

УДК 543.42.062 + 547.633.6

## ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(2,4,6-ТРИФЕНИЛПИРИДИНЙ-1)-ФЕНОКСИДА В МИКРОЭМУЛЬСИЯХ ТИПА МАСЛО/ ВОДА

© 2002 Ю.В.Исаенко, С.Т.Гога, Н.О.Мчедлов-Петросян

В микроэмulsionях (МЭ) углеводородов в воде, стабилизованных смесью коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) со спиртами, изучены кислотно-основные равновесия и спектры поглощения четырех сольватохромных красителей Райхардта, различающихся по своей гидрофобности. Применялись МЭ, полученные сочетанием четырех углеводородов, трех спиртов и семи ПАВ (нейонных, катионных и анионного). Определены значения кажущихся констант диссоциации индикаторов; обсуждена их зависимость от состава и концентрации МЭ и от ионной силы водной фазы. Областям локализации даже наиболее липофильных бетаинов соответствуют значения нормализованного параметра полярности  $E_T^N \geq 0.4$ .

### Введение

Настоящая работа продолжает исследование равновесий в прямых микроэмulsionях (МЭ) [1] и посвящена изучению в этих системах кислотно-основных свойств сольватохромных бетаинов – так называемых индикаторов Райхардта (табл.1). Протонирование фенолятного кислорода превращает окрашенные формы производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-феноксида, В, в бесцветные катионы  $\text{HB}^+$ . «Кажущееся» значение  $\text{p}K_a^a$  характеризует равновесие:



Известно, что при связывании бетаинов мицеллами ПАВ [7-10], каплями МЭ [1,9], липосомами фосфолипидов [7,10,11], а также дисперской фазой гелей, допированных ПАВ [12,13], батохромный сдвиг полосы поглощения по отношению к водному раствору может достигать почти 100 нм [10,14], а определяемые спектрофотометрически значения  $\text{p}K_a^a$  могут при этом изменяться на 2 и более единицы по сравнению со значением  $\text{p}K_a^w$  в водном растворе [7,8,11,13]. Поскольку эти данные относятся главным образом к соединению II, мы рассчитывали на то, что использование целого набора однотипных индикаторов, различающихся своей гидрофобностью, позволит получить еще более разнообразную информацию о свойствах МЭ как реакционной среды. Размеры капель МЭ могут на порядок превосходить размеры мицелл ПАВ [15-18] и составлять десятки нанометров. Это, с учетом наличия углеводородной области внутри капель, создает предпосылки для гораздо большей неоднородности дисперской фазы (так называемой «псевдофазы», или «микрофазы»), чем в случае мицелл ПАВ. Поэтому здесь особенно полезно применение сольватохромных красителей, длинноволновая полоса поглощения которых исключительно чувствительна к составу сольватного окружения. Хотя молекулы красителей и велики (ван-дер-ваальсовский объем молекулы соединения II составляет 0.83 нм<sup>3</sup>; расчеты по методу AM1 показывают, что эта молекула протяженностью 1.26 нм умещается в полость объемом 1.03 нм<sup>3</sup> [19]), но капли МЭ имеют объем как минимум на два порядка больший. Поэтому имеются предпосылки для существенно различной локализации дипольных молекул I-IV в пределах одинаковых микрокапель. Это позволяет использовать бетаины Райхардта как источник двойной информации о строении частиц псевдофазы, посредством определения значений как  $\lambda_{\max}$ , так и  $\text{p}K_a^a$ .

Некоторые характеристики исследованных соединений I-IV представлены в табл.1. Нейтральная форма красителей в невозбужденном состоянии сильно поляризована.

Дипольный момент соединения **IV** в 1,4-диоксане равен 14.7 D<sup>1</sup> [10]; теоретические расчеты для соединения **II** приводят к значениям от 15.8 до 16.8 D [19]. Поэтому тип заряда кислотно-основной пары HB<sup>+</sup>/B скорее не +/0, а +/- . Как следствие – значения pK<sub>a</sub> при переходе от воды к водно-органическим растворителям повышаются, в то время как у традиционных катионных кислот с типом заряда +/O pK<sub>a</sub> при этом, как правило, поникаются [20]. Так, в воде, в 50 %-ном по массе водном этаноле и в 82 %-ном по массе бутаноле-1 значения pK<sub>a</sub> соединения **II** равны 8.64, 9.12 и 9.54, соответственно [7,8,21,22]). Связь между параметром E<sub>T</sub> данного растворителя (в ккал/ моль)<sup>2</sup> и максимумом полосы поглощения сольватохромного индикатора (в нанометрах) дается выражением E<sub>T</sub>=28591/λ<sub>макс</sub>, а значение безразмерного нормализованного параметра Райхардта E<sub>T</sub><sup>N</sup> для стандартного соединения (**II**) составляет (0.03086 E<sub>T</sub> – 0.9475) [10,14].

Таблица 1. Характеристики бетаинов Райхардта, исследованных в данной работе

№№ соед.:	I	II	III	IV
R <sup>1</sup>	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
R <sup>2</sup>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	[4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Суммарный объем заместителей, нм <sup>3</sup>	0.036 a)	0.272 a)	0.801 a)	0.248 a)
λ <sub>макс</sub> , нм:				
В воде	412	453	— б)	— б)
В бензоле	—	832 в)	838 г)	856 д)
В бутаноле-1 (1.3% воды по массе)	490	569 е)	567	614 ж)
pK <sub>a</sub> <sup>w</sup>	8.55 з)	8.64 и)	— б)	— б)
Значения pK <sub>a</sub> – pK <sub>a</sub> (I) в бутаноле-1 (1.3% воды по массе)	0	-0.58	-0.47	1.07

a) Объемы заместителей рассчитаны исходя из следующих объемов отдельных групп: H – 0.0072 нм<sup>3</sup>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – 0.113 нм<sup>3</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – 0.125 нм<sup>3</sup> [2]. б) Красители в воде нерастворимы. в) По данным работы [3]. г) По данным работы [4]. д) По данным работы [3]. е) В чистом бутаноле-1: 570-574 нм [3]. ж) В чистом бутаноле-1: 645 нм [4]. з) Значение pK<sub>a</sub> в воде практически неизменно в интервале ионных сил 0.025-0.175 моль/ л (боратный буферный раствор + NaCl). и) По литературным данным [7,8].

Нами исследованы МЭ, стабилизированные с помощью ПАВ трех типов: неионных, катионных и анионных. В качестве органических растворителей использованы как ароматические, так и алифатические углеводороды, а также ограниченно растворимые в воде спирты (бутанол-1, пентанол-1 либо циклогексанол). Поведение индикаторных

<sup>1</sup> 1 D = 3.3356 • 10<sup>-30</sup> Кл м.

<sup>2</sup> 1 ккал = 4.184 кДж

красителей в МЭ изучали при варьировании объемной доли органической микрофазы ( $\phi$ ) от 0.2 до 2%. Как правило, в исследованных системах на 1 моль ПАВ приходится 2.5-6.5 молей спирта и 0.7-1.4 молей углеводорода (в МЭ на основе додецилсульфата натрия – 7 молей и 4 моля, соответственно). Предполагалось, что в МЭ образуется лишь одна дисперсная фаза, и одновременное существование мицелл ПАВ не учитывалось. Капли МЭ содержат углеводородное («масляное») ядро, а в поверхностном слое помимо гидрофильных частей ПАВ (скрученных оксиэтиленовых цепочек неионных ПАВ либо заряженных группировок и противоионов ионных ПАВ) имеются молекулы спирта. Как правило, МЭ типа масло/ вода устойчивы лишь при совместном присутствии ПАВ и спирта; число сочетаний указанных трех органических компонентов практически неограниченно. Значения показателей “кажущихся” констант диссоциации,  $pK_a^a$ , определены нами спектрофотометрически, с контролем pH непрерывной (водной) фазы при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом [1]:

$$pK_a^a = \text{pH} + \lg \frac{\sum_i [\text{HB}^+]_{t,i}}{\sum_i [\text{B}]_{t,i}}. \quad (2)$$

Нижний индекс  $t$  означает, что равновесные концентрации сопряженных форм  $\text{HB}^+$  и В индикатора отнесены к общему объему раствора. Значение  $pK_a^a$  в условиях нахождения обеих сопряженных форм индикатора в псевдофазе ( $pK_a^{ac}$ ) связано со значением термодинамической константы диссоциации в воде,  $K_a^w$ , уравнением (3):

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg P_{\text{HB}} - \lg P_{\text{B}}. \quad (3)$$

Здесь  $P_i$  – константа распределения  $i$ -й молекулы или иона с зарядом  $z_i$  между водой (w) и псевдофазой (m), связанная с коэффициентом активности переноса  $\gamma_i$  и с электростатическим потенциалом в области локализации частицы,  $\Psi$ , уравнением (4):

$$P_i = \frac{a_i^m}{a_i^w} = \gamma_i^{-1} e^{-z_i \Psi F / RT} \cong \frac{[i_m]}{[i_w] f_i^w}. \quad (4)$$

Здесь  $F$  – число Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $f_i^w$  – коэффициент активности  $i$ -й частицы в воде. В случае мицелл или капель МЭ на основе ионных ПАВ значение  $\Psi$  обычно соответствует адсорбционному слою (области Штерна) и снижается по абсолютной величине с ростом ионной силы объемной фазы. Как было показано ранее [1], оценки  $P_i$  сопредельных форм с использованием зависимости  $pK_a^a$  от  $\phi$  применимы лишь ограниченно: результаты слишком сильно зависят от выбранного для рассмотрения диапазона  $\phi$ . Поскольку значения  $pK_a^w$  для соединений, практически нерастворимых в воде, остаются недоступными, целесообразно использовать также уравнение, связывающее значение  $pK_a^{ac}$  с “внутренним” (“intrinsic”) значением  $pK_a^i$ :

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}}} + \lg \frac{f_{\text{B}}^m}{f_{\text{HB}}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT} = pK_a^i + \lg \frac{f_{\text{B}}^m}{f_{\text{HB}}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT}. \quad (5)$$

Здесь  $f_i^m$  – концентрационные коэффициенты активности в фазе МЭ. Они могут зависеть от ионной силы водной фазы в той мере, в которой под влиянием этого фактора изменяется состояние микрокапель.

### Результаты и их обсуждение

**Оценка полноты связывания красителей микрокаплями.** Для объяснения характера влияния МЭ на диссоциацию индикатора необходимо располагать значением  $pK_a^a$  в условиях полного связывания обеих сопредельных форм,  $pK_a^{ac}$ . Оценка характера связывания окрашенных форм красителей проводилась с использованием спектров поглощения; сдвиги максимумов полос при переходе от воды к МЭ по знаку такие же, как при переходе от воды к органическим растворителям. В качестве  $pK_a^{ac}$  может быть выбрано значение  $pK_a^a$ , практически постоянное в широком интервале  $\phi$ . Осложняющим обстоятельством является возможность изменений в размерах и строении микрокапель при варьировании  $\phi$ , приводящих к небольшим изменениям значений  $pK_a^{ac}$  и спектров связанных красителей. Некоторое влияние могут оказывать, несмотря на фиксированную ионную силу, еще и особенности буферных растворов [1].

Степень связывания красителей микрокаплями выясняли как по спектрам формы В, так и из хода зависимости значений  $pK_a^a$  от  $\phi$  (рис.1). За исключением соединения I, уже при  $\phi$  0.5% сомнений в полноте связывания не возникает; наиболее подходящими оценками  $pK_a^{ac}$  мы сочли значения  $pK_a^a$  при  $\phi$  1.3%. Обесцвечивание в присутствии неионных ПАВ может быть вызвано превращением фенолятной группы красителей в эфирную ( $O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-O^-$ ) вследствие взаимодействия со следами оксида этилена, неизбежно присутствующими в препаратах этих ПАВ. Нельзя исключить и окисление формы В. С соединением I в МЭ на основе неионных ПАВ вообще не удалось получить устойчивых результатов.

**Равновесия в МЭ на основе неионных ПАВ.** Здесь не возникает осложнений, обусловленных зарядом поверхности. В таблице 2 представлены значения  $pK_a^{ac}$  в МЭ различного состава, при  $\phi$  1.3%. Эти данные позволяют оценить, насколько влияет индивидуальность МЭ на положение кислотно-основного равновесия и на спектр поглощения индикатора. Так, значения  $\lambda_{max}$  соединений II и III изменяются в пределах 10 нм и 24 нм, соответственно, в зависимости от природы углеводорода, неионного ПАВ и спирта. Значения  $pK_a^{ac}$  колеблются в пределах 0.24 и 0.36 единиц, соответственно. Подобные проверки, проведенные нами ранее [1,23] на примере индикатора бромтимолового синего ( $\text{HB}^- \rightleftharpoons \text{B}^{2-} + \text{H}^+$ ), показали, что в 16 различных МЭ на основе неионных ПАВ при  $\phi$  1.3% и ионной силе водной фазы 0.05 моль/ л значения  $pK_a^{ac}$  этого сульфофталеина варьируют от 9.05 до 9.61 [1,23]. Наибольшее влияние оказывает природа неионного ПАВ, хотя четких корреляций с числами ГЛБ и не наблюдается. Вероятно, подобные различия  $pK_a^{ac}$  не должны считаться неожиданными при дальнейших исследованиях, и должны быть учтены при сопоставлении данных, полученных в МЭ различного состава.

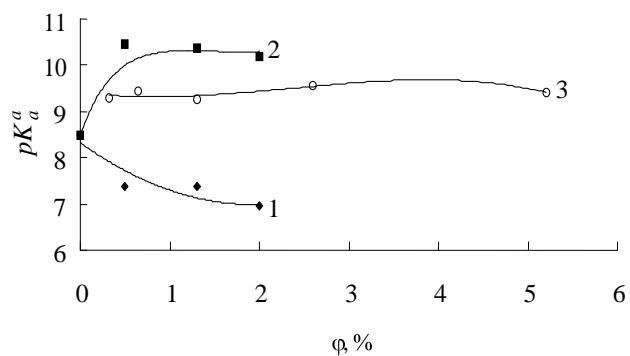


Рис.1. Зависимость значений  $pK_a^a$  от объемной доли органической микрофазы ( $\phi, \%$ ), ионная сила 0.05, 25 °C. 1 – соединение I, цитилтриметиламмоний бромид – циклогексанол – н-гексан; 2 – соединение I, додецилсульфат натрия – пентанол-1 – бензол; 3 – соединение III, Твин 80 – бутанол-1 – н-гексан.

**Ионные равновесия производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-феноксида в  
микроэмульсиях типа масло/ вода**

---

Во многих индивидуальных растворителях значения  $\lambda_{\max}$  бетаинов **II** и **III** почти совпадают, а в спиртах у соединения **III** значение  $\lambda_{\max}$  всего примерно на 10 нм выше, чем у соединения **II**. Соответствующие значения  $E_T$  для 20 растворителей, включая пять спиртов, при 25°C связаны соотношением  $E_T(\text{III}) = 3.434 + 0.9143 E_T(\text{II})$  [4]. В наших опытах при варьировании содержания воды в смесях с бутанолом-1 от 1.3 до 18 масс.% разность  $\lambda_{\max}$  (**III**) –  $\lambda_{\max}$  (**II**) изменялась от -2 до +11 нм. Однако в МЭ для соединения **III** значение  $\lambda_{\max}$  выше в среднем на 43 нм, а  $pK_a^{ac}$  – в среднем на 0.45 единицы, чем для соединения **II** (табл.2). Таким образом, наши результаты показывают, что в МЭ окружение соединения **III**, содержащего дополнительно пять групп  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , более «неводное» («дегидратированное», «осущенное») по сравнению с окружением соединения **II**. Последнее, вероятно, локализовано в областях гидрофильных оболочек. Учитывая большую толщину гидрофильного слоя вокруг углеводородного ядра микрокапель, следует считать весьма вероятной различную глубину погружения индикаторов в область оксиэтиленовых цепочек. Не исключено, что соединение **III** локализовано даже во внутренней части микрокапель, с более низким эффективным значением диэлектрической проницаемости и более слабой способностью к специфической сольватации бетаинов за счет образования Н–связей, чем в поверхностном слое.

**Спектры поглощения бетаинов и полярность микрокапель.** Спектры поглощения дают информацию о характере локализации лишь одной из двух форм индикаторов, В. Бесцветная протонированная форма в каплях МЭ, вообще говоря, может быть локализована иначе. Таким образом, вносящие существенный вклад в формирование значений  $pK_a^{ac}$  коэффициенты активности переноса  $\gamma$  форм В и  $\text{HB}^+$  могут фактически относиться к несколько различающимся «растворителям» (областям микрокапель). Впрочем, эта проблема возникает и в обычных смешанных растворителях, вследствие избирательной сольватации. Далее, бесцветный катион может к тому же существовать в виде ионной пары с каким-либо анионом:  $\text{HB}^+X^-$ . В случае МЭ, стабилизированных неионными или катионными ПАВ, это может быть ион  $\text{Cl}^-$  или другой анион буферной смеси. В случае МЭ на основе анионного ПАВ в качестве  $X^-$  может выступать ион  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ . Важно, однако, что для всех изученных красителей значения  $E_T$  в МЭ, как правило, близки к таковым даже не в ацетоне,  $\text{CH}_3\text{CN}$  или в пентаноле-1, а в пропаноле-1. Если считать обе формы локализованными в одной и той же области микрокапель, то образование ассоциатов  $\text{HB}^+X^-$  не является непременным.

**Таблица 2.** Значения  $pK_a^a$  ( $\pm 0.05$ ) красителей **II** и **III** в МЭ на основе неионных ПАВ ( $\phi=1.3\%$ ; буферные системы: бура –  $\text{HCl} - \text{NaCl}$ , ионная сила 0.05 молы/ л)

ПАВ	Углеводород	Спирт	$\lambda_{\max}$ , нм		$pK_a^a$	
			<b>II</b>	<b>III</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
Твин 80	н-Гексан	Пентанол-1	545	585 <sup>a)</sup>	9.18	9.53 <sup>b)</sup>
Твин 80	н-Гексан	Бутанол-1	535	585	9.22	9.27
TX 100	н-Гексан	Бутанол-1	543	602	8.98	9.62
Бридж 35	н-Гексан	Бутанол-1	554	578	8.42	9.55
Твин 80	н-Гексан	Циклогексанол	544	585	9.10	9.26
Твин 80	Циклогексан	Бутанол-1	545	588	9.17	9.52

<sup>a)</sup> Для соединения **IV**: 602 нм. <sup>b)</sup> Для соединения **IV**:  $10.63 \pm 0.10$  (буферная система: бура+ $\text{NaOH}$ ).

Существенно, что значения  $\lambda_{\max}$  на 200–300 нм ниже, чем в бензоле, толуоле, гексане. Липофильность соединений (**I–IV**) различается резко: соединение **I** почти совсем нерастворимо в углеводородах, а соединение **III** в них легко растворяется, но нерастворимо в воде. Соединение **IV** не растворяется ни в воде, ни даже в глицерине [5].

Поэтому можно было бы ожидать в столь неоднородных образованиях, как капли МЭ, более резких различий в значениях  $\lambda_{\text{макс}}$ .

Данные табл.3 и рис.2 дают некоторое представление о влиянии состава сольватных оболочек на положение полос поглощения соединений III и IV. Насыщение бензола водой приводит к ощутимому гипсохромному сдвигу полосы соединения III (рис.2), что может быть использовано для определения  $\text{H}_2\text{O}$  в бензole, как это показано на примере других растворителей [24]. Однако значение  $\lambda_{\text{макс}}$  при этом лежит все еще в совершенно другой области спектра, нежели  $\lambda_{\text{макс}}$  в МЭ. В смеси соизмеримых количеств  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  значения  $\lambda_{\text{макс}}$  резко

отличаются от значений в бензole и гораздо ближе к значениям в пентаноле-1. Это согласуется с результатами опытов с соединением II: в пентаноле-1 и в его смесях с н-гексаном при объемных соотношениях спирт : углеводород 1:1 и 3:1 значения  $\lambda_{\text{макс}}$  равны 575 нм, 595 нм и 593 нм, соответственно, в то время как в н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$  значение  $\lambda_{\text{макс}}$  превышает 900 нм. В то же время, при введении в смесь бутанола-1 с бензолом максимально растворимого в ней количества  $\text{H}_2\text{O}$  значения  $\lambda_{\text{макс}}$  соединений III и IV отчетливо снижаются (табл.3).

При сравнении значений  $\lambda_{\text{макс}}$  сольватохромных бетаинов III и IV следует учесть одну важную особенность последнего соединения. В то время как в циклогексане и  $\text{CCl}_4$  значения  $\lambda_{\text{макс}}$  (IV) на 5-7 нм ниже, а в бензole – на 19 нм выше, чем  $\lambda_{\text{макс}}$  (III), в 1,4-диоксане разность составляет уже 36 нм, а в ацетонитриле, 2-метил-пропаноле-2 и в метаноле – 64 нм, 109 нм и 40 нм, соответственно [4,5]. Связь между положениями максимумов полос в 47 различных индивидуальных растворителях дается соотношением  $E_T(\text{IV}) = 4.940 + 0.781 E_T(\text{II})$  [5]. Как известно [2], две трет-бутильные группы в *ортого*-положениях создают оптимальные пространственные препятствия взаимодействию гидроксильной группы фенолов с молекулами растворителей (например, с акцепторами водородной связи). Естественно распространить этот вывод на взаимодействие фенолятных ионов с донорами водородных связей, тем более если учесть, что краситель IV – единственный из большой серии сольватохромных бетаинов, который удается выделить в кристаллическом виде без молекул воды [5]. Вероятно, этим и объясняются ощутимо меньшие гипсохромные сдвиги полосы соединения IV при переходе, например, от углеводородов к спиртам, чем это наблюдается для соединения III. Особенно явно проявляется эффект экранирования в полном отсутствии влияния малых добавок воды к бензолу на значение  $\lambda_{\text{макс}}$  соединения IV, тогда как для соединения III гипсохромный сдвиг составляет 19 нм (табл.3). Поэтому значения  $\lambda_{\text{макс}}$  обоих индикаторов в неионных и катионных МЭ соответствуют примерно одинаковому сольватному окружению. В МЭ с додецилсульфатом натрия соединение III обнаруживает гораздо менее полярное окружение, примерно соответствующее 2-метилпропанолу-2, в то время как полоса соединения IV смещается в коротковолновую область так сильно, как ни в одном индивидуальном растворителе, за исключением 2,2,2-трифторметана [5]. В качестве критерия полярности мы здесь принимаем значение параметра  $E_T$ , с учетом корреляции его для каждого из красителей со стандартным значением  $E_T(\text{II})$ . Поэтому в данном

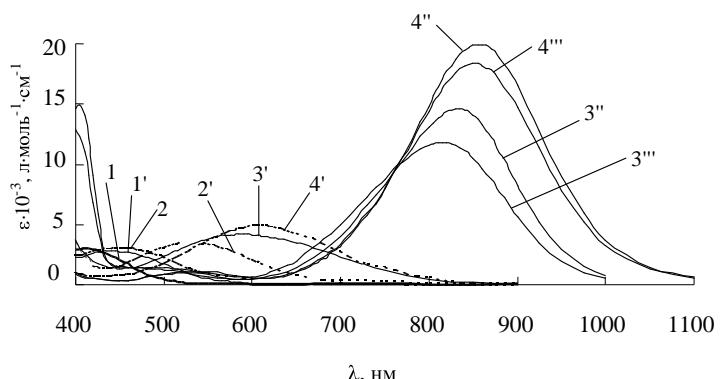


Рис.2. Спектры поглощения окрашенных форм В бетаинов I (1, 1'), II (2, 2'), III (3, 3'', 3'''), IV (4, 4'', 4''') в воде (1, 2), в МЭ н-гексана, стабилизированной цетилпиридиний хлоридом и пентанолом-1 при  $\phi$  1.3% (1', 2', 3', 4'), в сухом бензole (3'', 4''), в бензole, содержащем 0.02 об. % воды (3''', 4'''); 25°C.

контексте «полярность» среды отражает и способность к специфическим взаимодействиям, в частности, к образованию водородных связей. Заметим, что на макроскопической границе раздела вода – углеводород, как в присутствии, так и в отсутствие катионного, анионного или неионного ПАВ, максимум полосы красителя II находится при 600 нм [25], что соответствует значению  $E_T^N$  0.523.

**Таблица 3.** Положения максимумов полос поглощения бетаинов

Растворитель	соединение III		соединение IV	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_T$	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_T$
Бензол	833 <sup>a)</sup>	34.3	852 <sup>b)</sup>	33.6
Бензол + $H_2O$ <sup>b)</sup>	814	35.1	853	33.5
Пентанол-1	592 <sup>c)</sup>	48.3	654 <sup>d)</sup>	43.7
Бензол + пентанол-1 (1 : 1) <sup>e)</sup>	630	45.4	722	39.6
Бензол + пентанол-1 (1 : 1.85) <sup>e)</sup>	612	46.7	715	40.0
Бензол + пентанол-1 (1 : 2) <sup>e)</sup>	615	46.5	688	41.6
Бензол + пентанол-1 (1 : 2) <sup>e)</sup> + 2.6 об.% $H_2O$	600	47.6	680	42.0
Бутанол-1 + 1.3 масс.% $H_2O$	567	50.4	614	46.6
МЭ на основе неионных ПАВ	578-602	49.5-47.5	602	47.5
МЭ на основе катионных ПАВ	589	48.5	614	46.6
МЭ на основе анионного ПАВ	659	43.4	577	49.5

<sup>a)</sup> По литературным данным: 838 нм [4]. <sup>b)</sup> По литературным данным: 856 нм [5]. <sup>b)</sup> Содержание воды в бензоле: 0.02 об. %, или 0.011 моль/ л. <sup>c)</sup> По литературным данным [4]. <sup>d)</sup> По литературным данным [5]. <sup>e)</sup> Объемные соотношения.

В целом полученные результаты указывают на то, что сольватного окружения со значениями  $E_T^N$  ниже 0.4 для бетаинов Райхардта в каплях МЭ не удается зарегистрировать. Этот факт может быть объяснен двояко: либо окрашенные формы даже наиболее гидрофобных бетаинов в них не попадают, оставаясь лишь в поверхностном слое (называемом также «мембраной» и рассматриваемом иногда как отдельная псевдофаза [15]), либо более гидрофобных, действительно неполярных областей в дисперсной фазе вообще не имеется вследствие проникновения спиртов в микрокапли. Последнее представляется более правдоподобным, поскольку гидрофобность и липофильность в ряду исследованных индикаторов изменяется очень сильно.

**Равновесия в МЭ на основе катионных ПАВ.** Не только изменения значений  $\lambda_{\max}$  сольватохромных индикаторов, но и резкое снижение значений  $\epsilon_{\max}$  при переходе от бензола к МЭ (рис.2) дополнительно свидетельствует об изменении характера окружения бетаиновых диполей. Как и в системах на основе неионных ПАВ (табл. 2), значения  $\lambda_{\max}$  (III) в среднем выше, чем  $\lambda_{\max}$  (II). В зависимости от состава и концентрации микрофазы различие варьирует от 40 до 108 нм. Некоторые типичные значения  $pK_a^{ac}$  бетаинов в МЭ на основе катионных ПАВ представлены в табл. 4, 5. В целом можно констатировать заметное снижение  $pK_a^a$  по сравнению с МЭ на основе неионных ПАВ. Неполное связывание микрофазой, судя по данным рис.1, возможно лишь в случае соединения I при малых  $\phi$ . Результаты с МЭ, содержащими циклогексанол, характеризуются в целом худшей воспроизводимостью по сравнению с прочими системами. Кроме того, в системе цетилпиридиний хлорид – циклогексанол – н-гексан для соединения I с ростом значений  $\phi$  наблюдается не снижение, а увеличение значений  $pK_a^a$  (табл.4), сопровождающееся приближением значений  $\lambda_{\max}$  к значению в воде (444 нм, 435 нм и 420 нм при  $\phi$  0.5, 1.3 и 2.0%, соответственно). По данным табл. 4, 5 трудно проследить роль индивидуальности катионных ПАВ и вообще природы

компонентов МЭ в формировании значений  $pK_a^{ac}$ , хотя соотношение этих значений для различных индикаторов изменяется значимо. Разность значений  $pK_a^{ac}$  в «нейонных» и «катионных» МЭ для наиболее детально исследованных соединений II и III варьирует от 0.6 до 2.3 единицы, что ставит под сомнение саму возможность оценок значений  $\Psi$  заряженных поверхностей микрокапель по методике, часто используемой в случае мицелл ионных ПАВ, и сводящейся к приравниванию значения  $pK_a^i$  значению  $pK_a^{ac}$  в нейонных псевдофазах [ур.(5)]. В МЭ на основе катионных ПАВ значение  $pK_a^{ac}$  для соединения IV заметно выше, чем для других бетаинов. При этом разность между значениями  $pK_a^{ac}$  для бетаинов IV и II составляет 1.5 (табл.5), что согласуется с данными для «нейонных» систем (1.45, табл.2) и для 98.7%-ного бутанола-1 (1.65, табл.1). Данная разность резко возрастает (до 2.30) в МЭ на основе додецилсульфата натрия.

**Таблица 4.** Значения  $pK_a^a$  ( $\pm 0.1$ ) бетаинов (I–III) в МЭ «катионное ПАВ – циклогексанол – н-гексан», ионная сила 0.05 моль/л

$\phi$ , %	Цетилпиридиний хлорид			Цетилtrimетиламмоний бромид		
	I	II	III	I	II	III
0.5	8.0	7.0	7.3	7.4	—	—
1.3	8.5	7.0 <sup>a)</sup>	7.5 <sup>b)</sup>	7.4	7.5	7.8
2.0	8.5	7.2	7.6	7.0	7.6	7.7

<sup>a)</sup> В случае цетилпиридиний бромида: 7.0. <sup>b)</sup> В случае цетилпиридиний бромида: 7.4.

**Таблица 5.** Значения  $pK_a^{ac}$  бетаиновых красителей в МЭ на основе катионного ПАВ (цетилпиридиний хлорид – пентанол-1 – н-гексан);  $\phi = 1.3\%$ , буферные системы: фосфатные, ионная сила 0.05 моль/л

Соед.	$pK_a^{ac}$	$\lambda_{max}$ , нм	$\Delta pK_a^{ac}$ <sup>a)</sup>	$\Delta \lambda_{max}$ , нм <sup>b)</sup>
I	$7.78 \pm 0.08$	448	-0.77	36
II	$7.8 \pm 0.3$	533	-0.85	80
III	$7.36 \pm 0.10$	589	—	—
IV	$9.29 \pm 0.03$	614	—	—

<sup>a)</sup>  $\Delta pK_a^{ac} = pK_a^{ac} - pK_a^w$ . <sup>b)</sup>  $\Delta \lambda_{max} = \lambda_{max} - \lambda_{max}$  (в воде).

**Равновесия в МЭ на основе анионного ПАВ.** Здесь различия между соединениями II и III наиболее явственны (табл.6). При этом значения  $pK_a^{ac}$  соединений I и II совпадают, а значение для соединения III – на 1.8 единицы выше. Очень сильно (почти на 150 нм) различаются и значения  $\lambda_{max}$  соединений III и II. Между тем, в МЭ на основе как нейонных, так и катионных ПАВ положение максимумов поглощения и значения констант диссоциации у этих соединений гораздо ближе. Судя по данным табл. 1, в одном и том же растворителе в условиях, не слишком благоприятных для избирательной сольватации (бутанол-1 с массовой долей воды 1.3 %), значения  $pK_a$  соединений II и III практически совпадают. Поэтому несколько необычному поведению соединения III в системах с анионным ПАВ (табл.6) мы даем следующее объяснение. Вероятно, гидрофильная часть капель этих МЭ более гидратирована, чем в случае стабилизации другими ПАВ, по аналогии с известным фактом повышенной гидрофильности поверхности мицелл додецилсульфата натрия [7,26,27]. Внутренняя же часть микрокапель вполне гидрофобна, и перепад полярностей заметнее, чем в других МЭ. В результате альтернативой пребыванию соединения III в области повышенной гидрофильности (на поверхности микрокапель) оказывается расположение его в достаточно «осущенной» области внутри микрокапель.

**Таблица 6.** Значения  $pK_a^{ac}$  красителей в МЭ на основе анионного ПАВ (додецилсульфат натрия – пентанол-1 – бензол);  $\phi = 1.3\%$ , буферные системы: боратные, фосфатные, а также растворы  $\text{NaOH}$ ; ионная сила 0.05 моль/ л

Соед.	$pK_a^{ac}$	$\Delta pK_a^{ac}$	$\lambda_{\max}, \text{ нм}$	$\Delta \lambda_{\max}, \text{ нм}$
I	$10.36 \pm 0.03$	1.81	440	28
II	$10.35 \pm 0.11$	1.71	501–503	48–50
III	$12.1 \pm 0.3$	—	659	—
IV	$12.65 \pm 0.04$	—	577	—

Значение  $pK_a^{ac}$  соединения IV значительно выше, чем у прочих изученных бетаинов, в МЭ всех трех типов (табл.2,4-6), а малое отличие от значения  $pK_a^{ac}$  соединения III объясняется скорее спецификой локализации последнего в МЭ на основе додецилсульфата натрия. Известно, что значения  $pK_a$  4-замещенных 2,6-ди-трет-бутилфенолов как в воде, так и в органических растворителях могут существенно отличаться от значений для соответствующих 4-замещенных, не содержащих *ортого*-заместителей [2,28,29]. Так, в случае фенола и его 4-алкилпроизводных введение двух групп  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  в положения 2 и 6 повышает  $pK_a$  в воде на 1.7-2, а в метаноле и 50 об. %-ном водном этаноле – более чем на 3 единицы [28,29]. Изученные нами бетаины в протонированной форме  $\text{HB}^+$  можно рассматривать как производные 2,6-дизамещенных фенолов с электроноакцепторным заместителем 2,4,6-триарилпиридинием в положении 4. При этом, судя по значению  $pK_a^w$  соединения I (8.55), заместитель 2,4,6-трифенилпиридиний в *пара*-положении фенола примерно соответствует группам  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  ( $pK_a^w$  8.50 и 8.21, соответственно [28]). Введение электроноакцепторных групп уменьшает указанную разность. Так, при наличии в положении 4 заряженной группировки  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  значение  $pK_a$  2,6-ди-трет-бутилфенола в 50 %-ном водном этаноле на 2.0 единицы выше, чем 4- trimетиламмоний-фенола, в случае группы CN эта разность составляет 1.35, а в случае группы  $\text{NO}_2$  значение  $pK_a$  пространственно-затрудненного фенола становится даже на 0.4-0.5 единицы ниже, чем 4-нитрофенола [2,28,29]. То же наблюдается и в водном растворе, а в мицеллах цетилtrimетиламмоний бромида значение  $pK_a^{ac}$  2,6-ди-трет-бутил-4-нитрофенола уже на 1.2 единицы ниже, чем 4-нитрофенола [30]. В случае бетаинов разность  $pK_a$  (IV) –  $pK_a$  (I) в 98.7%-ном бутаноле-1 составляет 1.07 (табл.1), а в МЭ с цетилпиридиний хлоридом и с додецилсульфатом натрия разность  $pK_a^{ac}$  (IV) –  $pK_a^{ac}$  (I) составляет 1.5 и 2.3, соответственно. Между тем, судя по значениям  $\lambda_{\max}$  в спектрах форм В обоих красителей, изменение параметра  $E_T$  симбатно (а полярности, соответственно, – антибатно) изменению обсуждаемой разности  $pK_a$ .

Важно выяснить характер изменений  $pK_a^{ac}$  в условиях варьирования соотношений ПАВ – спирт. Данные табл. 7 показывают, что изменения как  $pK_a^{ac}$ , так и  $\lambda_{\max}$  соединения II остаются практически в пределах погрешностей, несмотря на изменение общего соотношения додецилсульфат натрия : пентанол-1 от 1 : 3.5 до 1 : 10.5. Несколько снижается интенсивность поглощения формы В. Поскольку изменение доли анионного ПАВ на поверхности мицелл додецилсульфата натрия («разбавление» заряженных групп спиртом) неизбежно должно было бы снизить значение  $|\Psi|$ , а вместе с ним – и  $pK_a^{ac}$  [26,27], то остается предположить, что на поверхности микрокапель указанное соотношение изменяется мало, а избыток пентанола-1 растворяется во внутренней, «углеводородной» области псевдофазы.

**Таблица 7.** Влияние соотношения компонентов в МЭ бензола, стабилизированных додецилсульфатом натрия и пентанолом-1, на спектральные свойства и  $pK_a^{ac}$  соединения II;  $\phi=1.3\%$ , ионная сила буферных растворов (бура + NaOH + NaCl) 0.05 моль/ л, pH от 10.4 до 10.6

Молярное соотношение <chem>C12H25OSO3Na : C5H11OH : C6H6</chem>	$\lambda_{max}$ , нм ( $\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$ , л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ ) (измерения при pH 13)	$pK_a^{ac} \pm 0.10$
1 : 7 : 4 <sup>a)</sup>	501-503 (3.82)	10.49
1 : 3.5 : 2	500 (3.50)	10.52
1 : 7 : 2	500 (3.76)	10.43
1 : 10.5 : 4	502 (3.21)	10.39

<sup>a)</sup> Это соотношение использовано, как правило, во всех опытах с микроэмulsionями на основе анионных ПАВ.

Электростатическая модель кислотно-основной диссоциации и природа МЭ. Разность значений  $pK_a^{ac}$  при переходе от МЭ на основе катионного ПАВ к МЭ, стабилизированным додецилсульфатом натрия, выражается уравнением (6), которое легко получить из уравнения (5). При этом принимаем, что  $f_B^m/f_{HB}^m \rightarrow 1$ , как это обычно делается при рассмотрении кислотно-основных равновесий в ионных мицеллах [7,26,27].

$$pK_a^{ac(-)} - pK_a^{ac(+)} = \lg \frac{\gamma_B^- \gamma_{HB}^+}{\gamma_{HB}^- \gamma_B^+} + \frac{(\Psi^+ - \Psi^-)F}{2.3RT} \quad (6)$$

В этом случае индексы «+» и «-» обозначают принадлежность к МЭ на основе катионных и анионных ПАВ, соответственно. В случае, если в качестве  $pK_a^{ac(+)}$  выбраны значения в системе цетилпиридиний хлорид – пентанол-1 – н-гексан, для соединений I-IV эта разность при ионной силе 0.05 моль/ л принимает значения 2.6, 2.6, 4.8 и 3.4, соответственно. Этот результат примечателен, поскольку, исходя из электростатической модели в классической редакции, следует ожидать постоянства указанной разности. В качестве возможных причин следует допустить как различие значений  $\gamma_B/\gamma_{HB}$  данного индикатора в различных МЭ, так и неодинаковость изменения этого отношения для разных индикаторов при переходе от катионных к анионным МЭ, а также различие значений электрического потенциала в областях локализации различных индикаторов в одной и той же МЭ. Если упрощенно рассматривать микрокаплю как сферу с поверхностным потенциалом  $\Psi$ , то такое же значение электрического потенциала сохраняется и в глубине псевдофазы. Тогда различия значений  $pK_a^{ac(-)} - pK_a^{ac(+)}$  для различных соединений можно отнести за счет значений  $\gamma_B/\gamma_{HB}$ , то есть за счет различий в характере сольватации ближайшим окружением. Рассмотрим причины возможных различий локализации соединений III и IV в микрокаплях. Если считать симбатными изменения липофильности и гидрофобности, а в качестве критерия последней принимать суммарный эффективный объем или площадь поверхности заместителей [31,32], а также инкременты заместителей, оцениваемые по вкладу в логарифм константы распределения между водой и октанолом-1 [33], то соединение III нужно признать гораздо более липофильным, чем соединение IV, которое, действительно, хуже растворяется в бензоле, чем соединение III. Однако соединение IV гораздо лучше защищено от H – связей, и в этом смысле может оказаться в некоторых системах гидрофобнее соединения III. Вероятно, в МЭ соединение III по причине большей липофильности глубже погружено в псевдофазу, чем соединение IV. Последнее, ориентируясь феноксидом в сторону водной фазы, в определенной степени гидратируется молекулами H2O, несмотря на стерические препятствия.

**Солевые эффекты.** Солевые эффекты дают дополнительную информацию о характере локализации индикаторов в микрокаплях (табл.8). Обычно для упрощения принимают  $f_B^m/f_{HB}^m \rightarrow 1$ , однако на примере МЭ, стабилизированных неионными ПАВ, видно, что при высоких значениях ионной силы это может быть не вполне верным, например, в

случае соединений **II** и **III**. Небольшие солевые эффекты зарегистрированы нами ранее и для бромтимолового синего [1]. В случае МЭ на основе ионных ПАВ солевые эффекты могут характеризовать значение  $\Psi$ . В случае МЭ на основе катионных ПАВ зависимость  $pK_a^{ac}$  от ионной силы объемной фазы в некоторых случаях достаточно традиционная, примерно такая же, как в случае мицелл катионных ПАВ, хотя и менее выраженная, чем в случае детально исследованного нами ранее индикатора бромтимолового синего [25]. В других системах какой-либо отклик значений  $pK_a^{ac}$  на ионную силу объемной фазы вовсе отсутствует (табл.8). Солевые эффекты в неионных МЭ можно объяснить проникновением ионов соли в гидрофильный поверхностный слой микрокапель, представляющий собой по существу водно-органическую смесь. В случае МЭ на основе ионных ПАВ данный эффект может также иметь место, искажая традиционную картину экранирования поверхностного заряда, наблюдающуюся практически во всех без исключения мицеллярных системах.

**Таблица 8.** Значения  $pK_a^{ac}$  в МЭ при различной ионной силе объемной фазы

Ионная сила, моль/ л (NaCl+буферные компоненты)	Твин-80–бутанол-1– н-гексан		Цетилпиридиний хлорид–пентанол-1– н-гексан		Цетилtrimетил- аммоний бромид– циклогексанол– н-гексан		Додецилсульфат натрия– пентанол-1– бензол	
	соед. <b>II</b>	соед. <b>III</b>	соед. <b>II</b>	соед. <b>III</b>	соед. <b>II</b>	соед. <b>III</b>	соед. <b>IV</b>	
0.05	9.22	9.27	7.79	7.36	7.5	12.1	12.6	
0.20	8.97	9.09	7.94	7.59	7.6	11.9	12.1	
0.50	9.01	8.89	8.18	7.88	7.6	12.1	12.0	

Среди других примеров, указывающих на сложность равновесий в МЭ по сравнению с равновесиями в мицеллах, следует упомянуть зарегистрированное в некоторых случаях влияние концентрации щелочи на положение максимумов полос. Так, спектральные данные для соединений **III** и **IV** в системе на основе анионного ПАВ, представленные в таблицах, получены при концентрации NaOH 0.1 моль/ л. При повышении концентрации щелочи до 0.5 моль/ л полоса соединения **IV** смещается батохромно на 11 нм, а соединения **III** – гипсохромно на 21 нм. В то же время, в смеси 0.1 моль/ л NaOH + 0.5 моль/ л NaCl положение максимумов такое же, как и в отсутствие соли. Поэтому для соединения **IV** в анионных МЭ коэффициент молярного поглощения формы **B**, необходимое для расчетов  $pK_a^a$ , определяли итерационным методом [34]. Для соединений **I** и **II** варьирование концентраций NaOH (при pH > 13) не приводило к изменению полос поглощения.

### **Выходы**

Соединение **II** и ранее применялось как комбинированный кислотно-основный и сольватохромный индикатор при изучении мицелл и липосом [7]. Настоящее исследование, проведенное с МЭ, показывает полезность применения целого набора бетаинов Райхардта. Как правило, информация, полученная с помощью значений  $pK_a^{ac}$  и спектров поглощения, согласуется.

Суммируя полученные нами спектральные данные, можно заключить, что область локализации даже самых липофильных бетаинов характеризуется значением параметра полярности  $E_T^N$  не ниже 0.4, и наличие в микрокаплях «чистого» углеводородного ядра маловероятно. Это согласуется как с представлениями о микрокаплях как о «распухших» мицеллах [9], так и с современными сведениями об их строении [15]. С другой стороны, важно подчеркнуть, что для любого индикатора в той или иной МЭ мы всегда наблюдали только одну полосу переноса заряда. Таким образом, несмотря на исключительно выраженную сольватохромию бетаинов Райхардта, для них не удается обнаружить наличия двух явно выраженных состояний в псевдофазе – адсорбированного и абсорбированного, – которые наблюдались для некоторых других соединений в мицеллах

ПАВ [35] и в липосомах фосфолипидов [36], хотя именно в МЭ, с учетом их неоднородности, можно было бы ожидать подобного явления.

Авторы выражают благодарность М.А.Добробабе и Л.Н.Козлитиной за помощь в проведении экспериментов, а профессору Хр. Райхардту (Университет г. Марбурга, Германия) – за предоставление препаратов бетаиновых красителей и ценной информации о свойствах этих соединений.

### Экспериментальная часть

Хлориды натрия и калия, фосфорная кислота были квалификации ХЧ, гидрофосфат натрия – ЧДА, бура была очищена двойной перекристаллизацией. Растворы хлороводородной кислоты готовили разбавлением HCl из стандарт-титров. Для приготовления буферных растворов и для стандартизации растворов кислот использовался защищенный от CO<sub>2</sub> раствор NaOH, концентрация которого устанавливалась по бифталату калия. Использовали бромид цетилtrimетиламмония и додецилсульфат натрия фирмы Sigma (99% основного вещества), бромид N-цетилпиридина – Черкасского завода химреактивов, хлорид N-цетилпиридина (Минхимпром), очищенный перекристаллизацией, а также неионогенные ПАВ фирмы Sigma: Бридж 35, Тритон X-100, Твин 80. Органические растворители были квалификации Ч и ХЧ. Бензол и толуол очищали промыванием серной кислотой и щелочью, с последующей перегонкой над металлическим натрием. Содержание влаги контролировали по значениям  $\lambda_{\text{max}}$  соединения III. Спирты очищали по стандартным методикам и контролировали на отсутствие альдегидов по поглощению в УФ области. Бетаиновые красители были предоставлены профессором Хр. Райхардтом; по его данным, препараты I-III содержали 6-12, 2 и 3 молекулы воды, соответственно. Исходные МЭ на основе неионных ПАВ приготавливались смешением 14.65 г ПАВ с 5.1 мл спирта, затем в смеси растворяли 2 мл углеводорода и добавляли 11.85 мл воды. При приготовлении исходных МЭ на основе катионных ПАВ 0.0047 моль ПАВ смешивали с 2.2-2.3 мл спирта, 0.64 мл углеводорода и добавляли 5.5 мл воды [37], а в случае анионного ПАВ – 0.25 г додецилсульфата натрия смешивали с 0.61 мл пентанола-1, 0.33 мл бензола и 4 мл воды [38]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного, а значения ф рассчитывали с учетом содержания воды в исходной МЭ. Ранее [1] в некоторых случаях исходные растворы красителей готовились в 96%-ном этаноле, но доля последнего в рабочих растворах не превышала 2%. Растворимость воды в смеси пентанола-1 с бензолом оценивалась методом изотермического титрования. Контроль pH в объемной фазе осуществляли при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом (жидкостное соединение – 1 моль/ л раствор KCl), градуированной по стандартным буферным растворам (pH 1.68, 3.56, 4.01, 6.86, 9.18; 25.0±0.1°C). Значения pH варьировали при помощи фосфатных либо боратных (бура + HCl; бура + NaOH) буферных растворов, а также растворов NaOH (при pH > 12). Ионная сила растворов создавалась добавками NaCl. Спектрофотометрическое определение значений  $pK_a^a$  проводили, как описано ранее [1]. Для соединения I проводилось специальное исследование солевых эффектов в водных растворах NaCl (0.025-0.30 моль/ л). Исходные растворы соединения I готовились в воде, а прочих бетаинов – непосредственно в исходной МЭ до ее разбавления водой. Рабочие концентрации красителей при измерении индикаторного отношения варьировались в пределах (0.1-10)·10<sup>-5</sup> моль/ л и составляли как правило 1·10<sup>-5</sup> моль/ л. Спектры красителей измеряли на приборах СФ-26 и СФ-46 в кюветах от 0.1 до 5 см против холостых растворов, поглощение которых почти не отличалось от поглощения воды. Светопоглощение красителей в бензole подчиняется закону Бугера в области концентраций по крайней мере от 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-4</sup> моль/ л. Разности значений  $pK_a$  красителей в смеси бутанола-1 с водой при массовой доле спирта 98.7% определяли спектрофотометрически, сравнивая значения  $[\text{HB}^+]/[\text{B}]$  соединений I-IV, измеренные в диэтилбарбитуратных или этилфенилбарбитуратных буферных растворах одинакового

состава. Все значения  $\lambda_{max}$  определяли по описанной методике [39] из спектров, измеренных при 25°C.

### Литература

1. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Тычина О.Н. Журнал общей химии. 2000. Т.70. №12. С.1963-1971.
2. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 352 с.
3. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
4. Laurence C., Nicolet P., Reichardt C. Bull. Soc. Chim. 1987. P.125-130.
5. Libor T. Diplomarbeit. Philipps-Universitat Marburg, 1995.
6. Stadnicka K., Milart P., Olech A., Olszewski P.K. J. Mol. Struct. 2002. V.604. P.9-18.
7. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V.81. P.95-106.
8. Kessler M. A., Wolfbeis O. S. Chem. Phys. Lipids. 1989. V.50. P.51-56.
9. Zachariasse K., Nguen Van Phuc, Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V.85. No.18. P.2676-2683.
10. Reichardt C. Chem. Rev. 1994. V.94. No.8. P.2319-2358.
11. Gorbenko G.P., Mcchedlov-Petrossyan N.O., Chernaya T.A. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1998. V.94. No.15. P.2117-2125.
12. Seeboth A., Kriwanek J., Vetter R. J. Mater. Chem. 1999. V.9. P.2277-2278.
13. Rottmann C., Avnir D. J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. No.24. P.5730-5734.
14. Райхардт Хр. Вестник ХГУ. 1999. №437. Химия. Вып.3(26). С.9-16.
15. Микроэмulsionи. Структура и динамика. Под ред. С.Е. Фриберга и П. Ботореля. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 320 с.
16. Organized Solution in Science and Technology, S.E. Friberg and B. Lindman (eds), N.Y.: Marcel Dekker, Inc. 1992. 410 p.
17. Laradji M., Guo H., Grant M., Zuckermann M.J. Ternary systems containing surfactants. In: Advances in Chemical Physics. V.89, Ed. I. Prigogine and S.A. Rice. 1995. Jon Wiley & Sons, Inc. P.159-238.
18. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. Коллодный журн. 2000. Т.62. Вып.6. С.860-862.
19. Mente S.R., Marconelli M. J. Phys. Chem. B. 1999. V.103. No.36. P.7704-7719.
20. Бейтс Р. Определение pH. Л.: Химия, 1972. 400 с.
21. Vodolazkaya N.A., Mcchedlov-Petrossyan N.O., Heckenkemper G., Reichardt C. В печати.
22. Тычина О.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 2000. 19 с.
23. Мчедлов-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В. Вестник ХНУ. 2001. №532. Химия. Вып.7 (30). С.130-134.
24. Vitha M.F. J. Chem. Educ. 2001. V.78. No.3. P.370-372.
25. Perera J.M., Stevens G.W., Grieser F. Colloids and Surfaces. 1995. V.85. P.185-192.
26. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. J.Chem.Soc., Faraday Trans. 1. 1989. V.85. No.3. P.561-578.
27. Loginova L.P., Samokhina L.V., Mcchedlov-Petrossyan N. O., Alekseeva V.I., L.P. Savvina. Colloids and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Aspect. 2001. V.193. No.1-3. P.207-219.
28. Cohen L.A., Jones W.M. J. Amer. Chem. Soc. 1963. V.85. P.3397-3402.
29. Rochester C.H., Rossall B. J. Chem. Soc. (B). 1967. P.743-748.
30. Minch M.J., Giaccio M., Wolff R. J. Am. Chem. Soc. 1975. V.97. No.13. P.3766-3772.
31. Leo A., Hansch C., Elkins D. Chem. Rev. 1971. V. 71. No.6. P.525-616.
32. Kellogg G.E., Abraham D.J. Eur. J. Med. Chem. 2000. V.35. P.651-661.
33. Valsaraj K.T., Thibodeaux L.J. Separation Sci. and Technol. 1990. V.25. No.4. P.369-395.
34. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. М.: Химия, 1986. 2-е изд. 200 с.

35. James A.D., Robinson B.H., White N.C. J. Colloid Interface Sci. 1977. V.59. No.2. P.328-336.
36. Clarke R.J. Biochim. Biophys. Acta. 1997. V.1327. P.269-278.
37. Letts K., Mackay R.A. Inorg. Chem. 1975. V.14. No.12. P.2990-2993.
38. Berthod A., Saliba C. Analusis. 1986. P.414-420.
39. Langhals H. GIT Fachz. Lab. 1991. Bd.35. No.7. S.766-771.

*Поступила в редакцию 22 ноября 2002 г.*

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). Yu.V.Isaenko, S.T.Goga, N.O.Mchedlov-Petrossyan. Ionic equilibria of 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1)-phenoxide derivatives in microemulsions' oil in water'.

Acid/base equilibria of four solvatochromic Reichardt dyes of different hydrophobicity were studied in microemulsions (ME) of hydrocarbons in water. The ME were stabilized by surfactants (nonionic, cationic, and anionic) and alcohols. The apparent dissociation constants of indicator dyes were determined, and their dependence on the nature and concentration of the organic pseudophase was discussed. The microenvironments of even the most lipophilic betains are correspond to the values of the normalized polarity parameter  $E_T^N \geq 0.4$ .