

Н. Н. Камнева, Н. О. Мчедлов-Петросян,
член-корреспондент НАН Украины В. И. Кальченко

Этоний — эффективный солюбилизатор воды в органическом растворителе

Обнаружено, что катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) Этоний — 1,2-этилен-бис-(N-децилоксикарбонилметил-N,N-диметиламмоний) дихлорид — способно солюбилизовать воду в трихлорометане, без добавки ко-ПАВ. Показатель W , равный мольному соотношению вода : ПАВ, достигает значения 40–50 при среднем диаметре нанокapель около 10 нм, что совершенно не типично для тернарных обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ. Показана возможность определения кажущихся констант ионизации индикаторов в наноскопической воде, солюбилизированной Этонием.

Обращенные микроэмульсии, т. е. стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) термодинамически устойчивые дисперсии воды в малополярных органических растворителях, являются важной разновидностью организованных растворов [1, 2]. Вода в этих наноразмерных каплях обладает своеобразными свойствами, которые давно уже стали предметом многочисленных исследований [3–5]. В последнее время такие системы нашли чрезвычайно важное применение в качестве реакторов для синтеза наночастиц, размер которых лимитируется размером самих водных капель [4–6].

Ключевой характеристикой микроэмульсий является отношение концентраций воды и ПАВ, обозначаемое обычно символом W . Чем выше значение этого параметра, тем более широкие возможности открываются для проведения разнообразных химических реакций, а также физико- и биохимических процессов. Наибольшие значения W (около 50) достигаются при использовании в качестве солюбилизатора воды в углеводородных растворителях натриевой соли ди-(2-этилгексилового) эфира сульфоянтарной кислоты — анионного ПАВ с коммерческим названием Аэрозоль ОТ [1–7].

Что касается использования катионных ПАВ, таких, как хлорид (бромид) n -гексадецилтриметиламмония [7–11], пропионат n -додециламмония [7], хлорид бензил- n -гексадецилдиметиламмония [7, 12] или бромид дидодецилдиметиламмония [13, 14], здесь значения W , как правило, заметно ниже и в перечисленных случаях составляют в трихлорометане, n -гексане и бензоле от 4 до 18. Кроме того, в отличие от Аэрозоля ОТ, катионные ПАВ солюбилизируют воду в неполярных средах обычно лишь в присутствии ко-ПАВ, например, амилового и гексилового спиртов. Более высокие значения W удается получить с использованием катионных ПАВ, молекулы которых содержат два углеводородных радикала, и особенно смеси таких “двухвостых” соединений с обычными катионными ПАВ. Так, в n -гептане смесь хлоридов ди- n -додецилдиметиламмония и n -додецилтриметиламмония позволяет солюбилизовать воду со значением $W = 42$ [15].

В ходе исследования коллоидно-химических свойств катионного ПАВ другого типа, а именно, 1,2-этилен-бис-(N -децилоксикарбонилметил- N,N -диметиламмоний) дихлорида, известного под названием Этоний и широко применяемого в медицине в качестве противомикробного, стимулирующего регенерацию вещества, было обнаружено, что это соединение

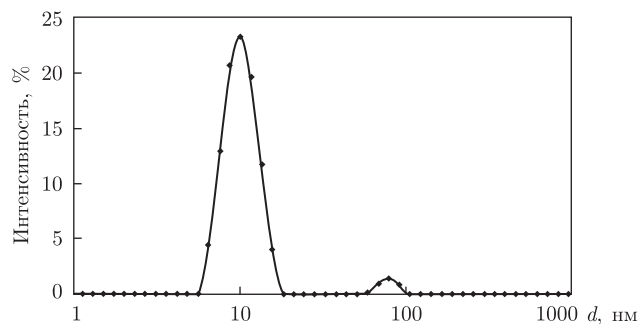
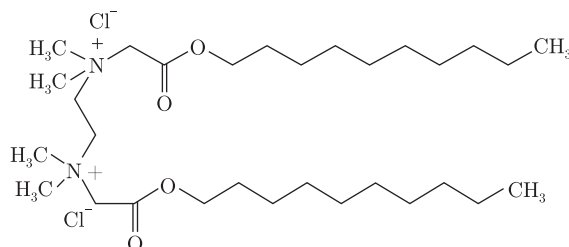


Рис. 1. Распределение по размерам частиц обращенной микроэмульсии в системе вода — Этоний — трихлорометан по данным о динамическом рассеянии света; концентрации воды и этония: 1,7 и 0,043 моль/л соответственно, $W = 40$

оказывается исключительно эффективным, не требующим привлечения ко-ПАВ солюбилизатором воды в трихлорометане:



В работе использован препарат, синтезированный на Опытном производстве Института органической химии НАН Украины.

В этом растворителе удается получать обращенные микроэмульсии на основе Этония со значениями $W = 40$ –50. Это соединение может быть отнесено к группе так называемых гемини-ПАВ, но отличается от них наличием сложноэфирных групп. Последние, вероятно, и способствуют солюбилизации воды, поскольку в случае традиционного гемини-ПАВ бромида ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония таких высоких значений W нам достичь не удалось.

На рис. 1 представлены результаты определения размеров коллоидных частиц по данным о динамическом рассеянии света. Измерения проводили в лаборатории профессора П. Киннунена (Professor Paavo Kinnunen, Department of Biomedical Engineering and computational science, Aalto University, Espoo, Finland) на приборе Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments при 20 °С, угол рассеяния 173°. Найденный для основной достаточно узкой фракции диаметр составляет $d = (10,7 \pm 0,7)$ нм; для второго пика: $d = (90 \pm 10)$ нм; коэффициент полидисперсности $PDI < 0,5$.

При диаметре коллоидных частиц порядка 10 нм капли могут содержать порядка нескольких тысяч и даже десятков тысяч молекул воды. Солюбилизированная вода, находящаяся в нанодисперсном состоянии, может служить средой для проведения разнообразных физико-химических процессов и химических реакций. В качестве пробы приводим ниже результаты исследования кислотно-основного равновесия индикатора бромфенолового синего ($HR^- \rightleftharpoons R^{2-} + H^+$) в системе H_2O — Этоний — $CHCl_3$ с $W = 40$. Для создания различных значений pH водной фазы использовали оксалатный буферный раствор ($H_2C_2O_4 + NaOH$) либо хлороводородную кислоту, ионную силу 0,05 моль/л поддерживали постоянной при помощи рассчитанных добавок хлорида либо бромида натрия. Значения pH 9–12 создавали

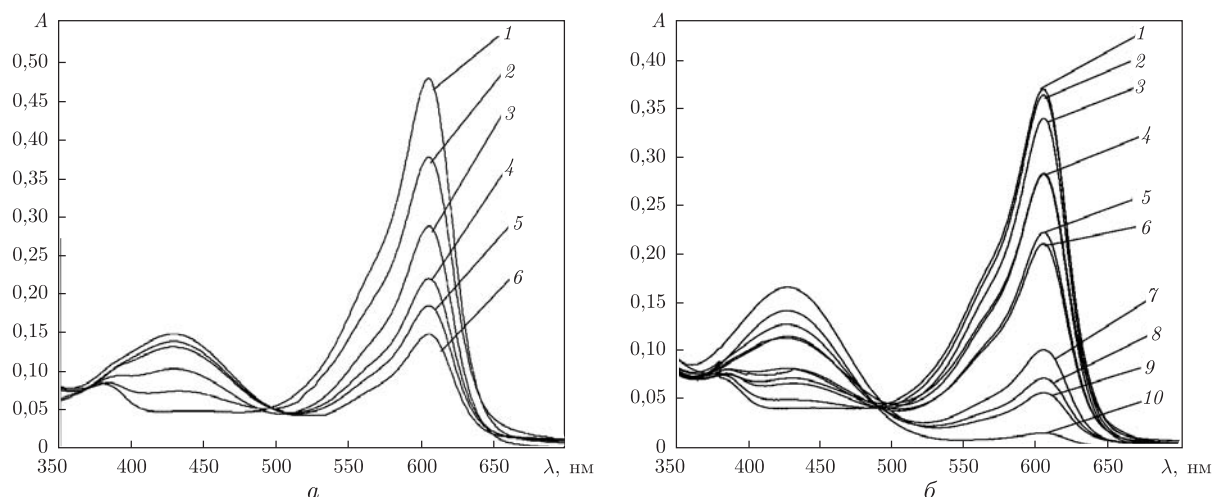


Рис. 2. Спектры поглощения разных форм бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии при $W = 40$.

a: при значениях pH 12,0 (1); 3,89 (2); 3,04 (3); 2,97 (4); 2,78 (5); 2,63 (6); ионная сила водной фазы: 0,05 моль/л (NaCl + буфер);

б: при pH 12,3 (1), 9,0 (2), 4,55 (3), 3,97 (4), 3,80 (5), 3,14 (6), 2,38 (7), 2,35 (8); 2,34 (9); 1,67 (10); ионная сила 0,05 моль/л (NaBr + HCl); 25 °С

растворами NaOH. Значения pH определяли перед внесением водных растворов в раствор этония в трихлорометане с помощью pH-метр-милливольтметра в качестве нуль-инструмента при 25 °С. Спектры поглощения измеряли на приборе Hitachi U-2000. Общая концентрация красителя в микроэмульсии составляла $6,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Спектры представлены на рис. 2.

Несмотря на размытость изобестической точки (рис. 2, *a*), данные в целом описываются традиционной схемой протолитического равновесия. Значение показателя так называемой кажущейся константы ионизации индикатора составило $pK_a^{app} = (3,04 \pm 0,09)$. Термодинамическое значение pK_a^w в воде: 4,20, а при ионной силе 0,05 моль/л (NaCl): 3,92. Такое существенное снижение значения pK_a^{app} по сравнению с pK_a^w несомненно связано с локализацией анионов индикатора вблизи положительно заряженных ионных групп Этония в слое Штерна, как и в прямых мицеллах катионных ПАВ [2]. Об этом же свидетельствует и батохромный сдвиг полосы поглощения дианиона R^{2-} по сравнению со спектром в водном растворе: $\lambda_{max} = 605$ и 591 нм соответственно. В растворах HCl при такой же ионной силе (NaBr + HCl) было получено значение $pK_a^{app} = (3,03 \pm 0,03)$ (в расчетах учитывалась константа распределения хлороводорода между водой и непрерывной фазой $CHCl_3$). При этом изобестическая точка выражена более четко (см. *б* на рис. 2); подробности экспериментальных исследований для этого и ряда других индикаторов будут опубликованы в другом издании.

Авторы выражают благодарность профессору П. Киннунену, университет Аальто, Эспоо, Финляндия, за предоставление возможности измерения распределения частиц по размерам, директору Опытного производства ИОХ НАН Украины В.Д. Гринюку за предоставления образца Этония.

1. Crans D. C., Levinger N. E. The Conundrum of pH in Water Nanodroplets: Sensing pH in Reverse Micelle Water Pools // Acc. Chem. Res. – 2012. – 45, No 10. – P. 1637–1645.

2. *Водолазкая Н. А., Мчедлов-Петросян Н. О.* Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах. – Харьков: Изд-во Харьк. нац. ун-та им. В. Н. Каразина, 2014. – 460 с.
3. *Silber J. J.* Interactions of small molecules with reverse micelles // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1999. – **82**. – P. 189–252.
4. *Melo E. P., Aires-Barros M. R., Cabral J. M. S.* Reverse micelles and protein biotechnology // *Biotechnol. Ann. Rev.* – 2001. – **7**. – P. 87–129.
5. *Liveri V. T.* Reversed micelles as nanometer-size solvent media // *Nano-Surface Chemistry.* – New York: Marcel Dekker, 2002. – 674 p.
6. *Santra S., Zhang P., Wang K. et al.* Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers // *Anal. Chem.* – 2001. – **73**. – P. 4988–4993.
7. *El Seoud O. A.* Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria // *Adv. Coll. Int. Sci.* – 1989. – **30**. – P. 1–30.
8. *El Seoud O. A., Vieira R. C., Chinelatto A. M.* Acid-base indicator equilibria in the presence of cationic reversed micelles in chloroform // *J. Chem. Res. (S)*. – 1984. – **25**. – P. 80–81.
9. *Hojo M., Ueda T., Daike C. et al.* Great enhancement in the oxidation ability of dilute nitric acid in nanoscale water-droplets of reverse micelle systems // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – **79**, No 8. – P. 1215–1222.
10. *Hasanin T. H. A., Tsukahara S., Fujiwara T.* Acid-base behavior of rhodamine B in a reversed micellar medium of cetyltrimethylammonium chloride in 1-hexanol-cyclohexane/water // *Anal. Sci.* – 2010. – **26**. – P. 1247–1254.
11. *Halliday N. A., Peet A. C., Britton M. M.* Detection of pH in microemulsions, without a probe molecule, using magnetic resonance // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – **114**. – P. 13745–13751.
12. *Arbeloa E. M., Porcal G. V., Bertolotti S. G. et al.* Effect of the interface on the photophysics of eosin-Y in reverse micelles // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 2013. – **252**. – P. 31–36.
13. *Eastoe J.* Small-angle neutron scattering from dilute didodecyldimethylammonium bromide water-in-oil microemulsions. Evidence for polymer-like aggregates // *Langmuir.* – 1992. – **8**, No 6. – P. 1503–1506.
14. *Eastoe J., Heenan R. K.* Water-induced structural changes within the L₂ phase of didodecyldimethylammonium bromide-cyclohexane-water systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – **90**, No 3. – P. 487–492.
15. *Bumajdad A., Madkour M., Shaaban E. et al.* FT-IR and ¹H NMR studies of the state of solubilized water in water-in-oil microemulsions stabilized by mixtures of single – and double-tailed cationic surfactants // *J. Coll. Int. Sci.* – 2013. – **393**. – P. 210–218.

Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина
Институт органической химии
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 12.06.2014

Н. М. Камнева, М. О. Мчедлов-Петросян,
член-корреспондент НАН України **В. І. Кальченко**

Етоній — ефективний солюбілізатор води в органічному розчиннику

Виявлено, що катіонна поверхнево-активна речовина (ПАР) Етоній — 1,2-етилен-біс-(N-децилоксикарбонілметил-N,N-диметиламоній) дихлорид — здатна солюбілізувати воду у трихлорометані, без додавання ко-ПАР. Показник W, який дорівнює мольному співвідношенню вода : ПАР, досягає значення 40–50 при середньому діаметрі нанокрапель близько 10 нм, що є зовсім не типовим для тернарних обернених мікроемulsій на основі катіонних ПАР. Показана можливість визначення уявних констант іонізації індикаторів у наноскопічній воді, солюбілізованій Етонієм.

N. N. Kamneva, N. O. Mchedlov-Petrosyan,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Kalchenko**

Aethonium as an effective solubilizing agent for water in an organic solvent

It has been revealed that the cationic surfactant Aethonium, 1,2-ethylene-bis-(N-decyloxy-carbonyl-methyl-N,N-dimethylammonium) dichloride, is able to solubilize water in trichloromethane without any co-surfactant additions. The W value, i. e., the water: surfactant ratio reaches the value of 40–50, with the average nanodroplet diameter of about 10 nm, which is quite atypical of reversed cationic surfactant-based ternary microemulsions. The possibility to determine the apparent ionization constants of indicators in Aethonium-solubilized nanoscopic water has been demonstrated.