

УДК 544.3 + 544.7

Н.О.Мчедлов-Петросян

ЖИДКОФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ И ЛИОФИЛЬНЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ *

Рассмотрено современное состояние проблемы водных и неводных растворов электролитов, причем главное внимание уделено кислотно-основным взаимодействиям. Обсуждены некоторые актуальные аспекты физической химии поверхностных явлений и лиофильных нанодисперсных систем.

Введение. Принято не без оснований считать, что подавляющее большинство всех изученных химических реакций протекает в жидкой фазе [1, 2]. В этом отношении положение вещей мало изменилось со времен Аристотеля, которому приписывается утверждение: *Ta hygra meikta malista ton somaton* (в переводе с греческого — есть прежде всего жидкости, которые реагируют). Эта догма впоследствии приняла на латыни более категоричную форму: *Corpora non agunt nisi fluida* (вещества не реагируют, если они не жидки), что, конечно же, является преувеличением и не соответствует действительности [3]. В самом деле, теперь общеизвестны и глубоко исследованы реакции в газовой фазе, реакции на границе раздела газ/твердое тело, газ/жидкость, жидкость/твердое тело, а также реакции в твердой фазе — как между неорганическими, так и органическими реагентами. И, тем не менее, жидкие растворы, включая коллоидные, имеют сегодня первостепенное значение для химии и смежных областей науки и технологии.

Данная статья адресована, прежде всего, молодым ученым, не занимающимся специально растворами и коллоидами как таковыми, но имеющими с ними дело в ходе своих исследований.

Естественно, что в одном обзоре невозможно даже упомянуть все аспекты химии растворов. Автор стремился кратко коснуться тех вопросов, которые представляются ему наиболее важными для ориентирования в химии растворов электролитов и лиофильных (термодинамически устойчивых и обратимых) нанодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой,

а также обратить внимание на некоторые новые проблемы, требующие своего решения. Разумеется, при таком подходе нельзя избежать субъективности. Поэтому в статье имеется ряд ссылок как на классические, так и на новые монографии и обзоры, содержащие обширный и разноплановый материал.

Соединения-электролиты — классификация и состояние в растворах. Часто приходится сталкиваться со словосочетаниями “сильные электролиты” и “слабые электролиты”. На заре развития теории электролитической диссоциации такая классификация электролитов была прогрессивной, так как позволяла объяснить неудачные попытки трактовки результатов кондуктометрических измерений водных растворов таких соединений, как NaCl или HCl, с применением закона действия масс. Сильными электролитами стало принято считать те, которые диссоциируют в растворах нацело (или, иначе, константа диссоциации которых $K = \infty$ [4]). Теория Дебая–Хюккеля, описывающая межмолекулярные взаимодействия в таких растворах, названа поэтому “теорией сильных электролитов” (при том, разумеется, что уравнения этой теории затем могут быть использованы для расчета коэффициентов активности ионов слабых электролитов).

В дальнейшем нецелесообразность деления электролитов на сильные и слабые стала очевидной в результате исследования неводных растворов, где такие электролиты, как LiCl, NaI, HCl, HClO₄ и т.п., безусловно, диссоциированы не полностью [4].

Более того, даже и в воде данные спектро-

* В основу статьи положен доклад, сделанный на сессии Научного совета по неорганической химии НАН Украины, Ужгород–Чинадиево, сентябрь 2012 г.

скопии КРС и ЯМР, а также измерение давления пара позволили все же получить оценки pK_a ($pK_a = -\log K_a$; в соответствии с рекомендациями ИЮПАК, индекс a означает acidity) многих “сильных” кислот [5—10], например: $pK_a = -1.38$ (HNO_3), $-(6-7)$ (HCl), -8 (HBr) и -9 (HI). При этом такая последовательность ориентировочно согласуется с данными для кислот в некоторых неводных растворителях, но там значения pK_a намного выше. Например, в ацетонитриле $pK_a = 8.9$ (HCl) и 5.5 (HBr) [11], а в ледяной уксусной кислоте — $8.55-8.85$ и 6.47 соответственно [4]. Интересно, что теоретические расчеты, проведенные на основании простой электростатической модели, дают для водных растворов следующие оценки: $pK_a = 2.5$ (HF), -7 (HCl), -9.3 (HBr), -12.6 (HI) и -13.5 (HAt) [12] (подобные методы восходят еще к работам Косселя и Ходакова [13]).

Значения показателя преломления водных растворов, например, в случае бромоводорода, также могут дать информацию о состоянии кислоты [14]. Для того, чтобы в воде уловить недиссоциированную часть обсуждаемых кислот, необходимо работать при очень высоких концентрациях [15, 16]. Например, Робинзон и Бейтс [10] получили для соляной кислоты при 25°C значения $pK_a = -(6.18-6.31)$, работая при молярности кислоты от 11.76 до 16.82, либо в разбавленных растворах HCl при 15.5 моль/кг LiCl или при переменной высокой концентрации хлорида лития. В этих условиях активность воды изменяется существенно.

При использовании некоторых подходов имеет значение состав иона водорода, постулированный в рабочей модели. Так, Петкович [15] приводит значения pK_a для HI , HBr и HCl , равные -8.2 , -8.3 и -7.9 , рассчитанные в предположении существования иона H_9O_4^+ . В то же время, если ион водорода рассматривается как H_3O^+ , то эти значения составляют -2.93 , -3.29 и -2.67 соответственно [15]. О состоянии протона в воде речь еще пойдет ниже.

В очень концентрированных растворах минеральных кислот состав иона водорода уже зависит от концентрации воды. Кроме того, при работе с концентрированными растворами кислот необходимо учитывать образование не только молекул HA , но и ионных пар, даже в водных системах, например, $\text{H}_3\text{O}^+\text{A}^-$. Поэтому экспериментально определяемые значения констант рав-

новесий могут зависеть от использованного метода. Например, спектральные и оптические методы и методы, основанные на измерении коллигативных свойств, могут давать различную информацию. Некоторые данные о состоянии хлорной кислоты в водных растворах имеются в работе Боннера и Нанна [17] и они рассматриваются в контексте оригинальных представлений, развитых Боннером.

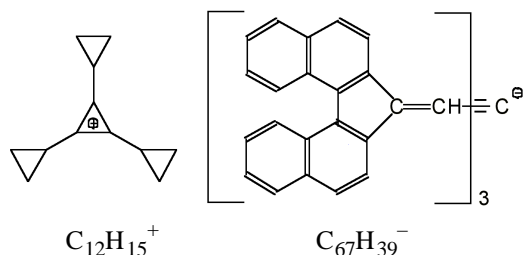
Во всех случаях, в области концентраций и ионных сил по крайней мере менее 1 моль/л, все перечисленные выше неорганические кислоты в воде можно с уверенностью считать диссоциированными практически нацело (для H_2SO_4 это относится к первой ступени, тогда как значение pK_{a2} составляет 2.0). И в этом смысле классическая концепция Гантча о нивелировании силы таких кислот водой, основанная на предположении о превращении всех их в ион водорода и анион, остается верной. Самой сильной кислотой в воде является, таким образом, гидратированный протон H^+ . Интересную мысль о том, что более сильной кислотой, чем протон, должна быть альфа-частица He^{2+} , высказал в свое время Измайлов [4].

В дальнейшем стало общепринятым делить электролиты на истинные и псевдоэлектролиты [4], или, что то же самое, на ионофоры и ионогены [18]. Первые уже изначально состоят из ионов (буквально: “носители ионов”), в частности, в индивидуальном состоянии их кристаллическая решётка содержит не молекулы, а ионы. Это, прежде всего, соли, например, хлорид натрия или пикрат тетрабутиламмония. Вторые порождают (генерируют) ионы лишь при контакте с растворителем. Это, например, бензойная и уксусная кислоты, хлороводород, аммиак и анилин.

В ряде монографий [1, 4, 19] хорошо изложена теория классических электролитов в ее развитии. Но за последние два десятилетия накопился целый ряд новых данных, существенно расширяющих наши представления об ионных и, в частности, протолитических процессах. Например, описаны электролиты, которые с полным основанием можно назвать “неклассическими”.

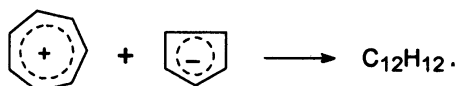
Неклассические электролиты. Окамото и Такеучи с соавторами [20] описали необычную органическую соль зеленого цвета: углеводород-электролит, состоящий из так называемых катиона Аграната, три(циклопропил)циклопро-

пенилия и аниона Куна, который, собственно, и обуславливает окраску соли:

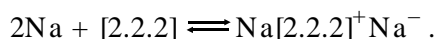


Было показано, что хотя в диметилсульфоксиде (ДМСО) эта и некоторые подобные ей соли диссоциируют на ионы, в трихлорметане образуются бесцветные молекулы углеводорода, ввиду возникновения связи С–С. После удаления растворителя вновь появляется окрашенная соль. Таким образом, мы сталкиваемся с ионофорами, способными в растворах превращаться в ионогены [2, 20].

Эти работы отчасти перекликаются с исследованиями катиона тропилия, проведенными в 50-е годы Курсановым с сотрудниками [21, 22], в которых было показано, что в зависимости от силы кислоты HX возможно образование как ковалентного соединения C_7H_7X , так и ионного ассоциата $C_7H_7^+X^-$, а взаимодействие бромиды или перхлората тропилия с циклопентадиениллитием дает молекулу нейтрального углеводорода:



Примерами неорганических соединений, формально ведущих себя как ионогены, могут считаться даже щелочные металлы. В самом деле, судя по реакциям в диэтиловом эфире, бензоле и аминах, в присутствии краун-эфиров и криптандов происходит диспропорционирование [23]:

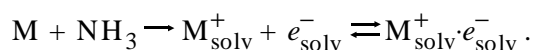


Разумеется, это — редокс-реакция, но расширенное толкование в духе Усановича [1, 4, 19, 24] позволяет считать ее и кислотно-основной — в частности, приводящей к образованию соли. При охлаждении синего раствора в этилаmine до $-15^\circ C$ выделяется “золотой” осадок натрида криптана натрия. Хотя процесс диспропорционирования и существенно эндотермичен (стандартная эн-

тальпия реакции $2Na \rightleftharpoons Na^+ + Na^-$ составляет $+438$ кДж/моль), но в итоге прочность комплексов Na^+ с криптаном в растворе “перевешивает” [23].

В диэтиловом эфире или тетрагидрофуране металлический цезий в присутствии 18-краун-6 дает “электрид” $Cs(18\text{-краун-6})^+e^-$, черный в твердом состоянии; выделен даже аурид цезия $Cs[2.2.2]^+Au^-$ [23].

Впрочем, давно известна способность аммиака растворять щелочные металлы [25—28]. Металлы могут существовать в растворе в виде катионов, образовавших ионные ассоциаты с сольватированными электронами:



Затем могут образовываться амиды металлов. Уже в 60-е годы была накоплена значительная информация об органических синтезах в среде жидкого аммиака [27]. Эти реакции получили в последние годы “второе дыхание”, когда оказалось, что растворение в аммиаке щелочных металлов и вызванное тем самым появление сольватированных электронов способствует образованию в этом растворителе многозарядных анионов фуллерена, вплоть до C_{60}^{5-} [29, 30]. Такие анионы могут ассоциировать с катионами K^+ .

Электролиты средней силы. Неспецифическая ассоциация ионов. В противоположность сильным электролитам слабыми можно считать все те соединения, которые в рассматриваемом растворителе диссоциируют на ионы не полностью. Таким образом, понятия “сильный” и “слабый” характеризуют не электролит как таковой, а систему электролит + растворитель. Следовательно, речь идет не о классе соединений, а о функции. Мерой силы электролита естественно считать константу диссоциации его на ионы, K [4]. Но так как диапазон значений pK , особенно в случае кислот, очень широк, удобно ввести и понятие об электролитах средней силы (в данном растворителе) — соединениях, в растворах которых концентрации ионов и недиссоциированных частиц соизмеримы.

Лайтинен [31, с. 82] указывает, что в качестве границы между электролитами средней силы и слабыми можно принять электролиты с $pK=3$. И действительно, при работе с концентрациями электролитов, применяемыми обычно в аналитической практике в ходе титрований, в потен-

Т а б л и ц а 1

Преобладающие частицы в растворах ионофора C^+A^- в зависимости от значения относительной диэлектрической проницаемости (в отсутствие выраженных специфических взаимодействий)

| Значение ϵ_r | Пример растворителя | Частицы в растворах |
|------------------------|--|--|
| $\epsilon_r > 40$ | Пропиленкарбонат, формамид, ДМСО | C^+ и A^- |
| $40 > \epsilon_r > 20$ | Ацетонитрил, нитрометан, ДМФА, метанол, этанол, ацетон | В основном C^+ и A^- , некоторое количество C^+A^- |
| $20 > \epsilon_r > 10$ | 1-Бутанол, 1,2-дихлорэтан, метилизобутилкетон | В основном C^+A^- и некоторое количество C^+ и A^- |
| $10 > \epsilon_r > 5$ | 1-Октанол, тетрагидрофуран, этилацетат, хлорбензол | В основном C^+A^- и небольшое количество C^+ и A^- ; возможны частицы $C^+A^-C^+$ и $A^-C^+A^-$, а также $(C^+A^-)_2$ |
| $5 > \epsilon_r > 2$ | Трихлорметан, анизол, толуол, 1,4-диоксан, бензол | C^+A^- , возможно: $C^+A^-C^+$ и $A^-C^+A^-$, а также более сложные агрегаты, например: $(C^+A^-)_n$, $n \geq 2$ |

Примечания. Оценки сделаны главным образом на основании кондуктометрических данных для области концентраций 10^{-4} — 0.01 моль/л; ДМФА — диметилформамид.

циометрии и других методах, значения $pK < 3$ ориентировочно отвечают преобладанию ионов, а $pK > 3$ — доминированию недиссоциированных молекул (или ионных пар). Разумеется, такая граница справедлива не только для воды, но и для неводных растворителей.

Хотя значения относительной диэлектрической проницаемости растворителя, ϵ_r , существенным образом влияют на силу электролитов, даже оценочные прогнозы относительно форм существования электролита на основании этого параметра можно делать только для ионофоров (солей), да и то если отсутствуют специфические межйонные взаимодействия, например, за счет образования водородных связей. Именно такие ориентировочные оценки состояния ионофоров и представлены в табл. 1.

Здесь речь не идет о сильно выраженных донорно-акцепторных взаимодействиях и тем более не об образовании координационной связи ион металла–лиганд. Но деление движущих сил ионной ассоциации на специфические и универсальные носит, вообще говоря, условный характер. Например, в растворителях, слабо сольватирующих ион Li^+ , наблюдалось аномально высокое значение константы ассоциации этого иона с анионом пикрата в нитробензоле [32] или образование в ацетонитриле и пропиленкарбонате с бензоат- и трополонат-ионами (A^-) ионных тройников $(Li^+)_2A^-$ и $Li^+(A^-)_2$ [33, 34], или даже час-

тиц $Li^+(C^+)_n$, n от 1 до 4 [34] (по данным кондуктометрии и полярографии), несмотря на высокие значения ϵ_r этих растворителей.

Для простейших ионных ассоциатов, состоящих из одного катиона и одного аниона, то есть для ионных пар, принята следующая классификация. Если ионы находятся в непосредственном контакте, то говорят о контактных ионных парах (contact, short, tight, intimate) и обозначают их как СІР. Для ионных пар, разделенных молекулами растворителя, применяют термин сольватно-разделенные ионные пары (solvent-separated, loose, long) и обозначают аббревиатурой SSIP. Такой тип частиц соответствует ассоциации ионов с сохранением их сольватных оболочек. В англоязычной литературе вводится еще дополнительный термин solvent-shared ion pair, для случая, когда ионы разделены только одной молекулой растворителя. Наконец, если контакт ионов настолько выражен, что имеет место взаимное проникновение, например, ион F^- углубляется внутрь разветвленного тетраалкиламмониевого катиона, то говорят о “проникающих” (penetrated) ионных парах [2].

В случае многозарядных неорганических ионов ассоциация может быть ощутимой даже в воде, не говоря уже о растворителях с более низкими значениями ϵ_r [35]. Например, константа равновесия ассоциации Mg^{2+} с SO_4^{2-} в воде составляет $1.6 \cdot 10^2$ л/моль при $25^\circ C$ [35]. Имеются

сведения о неполной диссоциации в воде соли $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ [36], а при добавлении сильной кислоты с целью предотвращения гидролиза, свойственного иону Th^{4+} [37], вероятно ассоциация последнего с анионами этой кислоты.

Много полезной информации об ионной ассоциации можно найти как в известных монографиях [1, 2, 4, 5, 19, 22, 31], так и в недавних специальных обзорах [35, 38].

В воде очень сильной может быть ассоциация между органическими катионами и анионами, если возникают гидрофобные, ван-дер-ваальсовские и π -электронные взаимодействия. Это наблюдается, в частности, в водных растворах, содержащих одновременно катионные и анионные красители, где константы ассоциации могут достигать значений 10^5 л/моль и выше [39—41], что неудивительно, так как даже одноименно заряженные ионы красителей в воде образуют димеры с константами устойчивости порядка 10^2 — 10^4 л/моль [42]. При добавлении к водным растворам полярных органических растворителей, хорошо сольватирующих красители, катион-анионные ассоциаты разрушаются [41], но в малополярных органических средах такого рода ассоциация снова становится сильно выраженной [43], в соответствии с данными табл. 1.

Сказанное выше относится к растворам, разбавленным относительно всех реагентов. В случае концентрированных систем, когда содержание электролита составляет уже несколько молей в литре [44, 45], а также для растворов, в которых растворитель является реагентом, например, бинарных систем типа амин—уксусная кислота [1, 24], в частности, для систем с явно выраженным максимумом на кривой удельной электропроводности, роль параметра ϵ_r может проявляться иначе.

Кислотно-основные равновесия. Кислотно-основные взаимодействия играют ключевую роль во многих химических процессах. Они часто сопровождают комплексообразование, редокс-реакции, в том числе образование и гибель радикалов, и считается, что в масштабе Вселенной кислотно-основные взаимодействия важны [46], поскольку водород — самый распространенный элемент. Расширение представления о кислотно-основных взаимодействиях за пределы области водородных кислот облегчает понимание и описание самых разнообразных химических процессов, как

это было сделано в работах Усановича, Льюиса, Малликена, Ингольда, Пирсона и других авторов.

Количественной характеристикой силы водородных кислот в растворах является значение pK_a . Рассмотрение методов определения значений pK_a не входило в задачи настоящей статьи. Этой теме посвящены, в частности, недавние работы [47, 48], более ранние обзоры [49] и вышедшая в начале 2013 года монография [50]. Там же можно найти ссылки на сводки численных значений для различных соединений. Имеются обширные коллекции значений констант диссоциации в водных растворах кислот как неорганических [51], так и органических [51, 52], а также значений pK_a в неводных средах [53, 54]. В последнее время наряду с такими распространенными методами, как потенциометрия, спектрофотометрия и метод электропроводности, стала чаще применяться спектроскопия ЯМР, позволяющая в ряде случаев получить ценную дополнительную информацию о диссоциации функциональных групп [55, 56].

Как с практической, так и с теоретической точки зрения представляет интерес вопрос о том, в какой мере сила кислот коррелирует с их способностью выступать донорами водородной связи [57—59]. Необходимо также привлечь внимание читателя на новый подробный обзор, посвященный сильной водородной связи с участием ионов [60].

Наряду с традиционными подходами к описанию влияния заместителей и растворителей на силу органических кислот [1, 2, 4, 6, 19, 22, 31, 47, 48, 54] сейчас применяется методология искусственных нейронных сетей. Таким способом обработаны данные для нескольких сотен соединений — алифатических карбоксильных кислот [61], производных бензойной кислоты [62], фенола [61, 63] и анилина [62] — в десятках растворителей.

Детально разработаны в последние годы квантово-химические и другие теоретические методы предсказания значений pK_a [64, 65] и трактовки прототропной таутомерии [66], но их рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора.

Наконец, уместно напомнить, что в зависимости от растворителя может существенно изменяться не только сила данной кислоты (значение pK_a), но и относительная сила в ряду кислот. Этот эффект, обусловленный особенностями сольватации ионов и молекул и имеющий многочис-

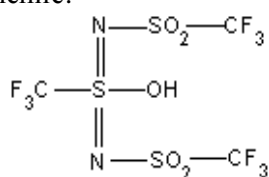
ленные практические приложения, известен под названием дифференцирующего действия растворителя [1, 2, 4, 19, 22, 47, 48, 67].

В ряду кислот особо сильные, так называемые суперкислоты, представляют теоретический интерес. Они чрезвычайно важны и с прикладной точки зрения, поскольку обладают рядом ценных свойств, в частности, каталитических.

Суперкислоты. В связи с суперкислотами (термин ввел Конант в 1927 [68]) проблема “сильных электролитов” возникает на новом витке развития химии растворов. Речь идет о кислотах, диссоциация которых лимитируется лишь электростатическим (“кулоновским”) взаимодействием аниона с ионом водорода. Так, HClO_4 в ацетонитриле характеризуется значением $\text{p}K_a \approx 2$.

Соревновавшиеся до недавнего времени за титул “самой сильной” хлорная и трифлатная ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) кислоты в ледяной уксусной кислоте как растворителе диссоциируют также примерно на уровне солей или даже немного сильнее. Но все же в бутиронитриле и ацетонитриле различие в пользу хлорной кислоты становится заметнее [69]. Хлорная кислота протонирует в ацетонитрильных растворах не только молекулу ацетона, но и уксусную кислоту [70], иллюстрируя явление так называемой амфотерности кислот [1, 19, 24].

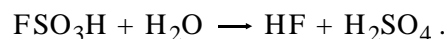
Сейчас на роль самой сильной органической кислоты с полным основанием претендует синтезированное Л.М.Ягупольским с сотрудниками соединение:



При взаимодействии с ДМСО эта кислота реагирует очень бурно [71]. Этими исследователями синтезирована также аналогичная кислота с одной группой $\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ вместо SO_2CF_3 .

Вообще, некоторые кислоты могут быть нестойкими как в чистом виде, так и в органических растворителях. Хотя безводная 100 %-я хлорная кислота и может быть получена в виде жидкости с температурой замерзания -112°C [70], работа с ней сопряжена с опасностью взрыва. Как известно, при концентрации водного раствора свыше 70 % протекает реакция $3\text{HClO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$

$+\text{Cl}_2\text{O}_7$, а затем Cl_2O_7 разлагается на ClO_2 и кислород с выделением большого количества тепла. Одномолярный раствор хлорной кислоты в сульфолане самопроизвольно взрывается [72]. В пропиленкарбонате одноосновная кислота HFSO_3 в присутствии следов воды титруется как трехосновная, так как превращается в две другие кислоты [73]:



Все это приводит к тому, что сравнить силу очень сильных кислот в растворах крайне затруднительно.

Между тем, имеются сведения еще об одной группе очень сильных кислот, а именно — карборановых [74]. Типичным представителем является кислота, анион которой $\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}^-$ имеет форму икосаэдра (описаны и перфторированные аналоги). В обычных условиях эта кислота, как и кислота Ягупольского, существует в твердом состоянии. Такие карборановые кислоты легко протонируют самые слабые основания (от толуола до C_{60}), совершенно лишены окислительных свойств, являются основой сильнейших алкилирующих реагентов [75] и находят другие применения, об одном из которых речь еще пойдет.

Но объективно сравнить силу “кислот-рекордсменов” потенциметрически или кондуктометрически трудно, если вообще возможно. Обычно для сопоставления свойств таких кислот используют метод спектроскопии ЯМР. Например, в ряду эфиров химический сдвиг в спектрах ^{29}Si в дихлорметановых растворах наибольший в случае $(\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N})_2)\text{SOSi}(\text{CH}_3)_3$, превосходя на 18.6 ppm значение для аналогичного эфира трифлатной кислоты [76].

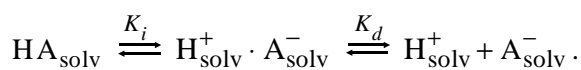
Для серии карборановых кислот различие в химическом сдвиге α - и β -углеродных атомов оксида мезитила, наблюдающееся в результате смешивания данного соединения и кислоты в жидком SO_2 , на 10 ppm превышает аналогичные значения для FSO_3H и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [75]. Впрочем, при этом не рассматривалась хлорная кислота, которая в ацетонитриле и бутиронитриле на один–три порядка сильнее указанных фторсодержащих кислот [69].

Кислоты такого типа можно условно назвать “диэлектрически-контролируемыми” (permittivity-controlled). Ведь в полярных растворителях (не говоря уже о воде) сила таких кислот, по

Гантцшу, нивелируется до силы иона водорода. А при понижении ϵ_r уже кулоновские взаимодействия вынуждают анион кислоты частично ассоциировать с тем же ионом водорода. Поэтому обнаружить амфотерность хлорной кислоты [1, с. 135] с использованием новых суперкислот электрохимическими методами, видимо, так и не удастся.

Это принято объяснять уравнением, в котором экспериментально (кондуктометрически, потенциометрически) определяемая константа кислотной диссоциации выражена через константы ионизации K_i и диссоциации K_d [2, 69]:

$$K_a = \frac{K_i K_d}{1 + K_i}, \quad (1)$$

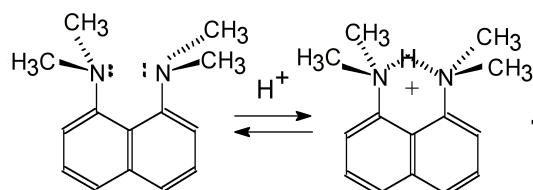


При $K_i \gg 1$ имеем $K_a \rightarrow K_d$. Таким образом, сила кислоты, оцениваемая по полноте превращения ее молекул в свободные ионы, лимитируется равновесием ионной ассоциации (как минимум, неспецифической) аниона с ионом водорода. Здесь нельзя не вспомнить, что еще в 1947 году Измайловым в его общей схеме диссоциации кислот была предусмотрена возможность ассоциации аниона кислоты с сольватированным протоном и было дано уравнение для K_a , эквивалентное уравнению (1) [1, 2, 4].

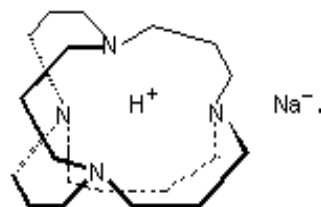
Естественно, что анионы диэлектрически контролируемых кислот составляют класс очень слабых оснований. Но, в отличие от анионов так называемых “несуществующих водородных кислот” (по Усановичу [24]), то есть не протонирующихся, а разлагающихся в растворах в присутствии ионов водорода либо не выделяемых в чистом виде (BH_4^- , AlCl_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, BF_4^- , PF_6^- и т.п.) [24, 75] *, обсуждаемые анионы при протонировании образуют кислоты, реально существующие в чистом виде (хлорная кислота, кислоты Ягупольского, карборановые кислоты). В растворах же лабильный протон этих кислот существует, по-видимому, исключительно в виде иона водорода.

Супероснования. Наряду с суперкислотами описаны и супероснования. Поиск таких соеди-

нений усилился после получения Альдером 1,8-бис-диметиламинонафталина, названного в 1972 году “протонной губкой” (proton sponge):



В недавнем содержательном обзоре [46] описан целый ряд гетероциклических супероснований, то есть соединений, для которых значение pK_a сопряженной кислоты ($\text{HB}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}$) в ацетонитриле не ниже 33. Многие из них в протонированном виде используются в качестве ловушек анионов, например, Cl^- . Апофеозом может считаться получение “обращенного” гидрида натрия, или натрида водорода [80]:



К рассмотренным выше вопросам примыкает проблема суперкислых и суперосновных сред, широко используемых, в частности, в разнообразных синтезах, в том числе в промышленных масштабах, а также при создании химических источников тока и в других областях.

Суперкислые и суперосновные среды. По Джиллеспи, суперкислой считается среда, которая имеет более отрицательное значение H_0 , чем у 100 %-й серной кислоты (-12). Это следующие жидкости: HClO_4 (-13), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (-14.1), HF (-15.0), FSO_3H (-15.1), $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ 1:1 (≈ -23), $\text{HF}-\text{SbF}_5$ 1:1 (≈ -28) [81]. Следовательно, особенно сильным протонирующим действием обладают смеси Н-кислот с кислотами Льюиса. Так, усиление протонирующего действия жидкого фтороводорода при добавках BF_3 было обнаружено еще Кильпатриком [82].

В сущности, речь идет об амфотерности водородной кислоты, приводящей к образованию

* На основании детальных исследований [77, 78] можно утверждать, что соединения брутто-состава HBF_4 и HAlCl_4 в различных растворах и расплавах существуют в виде $\text{HF} + \text{BF}_3$ и $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$; такие системы обладают ценными каталитическими свойствами. В твердом виде выделены соединения $\text{H}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ и $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{BF}_4^-$ [79].

ионов BF_4^- и H_2F^+ . В свое время Льюис и Бигельайзен предположили, что резкий скачок функции H_0 при переходе от 100 %-й серной кислоты к олеуму также является следствием добавления апротонной кислоты SO_3 к обычной кислоте H_2SO_4 [19]. Да и резкое возрастание протонирующей силы концентрированных водных растворов минеральных кислот само по себе также может рассматриваться как результат коллективного действия компонентов раствора.

Хотя некоторые авторы используют термины “суперкислота” и “суперкислая среда” по существу как синонимы [74, 75], это — разные понятия. В самом деле, жидкий HF — это суперкислая среда со значением H_0 существенно более отрицательным, чем у чистой HClO_4 , но фтороводородная кислота в воде — это кислота средней силы ($\text{p}K_a=3.2$). А “магическая кислота” $\text{FSO}_3\text{H}+\text{SbF}_5$ — это все же не индивидуальное соединение, а суперкислый растворитель, способный протонировать даже парафины.

В подобных средах Ола с сотрудниками получили такие “неклассические” катионы, как CH_5^+ , CH_6^{2+} , O_3H^+ , H_3^+ и т.п. [81]. В обзоре Рида упоминаются также и непривычные частицы, стабилизирующиеся суперкислыми средами: S_8^+ , HCO^+ , N_5^+ , AuXe_4^{2+} [75].

Суперосновные среды, такие как $\text{DMCO} + \text{метанол} + \text{KOH}$ или раствор димсила калия в DMCO [83], способны отнимать протон у молекул, совсем не похожих на привычные кислоты, вплоть до молекулы толуола. Но это также не индивидуальные основания: результирующий эффект есть следствие “объединенных усилий” нескольких химических соединений.

Эти системы следует относить не к кислотам и основаниям как таковым, а к группам давно известных растворителей с сильно выраженными кислотными (серная, муравьиная, уксусная, трифторуксусная кислоты) и основными (аммиак, этилендиамин, пиридин, гидразин) свойствами.

Прочие растворители по влиянию на протолитические равновесия растворенных в них веществ подразделяются на несколько групп, и теперь естественным будет перейти к классификации растворителей.

О классификации растворителей, дескрипторах и корреляциях. Вообще говоря, выбор той или иной из множества предложенных в литературе классификаций [1, 2, 4, 6, 22, 27, 28, 31, 47, 48,

50, 54, 67, 84, 85] определяется целью исследования. Так, совершенно различным является ранжирование растворителей для описания влияния их на скорость реакции Меншуткина [2], на растворимость фуллеренов [86] или на обсуждаемые нами кислотно-основные процессы.

Что касается параметров, описывающих неводные растворители, таких как дипольный момент молекул, относительная диэлектрическая проницаемость, функция Лорентц–Лоренца, донорное число (параметр Гутмана), акцепторное число, параметр Димрота–Райхардта, параметр Гильдебранда, параметры Камле–Тафта и т.д., то в настоящее время собран практически исчерпывающий банк данных [1, 2, 54, 84, 87, 88]. Эти параметры (дескрипторы) обычно используются для корреляций в соответствии с принципом линейности свободных энергий, например, для описания влияния растворителя на константу равновесия или скорости:

$$\ln K = aA + bB + cC + \dots \quad (2)$$

Проблема состоит, однако, в том, что большим количеством параметров можно описать почти любой массив данных. К тому же, многие параметры не являются независимыми. А одним или даже двумя параметрами обычно описать данные удается достаточно редко. Согласно Крестову и другим авторам, оптимальным является использование трёх параметров: один так или иначе характеризует электрические свойства растворителя, другой — его основность, а третий — кислотность (в том числе способность быть донором водородных связей).

Показателен следующий пример. После открытия фуллеренов растворимость C_{60} стали изучать так широко, что для этого соединения накопились значения растворимости примерно в 150 растворителях — больше, чем для многих ранее известных соединений. Поэтому описание растворимости фуллерена при помощи дескрипторов растворителей можно рассматривать как своего рода пробный камень.

Таких попыток имеется уже много, и разные авторы дают различные наборы параметров растворителей, “наилучшим” образом описывающие логарифм растворимости C_{60} в различных жидкостях. Например, Макитра с сотрудниками [89] использовали параметр Гильдебранта в виде δ_{H}^2 и функций $(n^2-1)/(n^2+2)$, $(\epsilon_r-1)/(\epsilon_r+2)$, Маркус и

другие [88] — параметр Димрота–Райхардта $E_T(30)$, молярную рефракцию, мольный объем растворителя и параметр акцепторности по отношению к водородной связи β , а Кинчин, Колкер и Исламова [90] — функцию $(n^2-1)/(n^2+2)$, значение ϵ_r , среднеарифметический диаметр молекул растворителя и растворенного вещества, мольный объем и дипольный момент молекул растворителя. В этих работах количество растворителей варьировалось от 81 до 107, а коэффициент корреляции r — от 0.935 до 0.996.

Нужно еще учесть образование кристаллосольватов и то, что во многих полярных растворителях фуллерен может на самом деле находиться в коллоидном состоянии [86]. Модные сегодня искусственные нейронные сети (artificial neural nets, ANN) позволяют еще удачнее описать эти массивы, но в данном случае этот подход носит скорее формальный характер.

Классификация растворителей по влиянию на кислотно-основное равновесие. Хотя число работ по кислотно-основным и связанным с ними равновесиям в неводных растворах все время растет, сегодня можно утверждать, что характер влияния того или иного растворителя на протекание интересующих нас ионных и особенно протолитических реакций в целом достаточно предсказуем [47, 48, 50, 54, 67]. С этих позиций и составлена рекомендуемая ниже простейшая классификация растворителей.

Предлагается подразделять неводные растворители на следующие группы: водоподобные — доноры водородной связи (главным образом спирты) (1); полярные апротонные, или иначе — полярные, не являющиеся донорами водородной связи (2); они подразделяются на катионофобные (протофобные) и катионофильные (протофильные); инертные малополярные (3); ионные жидкости (4); кислые и суперкислые (5); основные и суперосновные (6).

Ключи к пониманию влияния растворителя на кислотно-основные равновесия дают книги Изутсу [54], Райхардта–Уэлтона [2] и Кокса [50], наряду с более ранними монографиями [1, 4, 6, 19, 22, 28, 85], а также обзоры Бордуэлла [91], статьи Коппеля и Лейто с соавторами [92, 93] и многие другие публикации. Экспериментальные методы исследования разнообразных, в том числе и кислотно-основных, процессов в растворах освещены в недавней монографии [48].

Для получения количественных оценок констант кислотно-основных равновесий в растворителях с высокими и средними значениями ϵ_r , необходимо располагать шкалой рН. Для водных растворов она установлена вполне надежно, имеются политермические данные для стандартных буферных растворов, и поступающие в продажу стеклянные электроды обладают хорошей водородной функцией [94, 95]. В последнее время предложен способ стандартизации кислотности водных растворов при высокой ионной силе [96]. Эти же подходы в определенной мере перенесены на рН-метрию в смесях воды со спиртами, ДМСО, ДМФА, ацетонитрилом, ацетоном, 1,4-диоксаном и т.п. [94, 97]. В абсолютных растворителях, за исключением самых распространенных (метанол, этанол, ацетонитрил, ДМСО), дело обстоит не так благополучно, а в неполярных растворителях само понятие рН с практической точки зрения вообще теряет смысл: сильно выраженная катион-анионная ассоциация (табл. 1) может приводить к практическому отсутствию свободных ионов водорода. Для растворителей с высокими и средними значениями ϵ_r , принципиально важным является наличие либо отсутствие способности быть донорами водородной связи.

Характер протолитических равновесий в растворителях различных типов. Одно-, двух- и трехатомные спирты могут считаться водоподобными, по Паркеру — гидроксилсодержащими, по Бордуэлла — донорами водородной связи (ДВС) [2]. В метиловом и этиловом спиртах соли все еще сильно диссоциированы. По мере снижения ϵ_r усиливается неспецифическая ионная ассоциация (табл. 1) и увеличиваются значения pK_s растворителя и pK_a кислот (табл. 2). В 1-бутаноле константы неспецифической катион-анионной ассоциации в случае однозарядных ионов могут составлять 10^4 л/моль.

В спиртах протон сольватирован хуже, чем в воде, и при переходе от воды к этим растворителям данный фактор, наряду со снижением ϵ_r , обуславливает рост значений pK_a нейтральных кислот (табл. 2).

Растворители, не являющиеся донорами водородной связи, но при этом полярные (дипольный момент от 3 Дб и выше, $\epsilon_r=20$ и более: полярные НДС-растворители, по Бордуэлла, полярные апротонные, по Паркеру [2]) откры-

Т а б л и ц а 2

Параметры, характеризующие свойства нескольких распространенных растворителей, главным образом при 25 °С [2, 47, 48, 53, 54, 87, 98]

| Растворитель | ϵ_r | E_T^N ¹ | DN ² | $\Delta G_{H^+} (w \rightarrow s)$ ³ , кДж/моль | pK_s ⁴ | pK_a HBenz ⁵ |
|--|--------------|----------------------|-------------------|---|---------------------|---------------------------|
| Гидроксилсодержащие растворители | | | | | | |
| Вода | 78.4 | 1.000 | 102 | 0 | 14.00 | 4.20 |
| Метанол | 32.66 | 0.762 | 80 | 8.7 | 17.2 | 9.40 |
| Этанол | 24.55 | 0.654 | — | 11.0 | 19.5 | 10.25 |
| Полярные НДВС-растворители, протофильные | | | | | | |
| N,N-Диметилформамид | 36.7 | 0.404 | 111.3 | -14.4 | 31.6 | 12.3 |
| N-Метилпирролидин-2-он | 32.2 | 0.355 | 118.0 | — | 24.15 | 13.3 |
| Диметилсульфоксид | 46.5 | 0.444 | 124.7 | -19.4 | 33.3 | 11.1 |
| Полярные НДВС-растворители, протофобные | | | | | | |
| Нитрометан | 36.7 | 0.481 | 11.3 | ≈ 55 | ≥ 24 | ≈ 19.5 |
| Ацетонитрил | 35.95 | 0.460 | 61.1 | 44.5 | ≥ 33.3 | 20.7 |
| Пропиленкарбонат ⁶ | 65.0 | 0.472 | 62.4 | 37–50 | 29 | 19.7 |
| Ацетон | 20.56 | 0.355 | 71.25 | 34–40 | 32.5 | ≈ 18 |

¹ E_T^N — нормализованный параметр Райхардта, отражающий акцепторные свойства растворителя (для тетраметилсилана $E_T^N=0.000$, для газовой фазы -0.1 [2]); ² DN — донорные числа Гутмана в кДж/моль, отражающие электронодонорность (основность) молекул растворителя в реакции с $SbCl_5$ в 1,2-дихлорэтано [2, 87, 98] (для воды и метанола представлены данные прямых измерений, в то время как косвенные оценки дают существенно более высокие значения [87, 98]); рядом преимуществ обладает шкала электронодонорности, основанная на использовании реакций растворителей с BF_3 в дихлорметане [98]; ³ оценки, полученные главным образом на основании так называемой тетрафенилборатной гипотезы; ⁴ показатель ионного произведения растворителя; ⁵ значения для бензойной кислоты; ⁶ (4-метил-1,3-диоксолан-2-он).

вают особые возможности для многих разделов химии и технологии. Так, отсутствует нивелирующее действие водородных связей, и поэтому плохо сольватируются маленькие анионы HO^- , $R-CO_2^-$ и F^- , становясь вследствие этого более реакционноспособными. Особенно интересны появившиеся в последнее время сообщения о диссоциации связи $O-H$ в ацетонитриле под действием ионов F^- с образованием HF_2^- [99]. В присутствии анионов с локализованным зарядом группы $N-H$ в НДВС-растворителях способны выступать в качестве сильных доноров водородной связи [100].

Крупные анионы с делокализованным зарядом, например, Γ^- , $B(C_6H_5)_4^-$, пикрат, сольватированы высокополярными молекулами этих растворителей по диполь-дипольному механизму и поэтому стабильны.

По отношению к катионам НДВС-раство-

рители разделяются на две группы — катионофобные (протофобные) и катионофильные (протофильные).

Значения донорных чисел Гутмана, DN , катионофильных растворителей высоки, и энергия Гиббса переноса протона из воды в эти растворители существенно отрицательна (табл. 2). Для катионофобных ситуация противоположна.

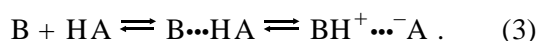
Значения констант устойчивости комплексов катионов Na^+ и K^+ с 18-краун-6 в катионофобных ацетоне и ацетонитриле на два–три порядка выше соответствующих значений в катионофильных диметилформамиде и ДМСО, а в случае комплексов с криптаном [2.2.2] различия достигают даже пяти порядков [48]. Эти различия отражают способность молекул катионофильных растворителей конкурировать с макроциклическими лигандами, сольватируя катионы щелочных металлов.

Шкала рН в НДВС-растворителях обоих типов составляет обычно около 30 единиц, но из-за слабой стабилизации ионов H^+ в протофобных растворителях значения pK_a кислот в них более высокие. Разность значений pK_a кислоты в НДВС-растворителях двух типов определяется главным образом величиной $\Delta_{tr}G_{H^+}(s^I \rightarrow s^{II})$. Например, для бензойной кислоты в ДМСО $pK_a = 11.1$, в ацетонитриле 20.7, а значение $\Delta_{tr}G_{H^+}(s^I \rightarrow s^{II})/2.3RT$ составляет 11.1.

Характерная особенность полярных НДВС-растворителей: из-за дефицита водородных связей происходят процессы так называемого гомосопряжения (гомоассоциации): $A^- + HA \rightleftharpoons HA_2^-$. Возможны и более сложные равновесия такого же рода. Причем в протофильных растворителях они выражены слабее по причине конкуренции электронодонорных молекул растворителя с анионами A^- за молекулы HA .

Имеются сводки значений pK_a и констант равновесий гомосопряжения в полярных НДВС-растворителях [53, 91—93], особенно в ацетонитриле и ДМСО, в последнем исследовано не менее тысячи органических и неорганических кислот.

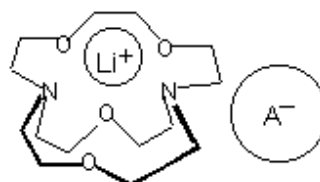
В инертных малополярных растворителях, например, в бензоле и толуоле, кислотно-основные превращения трактуются в терминах комплексообразования, на различных стадиях которого ключевую роль играют водородные связи:



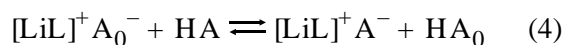
Константы таких равновесий определяются обычно спектральными методами [101]. Кислоты склонны образовывать водородно-связанные димеры $(HA)_2$. В малополярных средах преобладают ионные пары, а иногда и крупные агрегаты (до десятков ионов, то есть уже почти зародыши новой фазы либо обращенные мицеллы) [1, 4]. Протолитические процессы могут протекать своеобразно, так, хлорная кислота в среде тетрахлорметана медленно передает протон молекуле ацетонитрила [70].

Принципиальный интерес представляет шкала кислотности в таких растворителях. Ведь значения рН здесь, строго говоря, смысла не имеют. Главной же проблемой здесь является специфика взаимодействий в ионных двойниках $BH^+ \cdots A^-$, в результате чего относительная сила кислот зависит от партнера-основания и наоборот. То

же относится и к обменным реакциям так называемого переметаллирования (например, $CsX + HY \rightleftharpoons HX + CsY$). Тем интереснее серия работ Антипина, Гареева, Ведерникова и Коновалова [102]. Эти авторы “укутали” ион лития в полость криптанда [2.1.1]:

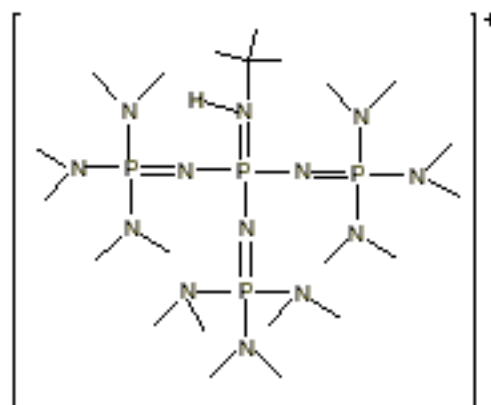


В результате в исследуемых спектрофотометрически реакциях



нивелированы непосредственные взаимодействия иона лития с анионами (здесь HA_0 — стандартная кислота). Таким образом исследованы многие СН-кислоты и построена “криптантная” шкала кислотности в бензоле, тетрагидрофуране и других малополярных средах [102]. Последовательность расположения кислот в ряд по силе соответствует таковой в ДМСО.

Затем была введена в обиход фосфазеновая шкала (Лейто и др.), также построенная на индикаторной процедуре [103]. Здесь используются супероснования фосфазенового ряда — самые сильные на сегодня азотистые основания (в ацетонитриле $pK_a(HB^+)$ могут превышать 40), “делокализирующие” по своей структуре положительный заряд, полученный при присоединении протона:



Аналогичный подход был применен для количественного исследования в тетрагидрофуране ($\epsilon_r = 7.6$) большой серии неорганических ки-

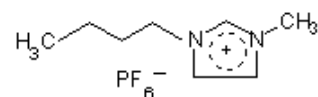
слот и оснований, главным образом производных фосфина, а также некоторых органических соединений [104]. В этом случае в качестве крупных противоионов с делокализованным зарядом использовались ионы $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, $\text{K}(18\text{-краун-6})^+$ и криптат калия $\text{K}[2.2.2]^+$.

Впрочем, осложнением при использовании таких методов построения шкал кислотности в неполярных средах может оказаться образование агрегатов более крупных, чем ионные пары 1:1. И действительно, недавнее ЯМР-спектроскопическое исследование [105] указывает на такую возможность для случая катиона и аниона с сильно делокализованными зарядами (тетраарилбораты тетраалкиламмониев). К сожалению, авторы при этом не проводили исследований методом динамического рассеяния света.

В последнее десятилетие наблюдается шквал публикаций, посвященных растворителям нового типа — *ионным жидкостям* (“зеленым” растворителям, то есть экологически безопасным по причине исчезающе низкого давления насыщенных паров). Сведения об ионных жидкостях, то есть солях, существующих в расплавленном состоянии при комнатной температуре (room-temperature ionic liquids, сокращенно RTIL), в литературе имелись уже давно. Так, Вальден в 1914 году опубликовал данные о жидком нитрате этиламмония $\text{H}_5\text{C}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$, замерзающем при 13—14 °С [2, 106].

Можно рассматривать такие низкотемпературные расплавы как “мостик” между обычными растворами и высокотемпературными расплавами неорганических солей. С другой стороны, пограничными между RTIL и обычными органическими растворителями можно считать высококонцентрированные растворы тетраалкиламмониевых солей в бензоле, которые являются фактически растворами бензола в расплаве соли [107], или высококонцентрированный раствор LiClO_4 в диэтиловом эфире (так называемая система LPDE, обладающая ценными каталитическими свойствами [108]).

Сейчас описано множество RTIL-растворителей, имеющих ряд уникальных свойств. Например, они используются как ценные среды для проведения различных синтезов. Примером распространенной ионной жидкости является гексафторфосфат бутилметилимидазолия, сокращенно $[\text{bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$ ($t_{\text{пл}} = 12$ °С):



Такие растворители, состоящие из одних только ионов, являются в определенном смысле полной противоположностью бензолу, толуолу или гексану. Ионы, образующие RTIL, могут иметь самое различное строение, например, соль Питцера: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_{13})^+[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_{13})]^-$ [109].

Еще один пример своеобразных объектов — это RTIL, у которых анионами являются депротонированные формы эозина или эритрозина, а катионами — традиционные поверхностно-активные ионы типа цетилтриметиламмония [110]. Параметры полярности RTIL в зависимости от строения варьируют в самых широких пределах: E_T^N от 0.35 до 1.1 [106]. Определенные значения относительной диэлектрической проницаемости ионных жидкостей является нетривиальной задачей ввиду их высокой электропроводимости: для $[\text{bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$ получены оценки $\epsilon_r \approx 10$ [111, 112].

Имеется широкий обзор разнообразных физических и химических свойств протонных ионных жидкостей, способных выступать в качестве и кислот, и оснований [113]. При этом кислотно-основные свойства, оказывающие сильное влияние на каталитическую активность, исследованы сравнительно мало и диктуются свойствами входящих в их состав ионов [113—115]. Разработаны также суперкислые среды на основе RTIL, например, система $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$ —хлорид этил-3-метилимидазолия [78].

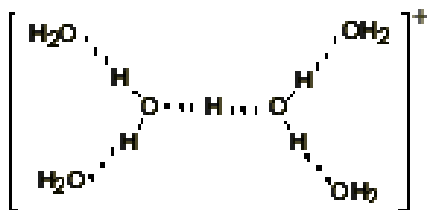
Кислые и суперкислые, а также *основные и суперосновные* растворители уже рассмотрены выше. Значения ϵ_r в этом случае играют хотя и подчиненную, но заметную роль. Так, в ледяной уксусной кислоте ($\epsilon_r = 6.17$) все электролиты слабо диссоциированы; константы диссоциации солей обычно порядка 10^{-6} — 10^{-7} моль/л.

Представленный конспективный обзор протолитических равновесий будет неполным, если не коснуться вопроса о состоянии иона водорода в растворах.

О состоянии катиона водорода в растворах. Все амфипротные растворители диссоциируют на ионы лиония и лиата (термины были введены Н.Бьеррумом [116]). В воде в качестве ионов лиония и лиата обычно рассматривают гидроксо-

ний (гидроний) H_3O^+ и гидроксид HO^- . Имеется множество более детальных моделей строения иона водорода $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в водных растворах, включая представление Герца о кислотности как коллективном свойстве раствора [117]. Хорошо известны “катион Цунделя” H_5O_2^+ и “катион Эйгена” H_9O_4^+ . Структура $\text{H}_{11}\text{O}_5^+$ предложена Уэллсом [118], есть сведения и о структуре H_7O_3^+ [6]. Для иона HO^- также предполагается существование ряда гидратов, например, H_3O_2^- или H_7O_4^- [6].

Недавно на основании анализа ИК-спектров различных карборановых кислот и хлорной кислоты, при концентрациях от 0.176 до 0.75 моль/л, в качестве наиболее вероятной была предложена структура $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ или $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ [119], которую можно изобразить в виде катиона Цунделя с присоединенной к каждому из четырех атомов водорода молекулой воды:



Недостатком спектроскопических доказательств строения иона лиония является необходимость работать с довольно высокими концентрациями. В самом деле, будет ли таким же строение, например, при pH 5 или 10? А с другой стороны, в очень концентрированных растворах количества молекул воды уже не будет хватать для такого соотношения $\text{H}^+:\text{H}_2\text{O}$.

Стоянов с соавторами исследовал также структуру иона H_3O^+ теперь уже не в воде, а в бензоле, в виде ионной пары с анионом упоминавшейся нами карборановой кислоты [120]. Таким образом гидратированный протон вносится в бензольную среду в паре с анионом, который не присоединит этот протон ковалентно.

Для иона лиония в полярных НДВС-растворителях правдоподобной является, по-видимому, формула HL_2^+ [121, 122], причем наиболее вероятно не строго симметричное строение, а подвижное равновесие между $\text{L}^{\cdots+}\text{HL}$ и $\text{LH}^{\cdots+}\text{L}$ [123].

В некоторых растворителях ион лиония может быть нестойким. Так, судя по появившимся в последние годы данным [124], в муравьи-

ной кислоте ион HCOOH_2^+ нестабилен и разлагается на CO и H_3O^+ .

Существенную роль могут играть следы воды. О влиянии воды на поведение FSO_3H в пропиленкарбонате уже было сказано выше. Сообщалось о существовании в сульфолановых растворах HClO_4 в присутствии следов воды даже иона H_4O^{2+} [72]. Интересно, что более чем за полвека до появления этой работы Ходаков по поводу данного иона писал: “Однако совершенно не исключена возможность, что, даже оставаясь подчиненной формой, тетраэдрический комплекс обнаружит свое существование в кислых средах какими-либо действиями” [13].

Излишне говорить о необходимости тщательной очистки растворителей от примесей, в том числе и от воды. Но важно принять к сведению данные недавнего исследования, показывающие, насколько быстро обезвоженные растворители поглощают воду из атмосферы в ходе приготовления растворов и дальнейшей работы с ними [125].

Следы воды особенно нежелательны для протофобных НДВС-растворителей, поскольку ион лиония может здесь оказаться гидратированным протоном. В случае же протофильных НДВС-растворителей, являющихся более сильными основаниями, чем вода, таких, например, как ДМСО, следовые количества H_2O могут очень исказить результаты исследований лишь при работе с кислотами более слабыми, чем вода, например, с некоторыми СН-кислотами.

Небольшие добавки ДМСО к ацетону или ацетонитрилу позволяют получить растворитель для исследования протолитических равновесий, устойчивый к колебаниям примесей воды [121, 122, 126].

Но малые добавки воды могут влиять не только на состояние иона лиония. Недавно сообщалось об изменении относительной силы кислот различного типа в ацетонитриле, вызванном сильной гидратацией карбоксилатных анионов [127]. Этот эффект согласуется с представлениями Измайлова о дифференцировании силы кислот, обусловленном различным характером распределения заряда в их анионах [4, 67, 122].

Вообще, стремление найти среду, свободную от специфической сольватации и позволяющую оценить “истинную” относительную силу кислот, приводит либо к неполярным раство-

рителям, либо к газовой фазе. Поскольку в первом случае, даже если удастся нивелировать специфическую ионную ассоциацию, очень сильна ассоциация неспецифическая, понятен тот интерес, который химики давно уже начали проявлять к кислотно-основным свойствам молекул в вакууме.

О кислотности в газовой фазе. Методами масс-спектрометрии, главным образом в работах Кебарле, давно доказана реальность существования сольватов ионов в газовой фазе. При этом также известно, что кислотно-основные свойства изолированных молекул в газовой фазе сильно отличаются от таковых в растворе [2]. Количественной мерой основности в газовой фазе является сродство к протону (Proton Affinity, PA), равное энтальпии реакции ($A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$), взятой с противоположным знаком: $PA = -\Delta H^0$.

Уравнения реакций в растворах, обычно упрощения ради, записывают без учета растворителя, остающегося таким образом “за кадром” (за исключением случаев, когда молекулы растворителя непосредственно участвуют в химическом превращении).

Но, как подчеркивал еще Измайлов, в растворе диссоциирует не сама кислота (или, в общем случае, электролит), а ее сольватный комплекс с растворителем [4, 22]. Вообще, все реакции в растворах протекают между сольватированными частицами*. Это очевидное обстоятельство с особой убедительностью напоминает о себе, когда речь заходит о протолитических свойствах соединений в газовой фазе. Здесь нарушаются привычные представления об относительной силе как кислот, так и оснований, сформировавшиеся на основании экспериментальных данных, полученных для растворов. К растворам они и относятся.

Так, уксусная кислота и фенол в газовой фазе, то есть в изолированном состоянии, оказываются практически одинаковыми по силе [57], в воде же фенол слабее уксусной кислоты более чем в сто тысяч раз. Вода в газовой фазе оказывается более слабой кислотой, чем толуол [2],

хотя последний в растворах может отщеплять протон лишь в суперосновных средах. Последовательная замена атомов водорода в молекуле NH_3 на фенилы ослабляет силу основания в растворе и увеличивает — в газовой фазе [128].

Поэтому и квантово-химические расчеты относительной устойчивости различных протолитических структур, проведенные без учета растворителя, могут дать совершенно превратную информацию о равновесии в растворе.

К настоящему времени накоплены сводки значений энергий Гиббса и энтальпий сольватации (то есть переноса из вакуума в растворитель) для большого числа ионов, основанные на различных внутермодинамических допущениях [129].

Отмечены новые попытки создания единой шкалы кислотности, общей для растворов и газовой фазы. Ранее при фиксированной температуре единая шкала строилась по принципу Бренстеда–Измайлова:

$$pA = pa_{H^+}^* - \frac{\Delta_{tr}G_{H^+}(w \rightarrow s)}{2.3 RT} \quad (5)$$

Недавно было предложено рассматривать энергию Гиббса переноса протона из газовой фазы в данный растворитель, а для сравнения использовать газ HCl с различным давлением [130].

В итоге бензол как растворитель располагается в такой шкале в более кислой области, чем чистая серная кислота, HF и HSO_3F . Вероятно, это следует понимать в том смысле, что перенос иона H^+ в малополярный бензол энергетически еще менее выгоден, чем в более полярные жидкие кислоты.

Энергию Гиббса переноса отдельного иона из газовой фазы в раствор экспериментально определить, строго говоря, нельзя. Но можно измерить этот параметр для переноса из вакуума в точку, бесконечно приближенную к поверхности жидкости, и отличие от искомой величины $\Delta G_{ion}(gas \rightarrow s)$ будет составлять $z_i F \chi$. Так называемый хи-потенциал (χ) есть скачок потенциала между газовой фазой и раствором. Рассмотрим теперь границу раздела раствор/газовая фаза.

* Естественно, что даже в так называемых инертных растворителях все формы электролитов в той или иной мере сольватированы. При полном отсутствии сольватации соединение вообще не могло бы раствориться в данном растворителе. Разумеется, здесь речь идет об истинных растворах. В случае лиофобных дисперсных систем – золь – коллоидно растворенным может быть вещество, практически не растворимое в данной жидкости молекулярно.

Кислотность на границе раздела вода/воздух и вода/масло *. Согласно преобладающему в литературе мнению, на границе раздела вода/газ молекулы H_2O направлены в газовую фазу атомом кислорода [131, 132], но, возможно, это не относится к молекулам воды, группа OH которых не связана водородной связью [133]. Хотя χ по своей природе является гальвани-потенциалом и не поддается измерению, значение его для воды можно, по-видимому, считать равным от +0.1 до +0.2 В [131, 132]: диполи воды в среднем ориентированы положительным концом в жидкость. Правда, экспериментальные методы и теоретическое моделирование иногда приводят даже к отрицательным значениям χ [133]. Для органических растворителей χ противоположен по знаку (ввиду ориентации их молекул метильной группой в сторону газовой фазы) и в некоторых случаях заметно больше по абсолютной величине, вплоть до $\chi = -0.5$ В [132].

С другой стороны, в последние годы квантово-химические расчеты, МД-моделирование и спектральные данные позволили некоторым авторам сделать интересный вывод о вероятном повышении концентрации ионов водорода (в противоположность ионам HO^-) на границе раздела вода/воздух [134, 135]. Это различие концентраций в поверхностном слое соответствует, по имеющимся оценкам, значению $pH \leq 4.8$; эффект может иметь значение для химии атмосферы, коррозии и др. [133, 135]. Правда, в качестве иона лиония для удобства расчетов принимали обычно ион H_3O^+ , хотя сейчас часто отдают предпочтение более сложным структурам, вплоть до $H_{13}O_6^+$ (см. выше). Для преимущественной (по сравнению с катионами щелочных металлов) адсорбции ионов Br^- и I^- на поверхности воды расчеты [133] подтверждают давно известные экспериментальные данные [131].

В отношении же ионов гидроксида отмечается противоречие расчетных данных [135] с экспериментом. Так, при помощи электрофореза, pH -метрии и электроакустических исследований достаточно надежно установлено, что отрицательное зарядение границ вода/пузырек воздуха и вода/капля масляной эмульсии обусловлено в значительной мере адсорбцией ио-

нов HO^- [136, 137]. По этому поводу имеется обширная литература, а в последние годы возникла и оживленная дискуссия [138, 139]. Предполагается, что ионное произведение воды способно увеличиваться вблизи гидрофобных поверхностей [137], и что в силу особенностей своего строения ион HO^- проявляет сродство к малополярным средам [139]. С состоянием проблемы можно ознакомиться подробнее в специальном выпуске журнала *Faraday Discussion* [140] и в последующих статьях участников этой все еще продолжающейся дискуссии [141, 142].

Впрочем, даже если предположить наличие сравнительно малой поверхностной концентрации ионов H_3O^+ или других форм гидратированного протона, расположенных непосредственно на самой границе с воздухом [134, 135], поверхностный потенциал обусловлен главным образом ориентацией диполей H_2O . Это и может приводить к сгущению ионов HO^- , которые в несоизмеримо большей концентрации будут располагаться внутри водной фазы вдоль “положительной обкладки” тонкого дипольного “конденсатора”, обеспечивая при электрофорезе отрицательное значение измеряемого экспериментально ξ -потенциала. Естественно, в диффузной области концентрируется соответствующее количество ионов водорода.

Таким образом, можно предположить, что кислотно-основные взаимодействия на поверхности воды имеют свои особенности. А сама поверхность представляет интерес для катализа и моделирования биологических процессов. С другой стороны, мономолекулярные слои дифильных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности воды — это платформы для создания пленок Лэнгмюра–Блоджетт, элементов сенсоров и других практически важных структур.

Если речь идет о значении pH_s ионизированного монослоя, возникшего в результате адсорбции поверхностно-активного электролита на поверхности воды, то справедливо выражение:

$$pH_s = pH_w + \frac{\Psi F}{2.3 RT} + \frac{1}{2.3 RT} \Delta G_{H^+}(w \rightarrow s), \quad (6)$$

где pH_w обозначает pH в объеме раствора, Ψ —

* Термин “масло” используется здесь в традиционном коллоидно-химическом смысле: это практически не смешивающаяся с водой жидкость, обычно — алифатический или ароматический углеводород.

электрический потенциал поверхностного слоя (слоя Штерна) относительно воды, а $\Delta G_{H^+}(w \rightarrow s)$ — энергия Гиббса переноса протона из воды в поверхностный слой.

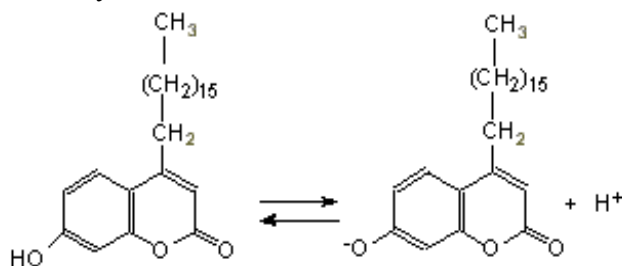
Это соотношение справедливо и для границы раздела мицелла ПАВ/вода, фосфолипидная клеточная граница /вода и т.д. [67, 143].

Отсюда следует выражение для так называемой кажущейся (apparent) константы ионизации K_a^{app} , поверхностной кислотной группы или кислоты, адсорбированной на границе раздела (если pH определяется в водной фазе, а соотношение кислотной и основной форм — спектральными методами):

$$pK_a^{app} = pK_a^w - \frac{\Psi F}{2.3RT} + \frac{\Delta G_R(w \rightarrow s) - \Delta G_{HR}(w \rightarrow s)}{2.3RT} \quad (7)$$

Уравнение (7) используют для оценок поверхностного электрического потенциала Ψ [67, 143].

Подобный подход применил недавно Тахара с сотрудниками [144] и для решения упомянутой выше проблемы pH на поверхности воды. Использовался поверхностно-активный кислотно-основной кумариновый индикатор, образующий нерастворимый монослой на границе вода/воздух:



Используя технику генерации второй оптической гармоники и экстраполируя данные на малую степень заполнения монослоя, эти авторы установили, что pK_a^{app} на 3 единицы превышает pK_a^w . Применяя далее подход, традиционный для границы раздела вода/мицелла ПАВ, нашли, что pH_s ниже pH_w на 1.7 единицы [144]. Но при этом авторы умалчивают о том, что в рамках использованного ими подхода из такого значения pH_s неизбежно следует отрицательность заряда поверхности — в полном соответствии со сказанным нами выше. А это как раз и будет означать

“подкисленность” воды в области отрицательных концов диполей H_2O . Кроме того, хорошо известно, что в случае катионных кислот на поверхности воды значения pK_a^{app} , напротив, ниже pK_a^w [145]. Поэтому возможно и альтернативное, более простое объяснение всех этих данных, а именно: в монослое на поверхности воды стабилизируются преимущественно молекулярные, а не ионные формы кислот. Кроме того, гептадецильные группы индикатора могут сами по себе изменить свойства воды под монослоем.

Рассмотрим теперь монослой более подробно.

Мономолекулярные слои на границах раздела вода/воздух и вода/масло. Со времен классических работ Лэнгмюра количественному описанию состояния монослоев на границах раздела флюидов были посвящены сотни оригинальных работ и обзоров; сошлемся лишь на некоторые [146–150]. Возможно образование монослоев различных типов, причем каждый из них имеет свою специфику. Так, на границах раздела вода/воздух или вода/масло ионные, неионные, цвиттерионные, амфолитные ПАВ могут образовывать монослой как растворимые, так и нерастворимые в жидких фазах. Возможно также образование смешанных слоев. При этом в водной фазе могут присутствовать электролиты либо другие компоненты.

Для описания адсорбции на границе раздела используют уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = d\Pi = RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i, \quad (8)$$

где σ — поверхностное натяжение раствора; Π — двумерное давление монослоя.

Для двухкомпонентной системы вода—адсорбтив (рис. 1) справедливо выражение:

$$-d\sigma = d\Pi = \Gamma_2 RT d \ln a_2. \quad (9)$$

Если из чистой воды адсорбируется сильный 1:1 электролит, в частности, ионное ПАВ, то правая часть уравнения выражается через среднеионную активность a_{\pm} следующим образом: $2\Gamma_2 RT d \ln a_{\pm}$.

В то время как для неионных ПАВ общий гиббсовский избыток, Γ , и избыток в монослое, Γ^m , в большинстве случаев совпадают [151, 152], для ионных ПАВ значения этих величин могут различаться, так как в диффузной части двой-

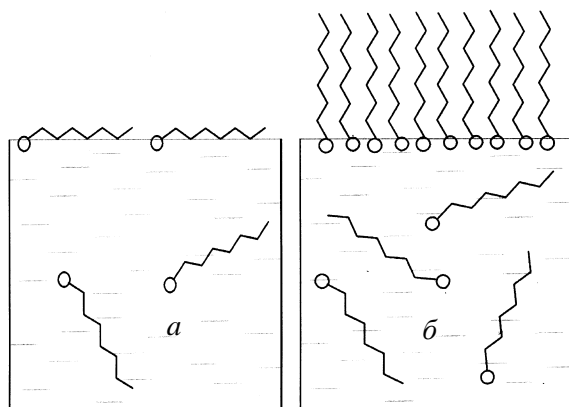


Рис. 1. Схематическое изображение разбавленного (а) и предельно заполненного (б) мономолекулярного слоя дифильного ПАВ на границе раздела вода/воздух (кружки — гидрофильные части молекул).

ного электрического слоя (ДЭС) гиббсовская адсорбция (Γ^d) дифильных ионов, являющихся здесь уже ко-ионами, отрицательна. При этом $\Gamma = \Gamma^m + \Gamma^d$.

С экспериментальной точки зрения для анионных ПАВ дело часто осложняется следовыми примесями ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а для катионных — адсорбцией их на платине или на других металлах (сплавах) при измерении поверхностного натяжения методами отрыва кольца или пластины.

Связь двумерного давления Π с площадью поверхности, приходящейся на одну молекулу A , и молекулярной площадкой A_0 представлена уравнением состояния монослоя. Для растворимого монослоя неэлектролита уравнение, вытекающее из изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, имеет вид: $\Pi = (kT/A_0) \ln[A/(A - A_0)]$, но сам Лэнгмюр обычно использовал другое уравнение, получающееся из изотермы нелокализованной адсорбции (подвижный монослой): $\Pi = kT/(A - A_0)$. Два типа изотерм адсорбции могут быть выражены так:

$$a_2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{RT}\right) = \frac{\Gamma^m}{\Gamma^m - \Gamma_m} \cdot \exp\left(\frac{t \Gamma^m}{\Gamma^m - \Gamma_m} - \frac{2b\Gamma^m}{RT}\right). \quad (10)$$

* Если речь идет о гиббсовской адсорбции растворенных веществ в поверхностном слое в целом, а не только в монослое, то в уравнении для $d\Pi$ электростатический член будет излишним. Поэтому уравнение (1.3) в книге Салема [156] может быть неправильно воспринято как относящееся к системе в отсутствие внешней электризации.

Значения t , равные 0 и 1, соответствуют изотермам Лэнгмюра для неподвижного монослоя и Фольмера — для подвижного. Для $t = 1$ уравнение такого типа называют уравнением Хилладе Бура, Фрумкина–Фольмера либо Ван-дер-Ваальса. Здесь Φ_0 — адсорбционный потенциал Штерна, $\Gamma^{m\infty} = 1/(A_0 \cdot 6.022 \cdot 10^{23})$. Как известно, для границы вода/воздух без учета когезии ПАВ обычно не удается адекватно описать результаты. Появление второго слагаемого в показателе экспоненты как раз и есть следствие прибавления к величине Π в уравнении состояния поправки b/A^2 , по аналогии с уравнением Ван-дер-Ваальса для трехмерного газа. Введение поправочного слагаемого к величине Π было предложено в 1925 году Фрумкиным [153] и Лэнгмюром [154]. Уравнение изотермы адсорбции с $t = 0$, содержащее поправку в виде $-2b\Gamma^m/RT$, носит имя Фрумкина.

Фактически эта поправка отражает переменную составляющую показателя экспоненты $\exp(-\Phi/RT)$, являющейся “константой” равновесия мономолекулярной адсорбции:

$$\Phi = \Phi_0 - 2b\Gamma^m. \quad (11)$$

Иначе говоря, уже находящиеся на поверхности молекулы (ионы) ПАВ облегчают адсорбцию следующих молекул (ионов). Поэтому вполне понятно, почему для адсорбции дифильных ПАВ с длинной углеводородной цепочкой на границе вода/масло такая поправка обычно не требуется.

Из работ последнего десятилетия можно еще отметить новый подход группы Волкова–Маркина к адсорбции на границе вода/масло, где предложена и апробирована на примере пентафторбензойной кислоты обобщенная изотерма Фрумкина, учитывающая замещение адсорбтивом в монослое молекул как воды, так и органического растворителя [155].

Если речь идет о выражении для адсорбции ионных ПАВ именно в монослое, а не в целом в поверхностном слое, то даже в отсутствие внешней электризации нельзя избежать учета электростатического вклада в двумерное давление*. Тогда для 1:1 электролита с поверхностно-активным ионом можно записать [157]:

$$d\Pi = \Gamma_2^m RT d \ln a_2 + \Gamma_3^m RT d \ln a_3 + (\Gamma_2^m z_2 + \Gamma_3^m z_3) F d\Psi. \quad (12)$$

Здесь обозначения Γ_2^m и Γ_3^m относятся к поверхностно-активному иону (например, додецилсульфату) и противоionsу (например, Na^+) соответственно; $z_3 = -z_2$. Далее обычно привлекают формулы ДЭС, хотя следует иметь в виду ограниченность континуальной модели и формул Гуи–Чепмена. В классической теории Гуи не учитываются межионные взаимодействия в диффузной части ДЭС. Кроме того, характер ориентации молекул воды и углеводородных радикалов также может влиять на значение Ψ . В итоге для степени связывания противоionsов ПАВ в плотной части ДЭС (в слое Штерна), $\beta = \Gamma_3^m / \Gamma_2^m$, получены существенно разнящиеся оценки [158–161]. Поскольку монослой при адсорбции заполняется по мере роста концентрации ПАВ в водной фазе, то очевидно, что β является переменной величиной, особенно при адсорбции из разбавленных растворов.

В последние годы появились экспериментальные методы исследования границы раздела вода/газ, такие, например, как отражение нейтронов и эллипсометрия, гораздо более пригодные для определения значений Γ^m , чем метод радиоактивных индикаторов, который за исключением очень разбавленных растворов дает оценку скорее суммарной величины $\Gamma^m + \Gamma^d$.

Поэтому представляется своевременным предложить новое уравнение для определения β . Учитывая, что для адсорбции дифильного иона ПАВ $\Phi = \Phi_0 - 2b\Gamma_2^m + z_2 F \Psi$, дифференцируя уравнение мономолекулярной адсорбции и подставляя $d\Psi$ в последнее уравнение для $d\Pi$, имеем:

$$\frac{d\Pi}{RT d \ln a_2} = 2\Gamma_2^m - (1-\beta) \frac{d\Gamma_2^m}{d \ln a_2} \cdot \left[\frac{1}{(1-\theta)^{1+t}} - \frac{2b}{RT} \Gamma_2^m \right]. \quad (13)$$

Здесь $\theta = \Gamma_2^m / \Gamma_2^{m\infty}$. Это соотношение может быть использовано для определения значений β как функции a_2 , путем сочетания прямых оценок Γ_2^m с измерениями поверхностного натяжения и $d\Pi/d \ln a_2$. Параметр b может быть оценен предварительно из опытов при достаточно вы-

сокой концентрации индифферентного электролита (например, NaCl), когда $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2^m$ и $d\Pi \rightarrow \Gamma_2 RT \ln a_2$, а $d\Psi \rightarrow 0$. При этом выбор значения t (0 или 1) может быть сделан на основании сравнительного описания эксперимента.

Метод отражения нейтронов может дать ценную информацию не только о степени заполнения, но и о структуре монослоя ПАВ на поверхности воды [146]. Такого рода исследования показывают, что строение границы раздела может отличаться от изображаемого “из общих соображений”. Например, оказалось, что в заполненном монослое тозилата цетилтриметиламмония на границе вода/воздух органический противоion расположен даже не в воде, а в области углеводородных цепочек, выше катионных групп ПАВ [162] (рис. 2).

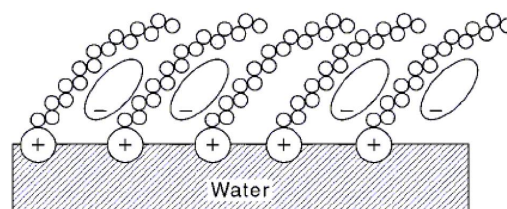


Рис. 2. Строение монослоя $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ на поверхности воды [162] (с разрешения Американского химического общества).

А при содержании бромида цетилтриметиламмония в водном растворе свыше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) непосредственно под заполненным монослоем катионы ПАВ вообще отсутствуют, а ниже — выстраиваются уже мицеллы [163].

Способность ПАВ адсорбироваться на межфазных границах, модифицируя их свойства, общеизвестна. Таким образом, в частности, стабилизируются многие лиофобные дисперсии (суспензии, золи), рассмотрение которых выходит за рамки данного обзора. Здесь же отметим, что к настоящему времени накопилось много информации о стабилизированных молекулами (ионами) ПАВ высокодисперсных газовых эмульсиях (“афронах”). Согласно модели, предложенной Себба, поверхность раздела пузырек–вода представляет собой тройной слой ПАВ; характерный диаметр таких пузырьков — десятки микрон [164] (разумеется, пузырьки могут некоторое время существовать и без стабилизатора

[137]). То есть, речь идет о пузырьках тех же размеров, что и у кластеров воды, о которых сообщалось недавно [165].

Наряду с образованием адсорбционных слоев дифильные ПАВ — соединения, состоящие из гидрофобной и гидрофильной частей (что, по известному выражению Хартли, напоминает “раздвоение личности”), способны во многих случаях к образованию мицелл в растворах.

Наноразмерные коллоидные ассоциаты. Мицеллы ПАВ, например, додецилсульфата натрия или бромида цетилтриметиламмония в воде — это гидратированные разупорядоченные ассоциаты, находящиеся в динамическом равновесии с мономерами [2, 39, 67, 143, 151] (рис. 3).



Рис. 3. Схематическое изображение сферической мицеллы ионного ПАВ в воде (в разрезе).

Можно считать, что существование мицелл ПАВ окончательно установлено 100 лет тому назад: в 1913 году было опубликовано подробное исследование Райхлера [166] и краткое сообщение МакБэна [167] *. Сегодня разнообразные мицеллярные растворы, образованные ионными, неионными и цвиттерионными ПАВ изучены, вероятно, не меньше, чем самые популярные органические растворители и водно-органические смеси, а возможно, и более подробно.

Растворы, содержащие мицеллы такого типа, широко используются для модификации поверхностей раздела фаз, в том числе в промышленных масштабах, применяются в качестве подвижных фаз в жидкостной хроматографии, как

биомиметики для моделирования биомембран, в биотехнологии, в молекулярной спектроскопии, химическом анализе, для ускорения разнообразных реакций. Разумеется, они служат и основой моющих средств [168]. Мицеллярные растворы ПАВ и микроэмульсии применяются и как альтернатива традиционным экстракционным системам, что позволяет избежать работы с вредными растворителями.

Наряду с мицеллярными растворами коллоидных ПАВ широко используются родственные им микроэмульсии, а также супрамолекулярные системы, в основе которых лежат молекулы-рецепторы, и более сложные смешанные системы. Для таких термодинамически устойчивых и обратимых лиофильных нанодисперсных систем применяется термин *организованные растворы* (или организованные среды) [67, 143, 169], то есть растворы, в которых, в отличие, например, от водно-органических смешанных растворителей, органическая компонента организована в определенные устойчивые динамические структуры (агрегаты).

Для нанотехнологии особое значение имеет использование мицелл и капель микроэмульсий как нанореакторов для синтеза наночастиц [168–171]. Хорошо известны темплаты для изготовления мезопористых структур кремнезема на основе мицелл катионных ПАВ [172]. Также и нанокapли воды внутри обращенных мицелл являются реакторами для синтеза наночастиц — размер капли ограничивает рост зародышевых фаз [168, 171].

Особенно подходящим для стабилизации обращенных микроэмульсий типа вода в масле оказался бис-2-этилгексилсульфосукцинат натрия, так называемый Аэрозоль ОТ. В образующихся при этом “лужах” (water pools) могут сосредоточиваться до нескольких тысяч молекул H_2O на одну нанокapлю. Полученная таким образом нанодисперсная вода обладает рядом необычных свойств [171], изменяющихся вдоль радиуса капли. В частности, градиент pH внутри нанокapли воды был исследован как путем изучения превращений $H_3V_{10}O_{28}^{3-} \rightarrow V_{10}O_{28}^{6-}$ и им подобных с использованием ^{51}V ЯМР спектро-

* Отметим, что 2013 может считаться и годом 100-летия со дня официального рождения коллоидной химии в нашей стране: в 1913 году А.В. Думанский, работавший в Киевском политехническом институте, защитил в Киевском университете Святого Владимира первую в Российской империи докторскую диссертацию по коллоидной химии.

скопии [171], так и при помощи индикаторных красителей [173].

В обращенных микроэмульсиях на основе катионного ПАВ разбавленная азотная кислота проявляет сильные окислительные свойства, превращая ион Vg^- в Vg_2 , причем в присутствии хлорной кислоты восстанавливается даже до N_2 [174]. Перечисление подобных интересных фактов можно легко продолжить.

Наряду со ставшими уже привычными ПАВ интенсивно используются для создания организованных сред так называемые гемини-ПАВ (например, бисчетвертичные катионные ПАВ) [175], ПАВ с триарилфосфониевой гидрофильной частью [176], а также ПАВ с тремя углеводородными радикалами [176]. Все они образуют мицеллы, проявляющие новые интересные свойства. Но в последнее время стало очевидным, что имеется еще одна группа коллоидных объектов, о которых и пойдет речь далее.

К настоящему времени проблемам *супрамолекулярной химии*, начиная с краун-эфиров и кончая дендримерами [169, 177], посвящено огромное количество оригинальных работ, обзорных статей и монографий. Нанореакторами нового типа являются полимерные полиэлектролитные “щеточки” (brushes) диаметром до 100 нм [178], а также такие новые сложные конструкции как, например, нашедшие применение в биохимии и биомедицине “молекулярные маяки”, функционирующие по принципу комплементарности [179].

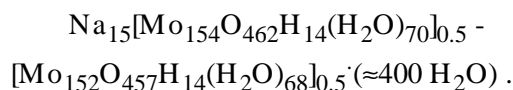
Многие молекулы-рецепторы, адаптированные к взаимодействиям по типу “хозяин + гость”, например, дендримеры и каликсарены, образуют в растворах ассоциаты (агрегаты). Но важная проблема образования коллоидных частиц в результате ассоциации молекул-рецепторов осталась до последнего времени малоизученной.

В серии работ совместно с группами У.Т. Форда (Оклахомский университет, США) и В.И. Кальченко (ИОХ НАН Украины) [180–182] нами было показано, что ассоциаты, образованные в водных растворах катионными дендримерами и каликсаренами, обуславливают по отношению к находящимся в растворе соединениям мицеллярный эффект, аналогичный влиянию традиционных мицелл ионных ПАВ. В частности, изменяются кислотно-основные свойства молекул, связанных такими заряженными

агрегатами, в соответствии с уравнением (7). Из этого следует важный для супрамолекулярной химии вывод: мицеллярные эффекты могут сопровождать (а подчас и заменять) взаимодействия “хозяин + гость”.

Среди молекул-рецепторов имеется и такие, которые можно рассматривать как *органические мономолекулярные мицеллы*. В качестве примера можно привести дендример пятого поколения — стехиометрическое (в отличие от обычных сшитых трехмерных полимеров) солеобразное соединение, обладающее всеми признаками мицеллы с диаметром 3.5 нм: $[\text{C}_{726}\text{H}_{1542}\text{N}_{62}\text{O}_{96}]^{62+} 62\text{Cl}^-$ [183].

Но, возможно, еще больший интерес представляют *неорганические нанообъекты, промежуточные между молекулами (ионами) и мицеллами*. Описана целая серия полиоксометаллатных макроионных соединений [184], например:



Размер этой кольцеобразной частицы 3.5 нм, как и у вышеупомянутого дендримера. Существуют и гибридные органически-неорганические макроионы [184]. Подобные частицы слишком малы для применения к ним теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [185], к тому же могут вести себя отчасти и как гидрофильные объекты. Не описываются они и теорией Дебая–Хюккеля [184].

Для понимания и предсказания свойств подобных систем нужны новые подходы. Это относится, например, к проблеме молекулярных растворов фуллеренов, имеющих дуалистическую молекулярно-коллоидную природу [86]. Для наиболее важного случая систем с водной дисперсионной средой особую роль играет состояние воды на межфазной границе [186] и вопрос о гидрофобности/гидрофильности.

Последняя проблема выходит за рамки настоящей статьи; сошлемся лишь на несколько ключевых обзоров [187–191].

РЕЗЮМЕ. Розглянуто сучасний стан проблеми водних та неводних розчинів електролітів, головну увагу приділено кислотно-основним взаємодіям. Обговорено деякі актуальні проблеми фізичної хімії поверхневих явищ і ліофільних нанодисперсних систем.

SUMMARY. In this review, the modern state of the problem of aqueous and non-aqueous electrolytic solutions is considered. The primary emphasis is placed on the acid-base interactions. Some topical aspects of physical chemistry of interfacial phenomena and lyophilic nanodispersed systems are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
2. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.
3. Hedvall J.A. Solid State Chemistry. -Amsterdam; London; New York: Elsevier, 1966.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -Харьков: Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1959.
5. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
6. Белл Р. Протон в химии. -М.: Мир, 1977.
7. Redlich O. // Chem. Rev. -1946. -**39**, № 2. -P. 333—356.
8. Young T.F., Blatz L.A. // Ibid. -1949. -**44**, № 1. -P. 93—115.
9. Durig J.R., Bonner O.D., Breazeale W.H. // J. Phys. Chem. -1965. -**69**, № 11. -P. 3886—3892.
10. Robinson R.A., Bates R.G. // Anal. Chem. -1971. -**43**, № 7. -P. 969—970.
11. Kolthoff I.M., Chantooni M.K. // J. Phys. Chem. -1979. -**83**, № 4. -P. 468—474.
12. Цай Ш. // Хуасюэ Тунбао. -1983. -№ 2. -С. 15—16.
13. Ходаков Ю.В. Элементы электростатической химии. -М.; Л.: Госхимтехиздат ОНТИ, 1934.
14. Marcus Y., Soffer N. // J. Solut. Chem. -1981. -**10**, № 8. -P. 549—562.
15. Petkovic D.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1982. -№ 12. -P. 2425—2427.
16. Sampoli M., Marziano N.C., Tortato C. // J. Phys. Chem. -1989. -**93**, № 20. -P. 7252—7257.
17. Bonner O.D., Nunn N.M. // J. Solut. Chem. -1981. -**10**, № 3. -P. 189—198.
18. Fuoss R.M. // J. Chem. Educ. -1955. -**32**, № 10. -P. 527.
19. Шатеништейн А.И. Теория кислот и оснований. -М.; Л.: Госхимиздат, 1947.
20. Okamoto K., Kitagawa T., Takeuchi K. et al. // J. Org. Chem. -1990. -**55**, № 3. -P. 996—1002.
21. Курсанов Д.Н. // Тр. хим. ф-та и НИИ химии ХГУ. -1961. -**17**. -С. 7—16.
22. Шатеништейн А.И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. -М.: Изд-во АН СССР, 1960.
23. Vandyopadhyay D. // Resonance. -2001. -June. -P. 71—79.
24. Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. -Алма-Ата: Изд-во "Наука" Казахской ССР, 1970.
25. Шатеништейн А.И. // Успехи химии. -1940. -**9**, № 8. -С. 950—954.
26. Schug K., Friedman H.L. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -**80**, № 1. -P. 45—49.
27. Неводные растворители / Под ред. Т.Ваддингтона. -М.: Химия, 1971.
28. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. -М.: Химия, 1982.
29. Fullagar W.K., Gentle I.R., Heath G.A., White J.W. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1993. -P. 525—527.
30. Howard C.A., Wasse J., Skipper N.T. et al. // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**, № 15. -P. 5640—5647.
31. Лайтинен Г.А. Химический анализ. -М.: Химия, 1979.
32. Witschonke C.R., Kraus C.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -**69**, № 10. -P. 2472—2481.
33. Hojo M., Ueda T., Ike M. et al. // J. Mol. Liquids. -2009. -**145**. -P. 152—157.
34. Hojo M. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1539—1560.
35. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. -2006. -**106**, № 11. -P. 4585—4621.
36. Matijevich E., Abramson M.B., Schulz K.F., Kerker M. // J. Phys. Chem. -1960. -**64**, № 9. -P. 1157—1161.
37. Teksoz S., Acar C., Unak P. // J. Chem. Eng. Data. -2009. -**54**, № 4. -P. 1183—1188.
38. Hefter G. // Pure Appl. Chem. -2006. -**78**, № 8. -P. 1571—1586.
39. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. -1997. -№ 5. -С. 950—955.
40. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мчедлов-Петросян Н.О. и др. // Доп. НАН України. -1999. -№ 2. -С. 156—161.
41. Sharovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al. // J. Brazil. Chem. Soc. -2005. -**16**, № 2. -P. 232—240.
42. Южаков В.И. // Успехи химии. -1992. -**61**, № 6. -С. 1114—1141.
43. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. -Киев: Наук. думка, 1994.
44. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
45. Ивашкевич А.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 7. -С. 831—835.
46. Пожарский А.Ф., Озерянский В.А., Филатова Е.А. // Химия гетероцикл. соединений. -2012. -№ 1. -С. 208—228.
47. Зевацкий Ю.Э., Самойлов Д.В., Мчедлов-Петросян Н.О. // Журн. общ. химии. -2009. -**79**, вып. 9. -С. 1504—1532.
48. Лебедь В.И., Мчедлов-Петросян Н.О. // Теоретические и экспериментальные методы химии растворов. Гл. X. -М.: Проспект, 2011. -С. 525—605.
49. Cookson R.F. // Chem. Rev. -1974. -**71**, № 1. -P. 5—28.
50. Cox B.G. Acids and Bases. Solvent Effects on Acid-Base Strength. -Oxford: Oxford University Press, 2013.
51. Lange's Handbook of Chemistry / Ed. by J.A. Dean. -McGrawHill, 1999.
52. Kortum G., Vogel W., Andrussov K. Dissociation constants of organic in aqueous solution. -London: Butterworths, 1961.

53. *Izutsu K.* Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents. -Oxford: Blackwell Sci. Publ., Alden Press, 1990.
54. *Izutsu K.* Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2009.
55. *Luptak A., Ferre-D'Amare A.R., Zhou K. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 35. -P. 8447—8452.
56. *Popov K., Ronkkomaki H., Lajunen L.H.J.* // Pure Appl. Chem. -2006. -**78**, № 3. -P. 663—675.
57. *Энтштейн Л.М.* // Успехи химии. -1979. -**48**, № 9. -С. 1600—1624.
58. *Энтштейн Л.М., Иогансен А.В.* // Там же. -1990. -**59**, № 2. -С. 229—257.
59. *Gilli P., Pretto L., Bertolasi V., Gilli G.* // Acc. Chem. Res. -2009. -**42**, № 1. -P. 33—44.
60. *Meot-Ner (Mautner) M.* // Chem. Rev. -2012. -**112**, № 10. -P. R22—R103.
61. *Jover J., Bosque R., Sales J.* // QSAR Comb. Sci. -2008. -**27**, № 10. -P. 1204—1215.
62. *Jover J., Bosque R., Sales J.* // Ibid. -2008. -**27**, № 5. -P. 563—581.
63. *Roy K., Popelier P.L.A.* // J. Phys. Org. Chem. -2009. -**22**. -P. 186—196.
64. *Alongi K.S., Shields G.C.* // Annual Rep. Comput. Chem. -2010. -**6**, Ch. 8. -P. 113—138.
65. *Seybold P.G.* // Advances in Quantum Chemistry. -2012. -**64**, Ch. 3. -Amsterdam; London; New York: Elsevier. -P. 83—104.
66. *Nagy P.I.* // Biochem. Pharmacol.: Open Access, 2013. <http://dx.doi.org/10.4172/2167-0501.S4-001>
67. *Мчедлов-Петросян Н.О.* Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. -Харьков: Изд-во Харьков. национ. ун-та им. В.Каразина, 2004.
68. *Бейтс П.* Определение рН. -Л.: Химия, 1972.
69. *Fujinaga T., Sakamoto I.* // Pure Appl. Chem. -1980. -**52**, № 5. -P. 1387—1396.
70. *Kunigasa M., Kishi K., Ikeda S.* // J. Phys. Chem. -1973. -**77**, № 15. -P. 1914—1918.
71. *Garlyauskayte R.Yu., Chernega A.N., Michot C. et al.* // Org. Biomol. Chem. -2005. -**3**. -P. 2239—2243.
72. *Bollinger J.-C., Faure R., Yvernault T.* // Chem. Phys. Lett. -1987. -**140**, № 6. -P. 579—581.
73. *Izutsu K., Kolthoff I. M., Fujinaga T. et al.* // Anal. Chem. -1977. -**49**, № 3. -P. 503—508.
74. *Juhasz M., Hoffmann S., Stoyanov E. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. -2004. -**43**. -P. 5352—5355.
75. *Reed C.A.* // Chem. Commun. -2005. -P. 1669—1677.
76. *Posternak A.G., Garlyauskayte R.Yu., Polovinko V.V. et al.* // Org. Biomol. Chem. -2009. -**7**. -P. 1642—1645.
77. *Farcașiu D., Hancu D.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1997. -**93**, № 12. -P. 2161—2165.
78. *King D., Mantz R., Osteryoung R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1996. -**118**, № 47. -P. 11933—11938.
79. *Farcașiu D., Hancu D.* // J. Phys. Chem. A -1999. -**103**, № 6. -P. 754—761.
80. *Redko M., Vlassa M., Jackson J.E. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**, № 21. -P. 5928—5929.
81. *Olah G.A., Prakash G.K.S., Molnar A., Sommer J.* Superacid Chem. -Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009.
82. *Kilpatrick M., Luborsky F.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -**75**, № 3. -P. 577—584.
83. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. -М.: Мир, 1972.
84. *Pushkaryova Ya., Kholin Yu.* // Cent. Eur. J. Chem. -2012. -**10**, № 4. -P. 1318—1327.
85. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. -Л.: Химия, 1973.
86. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* // Chem. Rev. -2013. -**113**, № 7. -P. 5149—5193.
87. *Marcus Y.* The Properties of Solvents. -Chichester: Wiley, 1998.
88. *Marcus Y., Smith A.L., Korobov M.V. et al.* // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**, № 13. -P. 2499—2506.
89. *Макитра Р.Г., Пристанский Р.Е., Флюнт Р.И.* // Журн. общ. химии. -2003. -**73**, № 8. -С. 1299—1304.
90. *Кинчин А.Н., Колкер А.М., Исламова Н.И.* // Журн. физ. химии. -2002. -**76**, № 10. -С. 1772—1775.
91. *Bordwell F.G.* // Acc. Chem. Res. -1988. -**21**, № 12. -P. 456—463.
92. *Kaljurand I., Rodima T., Leito I. et al.* // J. Org. Chem. -2000. -**65**, № 19. -P. 6202—6208.
93. *Kaljurand I., Kutt A., Soovali L. et al.* // Ibid. -2005. -**70**, № 3. -P. 1019—1028.
94. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. -Харьков: Виц. шк., 1981.
95. *Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K. et al.* // Pure Appl. Chem. -2002. -**74**, № 11. -P. 2169—2200.
96. *Juusola P.M., Partanen J.I., Vahteristo K.P. et al.* // J. Chem. Eng. Data. -2007. -**52**, № 3. -P. 973—976.
97. *Mussini T., Covington K., Longhi P., Rondinini S.* // Pure Appl. Chem. -1985. -**57**, № 6. -P. 865—876.
98. *Laurence C., Gal J.-F.* Lewis Basicity and Affinity Scales. Data and measurement. -Chichester: Wiley, 2010.
99. *Zhang X., Shiraishi Y., Hirai T.* // Tetrahedron Lett. -2007. -**48**. -P. 8803—8806.
100. *Amendola V., Esteban-Gomez D., Fabbrizzi L., Licchelli M.* // Acc. Chem. Res. -2006. -**39**, № 5. -P. 343—353.
101. *Davis M.M.* Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents. NBS Monograph № 105, 1968.
102. *Antipin I.S., Gareev R.F., Vedernikov A.N., Kononov A.I.* // J. Phys. Org. Chem. 1994. -**7**. -P. 181—191.
103. *Leito I., Rodima T., Koppel I.A. et al.* // J. Org. -1997. -**62**, № 24. -P. 8479—8483.
104. *Abdur-Rashid K., Fong T.P., Greaves B. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**, № 38. -P. 9155—9171.
105. *Rocchigiani L., Bellachioma G., Ciancaleoni G. et al.* // Chem. Phys. Chem. -2010. -**11**. -P. 3243—3254.
106. *Reichardt C.* // Green Chem. -2005. -**7**. -P. 339—351.
107. *Strong L.E., Kraus C.A.* // J. Amer. Chem. Soc. -1950. -**72**. -P. 166—171.
108. *Pocker Y., Spyridis G.T.* // Ibid. 2002. -**124**, № 35. -P. 10373—10380.

109. *Schroer W., Wagner M., Stanga O.* // J. Mol. Liquids. -2006. -**127**. -P. 2—9.
110. *Pernak J., Swierczynska A., Walkiewicz F. et al.* // J. Brazil. Chem. Soc. -2009. -**20**, № 5. -P. 839—845.
111. *Bright F.V., Baker G.A.* // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 11. -P. 5822—5823.
112. *Wakai C., Oleinikova A., Weingartner H.* // Ibid. B. -2006. -**110**, № 11. -P. 5824.
113. *Greaves T.L., Drummond C.J.* // Chem. Rev. -2008. -**108**, № 1. P. 206—237.
114. *Du Z., Li Z., Guo S. et al.* // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 41. -P. 19542—19546.
115. *Fei Z., Zhao D., Geldbach T. J. et al.* // Chem. Eur. J. -2004. -**10**. -P. 4886—4893.
116. *Bjerrum N.* // Chem. Rev. -1935. -**16**, № 2. -P. 287—304.
117. *Hertz H.G.* // Chem. Scripta. -1987. -**27**. -P. 479—483.
118. *Wells C.F.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. -1984. -**80**, № 9. -P. 2445—2458.
119. *Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A.* // J. Amer. Chem. Soc. -2010. -**132**, № 5. -P. 1484—1485.
120. *Stoyanov E.S., Kim K.-C., Reed C.A.* // Ibid. -2006. -**128**, № 6. -P. 1948—1958.
121. *Мчедлов-Петросян Н.О., Филатов Д.Ю., Гога С.Т., Лебедь А.В.* // Доп. НАН України. -2008. -№ 9. -С. 121—125.
122. *Mchedlov-Petrosyan N.O., Filatov D.Yu., Goga S.T., Lebed A.V.* // J. Phys. Org. Chem. -2010. -**23**, № 5. -P. 418—430.
123. *Zundel G.* // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2001. -Вып. 7 (30). -№ 532. Химия. -С. 9—29.
124. *Buvari-Barcza A., Barcza L.* // Pharmazie. -2005. -**60**, № 4. -P. 243—246.
125. *Hui Y., Webster R.D.* // Anal. Chem. -2011. -**83**, № 3. -P. 976—981.
126. *Геньш К.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Санкт-Петербург, 2012.
127. *Kaupmees K., Kaljurand I., Leito I.* // J. Phys. Chem. A. - 2010. -**114**, № 43. -P. 11788—11793.
128. *Кабачник М.И.* // Успехи химии. -1979. -**48**, № 9. -С. 1523—1547.
129. *Kelly C.P., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. -2007. -**111**, № 2. -P. 408—422.
130. *Himmel D., Goll S.K., Leito I., Krossing I.* // Angew. Chem. Int. Ed. -2010. -**49**. -P. 6885—6888.
131. *Фрумкин А.Н., Иофа З.А., Герович М.А.* // Журн. физ. химии -1956. -**30**, № 7. -С. 1455—1468.
132. *Парфенюк В.И.* // Коллоид. журн. -2004. -**66**, № 4. -С. 520—524.
133. *Jungwirth P., Tobias D.J.* // Chem. Rev. -2006. -**106**, № 4. -P. 1259—1281.
134. *Petersen M.K., Iyengar S.S., Day T.F., Voth G.A.* // J. Phys. Chem. B. -2004. -**108**, № 39. -P. 14804—14806.
135. *Buch V., Milet A., Vacha R. et al.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. -2007. -**104**, № 18. -P. 7342—7347.
136. *Marinova K.G., Alargova R.G., Denkov N.D. et al.* // Langmuir. -1996. -**12**, № 8. -P. 2045—2051.
137. *Beattie J.K.* // Lab. Chip. -2006. -**6**. -P. 1409—1411.
138. *Winter B., Faubel M., Vacha R., Jungwirth P.* // Chem. Phys. Lett. -2009. -**474**. -P. 241—247.
139. *Gray-Weale A., Beattie J.K.* // Phys. Chem. Chem Phys. -2009. -**11**. -P. 10994—11005.
140. *141st Faraday Discussion* // Faraday Discuss. -2009. -**141**. -P. 81—98.
141. *Maoyuan Liu M., Beattie J.K., Gray-Weale A.* // J. Phys. Chem. B. -2012. -**116**. -P. 8981—8988.
142. *Vacha R., Marsalek O., Willard A.P. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. -2012. -**3**, № 1. -P. 107—111.
143. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1459—1510.
144. *Yamaguchi S., Kundu A., Sen P., Tahara T.* // J. Chem. Phys. -2012. -**137**. -P. 151101-1—151101-4.
145. *Eisenthal K.B.* // Chem. Rev. -1996. -**96**, № 4. -P. 1343—1360.
146. *Lu J.R., Thomas R.K., Penfold J.* // Adv. Colloid Int. Sci. -2000. -**84**. -P. 143—304.
147. *Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D.* Handbook of Surface and Colloid Chemistry / Ed. K.S.Birdi. -Boca Raton: CRC Press, 2009. -Ch. 7. -P. 197—377.
148. *Русанов А.И.* // Коллоид. журн. -2012. -**74**, № 2. -С. 148—166.
149. *Danov K.D., Kralchevsky P.A.* // Colloid J. -2012. -**74**, № 2. -P. 172—185.
150. *Fainerman V.B., Miller R., Aksenenko E.V.* // Adv. Colloid Int. Sci. -2002. -**96**. -P. 339—359.
151. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1984.
152. *Дамаскин Б.Б.* Электродные процессы в растворах органических соединений. -М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1985.
153. *Frumkin A.* // Z. phys. Chem. -1925. -**116**. -S. 466—484.
154. *Langmuir I.* // Third Colloid Symp. Monogr. -1925. -P. 48—75.
155. *Markin V.S., Volkova-Gugeshashvili M.I., Volkov A.G.* // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 23. -P. 11415—11420.
156. *Салем Р.Р.* Теория двойного слоя. -М.: Физматлит, 2003.
157. *Bell G.M., Levine S., Pethica B.A.* // Trans. Faraday Soc. -1962. -**58**. -P. 904—917.
158. *Warszycski P., Barzyk W., Lunkenheimer K., Fruhner H.* // J. Phys. Chem. B. -1998. -**102**, № 52. -P. 10948—10957.
159. *Kolev V.L., Danov K.D., Kralchevsky P.A. et al.* // Langmuir. -2002. -**18**, № 23. -P. 9106—9109.
160. *Gilanyi T., Varga I., Meszaros R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. -2004. -**6**. -P. 4338—4346.
161. *Алейнер Г.С., Усъяров О.Г.* // Коллоид. журн. -2010. -**72**, № 6. -С. 723—728.
162. *Li Z.X., Bain C.D., Thomas R.K. et al.* // J. Phys. Chem. -1998. -**102**, № 47. -P. 9473—9480.
163. *Lu J.R., Simister E.A., Thomas R.K., Penfold J.* // Ibid. -1993. -**97**, № 51. -P. 13907—13913.
164. *Tseng H., Pilon L., Warriar G.R.* // Int. J. Heat Fluid Flow. -2006. -**25**. -P. 298—310.

165. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 6. -С. 80—85.
166. Reychler A. // Z. Chem. Ind. Koll. -1913. -**12**, № 5. -С. 277—283.
167. McVain J.W. // Trans. Faraday Soc. -1913. -**9**. -Р. 99—101.
168. Мchedlov-Петросьян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія. -Харків: Вид. Харків. націон. ун-ту ім. В.Каразіна, 2012.
169. Штыков С.Н. // Природа. -2009. -№ 7. -С. 12—20.
170. Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. -Київ: Наук. думка, 2008.
171. Crans D.C., Levinger N.E. // Acc. Chem. Res. -2012. -**45**, № 10. -Р. 1637—1645.
172. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1992. -**114**, № 27. -Р. 10834—10843.
173. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Gurina Yu.A. et al. // J. Phys. Chem. B. -2010. -**114**, № 13. -Р. 4551—4564.
174. Hojo M., Ueda T., Daiké C. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -2006. -**79**, № 8. -Р. 1215—1232.
175. Manet S., Karpichev Y., Dedovets D., Oda R. // Langmuir. -2013. -**29**, № 11. -Р. 3518—3526.
176. Захарова Л.Я., Коновалов А.И. // Коллоид. журн. -2012. -**74**, № 2. -С. 209—221.
177. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry / Ed. J.L. Atwood, J.W. Steed. -Boca Raton: CRC Press, 2004.
178. Lu Y., Wittmann A., Ballauff M. // Macromol. Rapid Commun. -2009. -**30**. -Р. 806—815.
179. Li J.J., Fang X., Schuster S.M., Tan W. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -**39**, № 6. -Р. 1049—1052.
180. Mchedlov-Petrossyan N.O., Bryleva E.Yu., Vodolazkaya N.A. et al. // Langmuir. -2008. -**24**, № 11. -Р. 5689—5699.
181. Mchedlov-Petrossyan N.O., Vodolazkaya N.A., Rodik R.V. et al. // J. Phys. Chem. C. -2012. -**116**, № 18. -Р. 10245—10259.
182. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O., Bogdanova L.N. et al. From Molecules to Functional Architecture. Supramolecular Interactions / Ed. V.I. Rybachenko. -Donetsk: East Publ. House, 2012. -Р. 49—69.
183. Pan Y., Ford W. T. // Macromolecules. -1999. -**32**, № 16. -Р. 5468—5470.
184. Liu T. // Langmuir. -2010. -**26**, № 12. -Р. 9202—9213.
185. Бойнович Л.Б. // Успехи химии. -2007. -**76**, № 5. -С. 510—528.
186. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. -Киев: Наук. думка, 2009.
187. Тарасевич Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -1993. -**29**, № 3. -С. 100—115.
188. Southall N.T., Dill K.A., Haymet A.D.J. // J. Phys. Chem. B. -2002. -**106**, № 3. -Р. 521—533.
189. Chandler D. // Nature. -2005. -**437**. -Р. 640—647.
190. Mishchuk N.A. // Adv. Colloid Int. Sci. -2011. -**168**. -Р. 149—166.
191. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

Поступила 07.08.2013