

УДК 541.183.02:543.422.4

**СВОЙСТВА ВОДЫ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TRITON N-42
ПРИ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ HCl
ПО ДАННЫМ ИК—ФУРЬЕ И ФОТОН-КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2011 Т.Ю. Подлипская*, А.И. Булавченко, Л.А. Шелудякова

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 8 июля 2010 г.**С доработки — 3 февраля 2011 г.*

Методами ИК—Фурье и фотон-корреляционной (ФК) спектроскопии исследовано распределение свободной (объемной) и связанной (гидратной) воды в обратных мицеллах Triton N-42 в условиях инъекционной соллюбилизации растворов соляной кислоты. Рассчитано содержание воды каждого типа в зависимости от соллюбилизационной емкости** (V_s/V_o) и концентрации HCl в водной псевдофазе. По данным ИК спектроскопии распределение воды преимущественно определяется соллюбилизационной емкостью мицеллярного раствора, а доля объемной воды значительно превышает долю, рассчитанную по "геометрическому" подходу из данных ФКС. Различие свидетельствует о существовании объемной воды в поверхностном слое сфероцилиндрических мицелл, образованном оксиэтильными группами молекул Triton N-42.

Ключевые слова: обратные мицеллы, оксиэтилированные ПАВ, соллюбилизация, связанная (гидратная) вода, свободная (объемная) вода, ИК—Фурье-спектроскопия, фотон-корреляционная спектроскопия.

Обратномицеллярные растворы на основе оксиэтилированных ПАВ успешно используются для концентрирования анионных комплексов металлов [1—3] и гидрофильных веществ [4], синтеза наночастиц металлов [5, 6], оксидов [7] и солей [8].

Широкое использование обратных мицелл обусловлено их способностью соллюбилизировать воду и водные растворы [9]. В зависимости от состава и введенного объема водной псевдофазы изменяются размер и форма обратных мицелл [10, 11], а мицеллярная вода приобретает новые "особые" свойства: низкую полярность и высокую микровязкость [12, 13].

Размер и форма обратных мицелл характеризуют их внешнюю структуру. Эти параметры исследуют методами динамического и статического рассеяния света [10, 11, 14], малоугловым рассеянием нейтронов [15] и рентгеновских лучей [16]. Например, комбинацией методов динамического и статического рассеяния света было показано, что обратные мицеллы оксиэтилированных ПАВ претерпевают структурные переходы типа сфера→сфероцилиндр→вытянутый эллипсоид [10, 11] в зависимости от состава водной псевдофазы и соллюбилизационной емкости мицеллярного раствора. Использование "геометрического" подхода позволило связать размер и форму обратных мицелл с соллюбилизационной емкостью мицеллярного раствора и даже рассмотреть внутреннюю структуру мицелл, и определить размеры водного ядра, а также гидрофильного и гидрофобного слоев мицеллы [17].

* E-mail: tatyana.p@niic.nsc.ru

** Соллюбилизация — "псевдоразтворение" водных растворов в органической фазе за счет взаимодействия с обратными мицеллами. Соллюбилизационная емкость (V_s/V_o) — отношение объема соллюбилизированной водной фазы (V_s) к общему объему органической фазы (V_o).

Однако чаще под внутренней структурой мицелл подразумевают необычные свойства водной псевдофазы [18]. Для ее изучения применяют методы ИК [19—23], ЯМР [24], ЭПР [25] спектроскопии, метод абсорбционных и флуоресцентных [26] зондов. Исследование свойств воды в обратномицеллярных растворах Triton N-42 в условиях инъекционной солюбилизации воды методом ИК—Фурье-спектроскопии свидетельствует о сильной гидратации оксиэтильных групп молекул Triton N-42 и существовании свободной (объемной) и связанной (гидратной) воды в полярных ядрах обратных мицелл [27]. Перспективным представляется комплексное исследование внутренней структуры мицелл различными методами.

Цель данной работы заключалась в определении содержания свободной и связанной воды в обратных мицеллах оксиэтилированного Triton N-42 в условиях инъекционной солюбилизации растворов соляной кислоты комбинацией методов ИК—Фурье- и фотон-корреляционной спектроскопии с использованием "геометрического" подхода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный *n*-нилфенол со степенью оксиэтилирования 4 Triton N-42 (Sigma). ПАВ использовали без дополнительной очистки, длительное время (около четырех месяцев) выдерживали над Al_2O_3 для осушения. Исследуемые растворы содержали 0,25 моль/л ПАВ в *n*-декане. Растворитель *n*-декан квалификации Ч сушили Al_2O_3 и дважды перегоняли. Мицеллярные растворы Triton N-42 с различным содержанием водной псевдофазы готовили инъекционной солюбилизацией, для этого использовали бидистиллированную воду и соляную кислоту квалификации ОСЧ.

Методы. ИК спектры регистрировали на ИК—Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (40 сканов, разрешение 4 см^{-1}). Спектры мицеллярных растворов записывали в кюветках CaF_2 ($l = 0,11\text{ мм}$) в области $4000\text{—}940\text{ см}^{-1}$. Для каждого спектра мицеллярного раствора вычитали поглощение растворителя (*n*-декана), молекул Triton N-42 (по полосам фенильного кольца 1611 и 1580 см^{-1}) так, чтобы площади перекомпенсированной и недокомпенсированных частей спектра были равны [27]. Разложение полосы валентных колебаний воды на составляющие полосы гауссовой формы проводили в программе Origin 5.0 с использованием разработанной ранее методики [27, 28], при этом каждой рассчитанной полосе соотносился определенный тип ассоциатов воды в обратных мицеллах.

Полосы $\nu(\text{OH})$ мицеллярной воды в обратных мицеллах Triton N-42 хорошо описываются суммой трех гауссовых кривых [27, 28]. Во всем диапазоне исследованных концентраций воды максимумы найденных полос были расположены при 3545 ± 12 , 3420 ± 10 , и $3300 \pm 20\text{ см}^{-1}$. Высокочастотную компоненту $3545 \pm 12\text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{гидр1}}$) мы относили к молекулам воды, связанным с кислородными атомами оксиэтильных групп молекул Triton N-42 [27, 28]. Среднюю гауссову компоненту при $3420 \pm 10\text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{об}}$) относили к свободной (объемной) воде, молекулы которой образуют сильные водородные связи между собой и не взаимодействуют с полярными группами молекул Triton N-42 [19—23, 27, 28]. Низкочастотная компонента $3300 \pm 20\text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{гидр2}}$) была отнесена к молекулам воды, которые образуют водородные связи с гидроксильной группой и с уже гидратированными кислородными атомами оксиэтильных групп, тем самым образуя второй гидратный слой оксиэтильных групп [27, 28]. Такое отнесение нельзя строго обосновать, однако оно общепринято в коллоидной химии [19—23] и может рассматриваться как первый шаг в интерпретации спектроскопических результатов.

С усилением водородных связей в ассоциатах воды понижается частота их OH колебаний и возрастает интенсивность поглощения [29]. Расчет относительных коэффициентов интенсивности поглощения $F(\nu_i)$ для различных ассоциатов воды проводили по формуле, предложенной в работе [30]: $F(\nu_i) = 1 + k(\nu_0 - \nu_i)$, где $\nu_0 = 3670\text{ см}^{-1}$, ν_i — частота центра полосы гауссовой формы, $k = 0,0913\text{ см}$. Таким образом, для полос с частотами $\nu_i = 3545$, 3420 и 3300 см^{-1} коэффициенты поглощения составляли $F(\nu_i) = 12,41$, $23,83$ и $34,78$ соответственно.

Долю воды каждого типа (P_i) рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы (A_i) к сумме площадей всех полос, составляющих контур $\nu(\text{OH})$, с учетом соответствующих факторов интенсивности: $P_i = \frac{A_i / F(\nu_i)}{\sum_i A_i / F(\nu_i)}$ [28].

Гидродинамический радиус мицелл определяли методом ФКС. Спектрофотометр ФКС был разработан и изготовлен в Институте химической кинетики и горения СО РАН. He—Ne лазер ЛГ-69 мощностью 13 мВт и длиной волны 630 нм служил источником лазерного излучения. Накопление и обработку импульсов осуществляли 60-канальным цифровым коррелятором, сопряженным с ДВК-3М. Программное обеспечение основано на решении обратной задачи корреляционной спектроскопии методом регуляризации Тихонова [31]. Эффективные гидродинамические радиусы мицелл рассчитывали из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса—Эйнштейна для сферических частиц одинакового размера. Основную часть измерений гидродинамического радиуса проводили на угле 30° и времени выборки 20 или 40 мкс, при этом время накопления составляло несколько минут. Для всех исследованных систем угловой зависимости гидродинамического радиуса в диапазоне от 15 до 90° не обнаружено. Измерения проводились в термостатированных ячейках при температуре $298 \pm 0,1$ К. Мицеллярные растворы обеспыливали путем многократного фильтрования в закрытой системе через стеклянный фильтр с диаметром пор 5,1 мкм в измерительную цилиндрическую кювету из кварца диаметром 1 см. Для каждой системы гидродинамический радиус определяли как среднее из десяти измерений; при этом использовали автокорреляционные функции, отобранные по критериям, приведенным в работе [32]. Погрешность измерения составляла 5 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение объемной и поверхностной воды в обратных мицеллах по данным ФКС. На рис. 1 представлено поведение гидродинамического радиуса обратных мицелл Triton N-42 в условиях инъекционной солюбилизации растворов HCl. Гидродинамический радиус увеличивается не только с ростом солюбилизационной емкости мицеллярного раствора, но и с ростом концентрации соляной кислоты в водной псевдофазе. Ранее методами динамического (ФКС) и статического рассеяния света было показано, что при солюбилизации растворов соляной кислоты обратномичеселлярными растворами оксиэтилированных ПАВ формируются сфероцилиндрические мицеллы [10].

“Геометрический” подход [17] позволяет связать солюбилизационную емкость мицеллярного раствора с геометрическими параметрами (размером и формой) обратных мицелл. Суммарная солюбилизационная емкость мицеллярного раствора определяется емкостью отдельных мицелл и их концентрацией в растворе, в свою очередь солюбилизационная емкость одной мицеллы (суммарный объем пустот полярного ядра) зависит от ее размеров, формы и суммарного объема, занимаемого полярными группами.

Сфероцилиндрическая мицелла состоит из центральной цилиндрической части длиной L и двух концевых по-

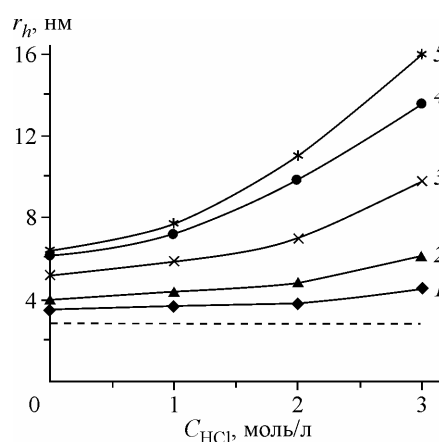


Рис. 1. Зависимость гидродинамического радиуса обратных мицелл Triton N-42 от концентрации соляной кислоты в водной псевдофазе при постоянных значениях солюбилизационной емкости мицеллярного раствора: 1 — 0,5, 2 — 1,0, 3 — 2,0, 4 — 3,0, 5 — 3,5 об.%. Штриховой линией обозначен гидродинамический радиус “сухих” мицелл

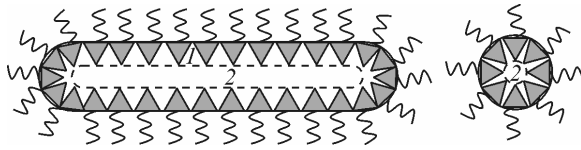


Рис. 2. Продольный (слева) и поперечный (справа) схематические разрезы сфероцилиндрической мицеллы обратного типа: 1 — поверхностный слой, 2 — водное ядро

лусфер радиусом h (рис. 2). Исходя из геометрического строения, в обратных мицеллах можно выделить поверхностный слой (область 1 на рис. 2) и объемное водное ядро (область 2 на рис. 2). В предположении, что в объемном ядре вся вода имеет объемные свойства, а вся вода в поверхностном слое связана с полярными группами ПАВ, т.е. является гидратной, можно рассчитать распределение воды в полярных ядрах мицелл из геометрического рассмотрения.

Для случая двумерного роста сфероцилиндрических мицелл (по параметрам L и h) солиubilизационная емкость мицеллярного раствора может быть выражена по "геометрическому" подходу [17] следующим образом:

$$\frac{V_s}{V_o} = \frac{S_0 C_o}{3} \left(\frac{(h-l)[3L+4(h-l)]}{4(h-l)+2L} - r_{h0} + l \right). \quad (1)$$

Зависимость эффективного гидродинамического радиуса сфероцилиндрических мицелл от их геометрических параметров дается следующим выражением [33]:

$$r_h = \frac{L+2h}{2 \left(C_1 \ln \frac{L+2h}{2h} + C_2 \right)}, \quad (2)$$

где $C_1 = 1$, $C_2 = 0,3863 + 0,6863 \frac{2h}{L+2h} - 0,0625 \left(\frac{2h}{L+2h} \right)^2 - 0,01042 \left(\frac{2h}{L+2h} \right)^3 + \dots$

По приведенным выше выражениям для солиubilизационной емкости мицеллярного раствора (1) и гидродинамического радиуса обратных мицелл (2) найдены геометрические параметры h и L сфероцилиндрических обратных мицелл (рис. 3). С ростом V_s/V_o геометрические параметры сфероцилиндрических мицелл увеличиваются почти линейно, а увеличение концентрации соляной кислоты в водной псевдофазе обратных мицелл приводит к небольшому уменьшению радиуса торцевых полусфер h и к существенному росту длины цилиндрической части сфероцилиндрических мицелл L (см. рис. 3). Значения h и L были использованы для расчета содержания воды в поверхностном слое и водном ядре обратных мицелл Triton N-42 в условиях инъекционной солиubilизации растворов соляной кислоты.

Объем пустот в центральной части мицеллы ($V_{об}$) и в поверхностном слое ($V_{гидр}$) можно рассчитать в соответствии с "геометрическим" подходом по следующим зависимостям:

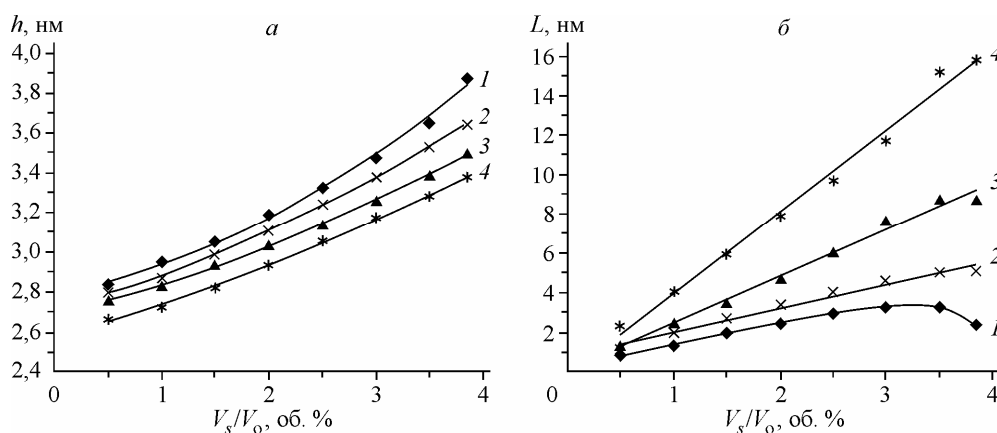
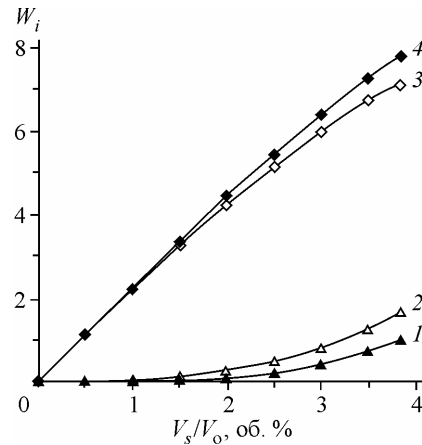


Рис. 3. Радиус торцевых полусфер h (а) и длина цилиндрической части L (б) сфероцилиндрических мицелл Triton N-42 в зависимости от солиubilизационной емкости мицеллярного раствора и концентрации HCl в водной псевдофазе: 1 — 0, 2 — 1,0, 3 — 2,0, 4 — 3,0 моль/л HCl

Рис. 4. Изменение числа молекул W_i объемной (1, 2) и поверхностной (3, 4) воды в расчете на одну молекулу Triton N-42 в сфероцилиндрических мицеллах в зависимости от сольубилизационной емкости мицеллярного раствора и состава водной псевдофазы: 1, 4 — 3 моль/л HCl, 2, 3 — H₂O



$$V_{об} = \pi(h - r_{h0})^2 L + \frac{4}{3} \pi(h - r_{h0})^3,$$

$$V_{гидр} = \frac{\pi}{3}(h - l)^2 [3L + 4(h - l)] - \frac{\pi}{3}(h - r_{h0})^2 [3L + 4(h - r_{h0})] - \frac{2\pi}{3}(r_{h0} - l)(h - l)[2(h - l) + L].$$

При выводе учитывалось, что цилиндрическая часть мицелл и торцовые полусферы имеют разные объемы пустот.

Числа молекул воды (в расчете на одну молекулу Triton N-42) в объемном ядре ($W_{об}$) и поверхностном слое ($W_{гидр}$) вычисляли по следующим формулам:

$$W_{об} = \frac{V_{об}}{V_{H_2O} N}, \quad W_{гидр} = \frac{V_{гидр}}{V_{H_2O} N}, \quad \text{где числа агрегации } N = \frac{4\pi(h - l)^2 + 2\pi(h - l)L}{S_0}.$$

Зависимости $W_{об}$ и $W_{гидр}$ для сфероцилиндрических мицелл от общего содержания воды и кислотности водной псевдофазы приведены на рис. 4. При малых сольубилизационных емкостях (до 1,0—1,5 об.%) водное ядро не формируется, и молекулы воды преимущественно распределяются в пустотах поверхностного слоя, при этом влияния концентрации HCl и V_s/V_o на содержание объемной и поверхностной воды не наблюдается. С ростом V_s/V_o (выше 1,5—2,0 об.%) начинается формирование центральной полости, и появляется объемная вода. Следует отметить, что небольшое уменьшение $W_{об}$ с ростом концентрации HCl связано с уменьшением радиуса торцевой полусферы h сфероцилиндрических мицелл (см. рис. 3, а), при этом рост мицелл и их гидродинамического радиуса r_h (см. рис. 1) обусловлен в основном увеличением длины цилиндрической части L (см. рис. 3, б), поскольку h изменяется в гораздо меньшей степени.

Исследование свойств воды методом ИК—Фурье-спектроскопии. ИК спектры воды при инъекционной сольубилизации растворов 4М HCl обратными мицеллами Triton N-42 в области 3800—3000 см⁻¹ представлены на рис. 5, а. Интегральная площадь A_{H_2O} полос валентных колебаний $\nu(OH)$ мицеллярной воды при сольубилизации растворов соляной кислоты (1—4 моль/л) линейно увеличивается в зависимости от концентрации воды [H₂O] в мицеллярном растворе: $A_{H_2O} = 364,2 \times [H_2O]$ ($R^2 = 0,99$).

В соответствии с методикой, описанной в экспериментальной части, проведено разложение (как показано на рис. 5, б) полос валентных колебаний воды, отнесение выявленных полос гауссовой формы и расчет долевого распределения мицеллярной воды по типам [28]. Доли объемной и гидратной воды для мицеллярных растворов с различной сольубилизационной емкостью (0,5—3,5 об.%) и концентрациями HCl (1—4 моль/л) в водной псевдофазе представлены в таблице.

Доля объемной воды $P_{об}$ увеличивается примерно в 2 раза (до ~30 %) с ростом сольубилизационной емкости от 0,5 до 3,5 об.%, а доля гидратной воды соответственно снижается (см. таблицу). Влияние кислотности водной псевдофазы выражено слабее: наблюдается лишь

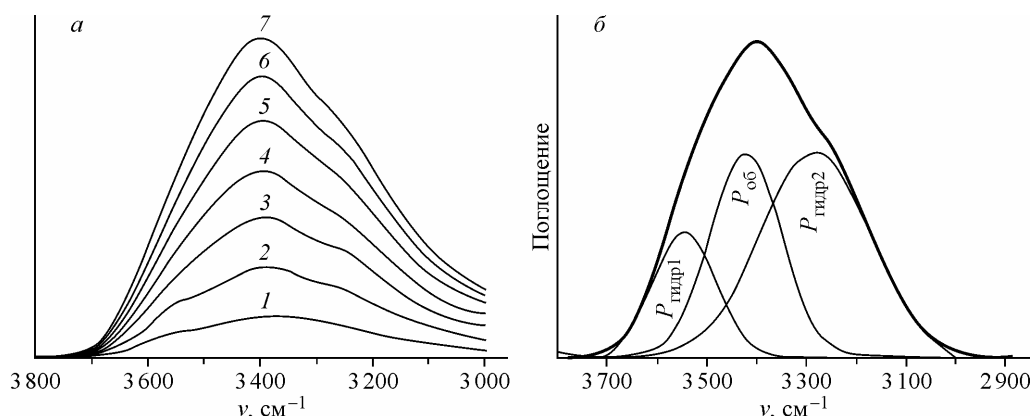


Рис. 5. ИК спектры мицелярной воды (а) в области 3800—3000 см^{-1} в зависимости от солиubilизационной емкости: 1 — 0,5, 2 — 1,0, 3 — 1,5, 4 — 2,0, 5 — 2,5, 6 — 3,0, 7 — 3,5 об.% 4 моль/л HCl и разложение $\nu(\text{H}_2\text{O})$ (б) для спектра 5 на составляющие полосы гауссовой формы

небольшой рост доли объемной воды на $\sim 5\%$ с увеличением концентрации соляной кислоты до 4 моль/л.

Таким образом, распределение воды в полярных ядрах обратных мицелл преимущественно определяется солиubilизационной емкостью мицелярного раствора, а влияние концентрации HCl выражено гораздо слабее.

Сравнение распределения воды в обратных мицеллах Triton N-42 по данным фотон-корреляционной и ИК—Фурье-спектроскопии. Проведено сравнение структурных параметров обратных мицелл, рассчитанных на основе геометрического рассмотрения с распределением воды в обратных мицеллах по данным ИК—Фурье-спектроскопии. Прежде всего следует отметить слабое влияние кислотности растворов, что хорошо согласуется с расчетами по геометрическому подходу. Однако по данным ИК спектроскопии доля объемной воды (см. таблицу) существенно завышена (и превышает объем водного ядра мицеллы), а поверхностной занижена по сравнению с расчетами по геометрическому подходу. Кажущееся несоответствие данных, полученных разными методами, можно объяснить существованием молекул объемной воды в поверхностном слое обратных мицелл оксиэтилированного Triton N-42.

В цилиндрической части сфероцилиндрической мицеллы максимальное расстояние d между двумя соседними полярными группами может быть оценено из площади ($S_0 = \pi d^2/4$), приходящейся на одну молекулу Triton N-42 в плоском поверхностном слое, и составляет примерно 0,8 нм. При произвольном расположении оксиэтильных групп (рис. 6, а) между ними поместится шарик радиусом 0,4 нм и объемом, соответствующим девяти молекулам воды, которые окружены, по крайней мере, тремя или четырьмя полярными группами, и поэтому не могут иметь свойства объемной воды. Однако если полярные группы упорядочены определенным образом, то возможно формирование в поверхностном слое полостей типа "велосипедных колес" (см. рис. 2 и 6, б). Каждая полость заключена между двумя слоями ("кольцами") молекул ПАВ, схематичное изображение слоя молекул ПАВ дано в правой части рис. 2. Число и объем полостей в поверхностном слое зависят от геометрических размеров сфероцилиндрической мицеллы. Очевидно, что с ростом длины цилиндрической части мицеллы L (см. рис. 3, б), количество полостей увеличивается, а чем больше радиус торцевой полусферы (см. рис. 3, а), тем большее число молекул ПАВ может разместиться в "кольце" и тем больше объем образующейся полости. Например, при солиubilизации воды ($V_s/V_o = 3$ об.%) в сфероцилиндрической мицелле с радиусом торцевых полусфер $h = 3,5$ нм (см. рис. 3, а) полость ограничена двумя слоями, содержащими 54 молекулы Triton N-42 (27 молекул на каждый слой), и содержит около 240 молекул воды. В таких полостях поверхностного слоя толщина слоя молекул воды достигает 0,8 нм (расстояние между двумя оксиэтильными группами), и часть молекул воды вполне может

Доли объемной и гидратной воды, рассчитанные из данных ИК спектроскопии и по "геометрическому" подходу

V_s/V_o , об. %	ИК спектроскопическое рассмотрение				Геометрическое рассмотрение	
	$P_{гидр1}$, %	$P_{гидр2}$, %	$P_{гидр1} + P_{гидр2}$, %	$P_{об}$, %	$P_{гидр}$, %	$P_{об}$, %
H ₂ O						
0,5	48,3	39,7	88,0	12,0	99,9	0,1
1	51,2	36,3	87,5	12,5	98,8	1,2
1,5	50,2	35,9	86,1	13,9	97,0	3,0
2	43,4	36,1	79,5	20,5	94,3	5,7
2,5	45,1	34,4	79,5	20,5	91,4	8,6
3	42,5	32,6	75,1	24,9	88,1	11,9
3,5	38,3	35,2	73,5	26,5	84,5	15,5
1,0 моль/л HCl						
0,5	46,0	39,4	85,4	14,6	100,0	0,0
1	44,0	39,3	83,3	16,7	99,7	0,3
1,5	45,6	38,1	83,7	16,3	98,1	1,9
2	46,5	36,3	82,8	17,2	95,7	4,3
2,5	41,6	35,9	77,5	22,5	92,8	7,2
3	42,6	34,7	77,3	22,7	89,6	10,4
3,5	33,4	36,2	69,6	30,4	86,3	13,8
2,0 моль/л HCl						
0,5	45,9	38,7	84,6	15,4	100,0	0,0
1	44,1	37,4	81,5	18,5	100,0	0,0
1,5	44,3	34,3	78,6	21,4	98,9	1,1
2	37,9	35,0	72,9	27,1	97,1	2,9
2,5	36,2	34,9	71,1	28,9	94,7	5,3
3	38,5	33,9	72,4	27,6	92,0	8,0
3,5	32,4	37,2	69,6	30,4	88,9	11,1
3,0 моль/л HCl						
0,5	42,1	40,8	82,9	17,1	100,0	0,0
1	39,1	42,0	81,1	18,9	100,0	0,0
1,5	39,3	37,8	77,1	22,9	100,0	0,0
2	34,2	37,6	71,8	28,2	98,9	1,1
2,5	35,6	35,3	70,9	29,1	96,6	3,4
3	35,3	36,5	71,8	28,2	93,8	6,2
3,5	32,4	37,3	69,7	30,3	91,1	8,9
4,0 моль/л HCl						
0,5	38,4	40,8	79,2	20,8	—	—
1	37,0	40,7	77,7	22,3	—	—
1,5	35,9	34,7	70,6	29,4	—	—
2	34,1	32,1	66,2	33,8	—	—
2,5	35,9	33,7	69,6	30,4	—	—
3	31,0	35,1	66,1	33,9	—	—
3,5	27,4	37,1	64,5	35,5	—	—

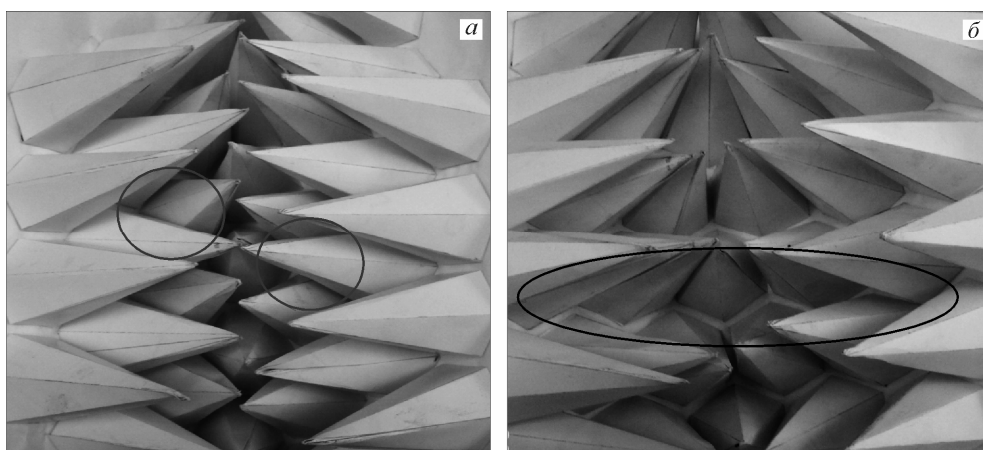


Рис. 6. Модельные изображения продольного разреза цилиндрической части мицеллы при равномерном (а) и "кольцевом" (б) расположении оксиэтильных цепей молекул Triton N-42. Эллипсом выделена одна из полостей. Полярные группы молекул Triton N-42 изображены шестигранными пирамидами

иметь объемные свойства. Конечно, на данном этапе это гипотетические, но учитывая подвижность оксиэтильных цепей, вполне возможные модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование свойств воды методом ИК—Фурье-спектроскопии в условиях инъекционной солюбилизации растворов соляной кислоты подтвердило существование связанной (гидратной) и свободной (объемной) воды в обратных мицеллах Triton N-42. Сопоставление со структурными параметрами, рассчитанными на основе геометрического подхода, расширило знание тонкой структуры поверхностного слоя сфероцилиндрических мицелл Triton N-42 и показало возможность существования объемной воды в поверхностном слое. Вероятно, это связано с неравномерным распределением воды в поверхностном слое сфероцилиндрических мицелл и образованием полостей, заполненных не только молекулами гидратной, но и объемной воды.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой за съемку ИК спектров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

V_s/V_o — солюбилизационная емкость мицеллярного раствора, равная отношению объема солюбилизированной водной псевдофазы (V_s) к общему объему органической фазы (V_o);

$W = W_{об} + W_{гидр} = [H_2O]/[Triton\ N-42]$ — параметр, равный отношению молярных концентраций воды и Triton N-42 в органической фазе;

$W_{об}$ — число молекул воды в полярном ядре мицеллы, рассчитанное на одну молекулу Triton N-42;

$W_{гидр}$ — число молекул воды в поверхностном слое мицеллы, рассчитанное на одну молекулу Triton N-42;

$P_{гидр1}$ — доля воды, связанной с оксиэтильными группами $-CH_2-O-CH_2-$ молекул Triton N-42;

$P_{гидр2}$ — доля воды, связанной с гидроксильными группами $-CH_2-OH$ и вторично связанной с оксиэтильными группами $-CH_2-O-CH_2-$ молекул Triton N-42;

$P_{об}$ — объемная вода;

r_h — гидродинамический радиус мицелл;

r_{h0} — гидродинамический радиус "сухих" (не содержащих водной псевдофазы) мицелл Triton N-42 ($r_{h0} = 2,8 \times 10^{-7}$ см [17]);

l — длина углеводородного радикала молекулы Triton N-42 ($l = 1,0 \times 10^{-7}$ см [17]);

S_0 — площадь, приходящаяся на одну молекулу Triton N-42 в плоском поверхностном слое ($S_0 = 5,15 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ [17]);

C_0 — концентрация ПАВ;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем одной молекулы H_2O ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \times 10^{-23} \text{ см}^3$);

L — длина цилиндрической части сфероцилиндрических мицелл Triton N-42;

h — радиус сферического торца (полусферических концевых частей) сфероцилиндрической мицеллы;

$V_{\text{об}}$ — объем водного ядра сфероцилиндрической мицеллы;

$V_{\text{гидр}}$ — суммарный объем пустот в поверхностном слое сфероцилиндрической мицеллы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32308, 09-03-00511).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // *Analyst.* – 1997. – **122**, № 3. – P. 227 – 232.
2. Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – **104**, № 20. – P. 4821 – 4826.
3. Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т. // *Журн. неорганической химии.* – 2005. – **50**, № 5. – С. 862 – 866.
4. Булавченко А.И., Попова Т.Л., Торгов В.Г. // *Журн. физ. химии.* – 2003. – **77**, № 2. – С. 291 – 296.
5. López-Quintela M. A., Tojo C., Blanco M. C. et. al. // *Current Opinion in Colloid Interface Sci.* – 2004. – **9**, N 3-4. – P. 264 – 278.
6. Татарчук А.И., Булавченко А.И. // *Журн. неорганической химии.* – 2004. – **49**, № 8. – С. 1225 – 1231.
7. Pinna N., Willinger M., Weiss K. et. al. // *Nano Letters.* – 2003. – **3**, N 8. – P. 1131 – 1134.
8. Sadasivan S., Khushalani D., Mann S. // *Chem. Mater.* – 2005. – **17**, N 10. – P. 2765 – 2770.
9. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии* / Ред. К. Миттел. – М.: Мир, 1980.
10. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // *Журн. физ. химии.* – 2004. – **78**, № 12. – С. 2258 – 2263.
11. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т. // *Журн. физ. химии.* – 2005. – **79**, № 5. – С. 904 – 909.
12. Hasegawa M., Sugimura T., Suzaki Y. et. al. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**, N 8. – P. 2120 – 2124.
13. Altamirano M.S., Borsarelli C.D., Cosa J.J., Previtali C.M. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1998. – **205**, N 2. – P. 390 – 396.
14. Velázquez M.M., Valero M., Orgeta F. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**, N 42. – P. 10163 – 10168.
15. Steytler D.C., Jenta T.R., Robinson B.H. et. al. // *Langmuir.* – 1996. – **12**, N 6. – P. 1483 – 1489.
16. Amararene A., Gindre M., Le Huérou J.-Y. et. al. // *Phys. Rev. E.* – 2000. – **61**, N 1. – P. 682 – 689.
17. Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // *Коллоидн. журн.* – 1998. – **60**, № 2. – С. 173 – 181.
18. Silber J.J., Biasutti A., Abuin E., Lissi E. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1999. – **82**. – P. 189 – 252.
19. Li Q., Li T., Wu J., Zhou N. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – **229**, N 1. – P. 298 – 302.
20. Zhou N., Li Q., Wu J. et. al. // *Langmuir.* – 2001. – **17**, N 15. – P. 4505 – 4509.
21. Neuman R.D., Park S.J. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1992. – **152**, N 1. – P. 41 – 53.
22. Yuan S.-L., Zhou G.-W., Xu G.-Y., Li G.-Z. // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 2004. – **25**, N 6. – P. 733 – 739.
23. Zhou G.-W., Li G.-Z., Chen W.-J. // *Langmuir.* – 2002. – **18**, N 12. – P. 4566 – 4571.
24. Novaki L.P., Pires P.A.R., El Seoud O.A. // *Colloid Polym. Sci.* – 2000. – **278**, N 2. – P. 143 – 149.
25. Vasilescu M., Caragheorghopol A., Caldararu H. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – **89-90**. – P. 169 – 194.
26. Krishnamoorthy G., Dogra S. K. // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2001. – **57**, N 13. – P. 2617 – 2628.
27. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 2. – С. 242 – 250.
28. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 5. – С. 988 – 992.
29. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
30. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // *Molecular Physics.* – 2004. – **102**. – P. 1407 – 1414.
31. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. *Методы решения некорректных задач.* – М.: Наука, 1979.
32. Phillies G.D.J. // *Anal. Chem.* – 1990. – **62**, N 20. – P. 1049.
33. Цветков В.Н. *Жесткоцепные полимерные макромолекулы.* – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1986.