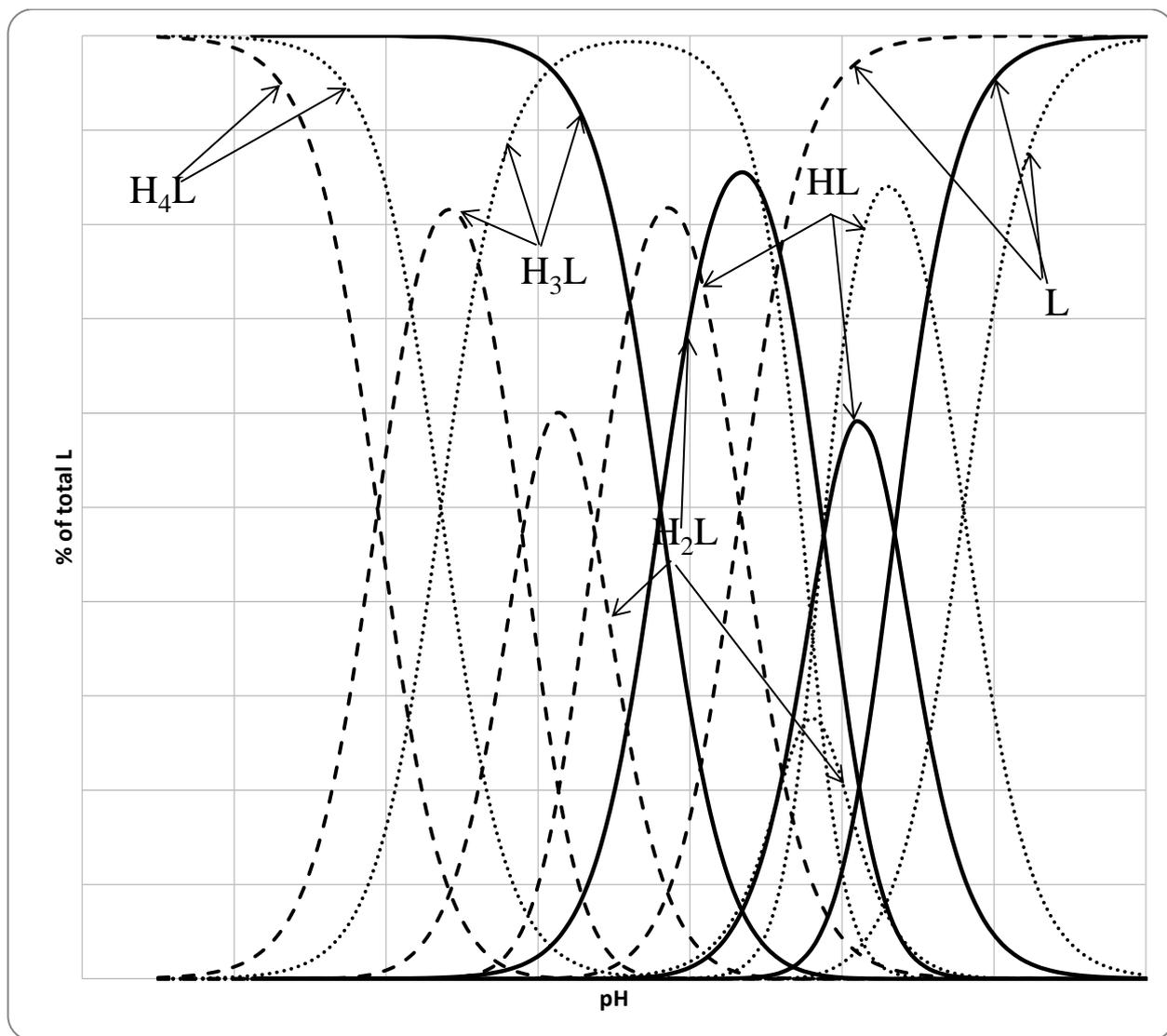


Рисунок Б6 Долевая диаграмма распределения протолитических форм алендроновой кислоты в водных растворах (точечная линия), мицеллярных растворах 0.10 моль/л Бридж 35 (штриховая линия) и в смешанном растворителе вода-этанол 50 масс. % (сплошная линия)

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Свойства и характеристика гидрозолей нанодiamondов

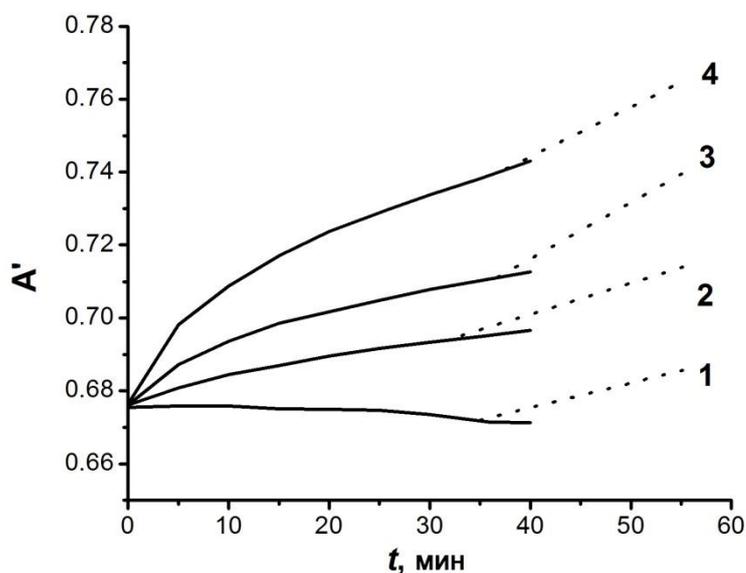


Рисунок В1 Зависимость поглощения 3.3 %-ного гидрозоль нанодiamondов во времени при 525 нм с концентрациями NaCl: 1 – 2.0 ммоль/л; 2 – 3.0 ммоль/л; 3 – 3.2 ммоль/л; 4 – 3.5 ммоль/л.

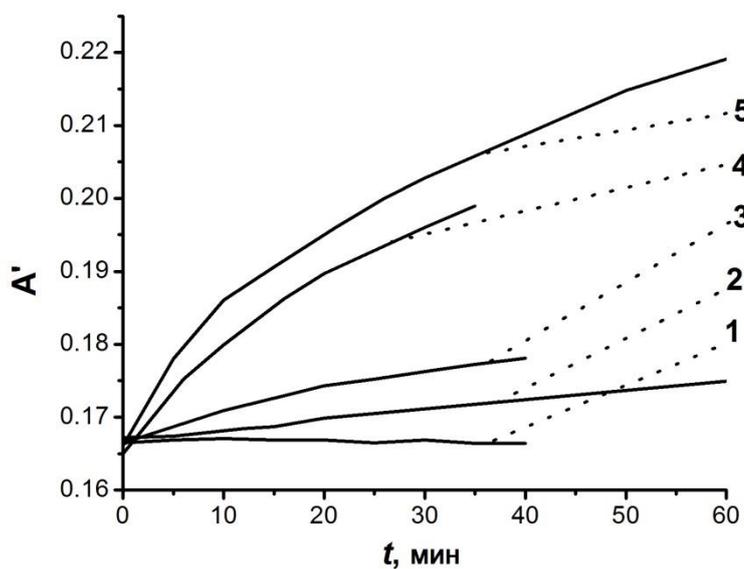


Рисунок В2 Зависимость поглощения 0.67 %-ного гидрозоль нанодiamondов во времени при 525 нм с концентрациями NaCl: 1 – 2.0 ммоль/л; 2 – 2.5 ммоль/л; 3 – 3.0 ммоль/л; 4 – 3.2 ммоль/л; 5 – 3.5 ммоль/л.

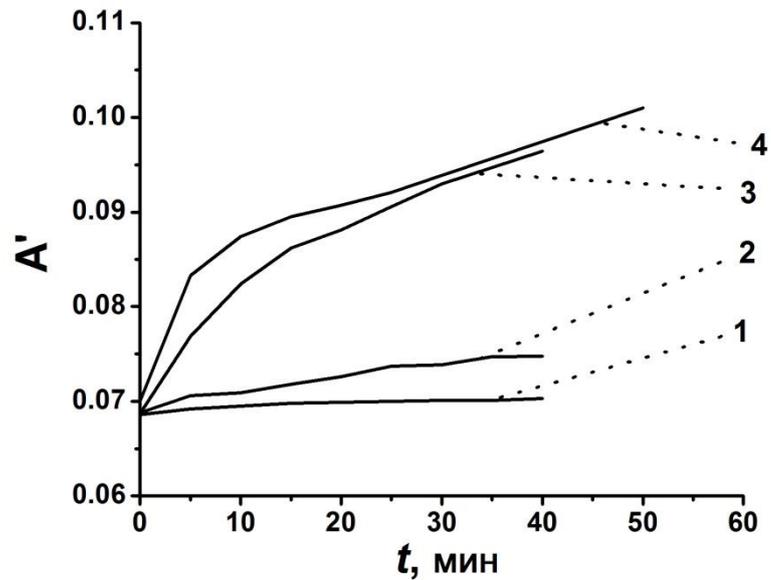


Рисунок В3 Зависимость поглощения 0.024 %-ного гидрозоля наноалмазов во времени при 525 нм с концентрациями NaCl: 1 – 2.0 ммоль/л; 2 – 2.5 ммоль/л; 3 – 3.2 ммоль/л; 4 – 3.5 ммоль/л.

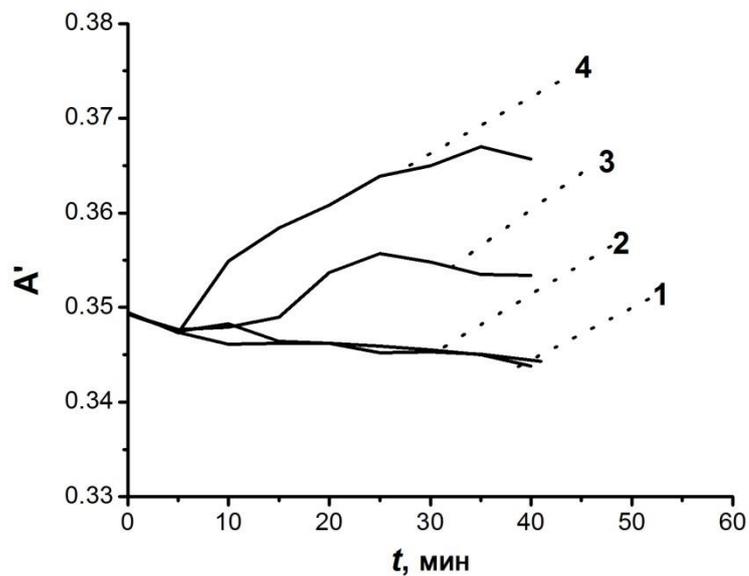


Рисунок В4 Зависимость поглощения (при 525 нм) от времени для 0.13 % гидрозоля наноалмаза с добавками NaOH: 1 – 0.20 ммоль/л; 2 – 0.30 ммоль/л; 3 – 0.40 ммоль/л; 4 – 0.45 ммоль/л.

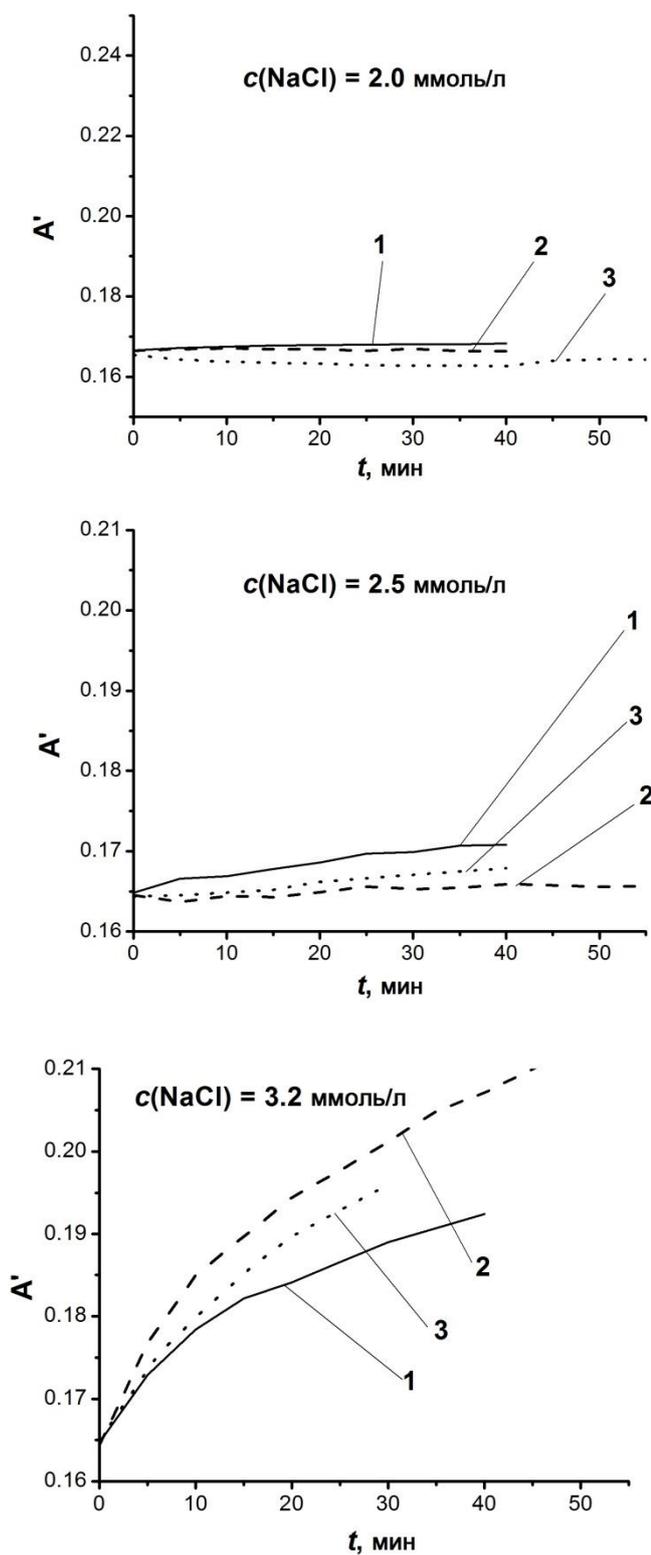


Рисунок В5 Зависимости поглощения гидрозолей nanoалмазов от времени при концентрациях NaCl 2.0 ммоль/л, 2.5 ммоль/л и 3.2 ммоль/л; концентрации nanoалмазов: 1 – 0.024 %; 2 – 0.13 %; 3 – 0.67 %. Значения  $A'$  пересчитаны по начальной точке для 0.13 % гидрозолья.

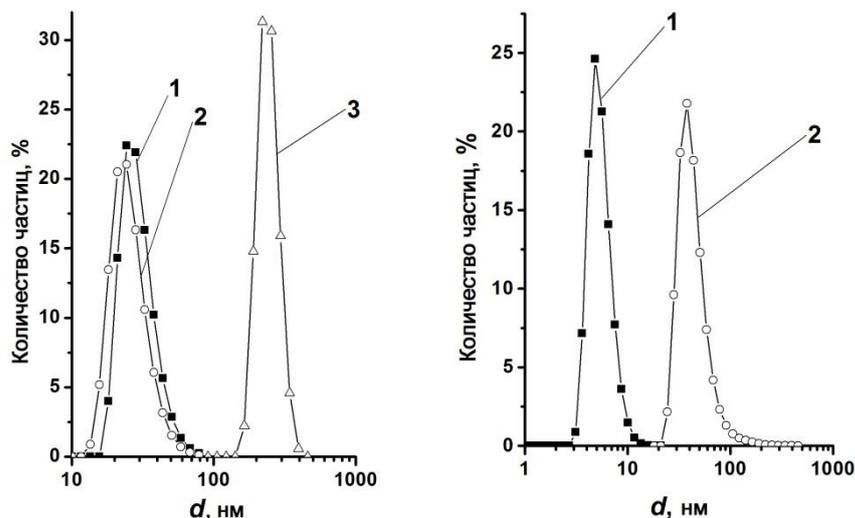


Рисунок В6 Распределение частиц по размерам в гидрозолях наноалмазов с разными концентрациями слева: 1 – 0.036 %; 2 – 0.024 % гидрозоль с 2.0 ммоль/л NaCl; 3 – 0.024 % гидрозоль с 3.0 ммоль/л NaCl; справа: 1 – 1.0 %; 2 – 0.67 % гидрозоль с 2.0 ммоль/л NaCl; 3 – 0.67 % гидрозоль с 3.0 ммоль/л NaCl.

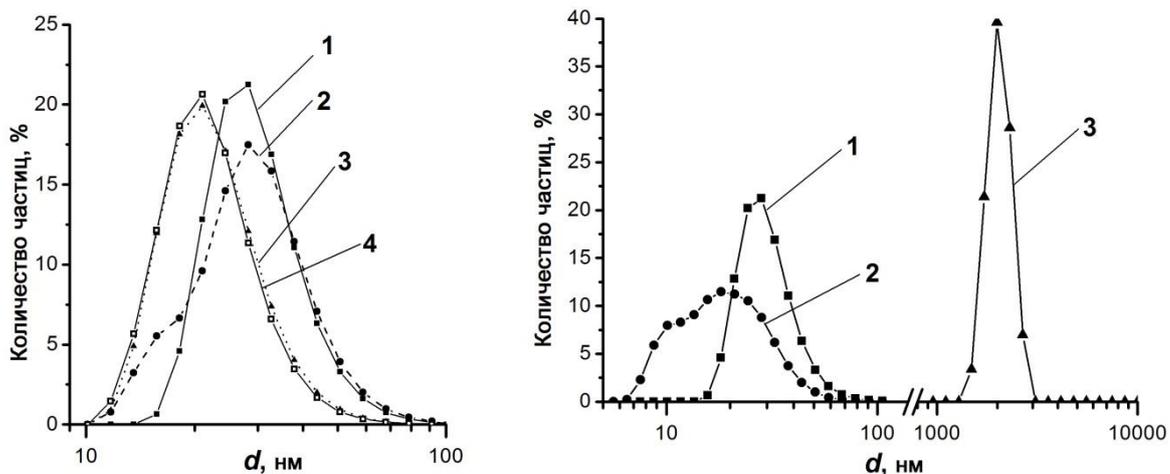


Рисунок В7 Варьирование частиц по размерам слева: 1 (сплошная линия) – 0.19 % гидрозоля наноалмаза; 2 (пунктирная линия) – 0.13 % гидрозоля с добавкой HCl 0.1 ммоль/л; 3 (штриховая линия) – 0.13 % гидрозоля с добавкой HCl 0.3 ммоль/л; 4 (сплошная линия) – 0.13 % гидрозоля с добавкой HCl 1 ммоль/л; справа: 1 – 0.19 % гидрозоля наноалмаза; 2 – 0.13 % гидрозоля с добавкой NaOH 0.08 ммоль/л; 3 – 0.13 % гидрозоля с добавкой NaOH 1.0 ммоль/л.

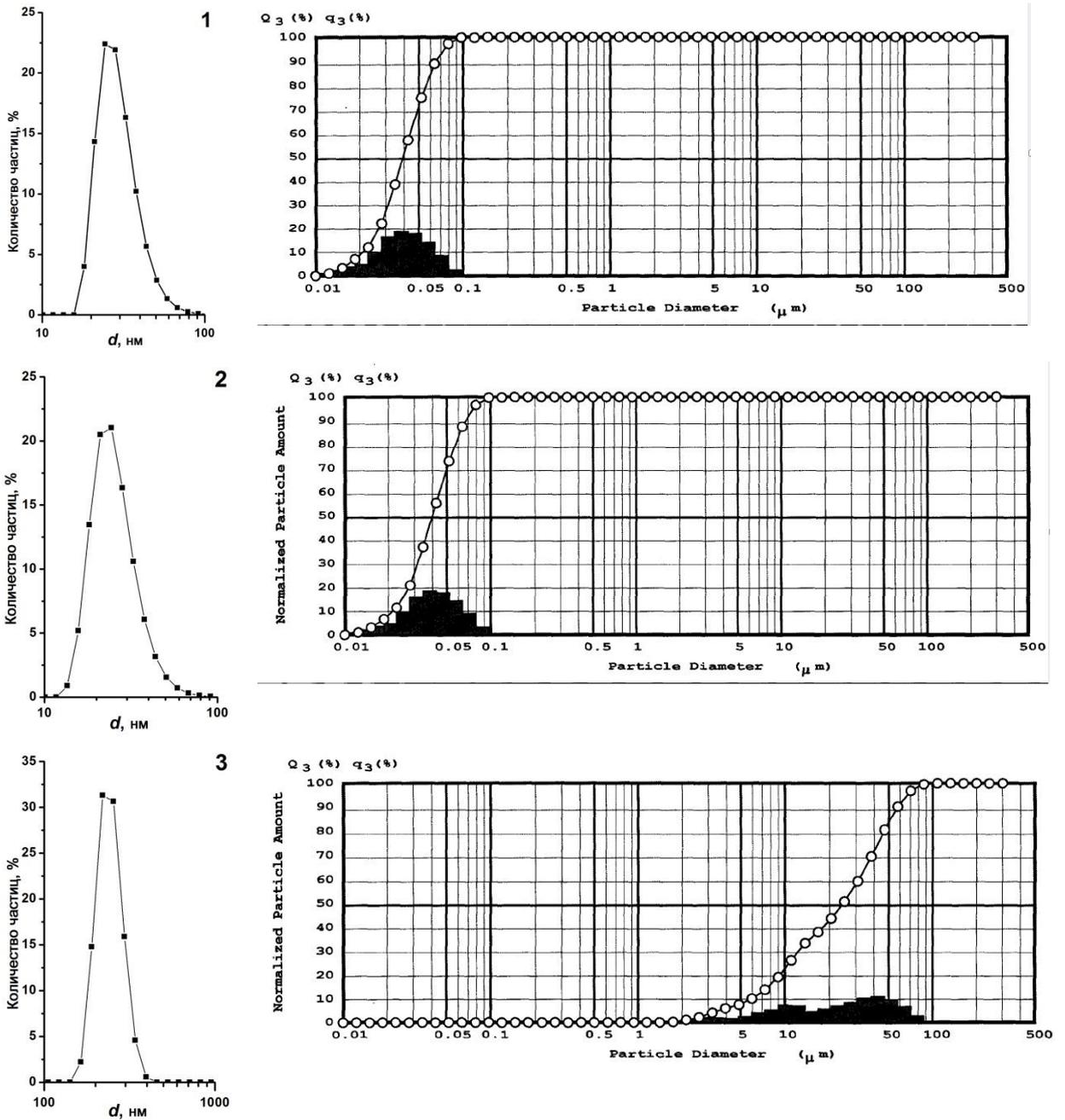


Рисунок В8 Распределение частиц по размерам 1 – 0.036 % гидрозоля; 2 – 0.024 % гидрозоля при концентрации NaCl 2 ммоль/л; 3 – 0.024 % гидрозоля при концентрации NaCl 3 ммоль/л; слева: динамическое рассеяние света, справа: статическое рассеяние света.

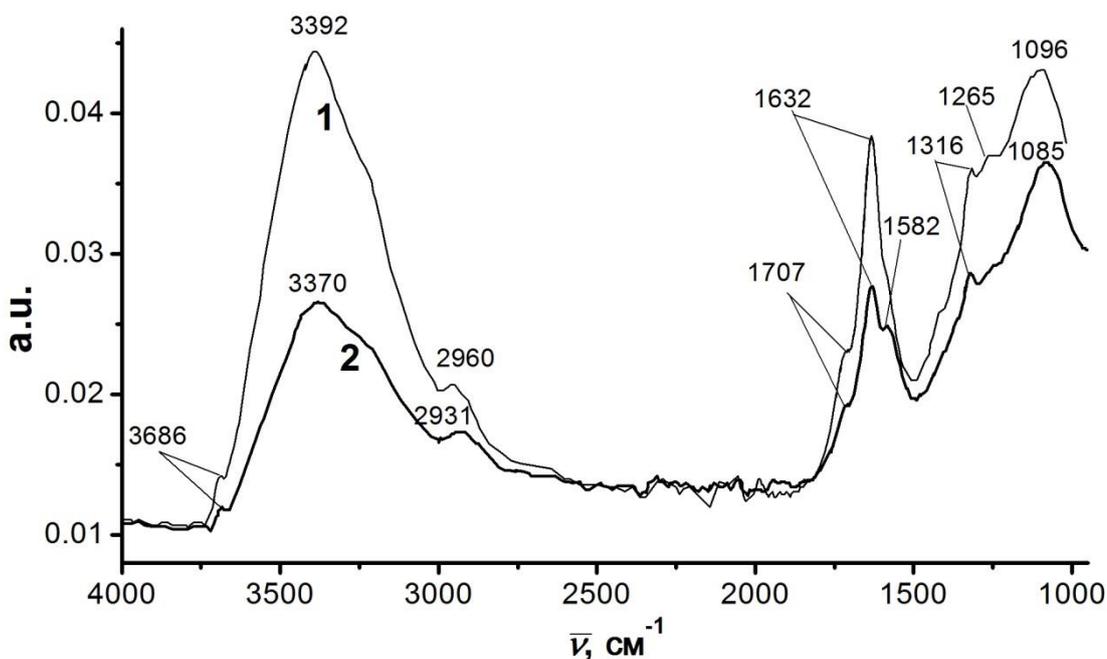


Рисунок В9 ИК-спектры твердого нанодиама на алмазной подложке, который получен из 0.603 %-ного гидрозоля после высушивания 1 – образец получен путем высушивания коллоидной системы, 2 – путем высушивания осадка после коагуляции  $6.7 \times 10^{-4}$  моль/л раствором NaOH с последующим центрифугированием.

Вместе с валентными колебаниями связи OH и возможно NH групп ( $3392\text{--}3370\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается также и небольшие признаки свободного  $\nu_{\text{OH}}$   $3686\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания C–H  $2960\text{--}2931\text{ см}^{-1}$  также присутствуют в спектрах, тогда как колебания с  $1632\text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебаниям свободного OH  $\delta_{\text{OH}}$ . Поглощение в пределах  $1707\text{--}1582\text{ см}^{-1}$  может быть связано также с колебаниями  $\delta_{\text{OH}}$  или/и с  $\nu_{\text{C=O}}$  амидов. Менее выражены колебания C=O лактонов и COOH групп ( $1707\text{ см}^{-1}$ ). Поглощение в диапазоне  $1316\text{--}1265$ , и  $1096\text{--}1085\text{ см}^{-1}$  можно отнести к C–O–C эфиров и других кислородсодержащих групп. Небольшие различия в частотах на рисунках В9 и В10 могут быть обусловлены разными условиями съемки.

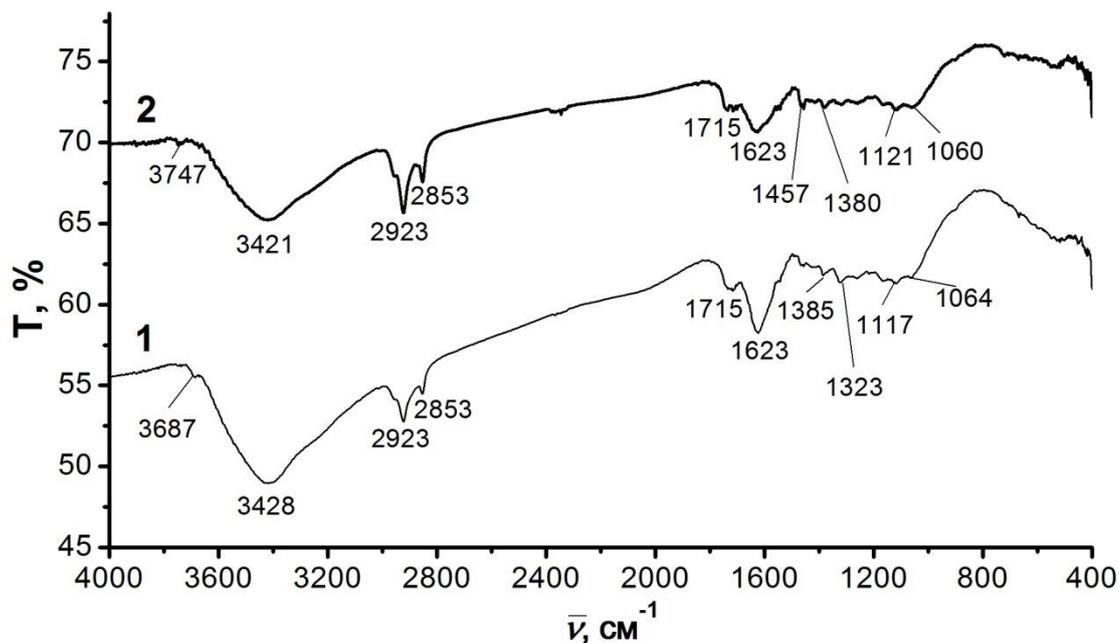


Рисунок В10 ИК-спектры твердых наноалмазов (таблетки KBr), полученных из 0.603 %-ного гидрозоля: 1 – образец получен путем высушивания коллоидной системы, 2 – путем высушивания осадка после коагуляции  $6.7 \times 10^{-4}$  моль/л раствором NaOH с последующим центрифугированием.

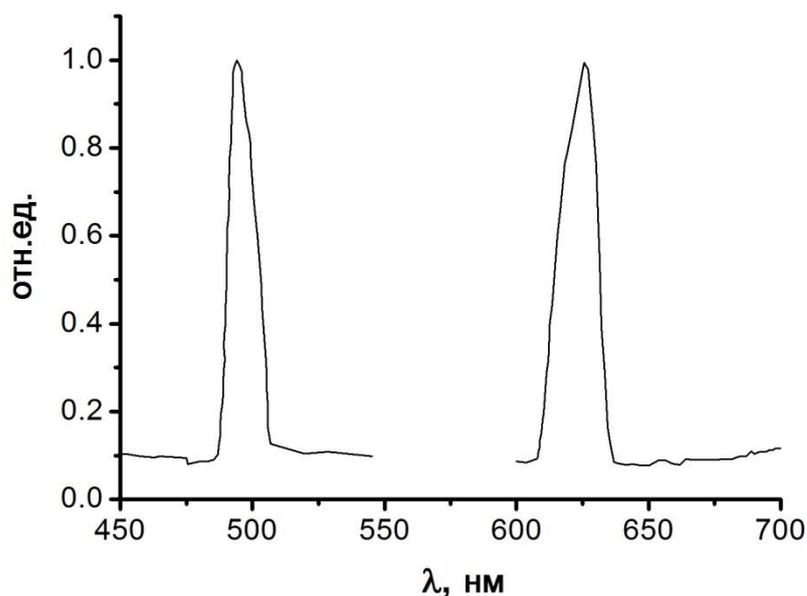


Рисунок В11 Спектры возбуждения и эмиссии флуоресценции гидрозоля наноалмазов с концентрацией 0.19 %.

## Спектры поглощения индикаторных красителей в гидрозолях наноалмазов

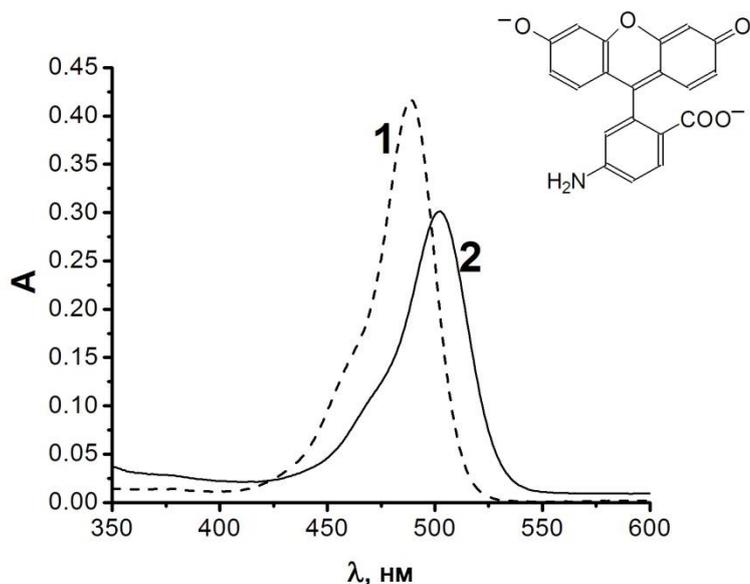


Рисунок В12 Спектры поглощения 5'-аминофлуоресцеина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 489$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 502$  нм).

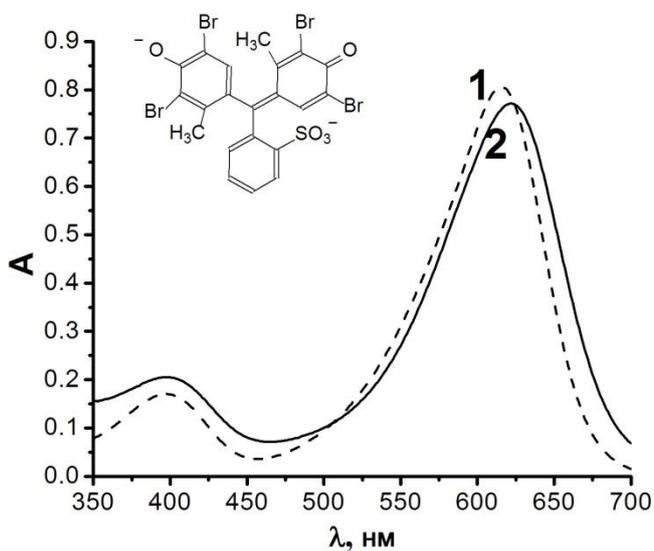


Рисунок В13 Спектры поглощения бромкрезолового зеленого: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 616$  нм); 2 – в 0.089 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.089 %), ( $\lambda_{\max} = 622$  нм).

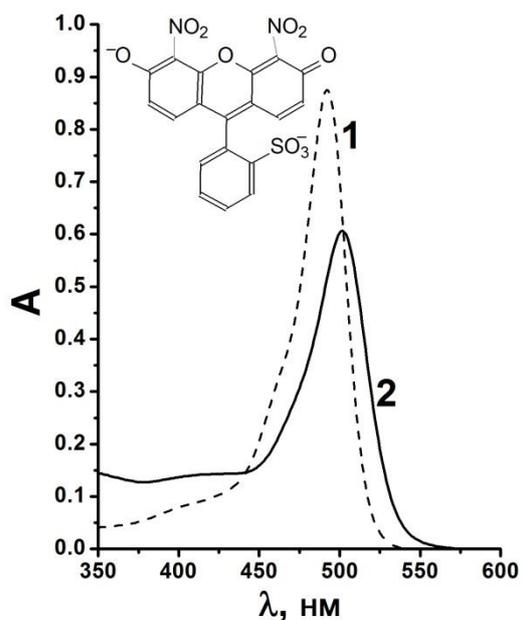


Рисунок В14 Спектры поглощения 4,5-динитросульфлуоресцеина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 492$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 501$  нм).

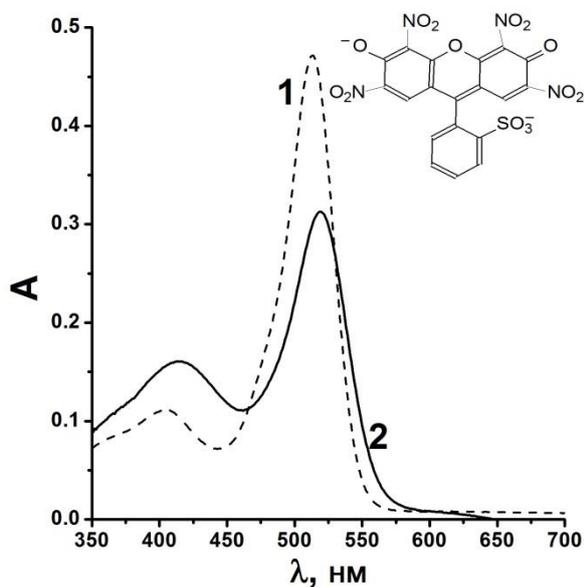


Рисунок В15 Спектры поглощения индикаторного красителя 2,4,5,7-тетранитросульфлуоресцеина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 513$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 519$  нм).

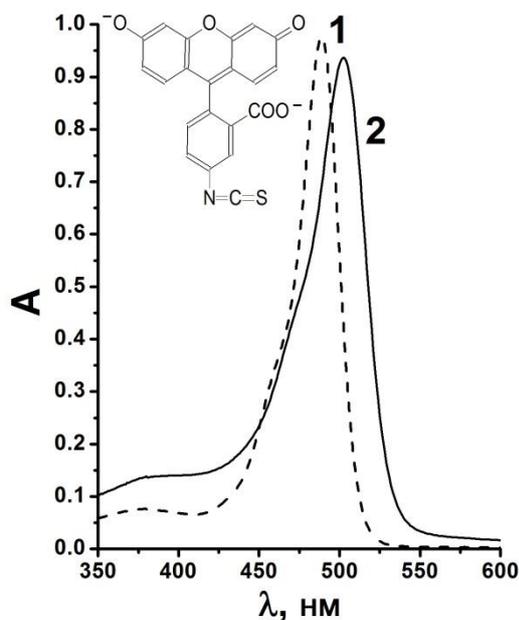


Рисунок В16 Спектры поглощения флуоресцеинизотиоцианата: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 489$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 502$  нм).

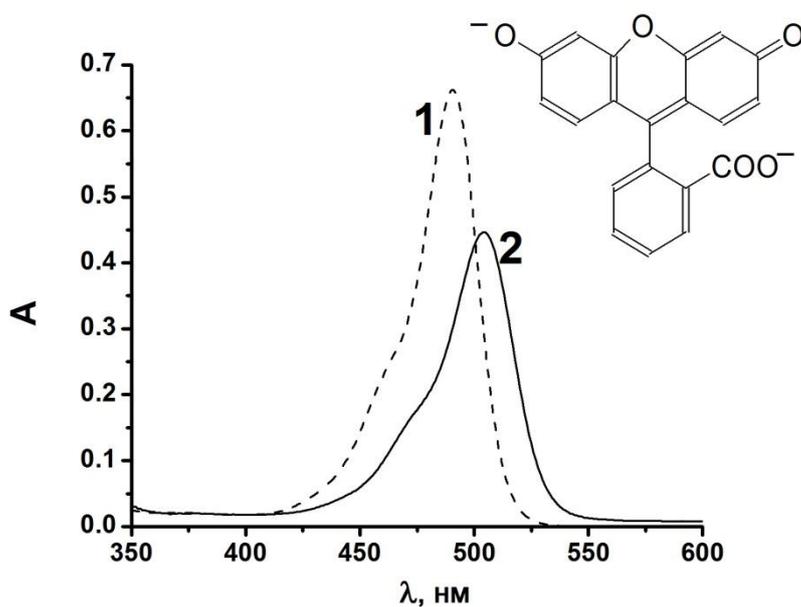


Рисунок В17 Спектры поглощения флуоресцеина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 490$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 504$  нм).

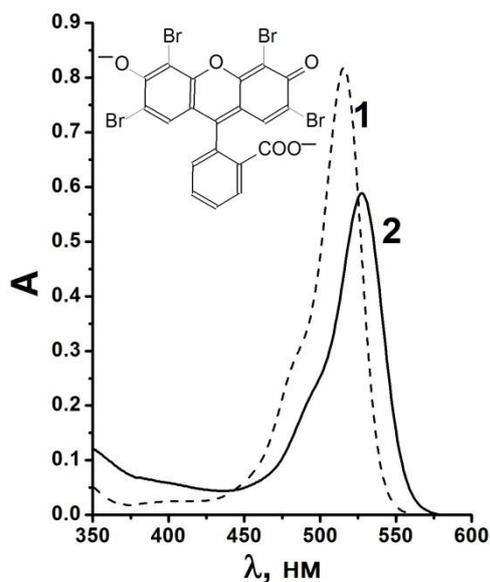


Рисунок В18 Спектры поглощения эозина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 516$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 528$  нм).

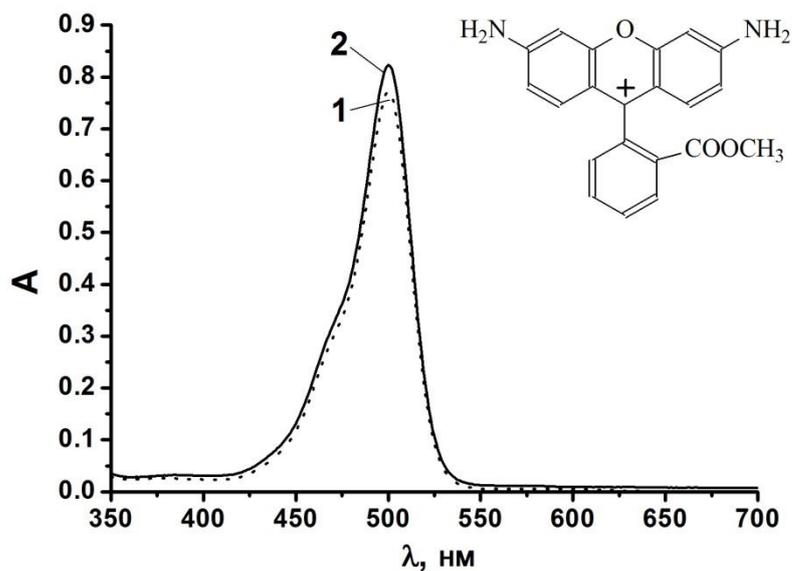


Рисунок В19 Спектры поглощения незамещенного метилового эфира родамина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 500$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 500$  нм).

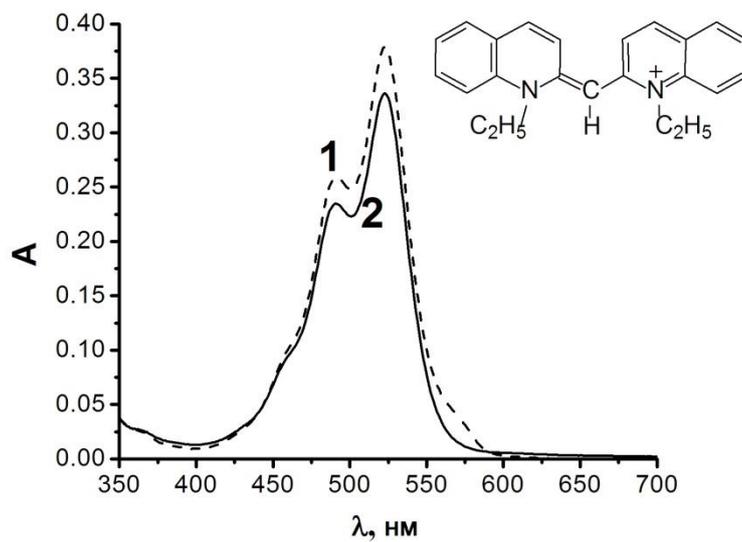


Рисунок В20 Спектры поглощения псевдоизоцианина: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 491; 523$  нм); 2 – в 0.048 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.048 %), ( $\lambda_{\max} = 490; 523$  нм).

## Кривые спектрофотометрического титрования гидрозоля nanoалмазов электролитами

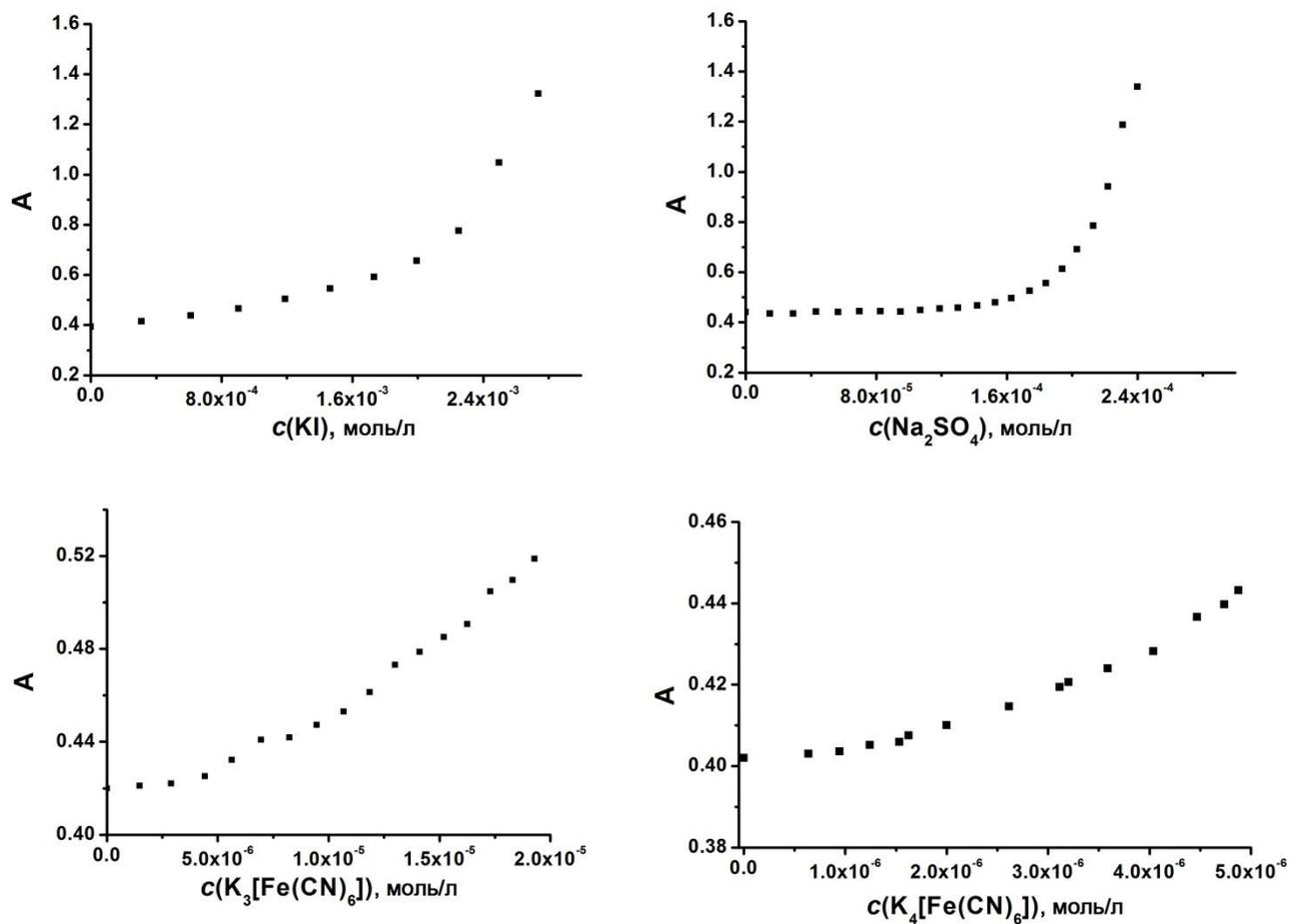


Рисунок В21 Кривые спектрофотометрического титрования при 525 нм и 25 °С 0.19 %-ного гидрозоля nanoалмазов растворами электролитов KI,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

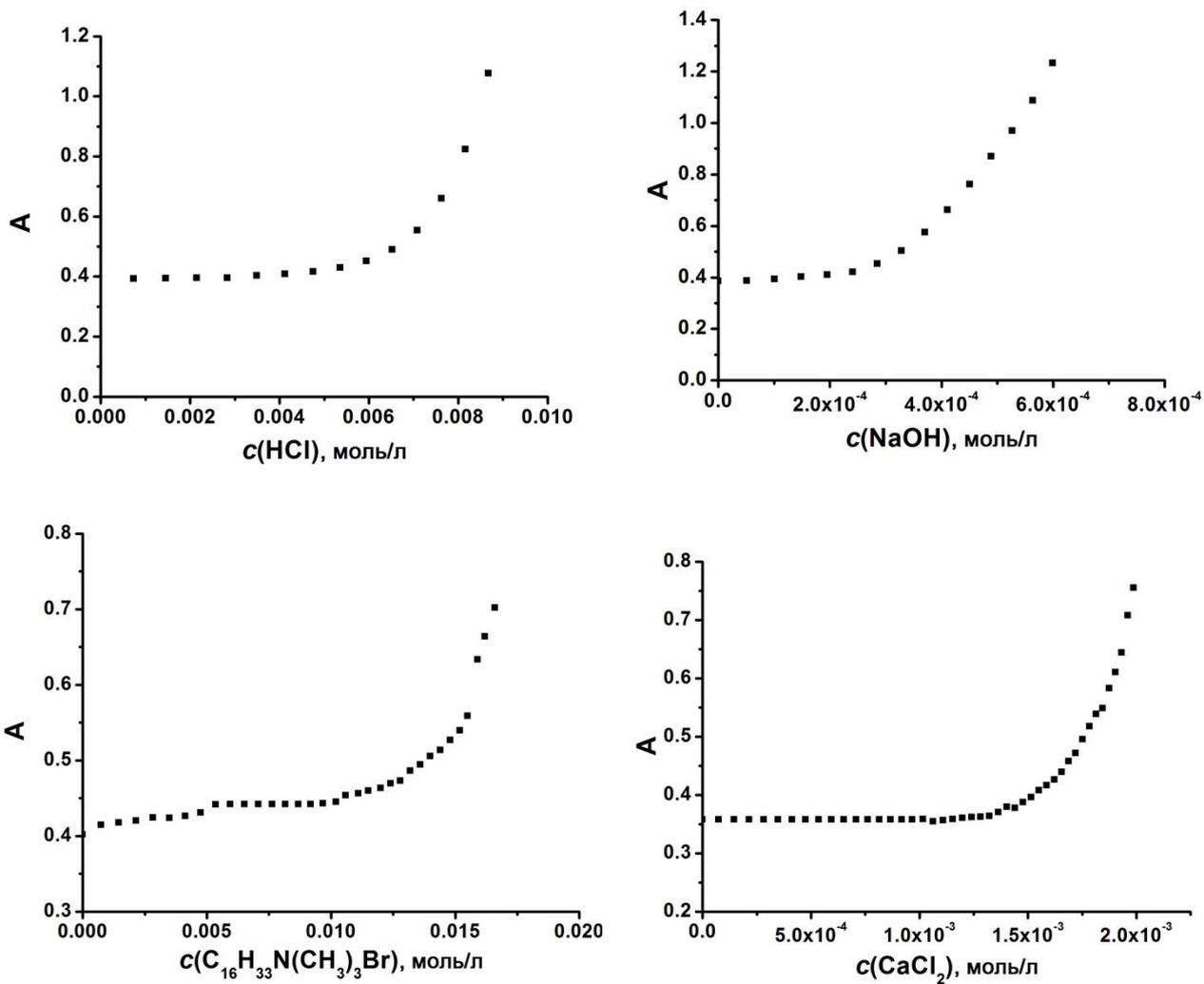


Рисунок В22 Кривые спектрофотометрического титрования при 525 нм и 25 °С 0.19 %-ного гидрозоля наноалмазов растворами электролитов HCl, NaOH, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, CaCl<sub>2</sub>.

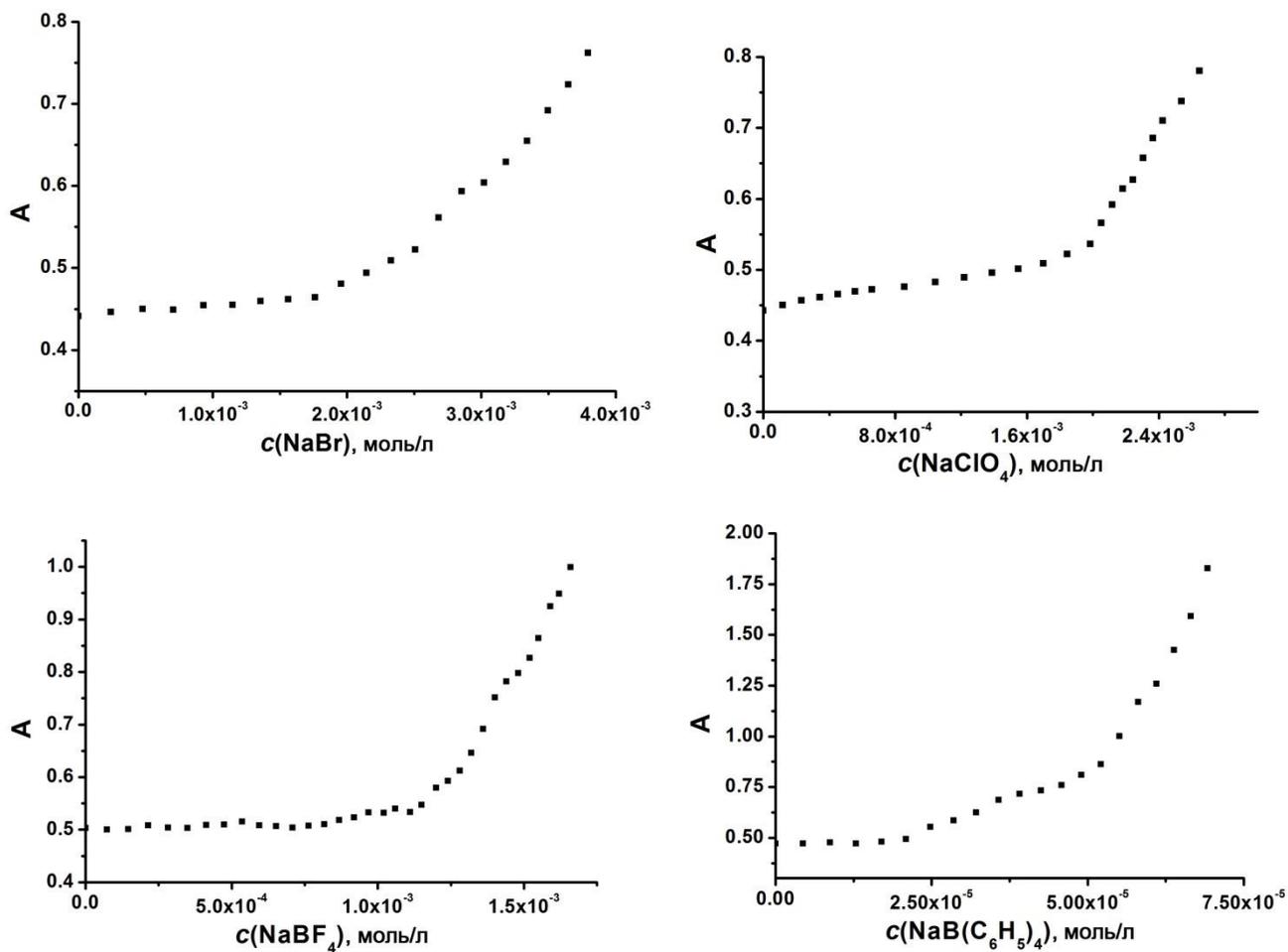


Рисунок В23 Кривые спектрофотометрического титрования при 525 нм и 25 °С 0.19 %-ного гидрозолья наноалмазов растворами электролитов NaBr, NaClO<sub>4</sub>, NaBF<sub>4</sub>, NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>.

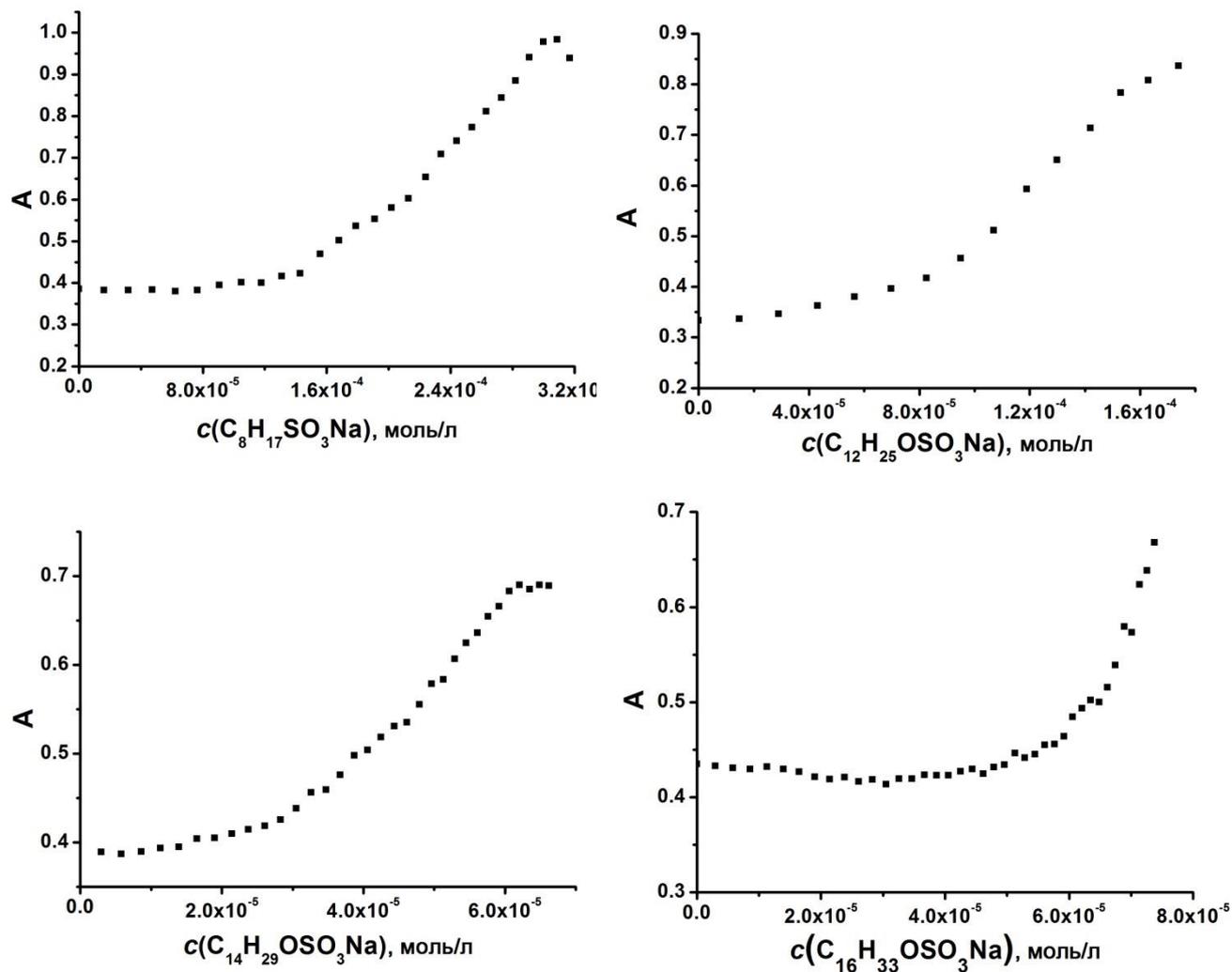


Рисунок В24 Кривые спектрофотометрического титрования при 525 нм и 25 °С 0.19 %-ного гидрозолья наноалмазов растворами электролитов  $C_8H_{17}SO_3Na$ ,  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ,  $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ ,  $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ .

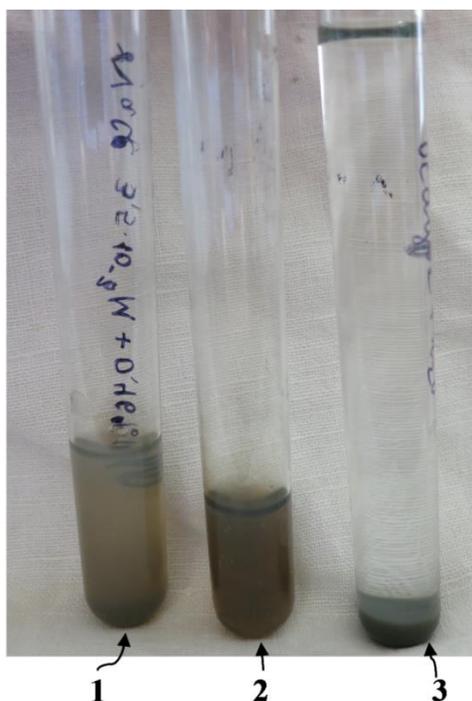


Рисунок В25 Результаты пептизации: 1 – 0.19 %-ный гидрозоль наноалмазов, скоагулированный раствором  $\text{NaCl}$  ( $c = 3.5 \times 10^{-3}$  моль/л) и затем разбавленный водой; 2 – исходный 0.19 %-ный гидрозоль; 3 – такой же золь, скоагулированный раствором  $\text{NaOH}$  ( $c = 2.0 \times 10^{-4}$  моль/л) и разбавленный большей порцией воды.

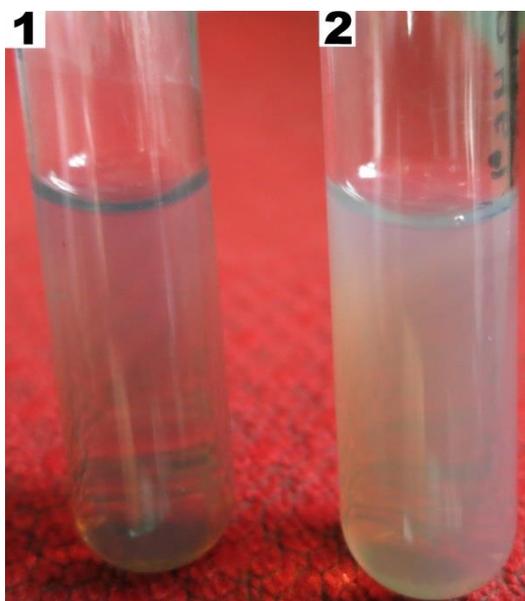


Рисунок В26 Восстановление гидрозоля раствором  $\text{HCl}$  после коагуляции раствором  $\text{NaOH}$ : 1 – пептизация скоагулировавшего гидрозоля с добавкой  $\text{HCl}$ , в результате концентрация образовавшегося  $\text{NaCl}$  ниже его пороговой концентрации; 2 – исходный скоагулировавший золь.

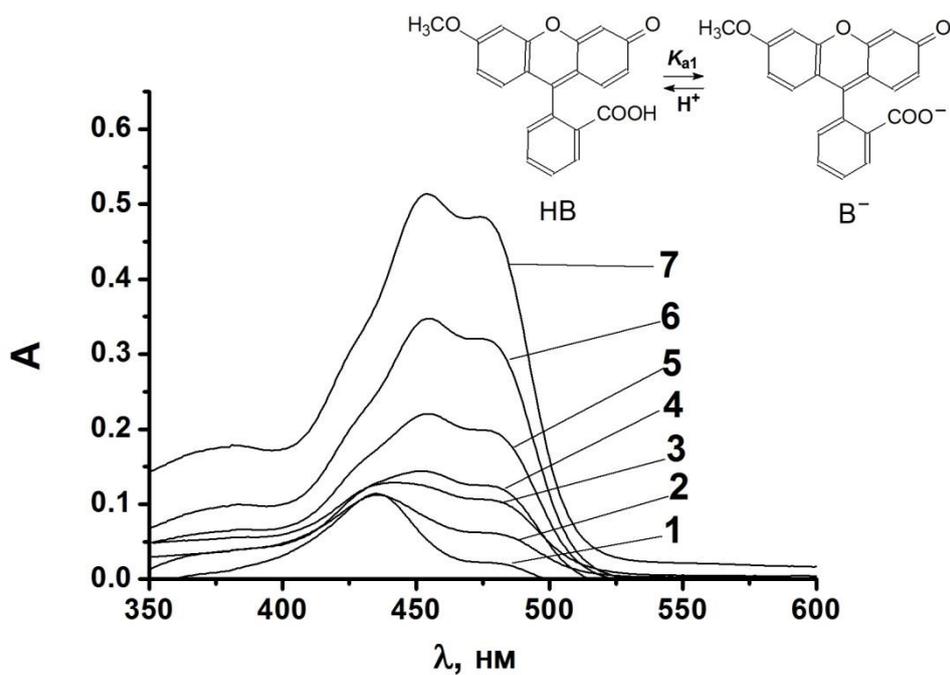


Рисунок В27 Спектры поглощения разных форм индикаторного красителя метилфлуоресцеина в растворе наноалмазов с  $w = 0.024\%$ : 1 – при рН 3.0 (HCl); 2 – при рН 3.3 (HCl); 3 – при рН 3.5 (HCl); 4 – при рН 3.6 (HCl); 5 – при рН 3.7 (HCl); 6 – при рН 3.8 (HCl); 7 – без добавок.

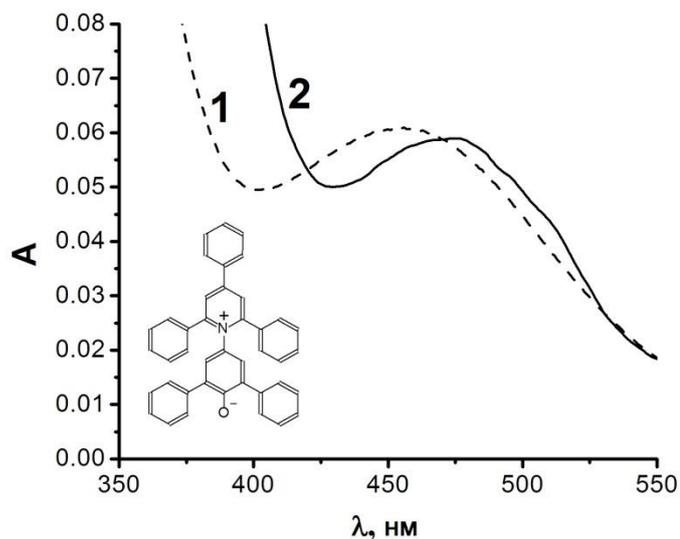


Рисунок В28 Спектры поглощения сольватохромного стандартного бетаина Райхардта: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 455$  нм); 2 – в 0.024 %-ном гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.024 %), ( $\lambda_{\max} = 476$  нм).

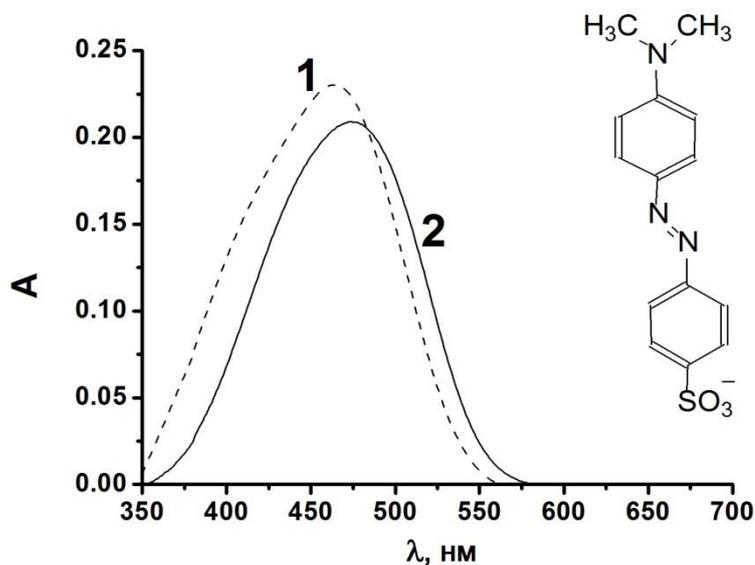


Рисунок В29 Спектры поглощения сольватохромного метилоранжа: 1 – в воде ( $\lambda_{\max} = 464$  нм); 2 – в 0.024 % гидрозоле наноалмазов (против холостого раствора наноалмазов 0.024 %), ( $\lambda_{\max} = 474$  нм).

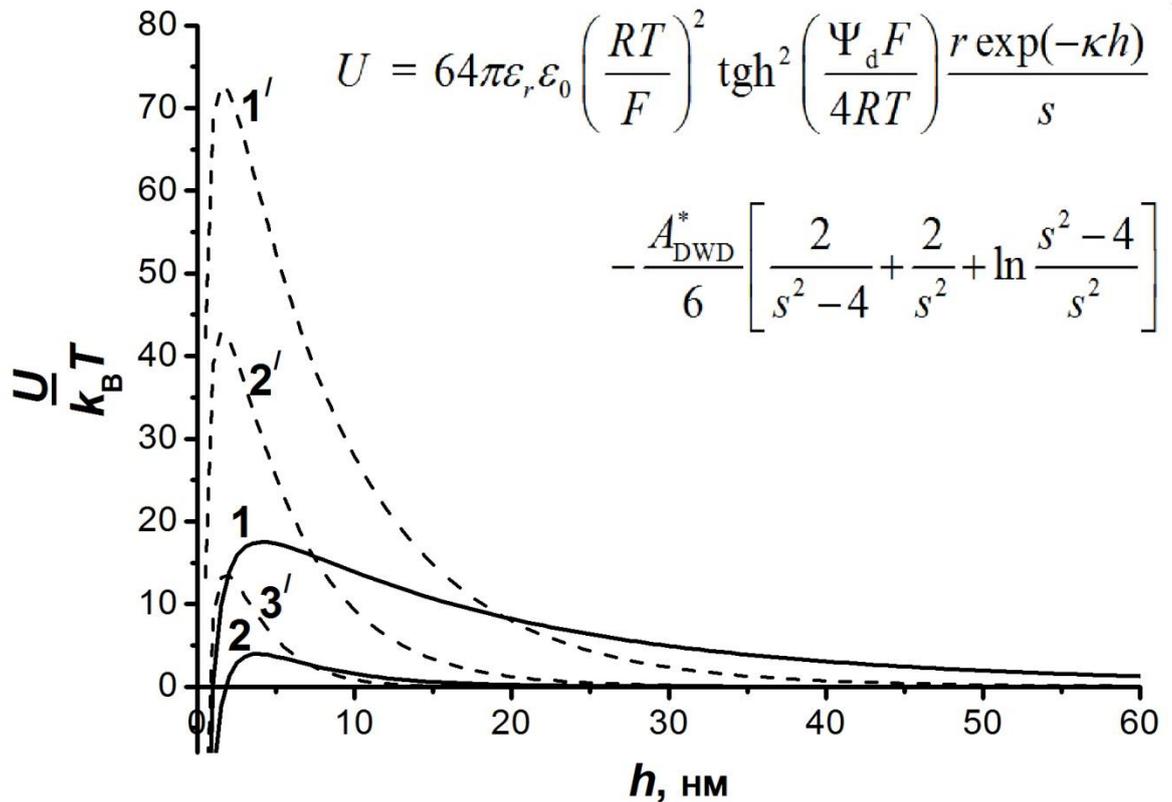


Рисунок В30 Типичные примеры диаграмм Гамакера разбавленного гидрозоля наноалмазов;  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф} \times \text{м}^{-1}$ , относительная диэлектрическая проницаемость среды  $\varepsilon_r = 78.4$  при  $T = 298.15 \text{ К}$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея,  $\kappa$  – обратная величина дебаевской длины,  $s = 2 + h/r$ , значение  $A_{\text{DWD}}^* = 1.19 \times 10^{-19} \text{ Дж}$  и радиус агрегата  $r = 15 \text{ нм}$ . Расчеты вели, используя  $\Psi_d = \zeta$  при ионных силах: 1 – 0.1 ммоль/л; 2 – 3.0 ммоль/л NaCl, со значениями  $\zeta = +43.3$  и  $+33.2 \text{ мВ}$ , соответственно, и «индикаторное» значение  $\Psi$  вместо  $\Psi_d$ , при ионных силах 1' – 1.0 ммоль/л, 2' – 3.0 ммоль/л и 3' – 10.0 ммоль/л, используя  $\Psi = +111 \text{ мВ}$  при  $\kappa = 0.104 \text{ нм}^{-1}$  в уравнении Ошимы–Хили–Уайта для расчета поверхностной плотности заряда сферических частиц и затем используя значения  $\Psi$  для других концентраций NaCl.

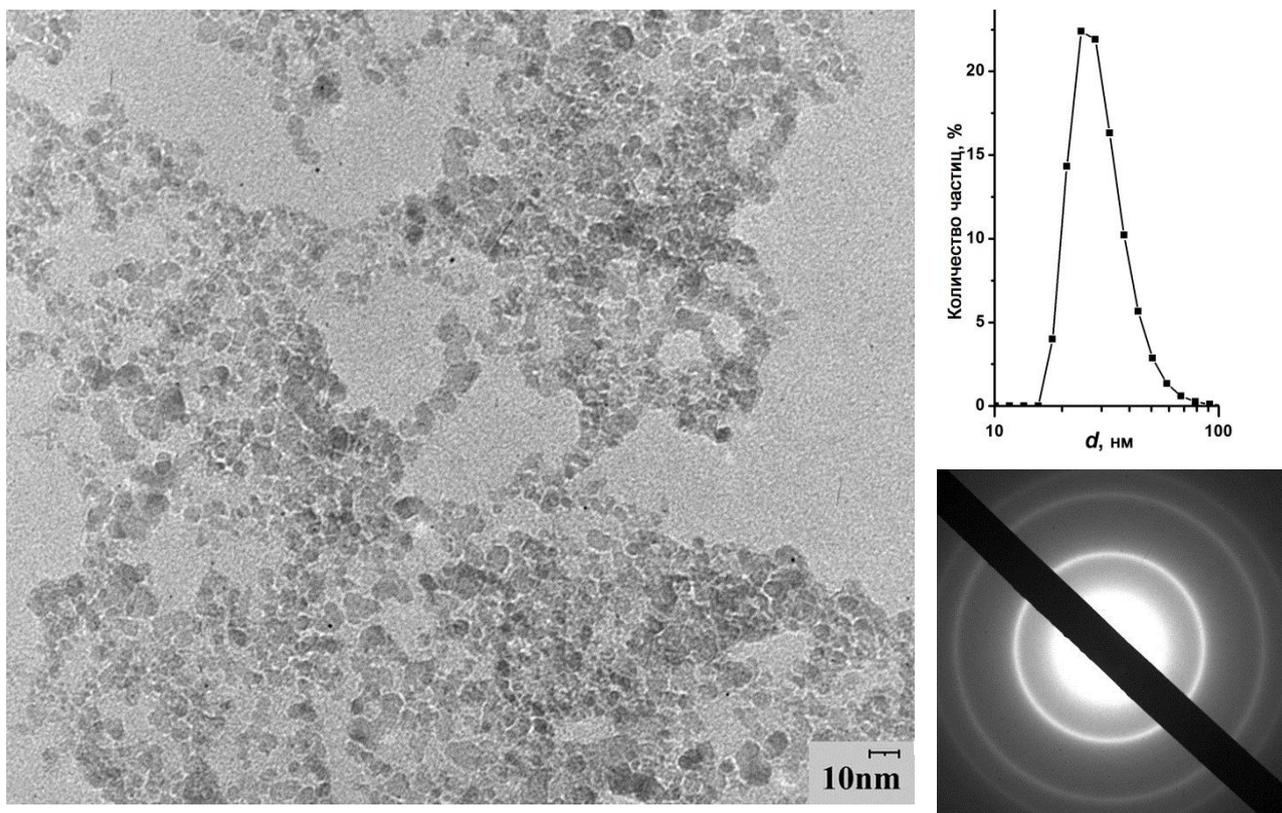


Рисунок В31 Изображение 0.036 %-ного гидрозолья наноалмазов, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии после испарения воды; справа: распределение частиц по размерам в 0.036 %-ном гидрозолье наноалмазов методом динамического рассеяния света и дифракционная картина.

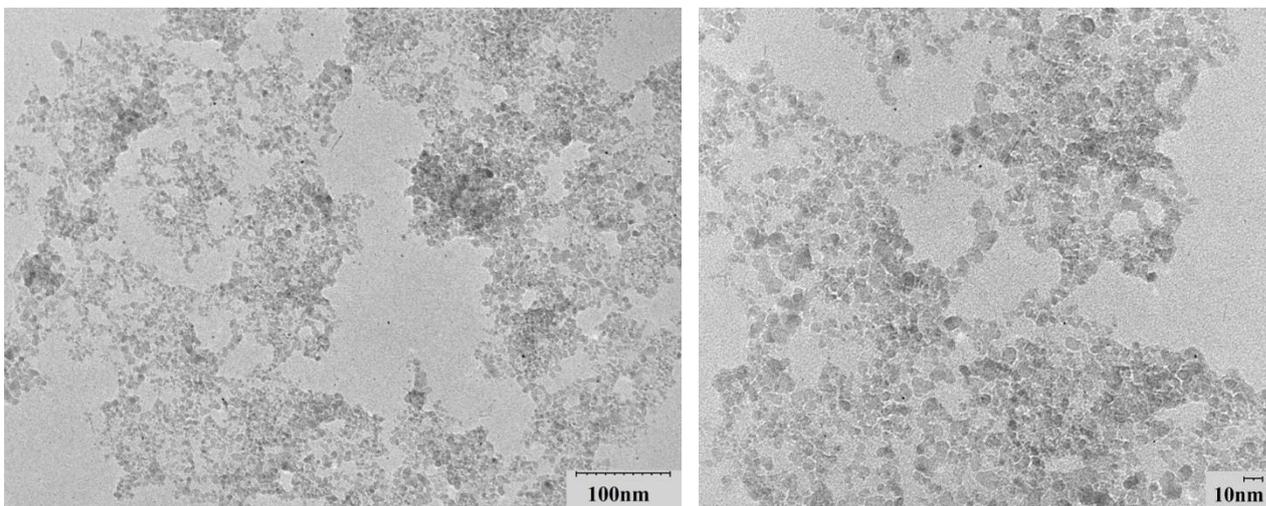


Рисунок В32 Изображения ПЭМ 0.036 %-ного гидрозоля наноалмазов после испарения воды.

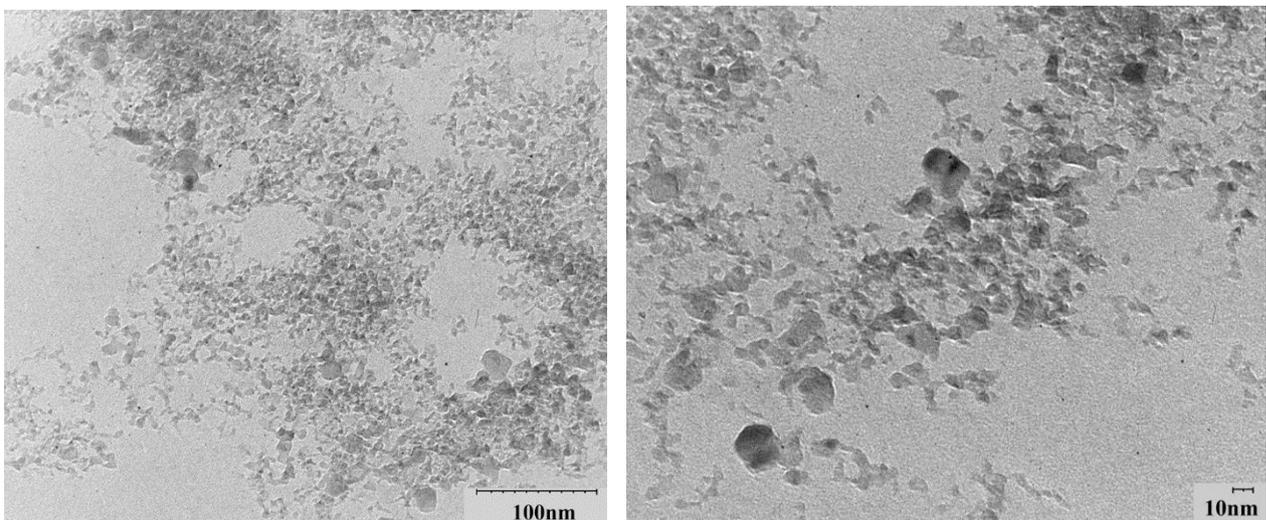


Рисунок В33 Изображения ПЭМ разбавленного 0.0036 %-ного гидрозоля наноалмазов после испарения воды.

**Размеры частиц по данным динамического рассеяния света и вязкость  
гидрозолей нанодiamondов при разных концентрациях; 25 °С**

Концентрация нанодiamondов, %	$d$ , нм	КПД	$\eta \times 10^4$ , Па с
5.00	$2.7 \pm 0.3$	$0.58 \pm 0.03$	17.01
3.40	$3.0 \pm 0.7$	$0.585 \pm 0.006$	14.27
2.90	—	—	13.40
2.50	—	—	12.58
1.74	—	—	11.40
1.00	$5.1 \pm 1.2$	$0.532 \pm 0.017$	10.16
0.50	—	—	9.498
0.30	$30.9 \pm 1.4$	$0.158 \pm 0.006$	—
0.19	$31 \pm 3$	$0.241 \pm 0.007$	9.146
0.10	$33 \pm 4$	$0.18 \pm 0.03$	—
0.036	$30.2 \pm 0.3$	$0.188 \pm 0.002$	8.910
0.03	$32.0 \pm 1.8$	$0.171 \pm 0.008$	—
0.027	$30.3 \pm 0.8$	$0.180 \pm 0.006$	—
0.01	$34 \pm 5$	$0.19 \pm 0.04$	—
0	—	—	8.900

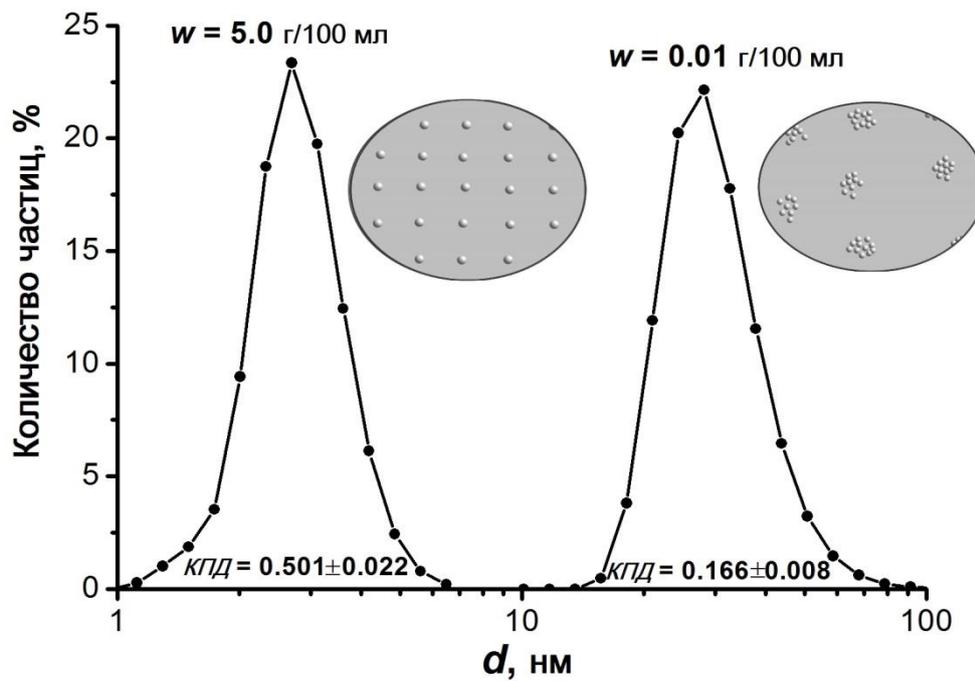


Рисунок В34 Зависимость размера частиц гидрозоля от концентрации и схематическое изображение структуры раствора.