

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՇԱՀԻՆՅԱՆ ԳՈՀԱՐ ԱՇՈՏԻ

Ն-ՀԵՊՏԱՆ–ԱՕՏ (ՆԱՏՐԻՈՆԻ ԴԻՕԿՏԻԼ ՍՈՒԼՖՈՍՈՒԿՑԻՆԱՏ)–ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ
ՖԱԶ ՇՐՋՎԱԾ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ.00.04 – “Ֆիզիկական քիմիա” մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2017

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б. НАЛБАНДЯНА НАН РА

ШАГИНЯН ГОАР АШОТОВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ
СИСТЕМ Н-ГЕПТАН–АОТ (ДИОКТИЛСУЛЬФОСУКЦИНАТ НАТРИЯ)–
ПОЛЯРНАЯ ФАЗА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – “Физическая химия”

ЕРЕВАН 2017

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝	քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Շ.Ա. Մարգարյան
Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝	քիմ. գիտ. դոկտոր Պ.Ս. Ղուկասյան
	ֆիզմաթ. գիտ. դոկտոր Վ.Գ. Բարխուդարյան
Առաջատար կազմակերպություն՝	Խ. Աբովյանի անվան հայկական պետական մանկավարժական համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2017թ. մարտի 9-ին ժամը 15⁰⁰-ին, ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում գործող ՀՀ ԲՈՀ-ի 017 “Քիմիա” մասնագիտական խորհրդում (0014, Երևան, Պ. Սևակի փ. 5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գրադարանում:
Ատենախոսության սեղմագիրն առաքված է 2017թ. փետրվարի 7-ին:

017 Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար, քիմիական գիտությունների թեկնածու	Հ.Գ. Հակոբյան
---	---------------

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете

Научный руководитель:	доктор хим. наук, профессор Ш.А. Маркарян
Официальные оппоненты:	доктор хим. наук П.С. Гукасян доктор физ.-мат. наук В.Г. Бархударян
Ведущая организация:	Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна

Защита диссертации состоится 9-ого марта 2017г. в 15⁰⁰ часов на заседании Специализированного совета 017 ВАК РА “Химия” при Институте химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики НАН РА.
Автореферат диссертации разослан 7-ого февраля 2017г.

Ученый секретарь Специализированного совета 017, кандидат хим. наук,	А.Г. Акопян
---	-------------

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Исследование микроэмульсий типа вода в масле представляет большой интерес, поскольку такие системы способны растворять гидрофильные вещества в органических растворителях. Благодаря этому свойству обращенные мицеллярные системы используются в качестве микрореакторов для проведения разных химических и биологических реакций, в которых участвуют гидрофильные и гидрофобные реагенты. Эти системы также широко используются в синтезе наночастиц как подходящая среда, что придает большую значимость исследованиям обращенных мицеллярных систем, поскольку в настоящее время нанотехнология используется для диагностики и лечения множества заболеваний. Благодаря структурному сходству с биологическими мембранами, обращенные мицеллы применяются также как модели мембран. Неводные микроэмульсии, содержащие полярные органические растворители, используются и в промышленности косметики.

Обращенные мицеллярные системы представляют собой нанокapли полярной фазы (в основном водные), покрытые монослоем поверхностно активного вещества (ПАВ), которые равномерно распределены в неполярном органическом растворителе. Среди ПАВ, формирующих обращенные мицеллы, чаще всего используется бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия, известный также как Аэрозоль-ОТ (АОТ). Он способен формировать обращенные мицеллы при разных неполярных растворителях (алканы, ароматические углеводороды, галоалканы и т.д.) без использования со-ПАВ и может растворять большое количество воды: $W=[\text{вода}]/[\text{АОТ}]=40\div60$ в зависимости от температуры и органического растворителя.

Обращенные мицеллы могут образоваться и при использовании других полярных растворителей вместо воды. Эти растворители должны иметь большую диэлектрическую постоянную и незначительную растворимость в неполярной фазе. В последнее время исследование неводных микроэмульсий представляет большой интерес, так как большинство органических реагентов мало растворимы или практически не растворимы в воде. Использование неводных растворителей приводит к увеличению растворимости и реакционной способности реагентов в гетерогенных системах. Однако при использовании неводных растворителей размеры нанокapлей (W) ограничены и их максимальная величина меняется в области от 2 до 6, поскольку при больших количествах полярной фазы микроэмульсия разлагается. При данных значениях W не происходит полное сольбилизирование полярных групп молекулы ПАВ, поэтому использование водных растворов органических полярных растворителей в качестве полярной фазы представляет большой интерес. Как таковые служат водные растворы диметилсульфоксида (ДМСО), диэтилсульфоксида (ДЭСО), N,N -диметилформамида (ДМФ) и ацетонитрила (АЦН), которые имеют биомедицинское значение.

Цель работы. Целью диссертационной работы является выяснение влияния концентрации ПАВ и размера нанокapли, покрытой монослоем ПАВ, на некоторые физико-химические свойства (кажущийся объем, вязкость, микровязкость и микрополярность нанокapли, жесткость мицеллярной поверхности и т.д.) обращенной мицеллярной системы n -гептан/АОТ/полярная фаза и выявление эффекта количества и природы неводного органического растворителя (ДМСО, ДЭСО, ДМФ, АЦН) на свойства микроэмульсии АОТ. В работе содержится также исследование обращенных мицелл спектроскопическими методами поглощения и флуоресценции с использованием основания акридинового оранжевого (АОВ) в качестве молекулярной пробы.

Для осуществления поставленной цели нами были приняты к разрешению следующие задачи:

- исследование влияния диалкилсульфоксида (ДМСО, ДЭСО) на объемные и транспортные свойства обращенной мицеллярной системы н-гептан/АОТ/вода;
- изучение влияния органического полярного растворителя на объемные свойства мицеллярной системы с использованием других апротонных полярных растворителей (ДМФ и АЦН);
- выявление природы межмицеллярных взаимодействий в зависимости от концентрации АОТ;
- исследование микровязкости и микрополярности мицеллярного ядра используя молекулярную пробу;
- изучение эффекта размера наноклапты на макроскопические и микроскопические свойства водных микроэмульсий.

Научная новизна. В работе впервые проведено комплексное исследование ДМСО (ДЭСО, ДМФ и АЦН) содержащих обращенных мицелл н-гептан/АОТ/вода в зависимости от концентрации АОТ и размера наноклапты. Впервые исследовано влияние концентрации неводного апротонного растворителя на физико-химические свойства микроэмульсий. Подробно исследованы обращенные мицеллы н-гептан/АОТ/вода+ДМСО и растворы вода+ДМСО методами поглощения и флуоресценции с использованием молекулярной пробы.

Практическая ценность. Практическая ценность диссертационной работы заключается в том, что полученные данные могут быть использованы в гетерогенных каталитических реакциях, в которых участвуют не растворимые в воде или мало растворимые реагенты. Полученные результаты позволяют выявить влияние природы и количества неводного полярного растворителя на физико-химические свойства и структурные характеристики водных микроэмульсий. Выявление таких свойств может быть полезным для контролирования и оптимизирования условий гетерогенных каталитических реакций и синтеза наночастиц.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинаре кафедры физической химии ЕГУ и на следующих научных конференциях:

- VI конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем”, 8-12 ноября, 2011, Иваново, РФ;
- Международная конференция “Современные проблемы химической физики”, 9-12 октября, 2012, Ереван, РА;
- Young Scientists’ Conference “New Aspects in Molecular Biotechnology and Biochemistry”, 27-28 июня, 2013, Ереван, РА;
- International Conference “Frontiers in Chemistry, Armenia”, 25-29 августа, 2013, Ереван, РА;
- 4th International Conference of Young Scientists “Chemistry Today-2014”, 18-22 августа, 2014, Ереван, РА;
- XII Всероссийская конференция с международным участием “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, 29 июня-03 июля, 2015, Иваново, РФ;
- IV International Conference “Current Problems of Chemical Physics”, 5-9 октября, 2015, Ереван, РА.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 научных работ, в том числе 7 статей и 7 тезисов.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, аббревиатуры и списка литературы, насчитывающего 145 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах, включает 31 рисунок и 20 таблиц.

Краткое содержание работы.

Во введении кратко описывается структура диссертационной работы, обсуждаются ее цель, актуальность и научное значение.

Первая глава посвящена рассмотрению вопросов относительно структуры, классификации и формирования обращенных мицеллярных систем. Рассмотрены условия эффективного формирования обращенных мицелл при использовании чистых или водных растворов органических полярных растворителей. Кратко изложены физико-химические и биологические свойства водных растворов ДМСО, ДЭСО, ДМФ и АЦН. Подробно описаны свойства молекулярной пробы АОВ в гомогенных растворах и микрогетерогенных мицеллярных системах.

Вторая глава посвящена описанию использованных материалов, методов (денситометрия, вискозиметрия, электропроводимость, УФ-вид и флуоресцентная спектроскопия, флуоресцентная анизотропия), процедур приготовления растворов и проведения экспериментов.

В третьей главе приведены экспериментальные данные и их обсуждения.

В конце работы приведены выводы, использованные аббревиатуры и список использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние концентрации ПАВ на объемные и транспортные свойства обращенной мицеллярной системы н-гептан/АОТ/полярная фаза

Влияние концентрации ПАВ на объемные и транспортные свойства обращенной мицеллярной системы н-гептан/АОТ/вода+ДМСО (ДЭСО, ДМФ, АЦН) исследовано методами денситометрии, вискозиметрии и электропроводимости. Концентрация АОТ изменялась от 0.106 до 1.912 моль/кг. В качестве полярной фазы использовались водные растворы ДМСО, ДЭСО, ДМФ и АЦН. Объемные соотношения воды и органического растворителя составляли 5/1; 3/1; 1/1 (ДМСО/вода), 5/1 (ДЭСО/вода), 5/1; 1/1; 1/3; 1/5 (ДМФ/вода) и 5/1; 1/1; 1/3 (АЦН/вода). Измерения плотности и вязкости проводились в температурном интервале от 298.15 до 313.15 К, а электрическая проводимость измерялась при температурах от 293.15 до 323.15 К. С помощью значений плотности были вычислены значения кажущегося объема полярной фазы, используя уравнение (1):

$$\phi V_3 = \frac{M_3}{\rho} + \frac{\rho_1 - \rho}{\rho \cdot \rho_1} \left(\frac{M_2 \cdot m_2 + 1}{W \cdot m_2} \right) \quad (1)$$

где M_3 – средняя молярная масса полярной фазы, M_2 – молярная масса ПАВ, m_2 – молярная концентрация ПАВ, ρ_1 и ρ – плотности систем н-гептан/АОТ и н-гептан/АОТ/полярная фаза, соответственно.

На рис.1 и рис.2 приведены зависимости кажущегося объема полярной фазы от концентрации АОТ мицеллярных систем н-гептан/АОТ/вода+ДМСО и н-гептан/АОТ/вода+ДЭСО при $W=10$ ($W=[\text{полярная фаза}]/[\text{АОТ}]$) и $T=298.15$ К.

Из рис.1 видно, что с добавлением и с повышением концентрации ДМСО кажущийся объем полярной фазы увеличивается. Это можно объяснить вкладом двух

основных факторов. При наличии ДМСО и с повышением его концентрации с одной стороны уменьшается полярность полярной системы, а с другой стороны – усиливается взаимодействие между молекулами воды и ДМСО. В результате конкурентное взаимодействие между полярной фазой и полярными группами АОТ слабеет, что приводит к расширению монослоя ПАВ, т.е. к увеличению ϕV .

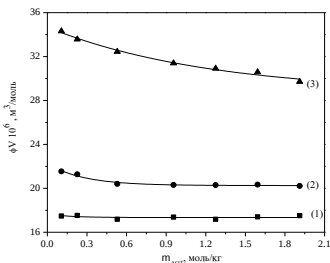


Рис.1. Зависимость кажущегося объема полярной фазы от молярной концентрации АОТ при 298.15 K и W=10. (1) вода, (2) 5вода/1ДМСО, (3) 1вода/1ДМСО

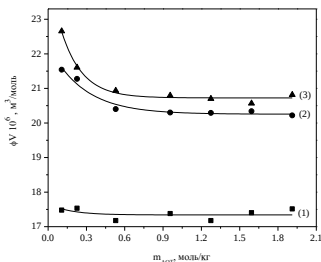


Рис.2. Зависимость кажущегося объема полярной фазы от молярной концентрации АОТ при 298.15 K и W=10. (1) вода, (2) 5вода/1ДМСО, (3) 5вода/1ДЭСО

Из рис.2 следует, что при равном объемном соотношении вода/ДМСО (ДЭСО) в случае ДЭСО ϕV больше по сравнению с ДМСО и с водой. Увеличение ϕV по сравнению с водой происходит по той же самой причине, что и в случае ДМСО. Однако стоит отметить, что межмолекулярное притягательное взаимодействие ДЭСО-вода сильнее, чем взаимодействие ДМСО-вода. В результате ослабление конкурентного взаимодействия полярная фаза-АОТ более ярко выражено и в последствии ϕV становится больше.

Из рис.1 и рис.2 также видно, что с повышением концентрации АОТ происходит уменьшение ϕV , что более выражено в случаях ДМСО и особенно ДЭСО. Это связано с развитием межмицеллярных взаимодействий. При наличии в полярной фазе ДМСО и ДЭСО объем мицеллярного ядра увеличивается, что приводит к увеличению вероятности встречи и столкновения мицелл. В результате этих столкновений образуются мицеллярные агрегаты и везикулы, и эффективный объем мицелл, а следовательно и мицеллярного ядра уменьшается. Из полученных результатов видно, что при наличии ДЭСО уменьшение ϕV больше, что означает усиление межмицеллярных взаимодействий.

Образование мицеллярных агрегатов должно изменить и форму мицеллярных единиц. Последнее можно выявить с помощью зависимостей относительной вязкости от объемной доли мицелл (ϕ). Известно, что в разбавленных дисперсных системах при отсутствии взаимодействий между диспергированными частицами, зависимость относительной вязкости от объемной доли частиц линейная. Однако, при достаточно высоких концентрациях ПАВ зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от ϕ отклоняется от линейности. Зависимости относительной вязкости от объемной доли для мицеллярных систем н-гептан/АОТ/полярная фаза приведены на рис.3 и рис.4.

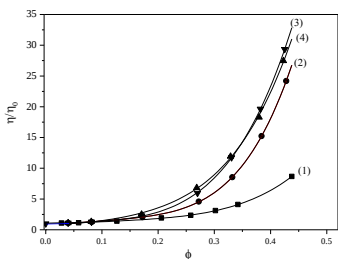


Рис.3. Зависимость относительной вязкости от объемной доли при 298.15 K и $W=10$: (1) в отсутствие полярной фазы, (2) вода, (3) 5вода/1ДМСО, (4) 1вода/1ДМСО

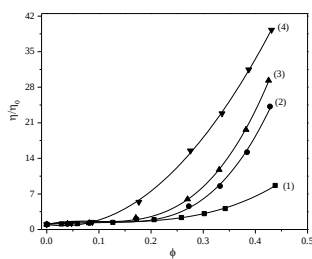


Рис.4. Зависимость относительной вязкости от объемной доли при 298.15 K и $W=10$: (1) в отсутствие полярной фазы, (2) вода, (3) 5вода/1ДМСО, (4) 1вода/1ДМСО

Из рис.3 и рис.4 видно, что зависимость является прямолинейной только при малых концентрациях АОТ, что означает, что мицеллы имеют сферическую форму. С повышением концентрации АОТ происходит отклонение от линейности за счет межмицеллярных взаимодействий. Последнее более ярко выражено при наличии сульфоксидов, особенно ДЭСО. Полученный результат еще раз доказывает, что в присутствии ДМСО и с повышением его концентрации межмицеллярные взаимодействия становятся сильнее. Система более склонна к формированию мицеллярных агрегатов при наличии ДЭСО в мицеллярном ядре.

Для определения ϕV полярных фаз вода+ДМФ и вода+АЦН были измерены плотности обращенных мицеллярных систем н-гептан/АОТ/вода+ДМФ и н-гептан/АОТ/вода+АЦН. Зависимости кажущегося объема от концентрации АОТ при 298.15 K приведены на рис.5.

Из полученных данных следует, что кажущийся объем полярной фазы вода+ДМФ больше, по сравнению с объемом полярной фазы вода+АЦН. Более того, с повышением содержания органического растворителя разница между значениями ϕV увеличивается.

Известно, что кажущийся объем можно представить следующим образом:

$$\phi V^0 = V_{BB} + V_{пустота} - V_{сжатие} \quad (2)$$

где V_{BB} объем Ван дер Ваальса, $V_{пустота}$ – объем ассоциируемый с объемом пустого пространства, $V_{сжатие}$ – уменьшающий объем в результате взаимодействий с молекулами воды. Полученный результат можно объяснить тем, что по сравнению с АЦН у ДМФ составляющая $(V_{BB} + V_{пустота})$ намного больше за счет размеров отдельных молекул, а $V_{сжатие}$ – меньше, поскольку в данном концентрационном интервале взаимодействие между молекулами воды и ДМФ намного слабее, чем взаимодействие между молекулами воды и АЦН. С повышением концентраций ДМФ и АЦН вклад выше упомянутых факторов становится значительнее, что и приводит к увеличению разницы между значениями кажущегося объема.

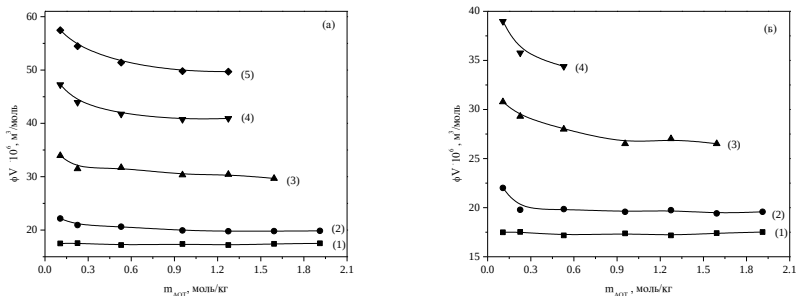


Рис.5. Зависимость кажущегося объема от молярной концентрации АОТ при 298.15 К и $W=10$. (а) – (1) вода, (2) 5вода+1ДМФ (v/v), (3) 1вода+1ДМФ (v/v), (4) 1вода+3ДМФ (v/v), (5) 1вода+5ДМФ (v/v); (б) – (1) вода, (2) 5вода+1АЦН (v/v), (3) 1вода+1АЦН (v/v), (4) 1вода+3АЦН (v/v)

Из рис.5 видно, что с повышением концентрации АОТ кажущиеся объемы полярных фаз вода+ДМФ и вода+АЦН резко уменьшаются по сравнению с водой, что можно объяснить развитием межмицеллярных взаимодействий и структурными изменениями. С повышением концентрации АОТ, как и в случае сульфоксидов, образуются мицеллярные агрегаты и эффективный объем полярной фазы уменьшается.

Из числа транспортных свойств кроме вязкости исследована также электропроводимость мицеллярных систем. Известно, что электрическая проводимость мицеллярных систем очень чувствительна к микроструктуре этих систем. Так как обращенные мицеллы формируются в неполярной среде можно ожидать, что проводимость раствора не будет велика. Однако, при достижении определенного порогового значения температуры или объемной доли частиц, проводимость обращенной мицеллярной системы может увеличиться в несколько раз (100÷1000 раз и больше). Это явление известно как перколяция электрической проводимости и характеризуется резким повышением электропроводимости в зависимости от температуры или объемной доли частиц. Зависимости проводимости от температуры при разных концентрациях АОТ мицеллярных систем н-гептан/АОТ/вода, н-гептан/АОТ/вода+ДМСО и н-гептан/АОТ/вода+ДЭСО приведены на рис.6.

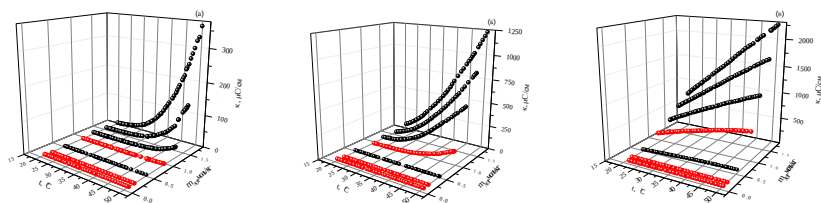


Рис.6. Зависимость электрической проводимости от температуры при молярной концентрации АОТ от 0.106 до 1.912 моль/кг. (а) н-гептан/АОТ/вода, (б) н-гептан/АОТ/5вода+1ДМСО (v/v), (в) н-гептан/АОТ/5вода+1ДЭСО (v/v).

Из рис.6 следует, что по сравнению с водой, при наличии ДМСО резкое увеличение κ менее выразительно, которое полностью отсутствует при наличии ДЭСО. Это означает, что ДМСО и ДЭСО действуют как добавки, сопротивляющиеся перколяции. Такое воздействие связано со способностью ДМСО и ДЭСО сольбилировать катионы, а в данном случае ионы Na^+ . В результате образованные комплексы проникают глубже в поверхность мицеллярного ядра и экранизируют влияние полярных групп АОТ. Из полученных данных можно утверждать, что у ДЭСО способность сольбилировать щелочные катионы сильнее.

С помощью уравнения Арениуса можно определить значения энергии активации перколяции:

$$\kappa = A \exp(-E_n / RT) \text{ или } \ln \kappa = \ln A - E_n / RT \quad (3)$$

Из зависимости $\ln \kappa$ от $1/T$ были вычислены значения E_n , которые, вместе с поправочными коэффициентами представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения энергии активации перколяции для обращенных мицеллярных систем н-гептан/АОТ/полярная фаза при $W=10$

$m_{\text{АОТ}}, \text{ моль/кг}$	$E_n, \text{ кДж/моль}$		
	н-гептан/АОТ/ вода	н-гептан/АОТ/ 5вода+1ДМСО (v/v)	н-гептан/АОТ/ 3вода+1ДМСО (v/v)
0.956	-	103 ± 0.9973	78 ± 0.9936
1.275	160 ± 0.9939	82 ± 0.9751	70 ± 0.9839
1.593	146 ± 0.9982	74 ± 0.9750	61 ± 0.9865
1.912	112 ± 0.9919	67 ± 0.9769	56 ± 0.9838
	н-гептан/АОТ/ 1вода+1ДМСО (v/v)	н-гептан/АОТ/ 5вода+1ДЭСО (v/v)	
0.956	67 ± 0.9866	30 ± 0.9546	
1.275	59 ± 0.9845	30 ± 0.9708	
1.593	53 ± 0.9829	30 ± 0.9812	
1.912	51 ± 0.9872	29 ± 0.9825	

Из таблицы 1 следует, что при наличии в мицеллярном ядре ДМСО и с повышением его концентрации энергия активации уменьшается. Это можно объяснить тем, что в динамическом процессе перколяции разъединение объединенных мицелл является стадией, определяющей скорость процесса. В случае ДЭСО E_n не совсем является энергией активации перколяции, однако нами были вычислены значения E_n - основываясь на том, что при наличии ДЭСО в системе формируются мицеллярные агрегаты и κ резко увеличивается. Разъединение мицеллярных агрегатов при наличии ДМСО и особенно ДЭСО происходит легче за счет сильного взаимодействия сульфоксидов с водой, что приводит к ослаблению взаимодействий вода-АОТ.

Исследование влияния размера наноклапты на свойства мицеллярной системы н-гептан/АОТ/полярная фаза

Исследования влияния размера наноклапты на свойства мицеллярной системы представляют большой интерес. Денситометрическим и более чувствительными спектроскопическими (поглощения, флуоресценции и флуоресцентной анизотропии)

методами были исследованы системы н-гептан/АОТ/вода, н-гептан/АОТ/вода+ДМСО (ДЭСО, ДМФ, АЦН). Концентрация АОТ сохранялась неизменной и равной 0.106 моль/кг, при которой мицеллы имеют сферическую форму.

С помощью измерений плотности были определены значения плотности системы и ϕV полярной фазы в системах н-гептан/АОТ/вода и н-гептан/АОТ/вода+ДМСО (ДЭСО) с объемными соотношениями 5/1 (вода/ДМСО, вода/ДЭСО), 3/1 и 1/1 (вода/ДМСО). На рис.7 и рис.8 представлены зависимости ϕV от W .

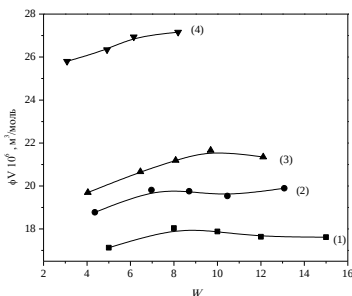


Рис. 7. Зависимость кажущегося объема полярной фазы от W при 298.15 К. (1) вода, (2) 5вода+1ДМСО (v/v), (3) 3вода+1ДМСО (v/v), (4) 1вода+1ДМСО (v/v).

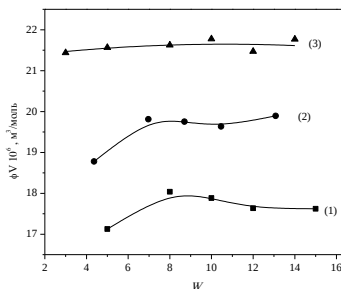


Рис. 8. Зависимость кажущегося объема полярной фазы от W при 298.15 К. (1) вода, (2) 5вода+1ДМСО (v/v), (3) 5вода+1ДЭСО (v/v)

Из рис.7 и рис.8 видно, что во всех случаях в начале с повышением W объем увеличивается, а дальнейшее повышение W приводит к уменьшению ϕV и кривые имеют точку перелома около $W \approx 8-10$. Последнее связано с полной сольubilизацией полярных групп АОТ. Известно, что для полной сольubilизации одной молекулы АОТ требуются 12 молекул воды, а ион Na^+ может удерживать в своей гидратной оболочке только 6 молекул воды. Получается, что для полной сольubilизации полярных групп АОТ нужно 6 молекул воды, т.е. $W=6$. Из зависимости ϕV от молярной концентрации полярной фазы, с помощью эмпирического уравнения Массона, можно вычислить предельный кажущийся объем, который представляет собой парциальный молярный объем при бесконечном разбавлении:

$$\phi V = \phi V^0 + S_v \sqrt{m} \quad (4)$$

Значения ϕV^0 полярных фаз вода, 5вода+1ДМСО (v/v) и 5вода+1ДЭСО (v/v) представлены в таблице 2.

Полученный результат показывает, что значения ϕV^0 увеличиваются как с добавлением сульфоксидов, так и с повышением температуры. Кроме того, значения ϕV^0 увеличиваются в следующем порядке: вода < ДМСО < ДЭСО, что в основном связано со значениями V_{BB} и $V_{нучмона}$, так как ϕV^0 можно представить уравнением (2).

Таблица 2

Значения предельного кажущегося объема полярных фаз при разных температурах

T, К	$\phi V_0 \times 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$		
	вода	5вода/1ДМСО	5вода/1ДЭСО
273.15	16.38 ± 0.07	16.81 ± 0.05	20.60 ± 0.04
278.15	16.55 ± 0.09	17.03 ± 0.09	20.64 ± 0.04
283.15	16.74 ± 0.10	17.23 ± 0.09	20.77 ± 0.04
288.15	16.88 ± 0.11	17.42 ± 0.09	20.85 ± 0.04
293.15	16.91 ± 0.09	17.49 ± 0.09	20.95 ± 0.04
298.15	17.01 ± 0.09	17.81 ± 0.09	21.36 ± 0.04

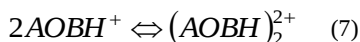
Зависимость ϕV^0 от температуры представляется следующим уравнением:

$$\phi V^0 = a + bT + cT^2 \quad (5)$$

где производная ϕV^0 второго порядка при постоянном давлении $\left(\frac{\partial^2 \phi V^0}{\partial T^2} \right)_p$, которая

известна также как постоянная Геплера, характеризует структурообразующие и структуроразрушающие свойства добавки. Значения постоянной Геплера положительные как для ДМСО, так и для ДЭСО, что означает, что они являются структурообразующими добавками.

Влияние размера нанокapли также исследовано спектроскопическими методами поглощения и флуоресценции. Учитывая то, что в исследуемой системе нет веществ, содержащих хромофорную группу, нами использована молекулярная проба. В качестве молекулярной пробы использовано основание акридинового оранжевого (АОВ). Наш выбор обоснован тем, что АОВ является очень чувствительным к таким свойствам мицеллярных систем, как микровязкость и микрополярность. При наличии даже незначительного количества протона происходит протонирование АОВ, образуя АОВН^+ , что, в свою очередь, может взаимодействовать с соседним ионом – образуя димерные $((\text{АОВН})_2^{2+})$ и полимерные частицы, согласно следующим уравнениям:



В работе использованы низкие концентрации АОВ ($\approx 10^{-5}$ М), т.е. возможно формирование только димерных частиц, так как для образования полимерных форм концентрация АОВ должна быть не меньше 10^{-3} М. Протонированная форма АОВ нерастворима в неполярных растворителях и остается в мицеллярном ядре. Положительно заряженные частицы АОВ могут взаимодействовать с отрицательно заряженными группами АОТ, и такое взаимодействие сильно повлияет на фотофизические свойства АОВ.

Для исследования фотофизических свойств АОВ в мицеллах необходимо в начале исследовать ее свойства в гомогенных системах, т.е. в н-гептане, в ДМСО, в воде и в растворе ДМСО-вода. В воде АОВ имеет два слоя поглощения при 468 и 490 нм, которые относятся к димеру $((\text{АОВН})_2^{2+})$ и протонированному мономеру (АОВН^+) , соответственно. В растворе ДМСО спектр поглощения имеет только один пик при 428 нм соответствующий основанию АО. В н-гептане, как и в ДМСО, присутствует только одна форма – основание АО, а полоса поглощения имеет один

пик при 417 нм. При добавлении ДМСО к водному раствору АОВ спектр поглощения значительно меняется (рис.9).

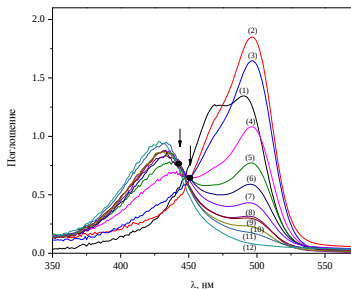


Рис.9. Спектр поглощения АОВ в зависимости от концентрации ДМСО. Молярная доля ДМСО: (1) 0; (2) 0.17; (3) 0.39; (4) 0.51; (5) 0.59; (6) 0.63; (7) 0.68; (8) 0.69; (9) 0.71; (10) 0.74; (11) 0.81; (12) 1; $[OAO]=4.31 \times 10^{-5} M$.

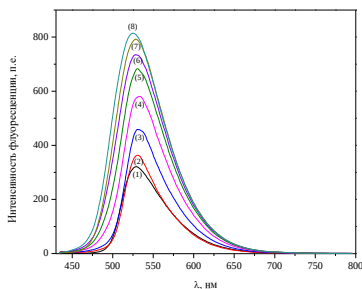


Рис.10. Спектр флуоресценции АОВ в зависимости от концентрации ДМСО. Спектр эмиссии снимался при длине волны возбуждения 425 нм. Молярная доля ДМСО (1) 0; (2) 0.17; (3) 0.39; (4) 0.51; (5) 0.59; (6) 0.69; (7) 0.74; (8) 1; $[OAO]=1.1 \times 10^{-5} M$.

Из рис.9 видно, что при малых концентрациях ДМСО пик при 468 нм снижается, а пик при 490 резко возрастает. Дальнейшее добавление ДМСО приводит к снижению пика при 490 нм, появлению нового пика при 428 нм и наблюдается изобестическая точка при 450 нм. Наличие изобестической точки означает, что в реакции (6) достигнуто равновесие. Полученный результат показывает, что ДМСО превращает формирование протонированной формы АО – направляя (6) реакцию в сторону образования основания АО. На рис.10 приведены спектры флуоресценции АОВ в смешанном растворителе ДМСО-вода, которые подтверждают результаты, полученные из спектров поглощения. С повышением концентрации ДМСО интенсивность флуоресценции растет и принимает максимальное значение в растворе АОВ в ДМСО. Как известно, в ДМСО присутствует только основание АО, а значит, что квантовый выход у основания АО больше по сравнению с протонированной мономерной формой АО. Повышение интенсивности флуоресценции с увеличением концентрации ДМСО еще раз подтверждает, что с повышением содержания ДМСО количество основания АО увеличивается. При большом содержании ДМСО появляется вторая изобестическая точка при 443 нм, что означает, что в системе достигнуто новое равновесие за счет самоассоциации ДМСО. Из спектра поглощения вычислены концентрации оснований АО, протонированной мономерной и димерной форм АО с помощью уравнений (8), (9) и (10) и представлены в таблице 3:

$$A(\lambda_1) = \varepsilon_{AOB}(\lambda_1)[AOB] + \varepsilon_{AOBH^+}(\lambda_1)[AOBH^+] + \varepsilon_{(AOBH)_2^{2+}}(\lambda_1)[(AOBH)_2^{2+}] \quad (8)$$

$$A(\lambda_2) = \varepsilon_{AOB}(\lambda_2)[AOB] + \varepsilon_{AOBH^+}(\lambda_2)[AOBH^+] + \varepsilon_{(AOBH)_2^{2+}}(\lambda_2)[(AOBH)_2^{2+}] \quad (9)$$

$$[AOB]_{\text{общ}} = [AOB] + [AOBH^+] + 2[(AOBH)_2^{2+}] \quad (10)$$

Таблица 3

Концентрации основания, протонированного мономера и димера АО в растворе ДМСО-вода

Молярная доля ДМСО	[АОВ], М	[АОВН ⁺], М	[(АОВН) ₂ ²⁺], М
0	-	1.77×10 ⁻⁵	1.27×10 ⁻⁵
0.17	1.27×10 ⁻⁶	2.69×10 ⁻⁵	7.47×10 ⁻⁶
0.39	7.1×10 ⁻⁶	2.39×10 ⁻⁵	6.08×10 ⁻⁶
0.51	2.25×10 ⁻⁵	1.56×10 ⁻⁵	2.51×10 ⁻⁶
0.59	2.94×10 ⁻⁵	1.07×10 ⁻⁵	1.52×10 ⁻⁶
0.63	3.36×10 ⁻⁵	7.90×10 ⁻⁶	8.05×10 ⁻⁷
0.68	3.67×10 ⁻⁵	5.43×10 ⁻⁶	4.93×10 ⁻⁷
0.69	3.87×10 ⁻⁵	3.52×10 ⁻⁶	4.53×10 ⁻⁷
0.71	3.92×10 ⁻⁵	3.06×10 ⁻⁶	4.22×10 ⁻⁷
0.74	4.03×10 ⁻⁵	2.06×10 ⁻⁶	3.90×10 ⁻⁷
0.81	4.15×10 ⁻⁵	1.33×10 ⁻⁶	1.27×10 ⁻⁷
1	4.31×10 ⁻⁵	-	-

На рис.11 приведены спектры поглощения АОВ в мицеллярных системах. В мицеллярной системе спектр поглощения имеет два пика при 468 и 490 нм, что означает, что в микрогетерогенной системе образуются протонированный мономер и димер, а основание АО отсутствует, т.е. АО полностью протонирован. Изобестическая точка появляется при 470 нм, что означает, что равновесие достигнуто в реакции (7), т.е. между протонированным мономером и димером АО. С помощью уравнений (8)-(10) вычислены концентрации АОВН⁺ и (АОВН)₂²⁺, учитывая, что [АОВ]=0, а λ_1 и λ_2 представляют собой 468 и 490 нм, соответственно.

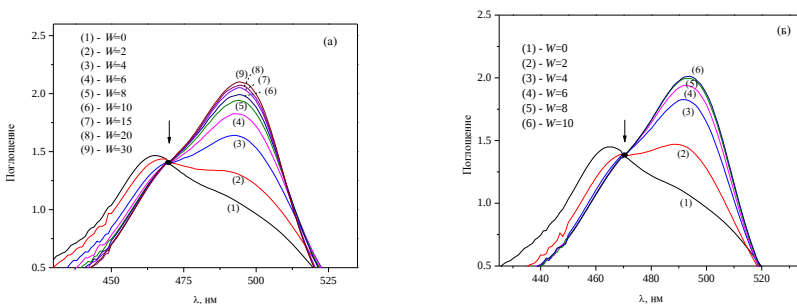


Рис.11. Спектры поглощения АОВ в обращенных мицеллярных системах *n*-гептан/АОТ/вода (а) и *n*-гептан/АОТ/вода+3ДМСО (v/v) (б).

Используя значения концентраций можно вычислить постоянную равновесия реакции (7) и стандартное изменение энергии Гиббса с помощью следующих уравнений:

$$K_d = \frac{[(\text{АОВН})_2^{2+}]}{[\text{АОВН}^+]^2} \quad (11) \quad \text{и} \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (12)$$

Следует отметить, что по сравнению с объемной средой, где K_d уменьшается в четыре раза (от $4.04 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$ до $1 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$), в мицеллярной среде K_d уменьшается только в два

раза при равных концентрациях ДМСО (от $6.67 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$ до $3.90 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$). Очевидно, что по сравнению с гомогенной системой, в мицеллярном растворе ДМСО не влияет на реакцию (6). Причиной тому может быть сильное электростатическое взаимодействие между положительными ионами АО и отрицательными полярными группами АОТ. В результате ионы АО остаются связанными к полярным группам АОТ и основание не формируется. С повышением W K_d резко уменьшается. Это означает, что с ростом размера наноклапты доступ воды к мицеллярной поверхности растет и диссоциация димерных частиц происходит легче.

На рис.12 приведены спектры флуоресценции АО в мицеллярных системах. Видно, что с повышением концентрации ДМСО интенсивность флуоресценции возрастает, т.е. с добавлением ДМСО концентрация частиц, которые способны к флуоресценции, растет. А как известно, в данном концентрационном интервале только основание АО и протонированный мономер АО способны к флуоресценции.

Так как основание полностью протонировано, значит повышается концентрация AOBH^+ , т.е. ДМСО способствует диссоциации димерной формы.

Учитывая то, что протонированный мономер АО нерастворим в воде, можно предположить, что он в основном расположен в мицеллярном ядре и на поверхности. Более подробную информацию можно получить изучением флуоресцентной анизотропии АО в мицеллах. Для вычисления флуоресцентной анизотропии снимались спектры флуоресценции при разных позициях поляризаторов возбуждения и эмиссии. Анизотропия вычисляется с помощью следующего уравнения:

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad (13)$$

где I_{VV} относится к интенсивности флуоресценции, когда поляризаторы возбуждения и эмиссии ориентированы вертикально, I_{VH} – интенсивность флуоресценции, когда поляризатор возбуждения ориентирован вертикально, а поляризатор эмиссии – горизонтально. G фактор определяется по следующему уравнению

$$G = I_{HV} / I_{HH} \quad (14)$$

где I_{HV} и I_{HH} относятся к выше указанным параметрам при горизонтальной позиции поляризатора возбуждения.

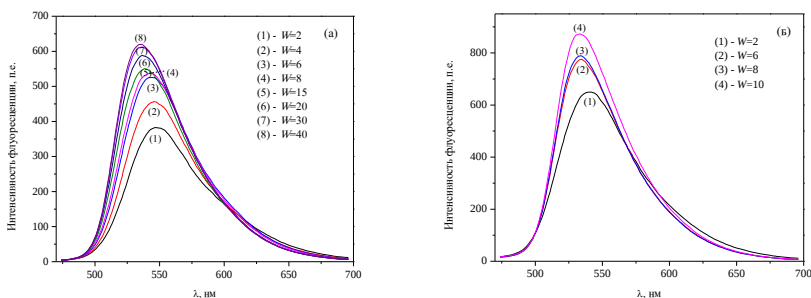


Рис.12. Спектры флуоресценции АОВ в мицеллярных системах n -гептан/АОТ вода (а) и n -гептан/АОТ/вода+3ДМСО (v/v) (б) при разных W . Спектры эмиссии снимались при длине волны возбуждения 425 нм. $[\text{AOB}] = 1.18 \times 10^{-5} \text{ М}$

На рис.13 представлена зависимость флуоресцентной анизотропии от W при разных объемных соотношениях вода/ДМСО.

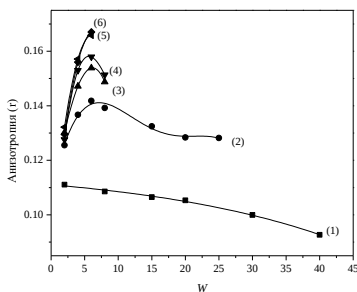


Рис.13. Зависимость флуоресцентной анизотропии АОВ от W при разных содержаниях полярной фазы (1) вода, (2) 1вода+1ДМСО, (3) 1вода+3ДМСО, (4) 1вода+5ДМСО, (5) 1вода+7ДМСО, (6) 1вода+9ДМСО.

Из рис.13 следует, что в мицеллярной системе значения анизотропии значительно больше по сравнению со значениями r в гомогенных растворах. С повышением W значения r уменьшаются, однако даже при максимальном достигнутом W значения r больше, чем в воде, в ДМСО и в n -гептане. Это означает, что микросреда пробы в мицеллярном ядре сильно отличается от окружения в объемной фазе. С повышением размера наноклапты (W) вращательная свобода пробы становится больше, не достигая при этом величины гомогенной среды. С добавлением ДМСО значения r значительно возрастают, т.е. при наличии ДМСО микроокружение АОВ становится более твердым и ДМСО способствует перемещению АО на поверхность мицеллярного ядра. Как и при исследовании объемных свойств, так и в данном случае наблюдается переломная точка в зависимости анизотропии от W около $W \approx 6$ по причине сольубилизации полярных групп АОТ.

Нами вычислена флуоресцентная анизотропия в мицеллярных системах, где в качестве полярной фазы были использованы растворы вода+ДМФ и вода+АЦН. В таблице 4 приведены значения анизотропии в зависимости от W для мицеллярных систем n -гептан/АОТ/вода, n -гептан/АОТ/вода+ДМФ и n -гептан/АОТ/вода+АЦН.

Как и в случаях ДМСО и ДЭСО, так и в данном случае значения анизотропии АО в мицеллярной среде намного больше, чем значения в чистых растворителях (n -гептан, вода). Однако при наличии ДМФ и АЦН значения r меньше по сравнению с водой (таблица 4). Кроме того, и в случае ДМФ, и в случае АЦН повышение концентрации полярного органического растворителя приводит к уменьшению анизотропии. В данном случае значительный вклад имеет вязкость растворителей, поскольку известно, что вязкость имеет большое влияние на значение r . У АЦН значение вязкости почти в три раза меньше, чем у ДМФ, что является основной причиной того, что значения анизотропии в присутствии АЦН меньше по сравнению с ДМФ. В результате свобода вращения молекул красителя становится больше, а поверхность мицелл — эластичнее.

Данные, полученные с помощью измерения флуоресцентной анизотропии, подтверждают результаты, полученные от вычисления ϕV . Поскольку мицеллярная поверхность в присутствии ДМФ и АЦН эластичнее, чем в их отсутствие, то можно утверждать, что в случае ДМФ и АЦН слияние мицелл в результате их столкновения и образование мицеллярных агрегатов происходят намного легче, поэтому с повышением концентрации АОТ уменьшение ϕV более подчеркнуто.

Таблица 4

Значения флуоресцентной анизотропии АОВ в мицеллярных системах н-гептан/АОТ/вода, н-гептан/АОТ/вода+ДМФ и н-гептан/АОТ/вода+АЦН при разных соотношениях вода/ДМФ (АЦН), разных значениях W и температуре 298.15 К

W	анизотропия (r)			
	вода	5вода+1ДМФ	1вода+1ДМФ	1вода+3ДМФ
2	0.11105	0.09692	0.08808	0.08728
4	-	0.10020	0.09771	0.08676
6	-	0.09546	0.10009	0.09366
8	0.10855	0.09817	0.08692	0.09096
10	-	0.09088	0.08690	0.08433
12	-	0.09698	0.08124	-
15	0.10651	0.09735	-	-
20	0.10531	0.09127	-	-
25	0.09994	0.09389	-	-
W	анизотропия (r)			
	1вода+8ДМФ	5вода+1АЦН	1вода+1АЦН	1вода+3АЦН
2	0.07512	0.09143	0.09198	0.08365
4	0.08994	0.08554	0.08673	0.08174
6	0.08518	0.09237	0.08559	0.07903
8	0.08510	0.08133	0.06921	0.06840
10	0.07827	0.08089	0.07014	0.06546
12	-	0.08777	0.06621	0.06219
15	-	0.07305	0.06161	0.05243
20	-	0.07840	-	-
25	-	0.08622	-	-

Сравнение полученных данных с таковыми, полученными для мицеллярных систем н-гептан/АОТ/вода+ДМСО и н-гептан/АОТ/вода+ДЭСО, показали, что в случаях ДМФ и АЦН уменьшение ϕV более выражено, чем в случаях ДМСО и ДЭСО. Кроме того, значения ϕV полярной фазы АЦН+вода уменьшаются сильнее по сравнению с объемом полярной фазы ДМФ+вода. Из этого можно предположить, что при наличии ДМФ и особенно АЦН межмицеллярное взаимодействие сильнее, чем в случае сульфоксидов. Значения γ , следовательно и твердость мицеллярной поверхности, возрастают в следующем порядке содержания полярной фазы: АЦН+вода < ДМФ+вода < вода < ДМСО+вода < ДЭСО+вода.

ВЫВОДЫ

1. При наличии ДМСО, ДЭСО, ДМФ и АЦН с повышением концентрации АОТ межмицеллярные взаимодействия становятся доминирующими.
2. Добавление ДМСО, а также ДЭСО, ДМФ и АЦН и повышение их содержания приводят к увеличению кажущегося объема полярной фазы обращенной мицеллярной системы н-гептан/АОТ/вода.
3. В обращенных мицеллярных системах, содержащих ДМСО и ДЭСО, были вычислены парциальные молярные объемы полярных фаз при бесконечном разбавлении (ϕV^0). Из температурной зависимости ϕV^0 показано, что ДМСО и ДЭСО действуют как структурообразующие добавки.
4. Данные измерений электропроводимости показали, что ДМСО и особенно ДЭСО увеличивают твердость мицеллярной поверхности, благодаря их способности сольubilизировать катионы.
5. Исследования фотофизических свойств АОВ в гомогенном растворе вода+ДМСО показали, что ДМСО предотвращает взаимодействие АОВ с водой и протонирование АОВ. Однако в мицеллярной системе основание АО не образуется и ДМСО влияет только на равновесие между протонированным мономером и димером.
6. Спектроскопическими методами поглощения и флуоресценции показано, что с повышением размера наноклапты микровязкость окружения молекулярной пробы АОВ уменьшается, оставаясь при этом больше, чем в гомогенном растворе.
7. Измерения флуоресцентной анизотропии показали, что АЦН и ДМФ уменьшают твердость поверхности – способствуя повышению вращательной свободы пробы, тогда как ДМСО и особенно ДЭСО увеличивают твердость мицеллярной поверхности.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. А.Р. Саркисян, Г.А. Шагинян, Ш.А. Маркарян, Объемные свойства обращенных мицеллярных систем АОТ/н-гептан/ДМСО-вода, *Журнал физической химии*, 2014, т. 88, No 5, с. 859-862.
2. G.A. Shahinyan, Conductivity of reverse micellar systems of AOT-n-heptane-water+dimethylsulfoxide or diethylsulfoxide at temperature range 20-50°C, *Proceedings of the Yerevan State University. Chemical and Biological Sciences*, 2015, v.1, pp. 13-20.
3. S.A. Markarian, G.A. Shahinyan, The effect of dimethylsulfoxide on absorption and fluorescence spectra of aqueous solutions of acridine orange base, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, v. 151, pp. 662-666.
4. Ш.А. Маркарян, А.Р. Саркисян, Г.А. Шагинян, Влияние концентрации Натрийфосфатсукцината (НАС) на свойства мицеллярной системы НАС–н-гептан–ДМСО–вода, *Журнал физической химии*, 2015, т. 89, No 10, с. 1606-1611.
5. G.A. Shahinyan, S.A. Markarian, The study of n-heptane/AOT/water+dimethylsulfoxide reverse micelles using acridine orange base as molecular probe, *Chemical Journal of Armenia*, 2016, v. 69, No 1-2, pp. 33-46.
6. G.A. Shahinyan, Effect of diethyl sulfoxide on rheological properties of AOT microemulsions, *Proceedings of the Yerevan State University. Chemical and Biological Sciences*, 2016, v. 2, pp. 3-7.

7. G.A. Shahinyan, H.R. Sargsyan, A.M. Kolker, S.A. Markarian, Effect of diethylsulfoxide on volumetric properties of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions, *Chemical Journal of Armenia*, 2016, v. 69, No 4, pp. 407-415.
8. А.Р. Саркисян, Г.А. Шагинян, Объемные свойства обращенной мицеллярной системы АОТ-гептан-ДМСО-вода, VI конференция молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем”, Иваново, РФ, 2011, с. 121-122.
9. А.Р. Саркисян, Г.А. Шагинян, Исследование обращенных мицеллярных систем ДМСО-вода/АОТ/гептан методами денситометрии и вискозиметрии, Международная конференция “Современные проблемы химической физики”, Ереван, РА, 2012, с. 226.
10. G.A. Shahinyan, H.R. Sargsyan, S.A. Markarian, Volumetric properties of AOT/n-heptane/DMSO-water reverse micellar systems, Young Scientists' Conference “New Aspects in Molecular Biotechnology and Biochemistry”, Yerevan, RA, 2013, p. 30.
11. H.R. Sargsyan, G.A. Shahinyan, S.A. Markarian, Volumetric and transport properties of AOT/n-heptane/DMSO-water reverse micellar systems, International Conference “Frontiers in Chemistry, Armenia”, Yerevan, RA, 2013, ACF2013 PS183.
12. G.A. Shahinyan, The study of conductivity of reverse micellar systems of water+dimethylsulfoxide or diethylsulfoxide/AOT/n-heptane, 4-th International Conference of Young Scientists “Chemistry Today-2014”, Yerevan, RA, 2014, p. 100.
13. А.Р. Саркисян, Ш.А. Маркарян, Г.А. Шагинян, Влияние концентрации АОТ на объемные и реологические свойства обращенных мицеллярных систем АОТ/*n*-гептан/диэтилсульфоксид (ДЭСО)-вода, XII Всероссийская конференция с международным участием “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Иваново, РФ, 2015, с. 70.
14. G.A. Shahinyan, H.R. Sargsyan, S.A. Markarian, Physicochemical properties of n-heptane/AOT/water+sulfoxide microemulsions, IV International Conference “Current Problems of Chemical Physics”, Yerevan, Armenia, 2015, p. 165.

Ն-ՀԵՊՏԱՆ–ԱՕՏ (ՆԱՏՐԻՈՆԻ ԴԻՕԿՏԻԼ ՍՈՒԼՖՈՍՈՒԿՑԻՆԱՏ)–ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ
ՖԱԶ ՇՐՋՎԱԾ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ատենախոսության մեջ ներկայացված է ն-հեպտան/նատրիումի բիս(2-էթիլհեքսիլ) սուլֆոսուլցինատ (ԱՕՏ)/բևեռային ֆազ շրջված միցելային համակարգերի ուսումնասիրությունը մակերևութային ակտիվ նյութի (ՄԱՆ) կոնցենտրացիայից և ՄԱՆ-ի միաշերտով պարփակված նանոկաթիլի չափսերից կախված: Որպես բևեռային ֆազ կիրառվել են դիմէթիլսուլֆոքսիդի (ԴՄՍՕ), դիէթիլսուլֆոքսիդի (ԴԷՍՕ), դիմէթիլֆորամաիդի (ԴՄՖ) և ացետոնիտրիլի (ԱՑՆ) ջրային լուծույթները: Ատենախոսությունն ընդգրկում է նաև շրջված միցելների ֆիզիկաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը օրգանական բևեռային լուծիչի քանակությունից և բնույթից կախված:

Ատենախոսության մեջ իրականացվել է ԱՕՏ-ի շրջված միցելային համակարգերի ծավալային (թվացյալ մոլային ծավալ, սահմանային թվացյալ մոլային ծավալ) և տրանսպորտային (մածուցիկություն, էլեկտրահաղորդականության պերկոյացիա) հատկությունների ուսումնասիրություն: Ն-հեպտան/ԱՕՏ/բևեռային ֆազ շրջված միցելներն ուսումնասիրվել են նաև սպեկտրոսկոպիկ եղանակներով, մասնավորապես էլեկտրոնային կլանման, ֆլուորեսցենտային առաքման և ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի մեթոդներով՝ կիրառելով արտաքին նշանակիր ակրիդինային նարնջագույնի հիմքը (ԱՆՀ): Միցելային համակարգում ԱՆՀ-ի ֆոտոֆիզիկական հատկությունները քննարկելու համար նախ անհրաժեշտ է ուսումնասիրել ԱՆՀ-ի նույն հատկությունները ջուր, ԴՄՍՕ և ջուր+ԴՄՍՕ հոմոգեն լուծույթներում: Սպեկտրոսկոպիկ եղանակով բացահայտվել է միցելային միջուկի միկրոբևեռայնության, միկրոմածուցիկության և միցելի մակերևութի կոշտության վրա նանոկաթիլի չափսի, օրգանական բևեռային լուծիչի քանակի և բնույթի ազդեցությունը:

Ծավալային հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ԴՄՍՕ-ի առկայությամբ և նրա կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց տեղի է ունենում բևեռային ֆազի թվացյալ մոլային ծավալի (ϕV) մեծացում: ϕV -ի արժեքն ավելի մեծ է, երբ ԴՄՍՕ-ն փոխարինվում է իր հոմոլոգ ԴԷՍՕ-ով: Ցույց է տրվել նաև, որ ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ տեղի է ունենում միջմիցելային փոխազդեցությունների ուժգնացում և միցելային ագրեգատների առաջացում: Այս փոխազդեցությունների ուժը մեծանում է ԴՄՍՕ – ԴԷՍՕ – ԴՄՖ – ԱՑՆ շարքում: Հարաբերական մածուցիկության՝ միցելների ծավալային բաժնից ունեցած կախվածությունից ցույց է տրվել, որ միցելներն ունեն գնդաձև տեսք միայն ԱՕՏ-ի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում: ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ տեղի է ունենում միցելների ձևի փոփոխություն և միցելային ագրեգատների

առաջացում: Վերը նշված կախվածության շեղումը գծայինից ավելի ընդգծված է ԴԷՍՕ-ի ներկայությամբ:

Էլեկտրահաղորդականության պերկոլյացիայի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ԴՄՍՕ-ի ավելացմամբ և նրա կոնցենտրացիայի մեծացման հետ տեղի է ունենում միցելային մակերևութի կոշտության մեծացում, որն ավելի արտահայտված է ԴԷՍՕ-ի ներկայությամբ: Որոշվել են նաև պերկոլյացիայի ակտիվացման էներգիայի արժեքները:

ԱՆՀ-ի ֆոտոֆիզիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը ջուր, ԴՄՍՕ և ջուր+ԴՄՍՕ լուծույթներում ցույց է տվել, որ ԴՄՍՕ-ն կանխում է ԱՆՀ-ի պրոտոնացումը և նպաստում է հիմնային ձևի կոնցենտրացիայի մեծացմանը: Նույն լուծույթներում ԱՆՀ-ի ֆլուորեսցենցիայի սպեկտրներից գնահատվել են նրա առանձին տեսակների քվանտային ելքերը: Միցելային համակարգում ԴՄՍՕ-ն ազդում է միայն պրոտոնացված մոնոմեր-դիմեր հավասարակշռության վրա և հիմնային ձևն այլևս չի առաջանում: Կլանման սպեկտրներից որոշվել են դիմերման ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունի և ստանդարտ Գիբսի էներգիայի փոփոխության արժեքները: Նշանակրի տեղակայումը հաստատելու համար որոշվել են ֆլուորեսցենտային անիզոտրոպիայի արժեքները: Չափումները ցույց են տվել, որ միցելային համակարգում նշանակրի շուրջը գտնվող միջավայրն իր հատկություններով խիստ տարբերվում է հոմոգեն լուծույթից: ԴՄՍՕ-ի ավելացմամբ նշանակրի շրջապատի միկրոմածուցիկությունն ու միկրոբևեռայնությունն աճում են: Ի տարբերություն ԴՄՍՕ-ի, ԴՄՖ-ի և ԱՅՆ-ի ներկայությամբ և դրանց քանակի մեծացման հետ տեղի է ունենում անիզոտրոպիայի նվազում, այսինքն ԱՆՀ-ի պտտական ազատության մեծացում: Վերջինը հանգեցնում է միցելի մակերևութի կոշտության նվազեցմանը, որն աճում է հետևյալ շարքում՝ ԱՅՆ+ջուր<ԴՄՖ+ջուր<ջուր<ԴՄՍՕ+ջուր<ԴԷՍՕ+ջուր:

PHYSICOCHEMICAL STUDY OF N-HEPTANE–AOT (DIOCTYL SULFOSUCCINATE SODIUM SALT)–POLAR PHASE REVERSE MICELLAR SYSTEMS

RESUME

In the thesis the study of n-heptane/sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)/polar phase reverse micellar systems has been presented depending on surfactant concentration and size of nanopool covered by surfactant monolayer. Aqueous solutions of dimethylsulfoxide (DMSO), diethylsulfoxide (DESO), dimethylformamide (DMF) and acetonitrile (ACN) were used as polar phase. The study of physicochemical properties of reverse micelles depending on quantity and nature of organic polar solvent was also included in the thesis.

The investigation of volumetric (apparent molar volume, limiting apparent molar volume) and transport (viscosity, conductivity percolation) properties was carried out. N-heptane/AOT/polar phase reverse micelles were also studied via spectroscopic methods, particularly absorption, steady-state fluorescence spectra and fluorescence anisotropy measurements, using acridine orange base (AOB) as molecular probe. In order to study the photophysical properties of AOB in micellar system it is required to study the same properties of AOB in water, DMSO and water+DMSO homogeneous solutions. Using spectroscopic methods the micropolarity, microviscosity of micellar core and rigidity of micellar interface depending on nanopool size, quantity and nature of organic polar solvents were also revealed.

The study of volumetric properties shows that at the presence of DMSO and increase of its concentration the apparent molar volume (ϕV) of polar phase increases. The value of ϕV is higher in the case of exchange of DMSO by its homologue DESO. It was also revealed that with the increase of surfactant concentration the intermicellar interactions strengthen and the aggregation of micelles occurs. The strength of these interactions increases in the following order DMSO – DESO – DMF – ACN.

From the plots of relative viscosity versus volume fraction of micelles it was shown that micelles have spherical shape only at small concentrations of AOT. With the increase of surfactant concentration the shape of micelles changes and the formation of

micellar aggregates takes place. At the presence of DESO the deviation of above mentioned dependence from linearity is more prominent.

From the study of conductivity percolation it was revealed that at the presence of DMSO and with the increase of its concentration the rigidity of micellar interface increases, which is more significant at the presence of DESO. The values of activation energy of conductivity percolation were also determined.

The study of photophysical properties of AOB in water, DMSO and water+DMSO solutions shows that DMSO prevents the protonation of AOB and promotes the increase of concentration of basic species. From the fluorescence spectra of AOB in the same solutions the quantum yields of each species were evaluated. In micellar system DMSO influences only on equilibrium between protonated monomeric and dimeric forms and the basic species did not form. From the absorption spectra the values of equilibrium constant and standard Gibbs free energy change of dimerization reaction were determined. To confirm the location of molecular probe the values of fluorescence anisotropy were calculated. The measurements show that in micellar system the properties of the environment around the probe are quite different from those of homogeneous solutions. The microviscosity and micropolarity of environment around probe increase with addition of DMSO. Contrary to DMSO, anisotropy decreases at the presence of DMF and ACN and with increase of their amounts, i.e. the rotational freedom of AOB increases. This results in the decrease of rigidity of micellar interface, which increases in the following order: ACN+water<DMF+water<water<DMSO+water<DESO+water.