

Н. Н. Камнева, Н. О. Мchedлов-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  $W$  удастся 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

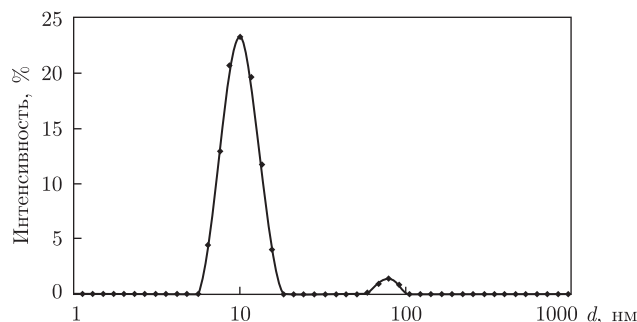
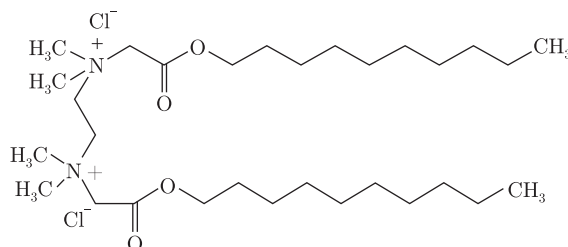


Рис. 1. Распределение по размерам частиц обращенной микроэмульсии в системе вода — Этоний — трихлорометан по данным о динамическом рассеянии света; концентрации воды и этония: 1,7 и 0,043 моль/л соответственно,  $W = 40$

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 удастся 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

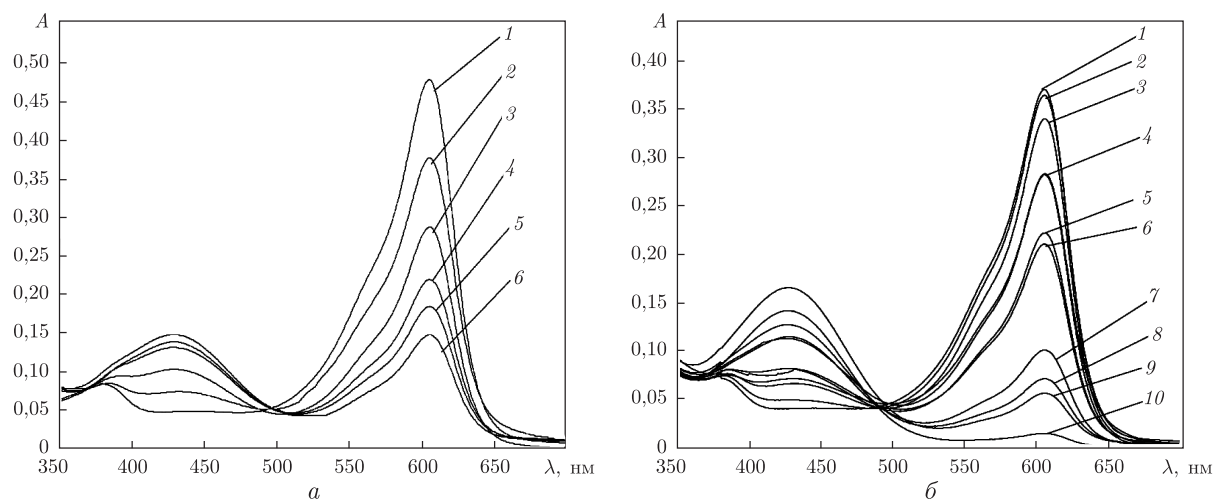


Рис. 2. Спектры поглощения разных форм бромфенолового синего в обращенной микроэмульсии при  $W = 40$ .

*а:* 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, *а*), 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 bathochromный 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., Мchedлов-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 L<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>H 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. Камне́ва, М. О. Мchedлов-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 нанокрпель близько 10 нм, що є зовсім не типовим для тернарних обернених мікроемульсій 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.*