

УДК 544.77.022.532 + 544.164.032.732 + 547.97

## БЕТАИНОВЫЕ ИНДИКАТОРЫ РАЙХАРДТА КАК СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ПРОБЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

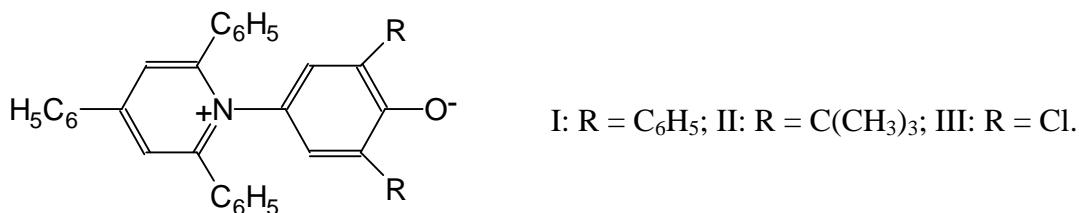
© 2002 Ю.В.Исаенко, Н.А.Водолазкая, Н.О.Мчедлов-Петросян

Измерены спектры поглощения сольватохромных бетаиновых красителей 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дифенилфенолята, 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дитретбутилфенолята и 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-2,6-дихлорфенолята в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия, цетилпиридиний хлорида и нонилфенола-12. Сделаны выводы о характере гидратации различных мицелл, а также о глубине погружения бетаинов разного строения в мицеллярные псевдофазы.

Мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и подобные им микрообъекты представляют значительный интерес для химической кинетики, фотохимии, аналитической химии, а также нанотехнологии, являясь средами для проведения разнообразных физико-химических процессов и химических реакций. Поэтому разностороннее исследование мицелл ПАВ является актуальной проблемой.

Важным инструментом исследований свойств мицелл является применение сольватохромных проб [1,2]. Однако при этом следует учитывать, что подобные реагенты дают информацию прежде всего о своем ближайшем окружении (микроокружении). Локализация же проб различного строения в мицеллах может существенно различаться. Этим может объясняться известный разнобой в «эффективных» значениях диэлектрической проницаемости, найденных при помощи различных сольватохромных проб [1].

Бетаины Райхардта обладают наиболее мощной сольватохромией из известных на сегодня красителей [2]. Вместе с тем, большая часть данных о сольватохромии бетаинов в мицеллах относится на сегодня к стандартному красителю 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-феноксиду (соединение I) [3-7]. Поэтому в настоящем сообщении излагаются результаты исследования мицелл анионного, катионного и неионного ПАВ с помощью двух других индикаторов того же ряда (соединения II и III).



Препараты красителей были любезно предоставлены профессором Хр. Райхардтом. Использовались препараты анионного ПАВ н-додецилсульфата натрия, ДСН, (99% основного вещества) фирмы Сигма и хлорида цетилпиридиния, ЦПХ, (98%) фирмы Мерк, а также неионного ПАВ нонилфенола-12 (НФ-12) производства Союзнефтехимпром (Казань, СССР). Спектры измерены главным образом при pH 12 (NaOH) и концентрациях красителей  $(1.5\text{--}9)\times 10^{-5}$  моль/л, в кюветах длиной 5 см. В случае ЦПХ измерения велись в боратных буферных растворах, pH 10, так как в сильнощелочной среде растворы катионного ПАВ желтеют, вероятно, вследствие размыкания пиридиниевого цикла. Концентрация ПАВ в воде составляла главным образом 0.01 моль/л, и в некоторых опытах варьировалась. Полученные при 25°C данные представлены в таблице 1, типичные спектры даны на рис.1. Анализ спектров поглощения при различных концентрациях ПАВ подтвердил полноту связывания сольватохромных проб при 0.01 моль/л.

Значения максимумов полос поглощения ( $\lambda_{\max}$ , нм) рассчитывались из спектров по методике, рекомендованной в литературе [12]; значения параметра полярности Димрота-Райхардта (в ккал/моль; 1 ккал = 4.184 кДж) рассчитывались по формуле  $E_T=28591/\lambda_{\max}$ .

Уже давно известно [2-4,13], что значение  $\lambda_{\max}$  соединения I в мицеллах неионного и катионного ПАВ близки, и существенно (примерно на 40 нм и более) превышают значение  $\lambda_{\max}$  в мицеллах анионных ПАВ. Это соответствует разности значений  $E_T$  от 4.2 до 4.4 ккал/моль. Измерения, проведенные с соединением II, подтверждают такую закономерность, причем значения  $\lambda_{\max}$  в мицеллах НФ-12 и ЦПХ в среднем на 54 нм выше, чем в мицеллах ДСН (таблица 1), что соответствует разности значений  $E_T$  4.5-4.6 ккал/моль. Для соединения III наблюдается та же тенденция, но различия значений как  $\lambda_{\max}$ , так и  $E_T$  существенно меньше (14-21 нм и 2-3 ккал/моль, соответственно).

**Таблица 1.** Значения  $\lambda_{\max}$  бетаинов в мицеллярных растворах ПАВ (0.01 моль/л) при pH 10-12, а также в некоторых растворителях  
(по литературным данным [2,8,9])

	I	II	III
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cl
Объем R, <sup>a,b</sup> нм <sup>3</sup>	0.125	0.113	0.024
$\Delta \lg P^B$	3.20	3.36	1.13
$\lambda_{\max} (\pm 2)$ , нм:			
В воде	453 <sup>г</sup>	— д	409 <sup>е</sup>
В мицеллах ДСН	497	555 <sup>ж</sup>	437
В мицеллах НФ-12	538	610	451
В мицеллах ЦПХ	536 <sup>з</sup>	608	458 <sup>и</sup>
В CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	479	505	—
В CH <sub>3</sub> OH	516	564	442
В CH <sub>3</sub> CN	628	704	516
В (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOH	662	736	536
В (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	687	762	551

<sup>a</sup> По литературным данным [10]. <sup>b</sup> Объем атома водорода: 0.0072 нм<sup>3</sup>. <sup>в</sup> Инкремент заместителя R, по данным о распределении в системе вода/н-октанол [11]. <sup>г</sup> Измерения коэффициента молярного поглощения (3128 л/(моль см)) проведены в присутствии 0.8% этанола. <sup>д</sup> Соединение II в воде нерастворимо. <sup>е</sup> По литературным данным [9] значение коэффициента молярного поглощения составляет 2060 л/(моль см). <sup>ж</sup> В восьми растворах NaOH с увеличением pH от 12.65 до 13.23 значение  $\lambda_{\max}$  соединения II плавно возрастает от 560 нм до 571 нм. <sup>з</sup> Измерения коэффициента молярного поглощения (4896 л/(моль см)) проведены в присутствии 0.8% этанола. <sup>и</sup> По литературным данным [9], в мицеллярных растворах цетилtrimетиламмоний бромида  $\lambda_{\max} = 462$  нм.

В целом можно констатировать, что для соединений I, II значения  $\lambda_{\max}$  на 200-300 нм ниже, чем в сухих или влажных углеводородах. В то же время, судя по значениям  $\lambda_{\max}$ , характер локализации цвиттерионных структур различных соединений в одних и тех же мицеллах неодинаков. Естественно, причины этого различия нужно искать в строении красителей. При этом сравнивать нужно в общем случае не сами экспериментально найденные значения  $\lambda_{\max}$  (i), а разности экспериментальных и рассчитанных значений:  $\Delta\lambda_{\max}(i) = \lambda_{\max}(i, \text{эксперим.}) - \lambda_{\max}(i, \text{рассчит.})$ . Значения  $\lambda_{\max}(i, \text{рассчит.})$  находят как  $28591/E_T(i)$ , причем  $E_T(i)$  рассчитывают из значений  $E_T(I)$ , определенных для данного вида мицелл, при помощи корреляционных уравнений, построенных по данным для различных растворителей:

$$E_{T(II)} = 4.940 + 0.781 E_{T(I)}, n = 47, r = 0.943; \quad [8] \quad (1)$$

$$E_{T(III)} = 10.11 + 0.97 E_{T(I)}, n = 11, r = 0.991. \quad (2)$$

Параметры уравнения (2) рассчитаны нами по литературным данным [9], причем в расчетах использованы значения  $E_{T(I)}$ , определенные в этой работе при 22°C и несколько отличающиеся от результатов группы Хр. Райхардта [8], представленных в табл.1; имеются указания на нелинейность зависимости  $E_{T(III)}$  от  $E_{T(I)}$  в некоторых водно-органических смесях [14]. Принимая, таким образом, за начало отсчета значения  $\lambda_{max}$  соединения I, можно увидеть, что для соединения II значения  $\Delta\lambda_{max}$  в мицеллах ДСН, ЦПХ и НФ-12 составляют -18, -8 и -6 нм, соответственно.

Напрашивается вывод о том, что микроокружение во всех случаях более полярное (более гидратированное), чем можно было ожидать исходя из спектров соединений I и II в различных индивидуальных растворителях. На этом основании можно было бы даже предположить, что диполь II меньше погружен в мицеллярную псевдофазу, чем стандартный диполь I. Однако ниже будет показано, что это, вероятно, не так.

Для соединения III в том же ряду (ДСН → ЦПХ → НФ-12) значения  $\Delta\lambda_{max}$  убывают:  $\Delta\lambda_{max}(III) = 3, -5$  и  $-9$  нм, соответственно, то есть в мицеллах ДСН микроокружение у индикатора III менее полярное, а в мицеллах катионного и особенно неионного ПАВ – более полярное, чем у стандартного индикатора I. Если при этом учесть, что в воде  $\Delta\lambda_{max}(III) = 8$  нм, то следует признать, что 2,6-дихлорпроизводное (III) находится в более гидрофильной области, чем стандартный бетаин I. Особенно велико различие в значениях  $\lambda_{max}$  (III, рассчит.) и  $\lambda_{max}$  (III, эксперим.) в мицеллах неионного ПАВ, поскольку в объемистой оксиэтиленовой мантине таких мицелл глубина погружения реагентов различной гидрофобности может существенно различаться. О большей гидрофильности соединения III по сравнению с соединением I говорят как значения объемов заместителей (хлор и фенил, соответственно), так и значения  $\Delta\lg P$  (табл.1). В водно-органических смесях [14] окружение 2,6-дихлорпроизводного (III) также более «водное», чем у стандартного индикатора Райхардта I.

Гидрофобность индикаторов I и II сравнительно близка (табл.1). Кроме того, как известно [8], две трет-бутильные группы в орто-положениях создают максимальные пространственные препятствия взаимодействию фенолятных ионов с молекулами растворителей (например, с донорами водородной связи). В результате значения  $\lambda_{max}$  соединения II в углеводородах примерно такие же, как соединения I, а в полярных растворителях – гораздо выше (табл.1). Это и обусловливает значения параметров ур.(1), а отсюда – и «ожидаемые» высокие значения  $\lambda_{max}$  (II) в мицеллах. В то же время, как уже было сказано, окружение у 2,6-дигидротрет-бутильного производного (II) в мицеллах гораздо более гидратированное, чем у стандартного бетаина I. Вероятно, причина заключается в следующем. Диполи II за счет гидрофобного взаимодействия связаны мицеллами ПАВ, но последние все же достаточно сильно гидратированы. В результате возникает такой значительный контакт фенолятного фрагмента с донорами водородных связей, который не наблюдается в других жидких средах. В самом деле, соединение II нерастворимо не только в воде, но даже в глицерине [8]. Наиболее низкое значение  $\lambda_{max}$  (II) зарегистрировано в 2,2,2-трифторэтаноле: 505 нм (табл.1).

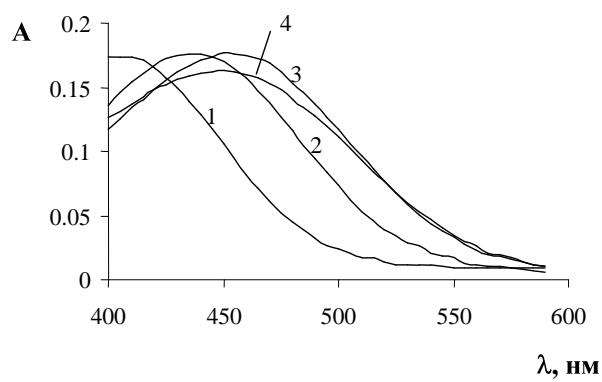


Рис.1. Спектры поглощения красителя III ( $1.7 \times 10^{-5}$  моль/ л) в воде (1), в мицеллярных растворах (0.01 моль/ л) ДСН (2), НФ-12 (3) и ЦПХ (4).

В мицеллах катионного и неионного ПАВ значения  $\lambda_{\max}$  соединений I и II различаются на 72 нм, примерно так же, как в диполярных аprotонных растворителях. В хорошо гидратированных мицеллах ДСН различие несколько меньше (58 нм), в спиртах – еще меньше (табл. 1).

В целом можно утверждать, что микроокружение сольватохромных индикаторов I и II примерно одинаковое, а индикатора III – более полярное, что может быть обусловлено его большей экспонированностью в область водной фазы и согласуется с его наименьшей гидрофильностью в ряду исследованных бетаинов.

Авторы выражают глубокую признательность профессору Хр. Райхарду (Университет Филиппса, г. Марбург, Германия) за предоставление препаратов синтезированных им бетаиновых красителей и информации о свойствах этих соединений, а также доценту В.В. Иванову – за обсуждение проблемы липофильности и аддитивности инкрементов заместителей.

### Литература

1. Кузьмин М.Г., Зайцев Н.К. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Электрохимия. 1988. Т.28. С.248-394.
2. Reichardt C. Chem Rev. 1994. V.94. P.2319-2358.
3. Zachariasse K.N., Van Phuc N., Kozankiewicz B. J. Phys. Chem. 1981. V.85. No.18. P.2676-2683.
4. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V.81. P.95-106.
5. Novaki L. P., El Seoud O. A. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V.1. No.8. P.1957-1964.
6. Novaki L.P., El Seoud O.A. Langmuir. 2000. V.16. No.1. P.35-41.
7. Rottmann C., Avnir D. J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. No.24. P.5730-5734.
8. Libor T. Diplomarbeit. Philipps-Universitat Marburg. 1995.
9. Kessler M.A., Wolfbeis O.S. Chem. Phys. Lipids. 1989. V.50. P.51-56.
10. Langhals H. GIT Fachz. Lab. 1991. V.35. P.766-771.
11. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.:Химия, 1972. 352 с.
12. Leo A., Hansch C., Elkins D. Chem. Rev. 1971. V.71. No.6. P.525-616.
13. Мчедлов-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Химическая физика. 1996. Т.15. №11. С.105-125.
14. Park J.H., Dallas A.J., Chau P., Carr P.V. J. Chromatogr. A. 1994. V.677. P.1-9.

Поступила в редакцию 29 ноября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). Yu.V.Isaenko, N.A.Vodolazkaya, N.O.Mchedlov-Petrossyan. Reichardt's betaine indicators as solvatochromic probes for examination of micellar solutions of colloidal surfactants.

Absorption spectra of solvatochromic betaine dyes 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-diphenylphenolate, 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-di-tert-butylphenolate, and 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-2,6-dichlorophenolate were measured in micellar solutions of sodium n-dodecyl sulfate, cetylpyridinium chloride, and nonylphenol-12 in water. Conclusions were made concerning the hydration character of various micelles, as well as about depth of penetration of different betaines into the micellar pseudophases.