

УДК 54-14/-16+661.185

## ПРОТОМИЦЕЛЛЫ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ КРАУНЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ

© 2021 г. Т. Г. Мовчан<sup>1, \*</sup>, А. И. Русанов<sup>1, 2</sup>, Е. В. Плотникова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: movchan\_tamara@mail.ru

Поступила в редакцию 01.01.2021 г.

После доработки 07.01.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Протомицеллы — новое понятие коллоидной науки, относящееся к мицеллоподобным агрегатам ПАВ в растворах. В отличие от обычных мицелл протомицеллы не требуют критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и образуются постепенно путем адсорбции молекул или ионов ПАВ на солюбилизационном ядре при концентрациях значительно ниже ККМ. Полностью сформировавшаяся протомицелла выглядит как обычная мицелла с солюбилизатором. Протомицеллы могут образовываться на мономерах и димерах фталоцианинов. В настоящей работе спектроскопически исследовалась роль протомицелл в процессе мономеризации краунзамещенного фталоцианината магния (I) при концентрациях 0.38 и 1.2 мкМ в водном растворе додецилсульфата натрия (II). Разработаны эмпирические методы нахождения нового параметра — концентрации мономеризации (концентрации II, необходимой для запуска мономеризации I), и показано, что с увеличением концентрации I концентрация мономеризации уменьшается. Еще один новый параметр — концентрация II, отвечающая практическому завершению мономеризации I, — изучен в сравнении с ККМ II, для чего впервые произведено измерение ККМ (кондуктометрическим методом) в присутствии протомицелл. Последнее, как показано, приводит к понижению ККМ. Одновременно установлено, что концентрация завершения мономеризации в исследованной системе практически совпадает с ККМ.

DOI: 10.31857/S0023291221030125

### ВВЕДЕНИЕ

В классическом опыте по исследованию адсорбции из раствора адсорбент обычно используется в мелкоизмельченном состоянии с целью увеличить поверхность адсорбента и облегчить измерение адсорбции. Если частица адсорбента находится в наноразмерном диапазоне, а растворенным веществом и адсорбатом является ПАВ, то при полном монослойном заполнении поверхности молекулами ПАВ такая частица напоминает мицеллу с солюбилизатором. Аналогия усиливается в случае, когда в роли такой частицы выступает просто крупная молекула какого-то вещества или ее ассоциаты. Термин “протомицелла” использовался в работе [1] (см. также [2–5]) применительно к димеру краунзамещенного фталоцианината магния (I), покрытого ионами додецилсульфата натрия (II). Такая структура образуется при концентрациях значительно ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) II и как

бы предшествует образованию обычных мицелл (отсюда и название “протомицелла”).

Подобных структур в природе и коллоидной науке множество, и они вполне заслуживают отдельного классифицирующего названия. Поэтому понятие протомицеллы можно расширить как относящееся к мицеллоподобной структуре (самопроизвольного агрегата ПАВ в жидком растворе), обладающей следующими особенностями. (1) Постепенное формирование, не требующее ККМ и начинающееся при концентрациях значительно ниже ККМ (если речь идет о коллоидных ПАВ). (2) Наличие в растворе некоторого ядра, с которого и начинается построение протомицеллы. Если говорить о фталоцианинах, то в таком расширительном толковании в роли подобного ядра может выступать не только димер, но и мономер фталоцианина. Теперь мы будем придерживаться этой трактовки, и, поскольку речь пойдет о домицеллярной концентрационной

области ПАВ, предметом рассмотрения будут именно протомицеллы.

Поскольку благодаря гидрофобному эффекту фталоцианины находятся в водном растворе в агрегированном состоянии (в основном, в виде димеров), а для их практического использования должны приводиться к мономерной форме, большой интерес вызвало использование ПАВ для этой цели с привлечением мицеллярных систем [6–13]. Явление мономеризации фталоцианинов в растворах ПАВ представляет большой интерес и для коллоидной науки. Совсем недавно, в частности, это выразилось в создании отдельной теории данного явления [5], включающей и рассмотрение протомицелл. Можно сказать, что роль последних весьма существенна в процессе мономеризации фталоцианинов.

В данном сообщении мы продолжим исследование системы I–II–вода, начатое в работах [1, 3], но теперь вместо условия постоянства химического потенциала I будет применяться закрепление концентрации фталоцианина. При изучении той же системы аналогичное условие использовалось в экспериментах работы [6], но упор делался на ККМ и ее связь с мономеризацией I. Мы же обратимся к малым концентрациям. Описанию результатов будет предшествовать небольшая теоретическая часть. Это связано с тем, что в работе [5], направленной в значительной мере на интерпретацию результатов работ [1, 3, 4], теория строилась в предположении постоянства химического потенциала фталоцианина. Теперь мы работаем в условиях постоянства концентрации фталоцианина, что требует некоторого обобщения теории.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ранее мы искали взаимосвязь между концентрациями I ( $c_2$ ) и II ( $c_1$ ), но, поскольку концентрация  $c_2$  теперь фиксирована, эта задача утрачивает смысл. Остается установить зависимость числа агрегации ПАВ  $n$  в протомицелле от концентрации ПАВ в растворе  $c_1$  в этих условиях, чем мы сейчас и займемся.

Обратимся к нашей системе I–II–вода. В условиях равновесия при постоянстве температуры и давления химические потенциалы ПАВ ( $\mu_1$ ), фталоцианина ( $\mu_2$ ) и воды ( $\mu_3$ ) связаны уравнением Гиббса–Дюгема

$$c_1 d\mu_1 + c_2 d\mu_2 + c_3 d\mu_3 = 0. \quad (1)$$

Поскольку вода у нас в огромном избытке, изменением ее химического потенциала можно пренебречь (можно и строго закрепить величину  $\mu_3$ , наложив, например, условие равновесия с воздухом заданной влажности). Тогда третье слагаемое в (1) можно опустить, что приводит к соотношению

$$d\mu_2 = -\frac{c_1}{c_2} d\mu_1. \quad (2)$$

Используем известное выражение для разбавленного раствора (в расчете на одну молекулу)

$$\mu_1 = \mu_{1s} + kT \ln c_1, \quad (3)$$

где  $\mu_{1s}$  – стандартный химический потенциал (при  $c_1 = 1$ ),  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура. Подстановка (3) в (2) дает

$$d\mu_2 = -\frac{kT}{c_2} dc_1. \quad (4)$$

Для  $\mu_2$  возьмем выражение (снова применительно к разбавленному раствору) из арсенала статистической механики:

$$\mu_2 = \mu_2^v + w_2 + kT \ln(c_2 \Lambda_i^3), \quad (5)$$

где  $\mu_2^v$  – химический потенциал молекулы фталоцианина с покоящимся центром масс в вакууме,  $w_2$  – работа ее переноса из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в чистом растворителе и  $\Lambda_i$  – средняя длина волны де-Бройля той же молекулы (зависит только от температуры) [14]. В работе [5] выражение (5) использовалось для нахождения связи между  $w_2$  и  $c_2$  при постоянстве  $\mu_2$ . Теперь же химический потенциал  $\mu_2$  – величина переменная, а в правой части (5) при постоянстве  $c_2$  остается лишь одна переменная  $w_2$ , так что

$$d\mu_2 = dw_2. \quad (6)$$

Из сравнения (4) и (6) находим

$$dw_2 = -\frac{kT}{c_2} dc_1. \quad (7)$$

В [5] также приводилось соотношение

$$w_2 = w_2^0 - un, \quad (8)$$

где  $w_2^0$  – значение  $w_2$  в чистой воде (без ПАВ) и  $u$  – работа отрыва молекулы ПАВ от гидрофобной поверхности фталоцианина.

Теперь из (7) и (8) находим искомое соотношение

$$\frac{d(un)}{dc_1} = \frac{kT}{c_2}. \quad (9)$$

Работа  $u$  сама зависит от  $n$ , ведь по мере заполнения поверхности фталоцианина молекулы ПАВ начинают взаимодействовать друг с другом. Лишь при малых  $n$ , когда латеральными взаимодействиями можно пренебречь, работа  $u$  становится постоянной, и соотношение (9) принимает форму

$$\frac{dn}{dc_1} = \frac{kT}{uc_2}. \quad (10)$$

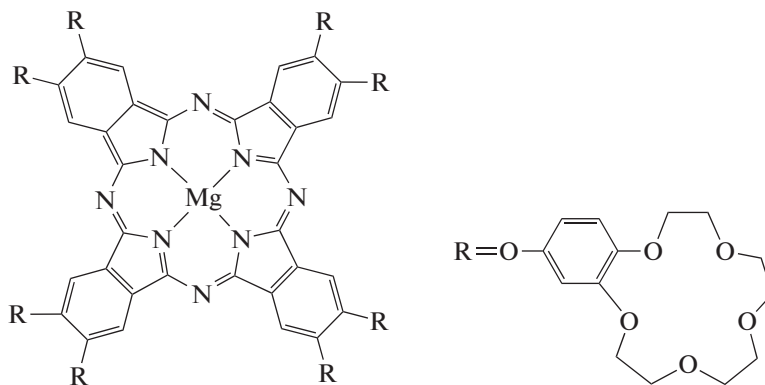


Рис. 1. Структурная формула молекулы I.

Ввиду того, что концентрация  $c_2$  фталоцианина постоянна по условию задачи, вся правая часть (10) постоянна. Таким образом, здесь мы имеем дело с линейной зависимостью  $n$  от  $c_1$ , как и в классической теории адсорбции ПАВ при малых концентрациях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и методики

Использовались те же реактивы, что в работах [1, 3]. Главной методикой по-прежнему была спектрофотометрия — измерение оптической плотности  $A$  раствора в зависимости от длины световой волны  $\lambda$  и наблюдение за характерными длинами волн для мономеров и димеров фталоцианина. Ранее было установлено, что в диапазоне  $\lambda$  550–900 нм димерам I соответствует максимум  $A$  при  $\lambda = 634$  нм [1, 3, 9], а мономерам I (структурная формула показана на рис. 1) — максимум  $A$  при  $\lambda = 682$  нм, часто сопровождающийся пиком небольшой интенсивности при  $\lambda = 616$  нм [1, 3, 10]. Измерения проводились при задании двух концентраций I — 0.38 и 1.2 мкМ и изменении концентрации II в диапазоне 0.69–15 мМ.

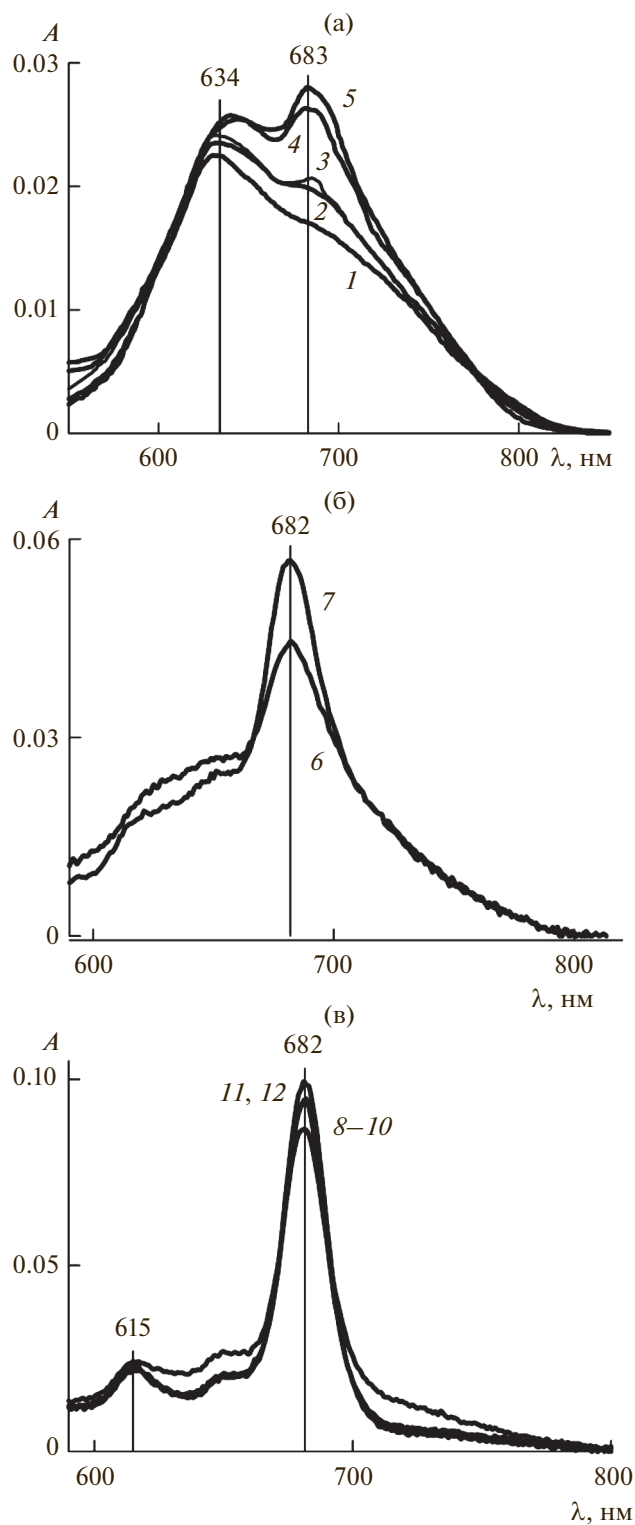
В методическом отношении небольшим дополнением является лишь определение ККМ II стандартным методом кондуктометрии. Измерение удельной электропроводности водных растворов II как в отсутствие, так и присутствии I проводилось с помощью кондуктометра Seven Easy Cond (Швейцария) с высокочувствительным датчиком InLab 710 при 25°C (подробное описание методики дано в работе [15]).

### Результаты и их обсуждение

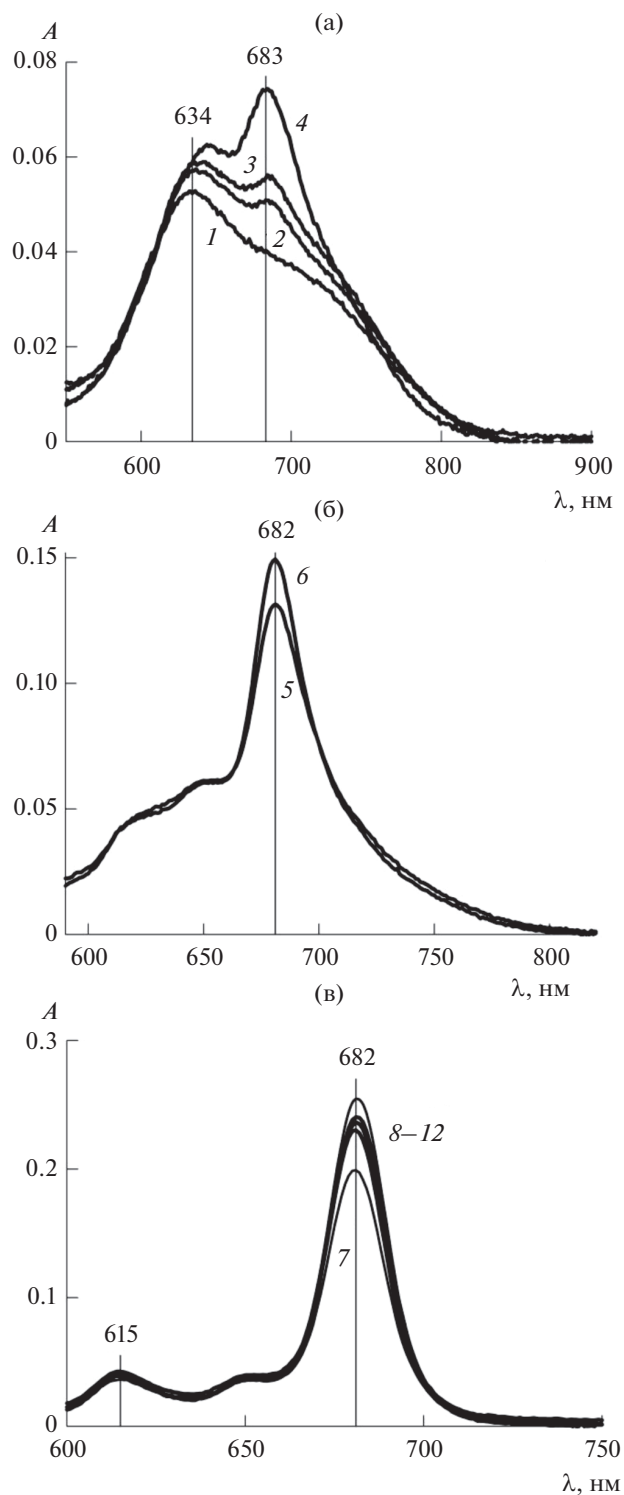
На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения системы I–II–вода при постоянной концентрации I  $c_2 = 0.38$  мкМ и изменяющейся концентрации II ( $c_1$ ). Спектры для той же систе-

мы, но при концентрации I  $c_2 = 1.2$  мкМ изображены на рис. 3. Для удобства обсуждения каждый из рис. 2 и 3 разделен на три части. Часть “а” соответствует самым малым концентрациям ПАВ, когда возможно сосуществование мономеров и димеров I в растворе, и иллюстрирует плавный переход от преобладания димеров к преобладанию мономеров с ростом концентрации ПАВ (как уже отмечалось, теория этого явления сформулирована в [5]). Видно, что на обоих рисунках кривая I для минимальной концентрации ПАВ указывает на наличие димеров I (максимум экстинкции при  $\lambda = 634$  нм) и отсутствие мономеров. С ростом концентрации ПАВ появляется характерный максимум мономеров I (при  $\lambda = 683$  нм), который растет, сравнивается с максимумом для димеров, а на кривых 5 (рис. 2) и 4 (рис. 3) уже превосходит его. Заметим, что, поскольку все это происходит в растворах ПАВ, речь идет не просто о мономере и димере I, а о соответствующих протомицеллах на их основе.

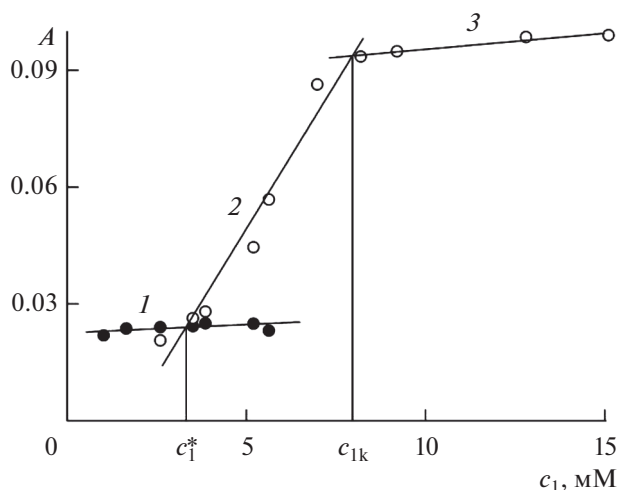
Часть “б” рис. 2 и 3 отвечает той концентрационной области ПАВ, где спектрофотометрически идентифицируются только мономер I, а концентрация ПАВ все еще ниже ККМ. Иными словами, в растворе присутствуют лишь протомицеллы II на основе мономеров I, а настоящих мицелл II еще нет (строго говоря, они есть, но их концентрация неощутима). Наконец, часть “в” рис. 2 и 3 связана с переходом системы через ККМ. Данные спектрофотометрии свидетельствуют о сохранении мономеров I (т.е. протомицелл на основе мономеров I), но в условиях замедления роста их числа. Кроме того, появляется новый небольшой и лишь слабо варьируемый максимум экстинкции при  $\lambda = 615$  нм. Сказать точно к чему он относится, мы затрудняемся. Принципиально область “в” отличается тем, что в ней происходит массовое образование обычных (солюбилизационно “пустых”, т.е. не содержащих ядер I) мицелл II, которые слабо влияют на экстинкцию системы. Однако нужно отметить, что



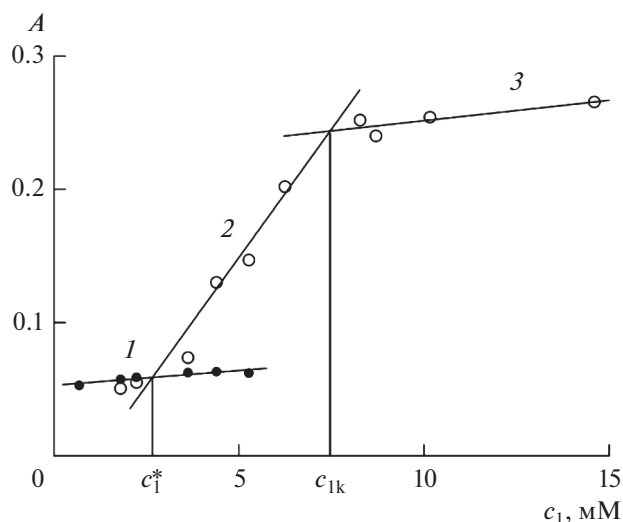
**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения системы I–II–вода в диапазоне длин волн 550–900 нм при концентрации I 0.38 мкМ. (а) В области перехода от димеров к мономерам I при концентрации II (мМ) 1 (1), 1.66 (2), 2.6 (3), 3.5 (4) и 3.86 (5); (б) в домицеллярной области доминирования мономеров при концентрации II (мМ) 5.2 (6) и 5.63 (7); (в) в области перехода системы через ККМ при концентрации II (мМ) 6.98 (8), 8.19 (9), 9.2 (10), 12.8 (11) и 15.1 (12). Длина оптического пути  $l = 1$  см.



**Рис. 3.** Электронные спектры поглощения системы I–II–вода в диапазоне длин волн 550–900 нм при концентрации I 1.2 мкМ. (а) В области перехода от димеров к мономерам I при концентрации II (мМ) 0.69 (1), 1.8 (2), 2.23 (3) и 3.62 (4); (б) в домицеллярной области доминирования мономеров при концентрации II (мМ) 4.39 (5) и 5.27 (6); (в) в области перехода системы через ККМ при концентрации II (мМ) 6.24 (7), 6.84 (8), 8.19 (9), 9.2 (10), 12.8 (11) и 15.1 (12). Длина оптического пути  $l = 1$  см.



**Рис. 4.** Зависимость оптической плотности ( $A$ ) в максимумах поглощения для димеров I (черные кружки) и мономеров I (белые кружки) от концентрации II ( $c_1$ ) по спектроскопическим данным рис. 2 при концентрации I 0.38 мкМ.



**Рис. 5.** Зависимость оптической плотности ( $A$ ) в максимумах поглощения для димеров (черные кружки) и мономеров (белые кружки) от концентрации II ( $c_1$ ) по спектроскопическим данным рис. 3 при концентрации I 1.2 мкМ.

данный небольшой пик ранее наблюдался и в домицеллярной области [1].

На основе приведенных спектральных данных можно построить (отдельно для димеров и мономеров I) графики зависимости оптической плотности ( $A$ ) от концентрации II ( $c_1$ ) при постоянной концентрации I ( $c_2$ ). Это показано на рис. 4 (при  $c_2 = 0.38$  мкМ) и рис. 5 (при  $c_2 = 1.2$  мкМ) соответственно рис. 2 и 3. Точки, отвечающие димерам, изображены черными кружками, а мономерам — белыми. Представление материала в такой форме наиболее удобно для обсуждения.

Начнем с димеров I в области малых концентраций ПАВ. На обоих рис. 4 и 5 видно, что при самых малых концентрациях II, когда мономер I практически отсутствует и господствуют димеры, их число слабо возрастает с прибавлением II, проходит через максимум и далее падает. Первоначальный рост концентрации димеров наблюдался и в работах [1, 3]. Однако там наши опыты проводились в условиях постоянства химического потенциала I и, следовательно, открытости системы. Компонент I непрерывно поступал в раствор из находящейся с ним в равновесии твердой фазы I, а потому вопрос “откуда берутся дополнительные димеры?” не возникал. Теперь же он просто повисает в воздухе, ибо количество (практически и концентрация) I строго фиксировано, и система закрыта в отношении этого компонента. Очевидно, единственным источником дополнительных димеров могут быть только агрегаты I более высоких порядков в процессе их распада под влиянием ПАВ (пока такие агрегаты существуют, и не развился процесс распада самих ди-

меров). Заметим, что в работе [1] мы взяли под сомнение осознимость в растворе агрегатов I выше димеров при столь малой брутто-концентрации I. Теперь мы должны смягчить эту позицию и признать, что агрегаты I крупнее димеров находятся хоть и в малом, но все же настолько осознимо числе, что проявляют себя в эксперименте. Итак, возвращаясь к черным точкам на рис. 4 и 5, можем сказать, что слабое возрастание концентрации димеров I при самых малых концентрациях II происходит в результате распада более крупных агрегатов I. Слабое же понижение концентрации димеров I после прохождения максимума связано с началом распада самих димеров.

Обратимся теперь к белым точкам на рис. 4 и 5. Их появление означает переход к мономеризации I. Еще в работах [1, 3] мы писали о возможности введения специального параметра “концентрация мономеризации” как значения концентрации ПАВ, знаменующего “запуск” процесса мономеризации фталоцианинов в растворах ПАВ. В работе [5] было дано теоретическое обоснование этой концепции и выведено уравнение, дающее определение концентрации мономеризации (обозначена как  $c_1^*$ ). Хотя решить это уравнение пока невозможно, оно принципиально важно как подтверждение существования такой величины и открывает возможность ее эмпирического поиска, чем мы сейчас и займемся.

Укажем два простейших способа с использованием рис. 4 и 5. Первый — по кривой из черных точек, максимум на которой обеспечивается распадом димеров и, следовательно, соответствует

началу мономеризации I. Не утруждаясь построением плавной кривой и анализом экстремума (такая точность нам пока не нужна), возьмем в качестве  $c_1^*$  абсциссу черной точки с максимальным значением оптической плотности. Для рис. 4 это будет  $c_1^* = 5.2$  мМ, а для рис. 5 –  $c_1^* = 4.39$  мМ.

Другой способ состоит в следующем. Ввиду пологости максимума через черные точки можно провести прямую линию (методом наименьших квадратов, это и показано на рис. 4 и 5) и, проделав то же самое с белыми точками, искать  $c_1^*$  по точке пересечения двух прямых. Поскольку компьютер дает уравнения для обеих линий, задача решается аналитически. Так, для прямой I, относящейся к черным точкам на рис. 4 и 5, имеем соответственно уравнения

$$A = 0.0004c_1 + 0.0225 \quad (11)$$

$$(R^2 = 0.3178, \quad c_2 = 0.38 \text{ мкМ}),$$

$$A = 0.0022c_1 + 0.0529 \quad (12)$$

$$(R^2 = 0.8964, \quad c_2 = 1.2 \text{ мкМ}).$$

Квадрат смешанной корреляции  $R^2$  отражает качество подбора линии для группы точек (в идеале  $R^2 = 1$ ). Значение 0.3178 в (11) столь низко, что относится к числу неприемлемых. Нам в данном случае следовало бы соединить черные точки на рис. 4 прямолинейными отрезками, т.е. перейти к ломаной линии и искать ее точку пересечения с линией белых точек. Забегая вперед, заметим, что пересечение с линией белых точек 2 происходит на отрезке между третьей и четвертой черными точками, но они как раз оказываются на линии I. Благодаря этому случайному совпадению можно оставить уравнение (11) как есть.

Возвращаясь к белым точкам на рис. 4 и 5, прежде всего, отметим, что использование для них единой прямой линии привело бы к такой же ситуации как с уравнением (11). Однако достаточно разбить линию на два участка (линии 2 и 3), чтобы их уравнения выглядели приемлемо. Особенно это касается линии 2, для которой получаем хорошие аппроксимации

$$A = 0.015c_1 - 0.0257 \quad (13)$$

$$(R^2 = 0.9384, \quad c_2 = 0.38 \text{ мкМ}),$$

$$A = 0.036c_1 - 0.0299 \quad (14)$$

$$(R^2 = 0.9555, \quad c_2 = 1.2 \text{ мкМ}),$$

отображающие интенсивную мономеризацию I. Теперь, решая совместно уравнения (11) и (13), находим значение концентрации мономеризации  $c_1^* = 3.3$  мМ для рис. 4. Аналогично из уравнений (12) и (14) получаем  $c_1^* = 2.5$  мМ для рис. 5.

Итак, мы грубо апробировали два эмпирических метода нахождения концентрации мономеризации I в растворах ПАВ. Полученные чисто прикидочные значения для обоих методов, естественно, не совпадают, но уже на таком уровне проглядывает одна закономерность. Концентрация мономеризации I (т.е. определенная концентрация ПАВ) зависит от самой концентрации I, причем с ее уменьшением концентрация мономеризации возрастает. Это можно понять из самых общих соображений. Вспоминая химическую кинетику и закон действия масс, заключаем, что поддержка любого процесса (у нас это развал димеров I под влиянием ПАВ) требует определенного значения произведения концентраций взаимодействующих веществ (у нас это фталоцианин и ПАВ) с соответствующими показателями степеней. Поэтому уменьшение концентрации одного из них требует увеличения концентрации другого.

Продолжая обсуждение рис. 4 и 5, обратим теперь внимание на точку пересечения линий 2 и 3. Очевидно, она отражает еще один характеристический параметр, смысл которого также необходимо установить. Заметим, что график такого вида уже исследовался в литературе, а точка излома интерпретировалась как ККМ [6]. С позиций коллоидной науки такая интерпретация не встречает возражений, поскольку выше ККМ ПАВ состояние мицеллярной системы как бы затормаживается: химический потенциал и концентрация мономеров ПАВ хоть и возрастают с брутто-концентрацией ПАВ в соответствии с требованиями условий устойчивости, но настолько медленно, что их можно считать постоянными. С другой стороны, мы имеем дело с графиками оптической плотности, непосредственно связанной с состоянием фталоцианина (конкретно, его мономерами), а не ПАВ. Обрыв быстрого возрастания концентрации мономеров I за счет распада димеров (линия 2) может означать истощение димеров (тем более, при столь малой исходной концентрации I) и практическое завершение процесса мономеризации фталоцианина. Данное объяснение очевидно и действует всегда при фиксированном количестве фталоцианина в системе.

Таким образом, существуют два варианта интерпретации точки пресечения линий 2 и 3, связанные с двумя независимыми явлениями: один с ККМ II, другой с дефицитом димеров I. Какое явление случится раньше при прибавлении ПАВ к системе, такой вариант и вступит в силу. Если еще до ККМ практически кончатся димеры (строго говоря, какое-то малое число их всегда остается), то между абсциссой точки пересечения (она обозначена как  $c_{1к}$ ) и ККМ существует пробел. Этот случай тривиален. Если же ККМ достигается еще до истощения димеров I (тогда  $c_{1к} = \text{ККМ}$ ), то процесс мономеризации продолжа-

ется и выше ККМ. Здесь уже протомицеллы можно трактовать как обычные мицеллы с солюбилизатором в виде крупного мономера I. Посмотрим, какой из вариантов реализуется в нашем случае.

Рассчитаем сначала концентрационную координату  $c_{1к}$  на рис. 4 и 5. Линия 3 аппроксимируется уравнениями

$$A = 0.0008c_1 + 0.0872 \quad (15)$$

$(R^2 = 0.945, c_2 = 0.38 \text{ мкМ}),$

$$A = 0.0031c_1 + 0.2209 \quad (16)$$

$(R^2 = 0.7176, c_2 = 1.2 \text{ мкМ}).$

Решая совместно уравнения (13) и (15), получаем  $c_{1к} = 7.95 \text{ мМ}$  для рис. 4. Аналогично из уравнений (14) и (16) находим  $c_{1к} = 7.6 \text{ мМ}$  для рис. 5. Как известно, протомицеллы не имеют ККМ. Для обычных же мицелл II (в отсутствие I) ККМ составляет около 8.3 мМ (см., например, [16]), а при наличии солюбилизатора еще меньше (солюбилизатор всегда понижает значение ККМ ПАВ [17–20]). ККМ же в присутствии протомицелл еще никто не измерял, и мы попытались это сделать.

Поскольку II – ионное ПАВ, в качестве метода определения ККМ была выбрана кондуктометрия, а для измерений использовалась система I–II–вода при температуре 25°C и значениях концентрации I, равных 0 (контрольный опыт для проверки методики) и 0.38 мкМ. Результаты измерений электропроводности  $\kappa$  представлены на рис. 6, где белые точки относятся к водному раствору только ПАВ (в отсутствие фталоцианина), черные точки – к системе с  $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$ . ККМ находится по точке излома на зависимости  $\kappa(c_1)$ . Видно, что, к сожалению, излом выражен довольно слабо, что не позволяет рассчитывать на высокую точность нахождения ККМ. Чтобы по возможности повысить точность, мы провели расчет аналитически.

Зависимость  $\kappa(c_1)$  разбивалась на два линейных участка, для которых в отсутствие I (для белых точек на рис. 6) получены уравнения

$$\kappa = 0.00653c_1 + 0.00226 \quad (17)$$

$(R^2 = 0.998, c_1 < 8 \text{ мМ}),$

$$\kappa = 0.00256c_1 + 0.03536 \quad (18)$$

$(R^2 = 0.9986, c_1 > 8 \text{ мМ}).$

Решение системы уравнений (17), (18) дает величину ККМ = 8.34 мМ, что полностью согласуется со справочными данными и подтверждает надежность методики расчета. В присутствии же I (при  $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$ ) двум прямолинейным участкам для черных точек отвечают уравнения

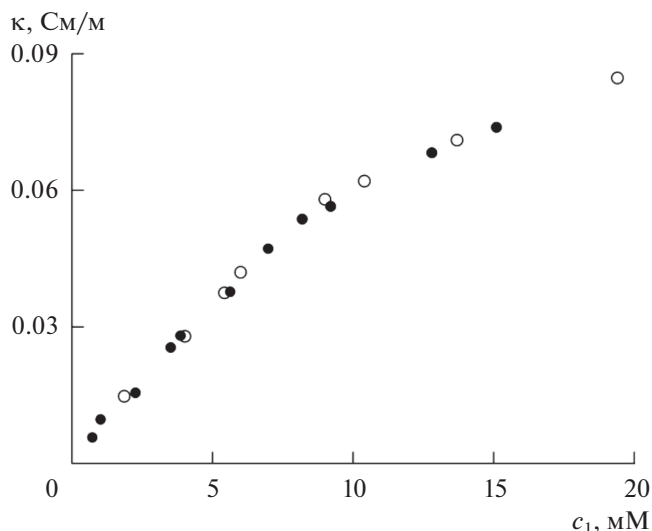


Рис. 6. Экспериментальная зависимость удельной электропроводности ( $\kappa$ ) водного раствора II от его концентрации  $c_1$  при  $c_2 = 0$  (белые точки) и  $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$  (черные точки) при 25°C.

$$\kappa = 0.0065c_1 + 0.0019 \quad (19)$$

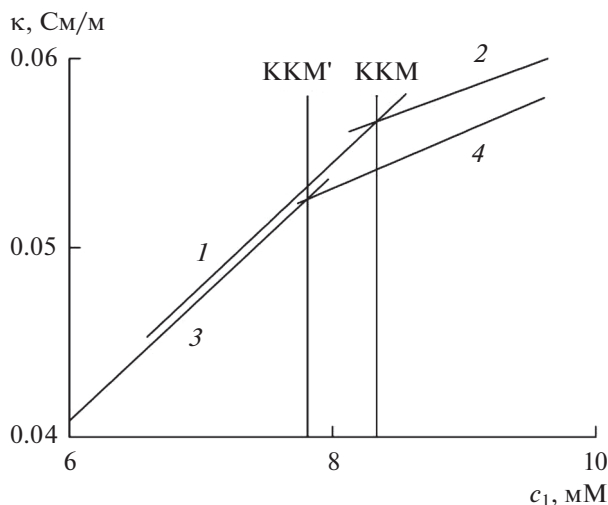
$(R^2 = 0.9958, c_1 < 8 \text{ мМ}),$

$$\kappa = 0.003c_1 + 0.0293 \quad (20)$$

$(R^2 = 0.9967, c_1 > 8 \text{ мМ}).$

Их совместное решение дает ККМ' = 7.83 мМ. Эта величина меньше указанного выше значения 8.34 мМ, так что мы можем заключить, что присутствие протомицелл, как и наличие солюбилизатора, приводит к снижению ККМ. Рисунок 7 – графическая иллюстрация приведенного выше аналитического способа определения ККМ. Прямые линии 1, 2, 3 и 4 – это графики функций (17), (18), (19) и (20) соответственно. ККМ находится как точка пересечения линий 1 и 2, а ККМ' – линий 3 и 4.

Итак, в результате сделанных оценок мы пришли к значениям  $c_{1к} = 7.95 \text{ мМ}$  и ККМ' = 7.83 мМ для растворов II при минимальном содержании I ( $c_2 = 0.38 \text{ мкМ}$ ). Проведенный выше анализ рис. 4 и 5 привел нас к заключению, что при сравнении значений  $c_{1к}$  и ККМ возможны только два случая:  $c_{1к} < \text{ККМ}$  (если димеры I истощаются раньше достижения ККМ) и  $c_{1к} = \text{ККМ}$  (если, наоборот, ККМ достигается еще до истощения димеров I). Но у нас  $c_{1к}$  немного больше ККМ, и это можно объяснить тем, что на самом деле они равны, а разница их значений обусловлена погрешностью (тем более что не такая уж она существенная). Таким образом, наш анализ подтверждает трактовку точки излома в работе [6] как ККМ.



**Рис. 7.** Графическая иллюстрация аналитического определения ККМ. Прямые линии 1–4 соответствуют функциям (17)–(20). ККМ находится как точка пересечения линий 1 и 2, а ККМ' – линий 3 и 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное исследование показывает, что концентрация мономеризации I в растворе ПАВ  $c_1^*$  зависит от самой концентрации I  $c_2$ . Самым грубым методом (по одной черной точке на рис. 4 и 5) мы нашли  $c_1^* = 5.2$  мМ для  $c_2 = 0.38$  мкМ и  $c_1^* = 4.39$  мМ для  $c_2 = 1.2$  мкМ. Тоже грубым методом, но с использованием уже целого ряда точек, мы определили  $c_1^* = 3.3$  мМ для  $c_2 = 0.38$  мкМ и  $c_1^* = 2.5$  мМ для  $c_2 = 1.2$  мкМ. Ранее мы условно приняли  $c_1^* = 1.7$  мМ для  $c_2 = 8.2$  мкМ [1]. Разной полученной величин связан, прежде всего, с тем, что разные методы по существу подразумевают разные определения (в смысле дефиниций) параметра  $c_1^*$ . Такая проблема всегда возникает, когда область изменения какого-то состояния необходимо определить как точку. Напомним, что аналогичное положение касается и ККМ. В [17–19] проанализировано более 20 определений ККМ и получен довольно широкий разброс значений. А уж если вспомнить, что некоторые величины (взять хотя бы химический потенциал – центральную величину всей химической термодинамики) вообще определяются с точностью до постоянной, становится ясным, почему не так важны конкретные значения параметров, как установление законов их изменения. В данном сообщении мы показали, что увеличение содержания фталоцианина в растворе ПАВ приводит к снижению концентрации мономеризации. Кстати, такой же эффект, как известно, характерен и для ККМ.

В нашей работе поднят вопрос и о второй характерной точке  $c_{1к}$  процесса мономеризации фталоцианина в растворе ПАВ. Если  $c_1^*$  отмечает начало процесса, то  $c_{1к}$  как-то связано с его завершением. Интересно, что  $c_{1к}$  может совпадать с ККМ, и в конкретной исследованной системе I–II–вода именно это и происходит. Но будет ли такое положение типичным для других систем, пока не ясно. Сейчас наступает период накопления экспериментальных данных такого рода, и многие наши прикидочные результаты открывают дорогу для исследований в этом направлении.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.Е. Баулина, любезно предоставившего фталоцианинат магния.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер темы НИОКТР АААА-А19-119031490082-6) и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 425. С. 60.
2. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 127.
3. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 75.
4. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 187.
5. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 205.
6. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. С. 856.
7. Гольдшлегер Н.Ф., Черняк А.В., Лобач А.С., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 160.
8. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Калашникова И.П., Баулин В.Е., Иванчихина А.В., Смирнов В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. Приложение. С. S3.
9. Гольдшлегер Н.Ф., Гак В.Ю., Лапшина М.А., Баулин В.Е., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2205.



10. Мовчан Т.Г., Аверин А.А., Баулин Д.В., Плотникова Е.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 528.
11. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Аверин А.А., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 694.
12. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 750.
13. Мовчан Т.Г., Чернядьев А.Ю., Плотникова Е.В., Цивадзе А.Ю., Баулин В.Е. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 26.
14. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
15. Усъяров О.Г., Плотникова Е.В., Мовчан Т.Г. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 340.
16. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Соболева И.В., Хлебунова Н.Р., Плотникова Е.В., Щёкин А.К. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 511.
17. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
18. Rusanov A.I. Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews, Vol'pin, M.E., Ed.; Vol. 22, Part 1; Reading: Harwood Academic Publ., 1996. ISBN 90-5702-297-4.
19. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ, 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2016.
20. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. С. 98.