

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

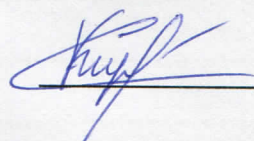
Направление: 03.04.02 Физика
Профиль: Медицинская физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛ
В МИКРОЭМУЛЬСИИ БРОМИД
ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ/Н-БУТАНОЛ/Н-ДЕКАН/ВОДА

Студент 2 курса группы 06-119


«14» июня 2023 г

 (Кириллова С.Л.)

Научный руководитель

д.н., профессор

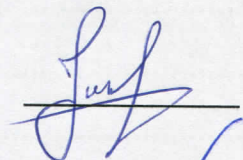
«14» июня 2023 г.

 (Туранов А.Н.)

Научный консультант

к.б.н.

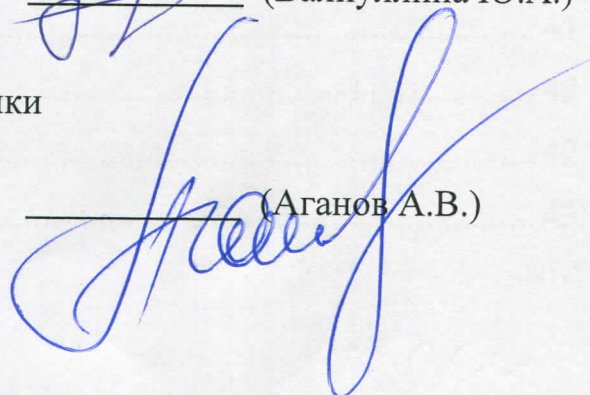
«14» июня 2023 г

 (Валиуллина Ю.А.)

Заведующий кафедрой медицинской физики

д.х.н., профессор

«14» июня 2023 г

 (Аганов А.В.)

Казань-2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	6
1.1 Поверхностно-активные вещества	6
1.2 Мицеллообразование	7
1.3 Обращенные/обратные мицеллы.....	10
1.4 Бромид цетилтриметиламмония.....	10
1.5 Кластеризация	12
1.6 Энергия активации.....	12
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	14
2.1 Объект исследования.....	14
2.2 Метод ЯМР	16
2.2.1 ЯМР-спектроскопия.....	18
2.2.2 ЯМР-самодиффузия.....	19
2.3 Кондуктометрия	21
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ	23
3.1 ЯМР-спектроскопия.....	23
3.2 ЯМР-самодиффузия.....	26
3.3 Кондуктометрия	35
3.4 Оценка размера кластеров.....	37
ВЫВОДЫ.....	41
БЛАГОДАРНОСТЬ.....	42
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА	42
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	43

Список сокращений

ДЗ – диффузионное затухание

ИГМП – импульсный градиент магнитного поля

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

КСД – коэффициент самодиффузии

ПАВ – поверхностно-активное вещество

РЧ импульс – радиочастотный импульс

ТМС – тетраметилсилан

ФП – Фурье-преобразование

ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию мицеллярных систем на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) связан с широким применением этих соединений в агрохимии, фармацевтике, медицине и промышленности [1, 2].

Микроэмульсионные среды активно применяют для разделения и очистки агропродовольственных биоактивных веществ, белков и пептидов, повышения нефтеотдачи пластов [3], солюбилизации различных веществ экстракции каротиноидов и фенольных соединений [4, 2], системы доставки нутрицевтиков [5] и лекарственных средств, а также при синтезе наночастиц [1].

Такие ассоциаты, как обратные мицеллы, формирующиеся благодаря поверхностно-активными веществам, создают уникальные условия в органических средах и обладают необходимыми физическими свойствами, которые могут быть использованы во многих областях современной биотехнологии. Например, способность таких микроэмульсионных агрегатов солюбилизировать гидрофильные биомолекулы, белки, пептиды, аминокислоты, позволяет им участвовать в конкретных (целевых) реакциях в органических средах [6].

По своему строению обратные мицеллы напоминают структуру клеточной мембраны. В структурную основу мембран входят липиды, имеющие гидрофильные части и гидрофобные «хвосты», а в состав обращенных мицелл входят молекулы ПАВ, имеющие схожее строение. Структура воды внутри обратных мицелл напоминает структуру воды, прилегающую к биологическим мембранам [7]. Было высказано предположение [8, 9], что обратная мицеллярная система надежно имитирует микроокружение, с которым ферменты сталкиваются во внутриклеточной среде [9-11]. Благодаря данным свойствам вода внутри мицеллы используется для изучения процессов переноса через границы раздела фаз в однородных условиях [12].

Амфифильные вещества используются во всех областях науки и техники. Благодаря структурным особенностям и способности растворять нерастворимые соединения, мицеллы могут применяться в качестве хороших модельных систем и катализаторов многих реакций [13].

Одним из распространенных ПАВ для создания мицеллярной системы является катионный бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) благодаря тому, что его головная группа может служить хорошей моделью липидного фосфатидилхолина (самая распространенная молекула клеточной мембраны) [14, 15].

В фундаментальных исследованиях модельных систем используют несколько основных физических факторов, способных повлиять на систему (температура, изменение рН среды и т.п.), и наблюдают за изменениями [16]. Для изучения структуры и динамических процессов образца применяют метод ядерного магнитного резонанса, за наблюдением изменений трансляционной подвижности – метод ЯМР-самодиффузии. А метод кондуктометрии, при наблюдении за проводимостью свободно перемещающихся зарядов ионов и противоионов молекул ЦТАБ, способен отражать структурные переходы в микроэмульсии. Следовательно, **целью** нашего исследования является выявить причину изменения коэффициента самодиффузии и электропроводности с ростом температуры системы обращенных мицелл в микроэмульсии ЦТАБ/н-бутанол/н-декан/вода.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – молекулы (ионы), участвующие в образовании коллоидных частиц в растворе, то есть – мицелл. Фундаментальной особенностью ПАВ является то, что они амфифильные – одна молекула/ион содержит в себе и гидрофильную полярную головную группу, и неполярный гидрофобный углеводородный радикал (Рисунок 1.1) [13].

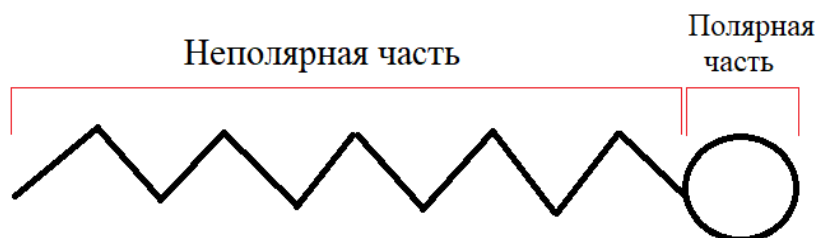


Рисунок 1.1 – Схематическая иллюстрация ПАВ

Гидрофобная часть молекулы может содержать углеводородные цепи разной длины, иметь разветвленную структуру и состоять из двух и более цепей [13].

Существует классификация для таких молекул ПАВ: неионные; анионные; катионные и цвиттер-ионные, последняя основана на характеристике головной части молекулы ПАВ. Так как поверхностно-активные вещества ионные, они всегда будут стремиться связаться с противоионами [13].

Неполярные группы имеют тенденцию частично или полностью изолироваться от воды, а полярные группы остаются погруженными в водную среду (Рисунок 1.2) [13].

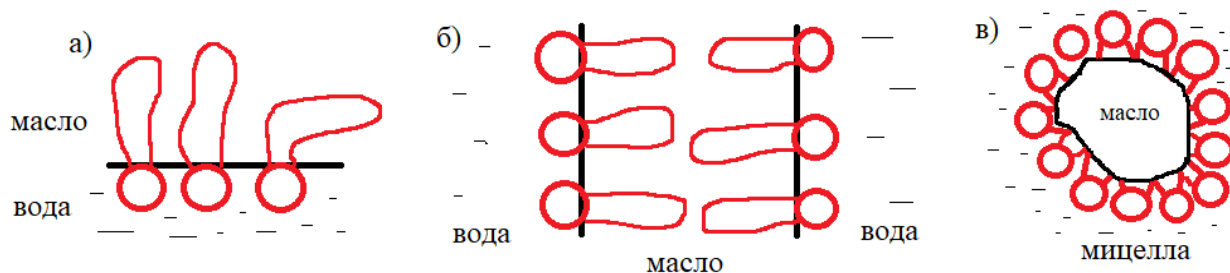


Рисунок 1.2 – Схематическая иллюстрация поверхностной активности (а,б) и процесса мицеллообразования (в)

На рисунке 1.2 под пунктами а) и б) изображено, каким образом ПАВ адсорбируются на границе раздела масло-вода. Поверхностная активность также позволяет смачивать твердые поверхности, такие, как углерод, или связываться с белками. Описываемые процессы действуют аналогичным образом и при образовании липидных мембран [13].

При помещении молекул/ионов ПАВ в дисперсионную среду происходит самоорганизация ПАВ: гидрофильные головные группы поверхностно-активных веществ располагаются бок о бок, тем самым образуя сферу или мицеллу (Рисунок 1.2в).

1.2 Мицеллообразование

Мицеллообразование – самопроизвольный процесс формирования наноагрегатов (мицелл) в дисперсионной среде. Мицеллы способны возникать как в водной среде, так и в масляной средах. Если мицелла образуется в водной среде, то ее называют прямой (Рисунок 1.2в; Рисунок 1.3б); при образовании в масляной – обратной или обращенной мицеллой (Рисунок 1.3а). Термодинамически устойчивые дисперсионные системы, которые образуются при смешивании нерастворимых друг в друге сред (вода и масло), с участием ПАВ, называют микроэмульсиями [17].

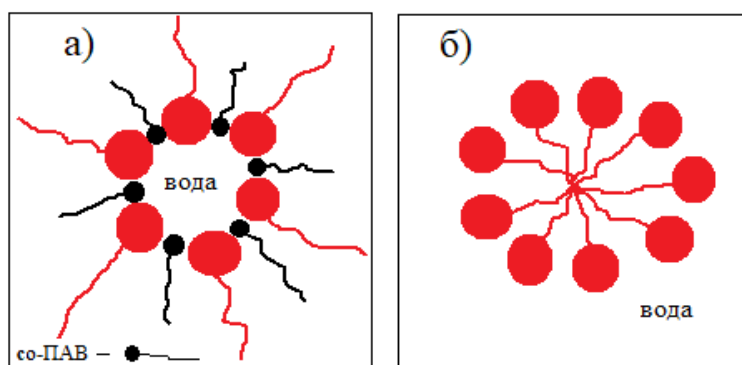


Рисунок 1.3 – Мицеллярные системы: а) обратная мицелла с использованием со-ПАВ; б) прямая мицелла

Для формирования мицелл в микроэмульсионных средах необходимо три компонента: вода, масляная среда и ПАВ. Большинство микроэмульсий содержат дополнительные короткие молекулы (со-ПАВ), которые встраиваются в поверхность раздела мицелла/растворитель и используются для стабилизации мицелл (Рисунок 1.3а). Для приготовления обращенных мицелл необходимо использовать мольное отношение со-ПАВ к ПАВ: $\sigma' = \frac{[\text{со-ПАВ}]}{[\text{ПАВ}]}$.

Мицелла – это образование коллоидных частиц в растворе, которое возникает при агрегации от 20 до нескольких тысяч небольших амфифильных молекул или ионов [13]. С ростом концентрации молекул головные группы сближаются до тех пор, пока общая площадь соприкосновения их с водой не уменьшится [18].

Как уже упоминалось выше, мицеллообразование – самопроизвольный процесс и изменение потенциала Гиббса равно $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$, где $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ [19]. Растворимость воды и масла при неизменных значениях температур и давления определяются энергией Гиббса G при переносе молекулы вещества из собственной фазы в растворитель. Первое слагаемое характеризует изменение энергии в результате процесса переноса за счет внутреннего взаимодействия (ΔU) и отражает изменение

парциального объема вещества при растворении ($p \Delta V$). Второе слагаемое связано с изменением энтропии как молекул растворенного вещества при их переходе в растворитель, так и растворителя, вследствие перестройки его структуры под влиянием растворенных молекул [19].

При образовании прямых мицелл в формуле выше энтропийный член $T \Delta S$ дает положительный вклад в изменение энергии Гиббса, что существенно величины от вклада ΔH . Энтропия – это мера «беспорядка» и «хаоса», чем меньше ее значение, тем меньше «хаоса» в системе. Снижение энтропии при погружении масла и молекул ПАВ в воду происходит из-за создания в водной среде полости из углеводов. Такие полости приводят к перестройкам водородных связей и структурным изменениям, что и снижает энтропию воды [19]. Таким образом, с термодинамической точки зрения, движущей силой образования прямых мицелл служит сила выталкивания неполярных углеводородных частей молекул/ионов ПАВ из воды и формирования мицеллярной системы [17]. Такой процесс приводит к упорядоченной «укладке» молекул ПАВ с формированием ядра и уменьшением контакта с водой. Чем длиннее цепочка углеводов, тем больше составляет выигрыш в энергии и требуется меньше концентрации ПАВ.

Концентрация молекул/ионов ПАВ, при которых в растворе микроэмульсии начинает формироваться процесс мицеллообразования, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Было изучено поверхностное взаимодействие между биомолекулами и амфифилами *in vivo*, например, белково-мембранное взаимодействие и нацеливание на белок через клеточную мембрану. По сути, биологическая мембрана характеризуется тремя структурными принципами: молекулярный порядок, распознавание и мобильность. Поэтому в биотехнологии используются обратные мицеллярные системы, функционализированные биомолекулами, для облегчения возникновения специфических взаимодействий на границе раздела *in vivo* [6].

1.3 Обращенные/обратные мицеллы

Обращенные/обратные мицеллы в неполярных растворителях представляют собой соединения, внутренняя часть ядра которых образована полярными головными группами молекул ПАВ, а внешний слой – углеводородными цепями молекул ПАВ (Рисунок 1.3а). Время жизни молекул ПАВ в составе мицелл равно около 10^{-7} с, они с высокой скоростью обмениваются молекулами ПАВ внутри мицелл и с раствором [20].

Внутри ядра обращенной мицеллы находится водный раствор или еще его называют «водный бассейн». Объем «водного бассейна» определяется размером ядра или концентрацией молекул ПАВ и воды: $w_0 = [H_2O]/[ПАВ]$, где w_0 – степень гидратации [6]. С ростом w_0 увеличивается радиус внутренней полости обращенных мицелл, что провоцирует изменение плотности распределения молекул ПАВ [21].

1.4 Бромид цетилтриметиламмония

ЦТАБ – химическое органическое соединение, используемое в косметических средствах [22]. Синтетическое ПАВ обладает антисептическим и антистатическим действием. Входит в состав косметических средств в качестве кондиционирующего агента, консерванта и антистатика [23].

На рисунке 1.4 изображен катионный ПАВ - ЦТАБ, головная группа которого схожа с молекулой, входящей в состав клеточной мембраны, фосфатидилхолином:

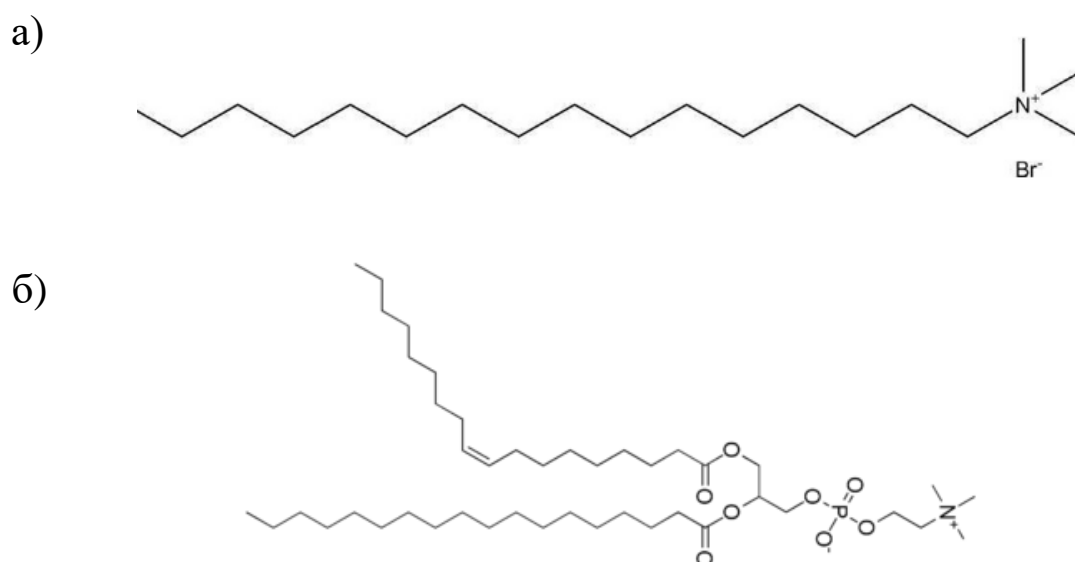


Рисунок 1.4 – Иллюстрация строения молекул а) ЦТАБ и б) фосфатидилхолина

В [24] установлено, что ЦТАБ гораздо лучше подходит для изучения белков по сравнению с его «конкурентом» бис-2Этилгексил-сульфосукцинат натрия (Аэрозоль ОТ, АОТ) (т.к. почти все белки разворачиваются при инкапсулировании в ядро обратных мицелл АОТ). Можно найти такие условия, которые приведут к стабильной инкапсуляции белка в ядро обращенной мицеллы, но, к сожалению, обращенные мицеллы на основе ЦТАБ гораздо менее изучены, чем их аналоги АОТ [24].

Было показано, что ЦТАБ потенциально применим для лизиса клеток, выделения ДНК, а также используется в качестве противоопухолевого средства при раке головы и шеи [25].

В источнике [26] говорится, что высокая концентрация ЦТАБ может использоваться для разрушения клеток и ядерных мембран с целью раскрытия генетических компонентов.

В статье [27] обратные мицеллы широко используются для создания многомерных наноструктур. Путем инкапсуляции металлических наночастиц в систему обращенных мицелл ЦТАБ/н-гексанол/вода/гептан добились способности таких макромолекул ориентированно прикрепляться друг к

другу с образованием цепочечных наноструктур. Это может быть связано с развитием сил притяжения на коротком расстоянии между обратными полярными ядрами мицелл

1.5 Кластеризация

Кластеризация – процесс слияния двух и более мицелл в один комплекс, с увеличением площади их поверхности. Условием, при котором происходит спонтанная кластеризация обращенных мицелл в микроэмульсиях, является следствие перестроек внутри мицелл [28].

Известно, что изменение структуры обращенного слоя поверхностно-активного вещества мицелл и изменение интенсивности теплового движения в мицеллярной системе сильно влияют на процесс образования кластеров [29, 30]. В источниках [30, 31] подтверждается влияние температуры на процесс кластеризации.

При образовании кластеров увеличивается электропроводность системы за счет обмена молекул/ионов внутри новообразования. Увеличивается подвижность молекул, формирующих мицеллы, не только за счет температурного фактора, но и за счет изменения механизма движения молекул ПАВ. Также говорят, что с ростом температуры образуются перколяционные каналы, по которым движутся молекулы и способствуют росту проводимости.

Такого рода изменения можно зафиксировать, проанализировав данные методов, к примеру, ЯМР-самодиффузии и кондуктометрии.

1.6 Энергия активации

Энергия активации – минимальное количество энергии, которое потратила система, для начала протекания химической реакции. С разрывом

химических связей или их формированием энергия системы возрастает, по сравнению с первоначальным значением до максимума, но потом происходит спад до уровня энергии конечных продуктов.

Разность энергии исходных веществ и максимального значения энергии и есть энергия активации. Зачастую, максимум энергии достигается путем нагрева смеси.

Уравнение Аррениуса, описываемое константу скорости химической реакции от температуры:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости (постоянная величина); E – энергия активации в Дж; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура в К.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является микроэмульсия, состоящая из ЦТАБ, н-бутанола, н-декана и воды (ЦТАБ/бутанол/декан/вода).

Основной элемент микроэмульсии – катионный ПАВ бромид цетилтриметиламмония (99%) («Merck», Германия). В качестве дисперсионной и водной среды использовали н-декан (декан) («Реахим», Россия) и дистиллированную воду (H₂O), соответственно. В качестве со-ПАВ использовали н-бутанол (бутанол) («Реахим», Россия).

Обращенные мицеллы получали растворением определенной навески ПАВ в смеси водного раствора, декана и бутанола с заданной пропорцией [32], расчет выполнялся по формулам (2)-(5) (вычисленные данные представлены в таблице 1). Прозрачности раствора добивались интенсивным встряхиванием. Молярная концентрация ПАВ составляла $C_{\text{ЦТАБ}} = 0.1 \text{ М/л}$ ко всему объему микроэмульсии, степень гидратации обращенных мицелл равна $w_0 = \frac{[H_2O]}{[\text{ЦТАБ}]} = 20$. Для бутанола отношение концентраций со-ПАВ к ЦТАБ равно $\sigma'_{\text{бут}} = 12$.

Расчет пропорций для $w_0 = 20$, $C_{\text{ЦТАБ}} = 0.1 \text{ М}$, $\sigma'_{\text{бут}} = 12$ выполнялся по формулам:

$$m = C \cdot M \text{ [Г]} \quad (2)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \text{ [мл]} \quad (3)$$

$$\frac{m_{\text{бут}}}{M_{\text{бут}}} = \sigma_{\text{бут}} \cdot \frac{m_{\text{ЦТАБ}}}{M_{\text{ЦТАБ}}} \quad (4)$$

$$V_{\text{микроэмульсии}} = V_{\text{декан}} + V_{\text{ЦТАБ}} + V_{\text{бутанол}} + V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

где m – масса воды/ЦТАБ; C – молярная концентрация воды/ЦТАБ; M – молярная масса воды/ЦТАБ; V – объем одного из компонентов микроэмульсии; ρ – плотность одного из компонентов микроэмульсии; $m_{\text{бут}}$ и $M_{\text{бут}}$ – масса и молярная масса бутанола соответственно.

Рассмотрим таблицу 1.

Таблица 1 – Необходимые данные для расчетов по формулам (2)-(5) и их результаты

i	ЦТАБ	H_2O	Бутанол
M_i , МГ/МОЛЬ	364.5	18	74
m_i , МГ	36,45	36	88.9
ρ_i , МГ/МКЛ	0.5	1.11	-
V_i , МКЛ	73	32	109.8

Так как вещество ЦТАБ является порошкообразным, его, массой $m_{\text{ЦТАБ}} = 36.45$ мг, растворяли в дистиллированной воде объемом $V_{H_2O} = 73$ мкл. Общий объем микроэмульсии составлял 1 мл, следовательно, $V_{\text{декан}} = 785.2$ мкл. Получившийся раствор микроэмульсии был помещен в ампулу (Рисунок 2.1).

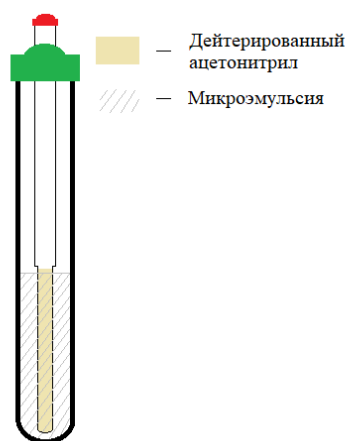


Рисунок 2.1 – Схематическая иллюстрация ампулы с образцом исследования для записи ^1H ЯМР спектра высокого разрешения

Для ЯМР-спектроскопии микроэмульсию готовили с дейтерированным ацетонитрилом (CD_3CN , 99.8%) («Sigma-Aldrich», США) для стабилизации внешнего магнитного поля (при измерении электропроводности ацетонитриловая вставка вынималась из ампулы).

2.2 Метод ЯМР

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) часто применим для описания структуры и состава химических соединений. ЯМР информирует нас о молекулярном строении химических веществ, обеспечивает более полную информацию и позволяет изучить динамические процессы образца.

Квантовое представление ЯМР

Каждый атом в природе обладает магнитным моментом μ , характеризующий магнитное поле ядра атома. Связь магнитного момента и спина ядра I : $\mu = \gamma(\hbar I)$, где γ – гиромагнитное отношение, \hbar – приведенная постоянная Планка [33]. При помещении ядра атома во внешнее магнитное поле, проекции магнитных моментов будут иметь дискретный набор значений, следовательно, уровни энергий тоже дискретны. Для вынужденных переходов ядер между двумя соседними уровнями энергии необходимо

подействовать на ядро атома слабым переменным магнитным полем такой частоты, чтобы она совпадала с частотой перехода. Процесс вынужденного перехода атома между соседними уровнями энергии под слабым переменным магнитным полем резонансной частоты называют ядерным магнитным резонансом. Переход ядра атома между уровнями энергии происходит с поглощением или испусканием энергии, тем самым обмениваясь ею с ядрами и внешним переменным магнитным полем [34-35].

Классическое представление ЯМР

Обратимся классическому описанию процесса ЯМР. Как известно, некоторые атомные ядра (в частности ^1H) характеризуются магнитным моментом μ или спином I . При помещении ядер во внешнее магнитное поле B_0 системы спинов имеют направления вдоль магнитного поля и образуют вектор макроскопической намагниченности M (Рисунок 2.2).

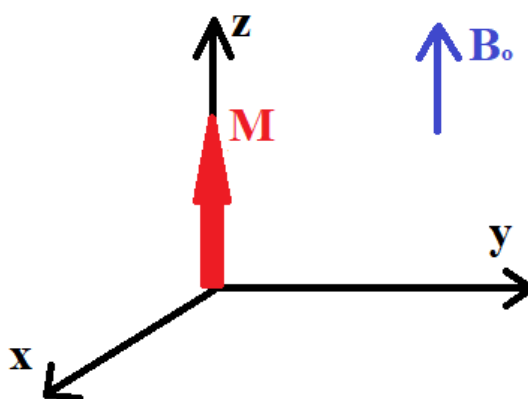


Рисунок 2.2 – Суммарный вектор макроскопической намагниченности

При воздействии на M радиочастотным (РЧ) импульсом (они бывают 90-градусными или 180-градусными в стандартных импульсных последовательностях), можно добиться сигнала от системы, обработать его и сделать необходимые нам выводы для объекта исследования.

2.2.1 ЯМР-спектроскопия

Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем B_0 приводит в соответствии с правилами квантовой механики к диаграмме ядерных энергетических уровней, так как магнитная энергия ядра может принимать лишь дискретные значения – состояния, в которых только и может находиться частица (стационарные состояния). При помощи воздействия высокочастотного электромагнитного импульса можно вызвать переходы между энергетическими уровнями. Поглощения энергии можно выявить, усилить и записать в виде спектральной линии (резонансный сигнал). Таким способом получают спектр соединения, содержащего в себе атомы с ненулевыми ядерными магнитными моментами (Рисунок 2.3) [36].

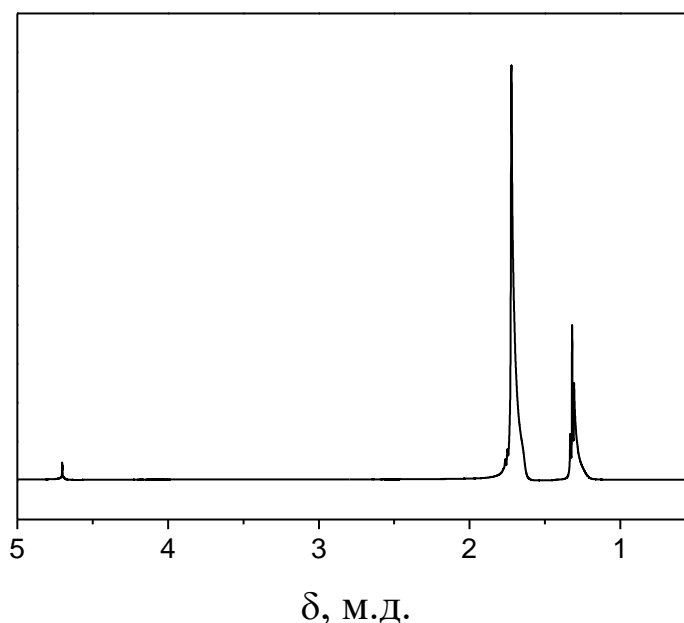


Рисунок 2.3 – Пример записи ^1H ЯМР спектра высокого разрешения

Так как у протонов в молекуле наблюдается разное химическое окружение, то на спектре будем видеть несколько линий, разделенных химическим сдвигом (Рисунок 2.3). Также из спектральной линии получают

информацию о количестве протонов, вычисляя площадь под соответствующей линией.

Помимо формы синглета спектральные линии имеют расщепления в форме дуплета, триплета, квадруплета и т.д. Данные изменения это следствие взаимодействия одного ядра с другим – спин-спиновое взаимодействие, что позволяет определить положение ядер относительно друг друга [36].

Таким образом, ЯМР-спектроскопию применяют для определения структуры, опираясь, прежде всего, на строение образца и на спектральные параметры: химический сдвиг, константа спин-спинового взаимодействия.

В нашей работе ЯМР-спектроскопия в виде одного 90 градусного радиочастотного (РЧ) импульса используется для записи ^1H ЯМР спектра высокого разрешения и соотнесения сигнала к каждому компоненту веществ микроэмульсии для дальнейшего получения спада диффузионного затухания (ДЗ) каждого элемента микроэмульсии.

2.2.2 ЯМР-самодиффузия

Измерение спадов диффузионных затуханий проводились методом ^1H ЯМР высокого разрешения с Фурье-преобразованием и импульсным градиентом магнитного поля (ФП ИГМП) на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE III 600 МГц на ядрах водорода (^1H) с датчиком ВВО 5 мм, оснащенный градиентной катушкой. Градиентные катушки позволяют достигать магнитного поля от 0 Тл/м до 0.5 Тл/м. Внутренним стандартом для определения химического сдвига образца является тетраметилсилан (ТМС). Постоянная температура образца поддерживалась системой термостатирования, при помощи продувки парами жидкого азота.

В исследуемом образце для стабилизации и настройки приложенного магнитного поля использовали внешний эталон – дейтерированный ацетонитрил. Измерения спада ДЗ проводились с использованием

стандартной импульсной последовательности Хана (спин эхо) с ИГМП ($90^\circ - \tau - 180^\circ$) (Рисунок 2.4)

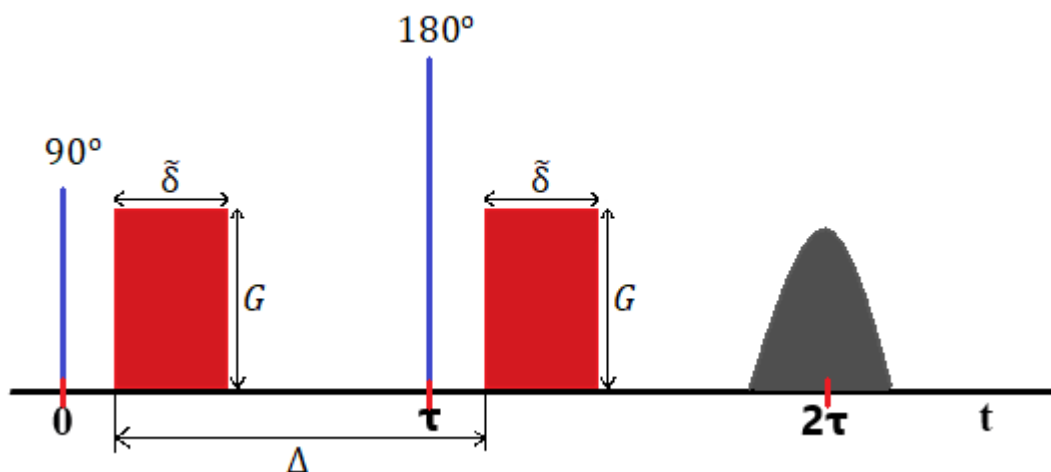


Рисунок 2.4 – Двухимпульсная последовательность Хана с ИГМП [37]

После 90° -ого и 180° -го импульсов стандартной импульсной последовательности Хана на короткое время включают градиентные магнитные поля длительностью $\tilde{\delta}$ и амплитудой G , величина которой варьируется от 0 до 0.5 Тл/м.

После подачи 90° -ого импульса и до подачи первого градиентного импульса происходит незначительное расфазирование вектора макроскопической намагниченности \mathbf{M} , которое возникло у протонов образца исследования после помещения их во внешнее магнитное поле \mathbf{B}_0 . Включаем первый градиентный импульс, он способствует расфазировке \mathbf{M} , но после его выключения фазовая когерентность уменьшается очень мало. Если ядра не диффундируют, то подача 180° -го импульса для изменения направления движения спинов и второго градиентного импульса для создания равного и противоположного по знаку воздействия на \mathbf{M} вызывает рефокусировку \mathbf{M} без уменьшения амплитуды [37]. Но, если ядра

диффундируют, то рефокусировка M будет неполной и амплитуда сигнала уменьшится [37].

Следовательно, метод Хана с ИГМП позволяет фиксировать положение ядер при подаче первого градиентного импульса и наблюдать, на какое расстояние они переместятся за время Δ [37].

Увеличивая амплитуду градиентного импульса G от 0 до 0.5 Тл/м, получаем спад диффузионного затухания. Используя формулу Стейскала-Таннера [38] определяем значение коэффициента самодиффузии (КСД) для каждого компонента:

$$\frac{A(2\tau, G)}{A(2\tau, 0)} = \exp(-\gamma^2 \tilde{\delta}^2 G^2 D t_d), \quad \text{где } t_d = \Delta - \frac{1}{3} \tilde{\delta}, \quad (6)$$

где $A(2\tau, G)$ – амплитуда сигнала при максимальной величине градиента; $A(2\tau, 0)$ – амплитудное значение сигнала без применения градиента; γ – гиромагнитное отношение ($\gamma = 2 \cdot \pi \cdot 42.58 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{Тл}\cdot\text{с}}$); D – коэффициент самодиффузии (КСД); t_d – время диффузии; G – амплитуда градиентного импульса; $\tilde{\delta}$ – длительность градиентного импульса; Δ – расстояние между двумя градиентными импульсами.

2.3 Кондуктометрия

Электрическая проводимость – одна из главных характеристик, способная отражать структурные переходы в микроэмульсиях. Так как проводимость в масляной среде в разы меньше проводимости водной среды, то источниками свободно перемещающихся зарядов водной фазы микроэмульсии могут быть ионы головных групп ПАВ и их противоионы [39].

В системе микроэмульсии носителями электрических зарядов являются обращенные мицеллы, находящиеся в масляной среде. Ансамбль мицелл электрически нейтрален, но, благодаря тепловым флуктуациям, мицеллы могут нести заряд. Электропроводность микроэмульсии σ определяется диффузией некомпенсированного электрического заряда обращенных мицелл [39].

Удельная проводимость (σ) раствора микроэмульсии ЦТАБ/бутанол/декан/вода в температурном диапазоне от 20°C до 60°C измерена при помощи InoLab Cond 7310 SET1 с термостатируемой ячейкой.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В данной главе рассматриваются изменения в системе микроэмульсии ЦТАБ/бутанол/декан/ H_2O , происходящие с ростом температуры от $20^\circ C$ до $60^\circ C$. Анализ структурных изменений осуществлялся с применением метода ЯМР-самодиффузии (диапазон температур от $30^\circ C$ до $60^\circ C$) и кондуктометрии.

3.1 ЯМР-спектроскопия

Получен спектр высокого разрешения микроэмульсии при температуре $30^\circ C$ с ацетонитриловым эталоном (Рисунок 3.1):

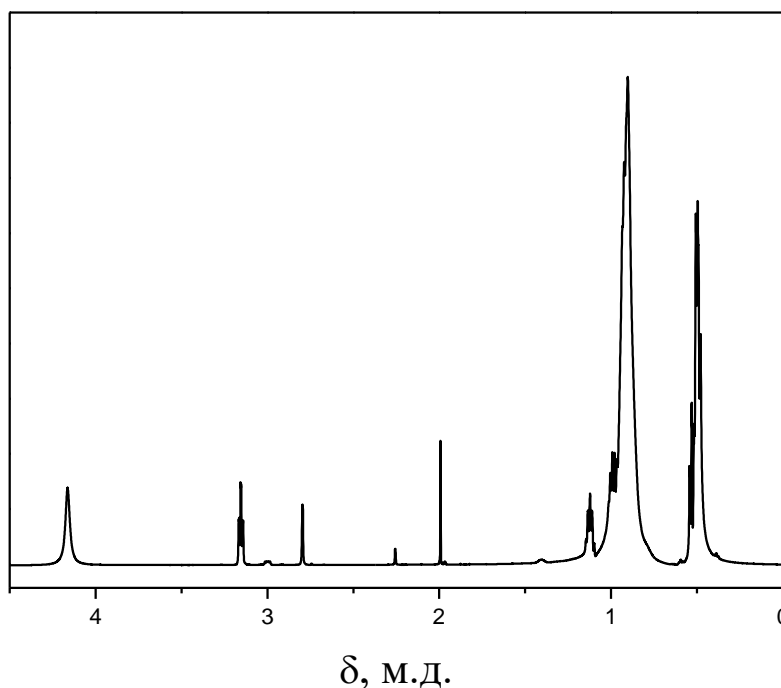


Рисунок 3.1 – 1H ЯМР спектр высокого разрешения микроэмульсии при $t = 30^\circ C$ с ацетонитриловым эталоном

Выполнили расшифровку спектра из рисунка 3.1, используя структурные формулы из рисунка 3.2.

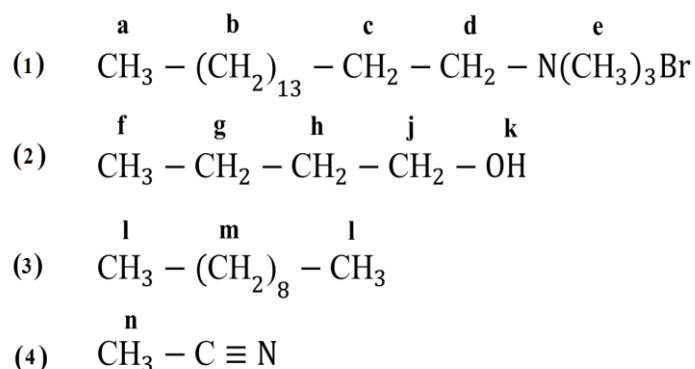


Рисунок 3.2 – Структурные формулы и нумерация протонов для ЦТАБ (1), бутанола (2), декана (3) и дейтерированного ацетонитрила (4)

Определили химический сдвиг, тип линии и константу спин спинового взаимодействия для каждой спектральной линии:

^1H ЯМР ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N-d}_3$, 600 МГц): $\delta = 4.16$ (s, $\underline{\text{H}_2\text{O}}$; $\text{CH}_2 - \underline{\text{OH}}$), 3.15 (t, $J = 6.6$ Гц, $\underline{\text{CH}_2} - \text{OH}$), 3.00 (t, $J = 8.4$ Гц, $\underline{\text{CH}_2} - \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$), 2.80 (s, $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$), 2.00 (s, $\underline{\text{CH}_3} - \text{C} \equiv \text{N}$), 1.40 (s, $(\text{CH}_2)_{13} - \underline{\text{CH}_2} - \text{CH}_2$), 1.12 (m, $J = 7.2$ Гц, $\underline{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \text{OH}$), 1.07-0.82 (m, $\text{CH}_3 - (\underline{\text{CH}_2})_{13} - \text{CH}_2$; $\text{CH}_3 - \underline{\text{CH}_2}^{(g)} - \text{CH}_2$; $\text{CH}_3 - (\underline{\text{CH}_2})_8 - \text{CH}_3$), 0.57-0.44 (m, $\underline{\text{CH}_3} - (\text{CH}_2)_{13}$; $\underline{\text{CH}_3}^{(f)} - \text{CH}_2$; $\underline{\text{CH}_3} - (\text{CH}_2)_8 - \underline{\text{CH}_3}$).

Величина химического сдвига воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит от t и изменяется от 3.74 м.д. до 4.16 м.д.

Выбрали хорошо разрешимые спектральные линии для каждого компонента микроэмульсии (Рисунок 3.3):

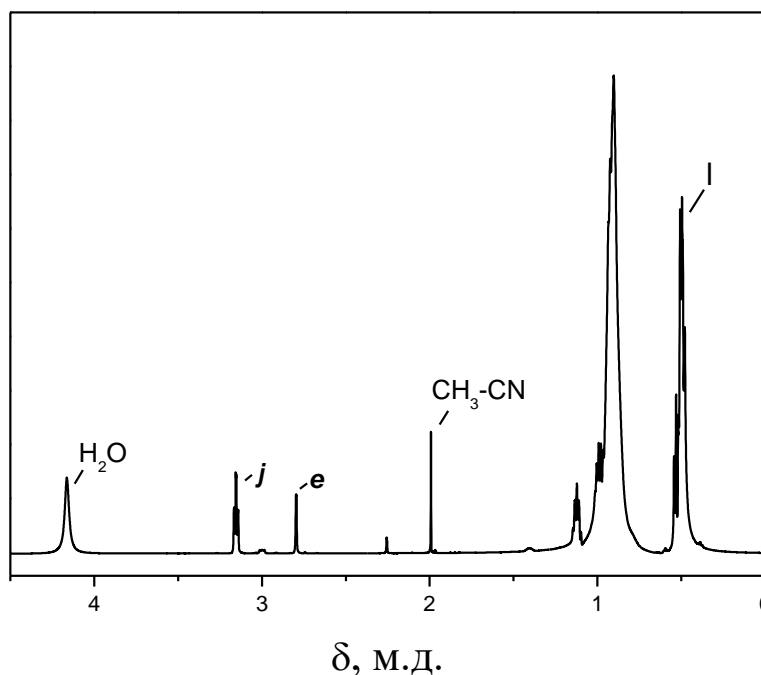


Рисунок 3.3 – ^1H ЯМР спектр высокого разрешения микроэмульсии при $t = 30^\circ\text{C}$ с ацетонитриловым эталоном и с элементами расшифровки спектральных линий

Для молекул ЦТАБ, бутанола и воды были выбраны отдельно стоящие спектральные линии, каждая группа протонов которых относится к соответствующей молекуле. Для декана не удалось найти хорошо разрешенную спектральную линию, но, имея в виду тот факт, что в нашем объекте исследования 78.5% от объема микроэмульсии составляет декан, то, большой вклад в CH_3 линию спектра будет давать именно молекула декана. Таким образом, для декана выбрали спектральную линию, соответствующую CH_3 группам протонов.

Спектральные линии для каждого компонента микроэмульсии, по которым получили спады диффузионных затуханий с ростом температуры:

- для молекул ЦТАБ – «e», $\text{CH}_2 - \text{N}(\underline{\text{CH}_3})_3\text{Br}$, $\delta = 2.8$ м.д.;
- для бутанола – «j», $\text{CH}_2 - \underline{\text{OH}}$, $\delta = 3.15$ м.д.;
- для воды – « H_2O », $\delta = 4.16$ м.д.;
- для декана – « CH_3 », $\underline{\text{CH}_3} - (\text{CH}_2)_8 - \underline{\text{CH}_3}$, $\delta = 0.9$ м.д..

3.2 ЯМР-самодиффузия

Диффузионные затухания (ДЗ) получены при помощи двухимпульсной последовательности Хана с ИГМП в диапазоне температур от 30°C до 60°C (с величиной градиента от 0 до 0,5 Тл/м) (Рисунок 3.4):

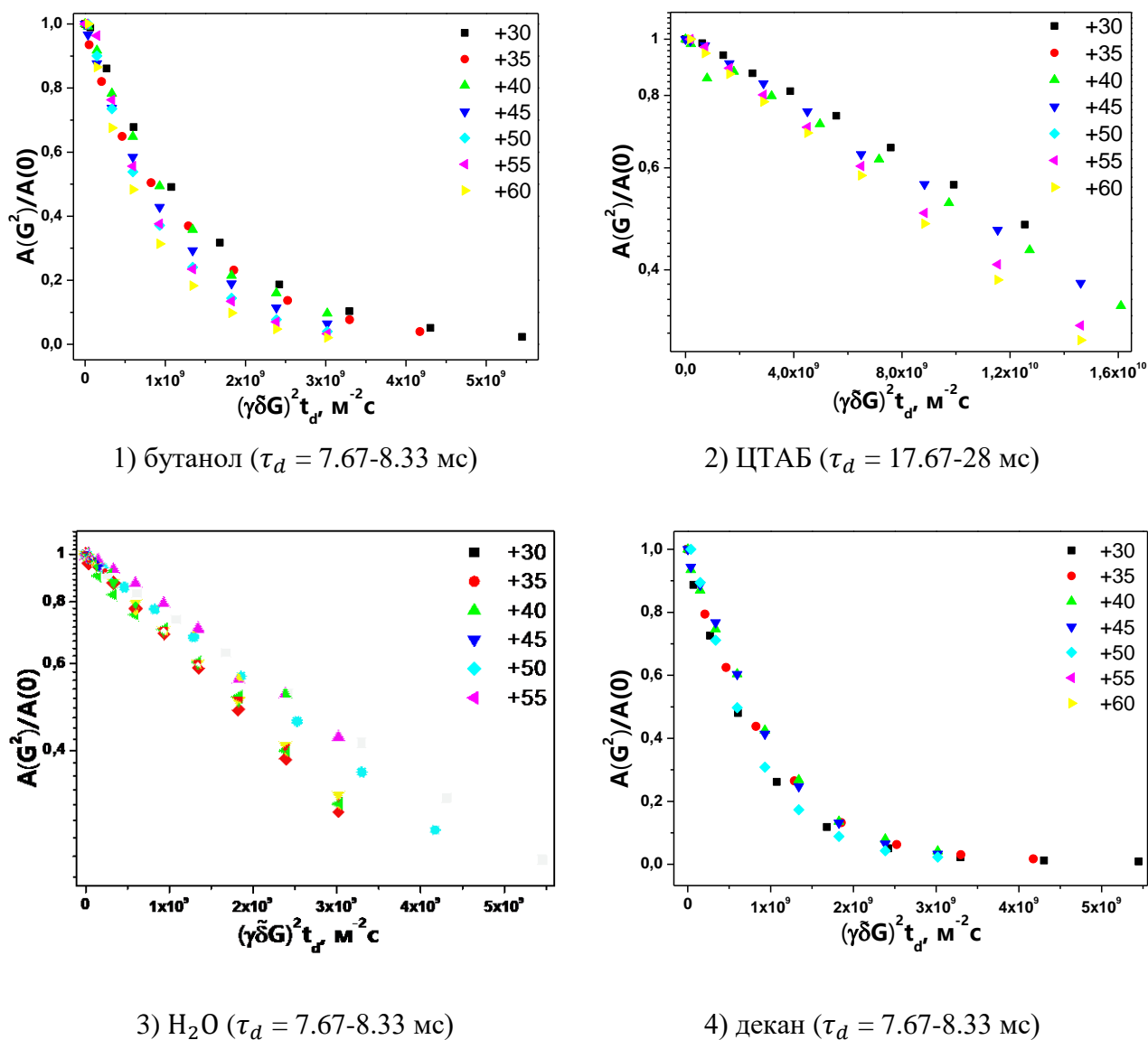


Рисунок 3.4 – Нормированные на амплитуду в начальный момент времени спады диффузионных затуханий компонентов микроэмульсии для: 1) бутанола; 2) ЦТАБ; 3) воды и 4) декана с ростом температуры. Количество накоплений равно 8, время задержки на релаксацию выделялось 5 с

Каждый спад диффузионного затухания (ДЗ) на рисунке 3.4 имеет моноэкспоненциальный вид. Используя временные параметры последовательности (Таблица 2), по формуле (6) вычислили коэффициенты самодиффузии каждого компонента с ростом температуры (Рисунок 3.5).

Таблица 2 – Временные параметры последовательности Хана с ИГМП для каждого компонента микроэмульсии

t, °C	Временные параметры последовательности Хана с ИГМП	бутанол	ЦТАБ	H ₂ O	декан
30	t_d , мс	7.67	17.67	7.67	7.67
	$\tilde{\delta}$, мс	7	7	7	7
35	t_d , мс	8	22.67	8	8
	$\tilde{\delta}$, мс	6	7	6	6
40	t_d , мс	8.33	22.67	8.33	8.33
	$\tilde{\delta}$, мс	5	7	5	5
45	t_d , мс	8.33	28	8.33	8.33
	$\tilde{\delta}$, мс	5	6	5	5
50	t_d , мс	8.33	23	8.33	8.33
	$\tilde{\delta}$, мс	5	6	5	5
55	t_d , мс	8.33	28	8.33	8.33
	$\tilde{\delta}$, мс	5	6	5	5
60	t_d , мс	8.33	8.33	8.33	8.33
	$\tilde{\delta}$, мс	5	5	5	5

График изменения КСД каждого компонента при нагреве микроэмульсии изображен ниже на рисунке 3.5:

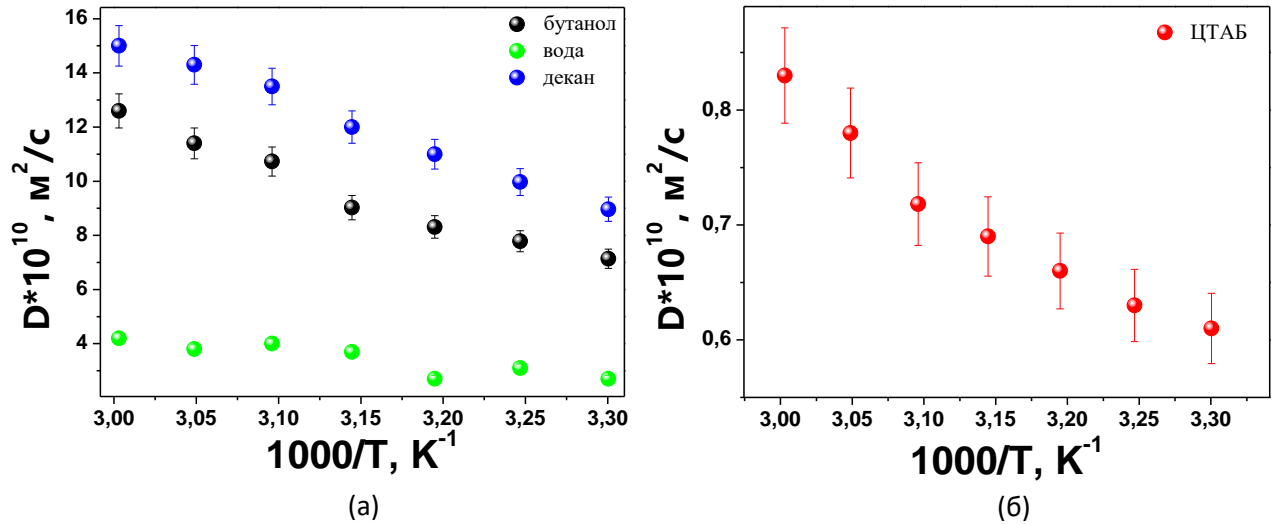


Рисунок 3.5 – Зависимость КСД компонентов микроэмульсии: (а) бутанола, воды и декана и (б) ЦТАБ от обратного значения температуры

Из графика видно, что КСД декана и воды изменяется линейно от $8.97 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ до $15 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и от $2.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ до $4.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. КСД ЦТАБ растет от $0.62 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ до $0.83 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, у бутанола тоже происходит рост от $3.3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ до $12.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Представим графики зависимости на рисунке 3.5 в аррениусовых координатах:

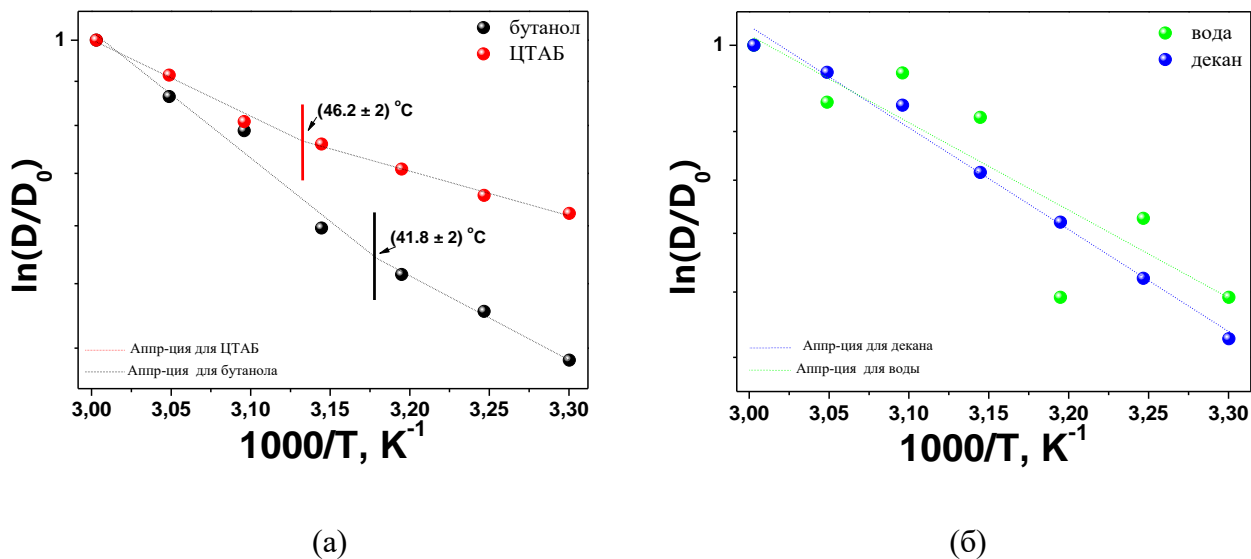


Рисунок 3.6 – Зависимость КСД компонентов микроэмульсии: (а) бутанола, воды и декана и (б) ЦТАБ в аррениусовых координатах

Изменение КСД для воды и декана аппроксимируется одной прямой (коэффициент корреляции при аппроксимации составлял для декана $R^2 = 0.99$, для воды $R^2 = 0.75$).

Для молекул ЦТАБ и бутанола изменения в КСД происходят иным образом. Отличительной чертой в изменениях КСД этих соединений является то, что они аппроксимируются при помощи двух прямых с разными наклонами.

$$\ln\left(\frac{D}{D_0}\right)(x) = A - B \cdot x, \text{ где } x = 1000/T \quad (7)$$

где $\ln\left(\frac{D}{D_0}\right)(x)$ – зависимость изменения КСД бутанола/ЦТАБ от обратного значения температуры, B – коэффициент, определяющий наклон линейной функции (бутанол: $A = 4.33, B = -1.48$ ($30^\circ\text{C} - 41.8^\circ\text{C}$); $A = 6.78, B = -2.25$ ($41.8^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$); ЦТАБ: $A = 2.33, B = -0.8$ ($30^\circ\text{C} - 46.2^\circ\text{C}$); $A = 4.04, B = -1.35$ ($46.2^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$)).

Рассмотрим изменения КСД на рисунке 3.6а. Для бутанола изменения КСД аппроксимируется при помощи двух прямых с разными наклонами. Если до $t_{\text{п}}^{\text{бутанол}} = (41.8 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ аппроксимирующая прямая имела один наклон, то после $t_{\text{п}}^{\text{бутанол}}$ наклон прямой изменяется (коэффициенты корреляции для аппроксимирующих прямых $R_{(30-41.8)^{\circ}\text{C}}^2 = 0.996$, $R_{(41.8-60)^{\circ}\text{C}}^2 = 0.94$). Если выполнять аппроксимацию одной прямой, то коэффициент корреляции равен 0.98.

Аналогично для ЦТАБ, $t_{\text{п}}^{\text{ЦТАБ}} = (46.2 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ (коэффициенты корреляции для аппроксимирующих прямых $R_{(30-46.2)^{\circ}\text{C}}^2 = 0.996$, $R_{(46.2-60)^{\circ}\text{C}}^2 = 0.97$). Коэффициент корреляции при аппроксимации одной прямой – 0.97.

Так как R^2 при аппроксимации одной прямой изменения КСД от температуры ниже, чем R^2 хотя бы одной из прямой при аппроксимации двумя прямыми, то мы склоняемся к тому, что график изменяет наклон после преодоления температуры перехода. Температура перехода в пределах погрешности составляет $t_{\text{п}} = (44 \pm 2.2)^{\circ}\text{C}$, что коррелирует с данными литературных источников в подобных системах [40].

ЦТАБ обладает самым низким значением КСД в диапазоне $(0.61 - 0.83) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, что вполне естественно для такого соединения, так как сама по себе молекула «тяжелая» и состоит из пятнадцати CH_2 звеньев. К тому же, ЦТАБ является основообразующим структуры обращенной мицеллы, поэтому подвижность очень низка. Процесс образования мицелл находится в динамическом равновесии, т.е. мицеллы то формируются, то распадаются (с характеристическим временем в интервале от 1 мс до 1 с [17]). Время жизни молекул ПАВ и со-ПАВ в мицелле порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ с, что на три порядка меньше времени диффузии $t_{\text{д}} \sim 10^{-3}$ с, вероятно, мы фиксируем усредненное значение КСД, состоящее из следующих вкладов:

- 1) подвижность молекул ЦТАБ, движущихся вместе с обратной мицеллой;
- 2) подвижность ЦТАБ при обмене молекулами, подобными себе (в момент формирования и распада обратных мицелл);
- 3) подвижность одиночных молекул ЦТАБ в растворе.

КСД бутанола $(7.14 - 12.6) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ в 10-15 раз превышает КСД ЦТАБ. Это в первую очередь может быть связано с молярной массой молекул – молярная масса бутанола в 5 раз меньше молярной массы ЦТАБ; с размерами молекул – бутанол примерно в 5 раз короче молекулы ЦТАБ. Бутанол играет роль со-ПАВ в нашей системе и, вместе с ПАВ, формирует сферообразную оболочку обратной мицеллы. Мы предполагаем, что коэффициент самодиффузии молекул бутанола тоже будет вычисляться как среднее от трех процессов:

- 1) подвижность молекул бутанола вместе с обратной мицеллой;
- 2) подвижность при обмене себе подобными молекулами;
- 3) подвижность одиночных молекул бутанола в растворе.

Декан обладает самым высоким КСД в системе $(8.97 - 15) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, его значение сопоставляется со значением, найденным в источниках [41] и [42] ($10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$).

Молекула воды перемещается вместе с обратной мицеллой, следовательно, КСД должен быть примерно равен КСД ЦТАБ, но вода обладает КСД в интервале $(2.7 - 4.2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, что на порядок выше, чем у ЦТАБ. Это может быть вызвано тем, что доля молекул воды свободно перемещается в растворителе и вносит свой вклад. Следовательно, величина КСД воды это совокупность:

- 1) подвижности молекул воды вместе с обратной мицеллой;
- 2) подвижности молекул воды в ядре обратной мицеллы;
- 3) подвижности доли молекул воды в растворителе (декане).

Оценка энергии активации:

Зная формулу (1), для нахождения константы скорости реакции, мы переписали ее для процесса самодиффузии (формула (8)):

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (8)$$
$$E_D = -tg\alpha \cdot 10^3 R, \text{ где } tg\alpha = -\frac{E_D}{R \cdot 10^3} = \left(\ln \frac{D}{D_0}\right) / \left(\frac{10^3}{T}\right)$$

где D – значение коэффициента самодиффузии; D_0 – значение КСД в начальный момент времени; E_D – энергия активации процесса самодиффузии; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.31$ Дж/моль·К); T – температура [К].

Из рисунка 3.6 определили тангенс наклона кривых и вычислили значения энергии активации процесса самодиффузии молекул ЦТАБ и бутанола по формуле (8), результаты занесли в таблицу 3.

Таблица 3 – Значение энергии активации процесса самодиффузии для компонентов микроэмульсии

	E_D выше $t_{п}$, кДж	E_D ниже $t_{п}$, кДж
Бутанол	18.7	12.3
ЦТАБ	11.2	6.6
Вода	12.7	
Декан	14.8	

Энергия активации E_D бутанола после преодоления $t_{п}$ изменяется в 1.52 раза, а E_D молекул ЦТАБ – в 1.7 раза.

Вывод по ЯМР-самодиффузии:

Оболочка обращенной мицеллы состоит из молекул ПАВ и со-ПАВ – ЦТАБ и бутанола, соответственно. Внутри такой мицеллы содержатся молекулы воды, а сама обратная мицелла находится в декане.

Определив, что для системы существует температура перехода $t_n = (44 \pm 2.2)^\circ\text{C}$, разделим графики на области ниже t_n (ближе к 30°C) и выше t_n (ближе к 60°C).

Ниже температуры перехода наблюдается равномерный рост в КСД у всех компонентов микроэмульсии, например, у декана – за счет уменьшения вязкости среды. Так как рост температуры способствует уменьшению вязкости среды декана, в которой находятся обращенные мицеллы, то мицелла будет перемещаться в декане быстрее. На КСД бутанола, ЦТАБ и декана влияет подвижность этих же молекул вместе с обращенной мицеллой как «единое целое», следовательно, наблюдается рост в значениях самих КСД.

КСД декана и воды возрастает равномерно от 30°C до 60°C , но КСД ЦТАБ и бутанола возрастает неравномерно. Выше t_n наклон кривой, аппроксимирующей изменения КСД бутанола и ЦТАБ, отличается.

Согласно литературным источникам [40-42], в таких системах с ростом температуры начинает преобладать процесс кластеризации – способность обратных мицелл объединяться в короткоживущие системы, сопровождающиеся обменным процессом между содержимым микрокапель. На начальном этапе кластеры состоят всего из нескольких микрокапель, но при дальнейшем увеличении температуры образуются большие короткоживущие кластеры.

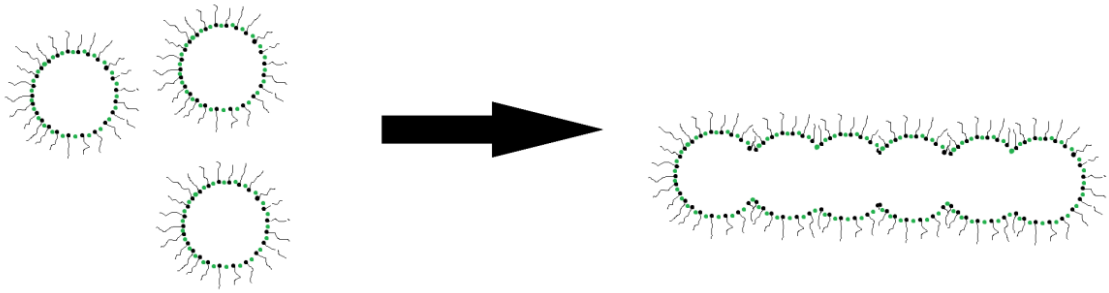


Рисунок 3.7 – Схематическая иллюстрация образования кластеров из обратных мицелл

По данным источника [40] для слияния обратных мицелл/микрокапель в кластеры необходимо, чтобы углеводородные радикалы взаимодействующих мицелл проникали друг в друга, это в первую очередь зависит от структурной организации поверхностного слоя молекул ПАВ. Изменения, происходящие в оболочке, будут изменять физико-химические параметры микроокружения и сказываться на кинетике химических реакций.

Так как зависимость КСД от температуры является аррениусовой, определили значения энергии активации. Если ниже t_n значение энергии активации равнялось $E_D^{\text{бутанол}} = 12.3$ кДж и $E_D^{\text{ЦТАБ}} = 6.6$ кДж, то выше t_n энергия активации возросла в 1.7 и 1.52 раз соответственно: $E_D^{\text{бутанол}} = 18.7$ кДж и $E_D^{\text{ЦТАБ}} = 11.2$ кДж.

С термодинамической точки зрения процесс образования кластера требует энергию, как на образование кластера, так и на энергию активации, необходимую для раскрытия монослоя, для прохождения молекул бутанола/ЦТАБ от одной обращенной мицеллы к другой. Изменение значения энергии активации связано с образованием или формированием новых химических связей. Большое значение для энергии активации имеет температурная зависимость энтропийного члена TS в уравнении Эйринга для КСД [10] ($D = A \cdot e^{\frac{\Delta F}{kT}}$, где $F = U - TS$ – свободная энергия, $k_B T$ – температурный фактор). Изменение энтропийного члена связано со

структурными изменениями системы в результате кластеризации, а именно, с новым транспортным механизмом перемещения [41].

Предполагается, что изменение наклона кривой графика КСД вызвано кластеризацией обращенных мицелл. Появляется новый транспортный механизм, благодаря которому наблюдается еще один фактор, влияющий на значение КСД бутанола и ЦТАБ – перемещение молекул ПАВ и со-ПАВ вдоль поверхности кластера по соседним обратным мицеллам. Рост КСД ЦТАБ и бутанола вызван движением этих молекул по соседним микрокаплям внутри кластера. За время наблюдения выше $t_{п}$ молекулы перемещаются на большее расстояние и с другой зависимостью, по сравнению с наблюдением ниже $t_{п}$.

Значит, внутри кластера подвижность молекул бутанола и ЦТАБ растет, что влияет на наклон аппроксимационной кривой и на значения КСД. Следовательно, на КСД бутанола/ЦТАБ выше $t_{п}$ влияют следующие процессы:

- 1) подвижность молекул бутанола/ЦТАБ, движущихся вместе с обратной мицеллой;
- 2) подвижность молекул бутанола/ЦТАБ при обмене молекулами, подобными себе (в момент формирования и распада мицелл);
- 3) подвижность одиночных молекул бутанола/ЦТАБ в растворе;
- 4) **Новый вклад:** подвижность молекул бутанола/ЦТАБ по поверхности соседних мицелл внутри кластера.

3.3 Кондуктометрия

Данный метод использовался в качестве дополнительного, для опровержения или подтверждения достоверности результата, высказанного по итогам эксперимента ЯМР-самодиффузии. Для удобства интерпретации наших предположений мы на одной оси координат построили график изменения электропроводности и КСД декана и бутанола (Рисунок 3.8):

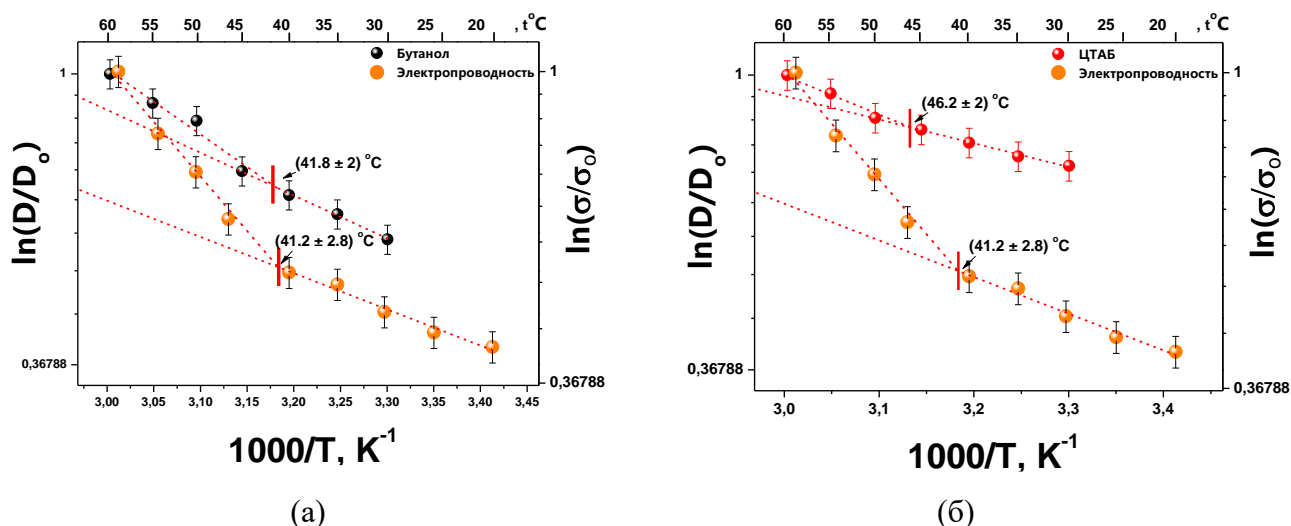


Рисунок 3.8 – Зависимость КСД и электропроводности для молекул: (а) бутанола; (б) ЦТАБ от обратного значения температуры

Очевидно, что график изменения электропроводности тоже имеет нелинейную зависимость и описывается двумя прямыми с разными наклонами (формула (7), (20°C – 41.2°C): $A = 3.08, B = -1.17$; (41.2°C – 60°C): $A = 10.55, B = -3.5$). Коэффициент корреляции для двух прямых аппроксимации $R^2_{(30-41.2)^\circ\text{C}} = 0.97$, $R^2_{(41.2-60)^\circ\text{C}} = 0.98$. Температура, при которой изменяется наклон, равна $t_{\text{п}}^{\text{кондукт}} = (41.2 \pm 2.8)^\circ\text{C}$. В пределах погрешности она совпадает с температурой перехода, которую мы определили при анализе коэффициентов самодиффузии для бутанола и ЦТАБ.

Вывод по кондуктометрии:

Данные кондуктометрии позволяют наблюдать за изменением электрической проводимости микроэмульсии при нагревании. Из рисунка 3.8 следует, что температура перехода в методе кондуктометрии $t_{\text{п}}^{\text{кондукт}} = (41.2 \pm 2.8)^\circ\text{C}$ в пределах погрешности совпадает с температурой перехода, которую определили из графика изменения КСД: $t_{\text{п}}^{\text{кондукт}} = t_{\text{п}} = (44 \pm 2.8)^\circ\text{C}$.

Так как метод кондуктометрии использовался, как метод подтверждения высказанных предположений, оказалось, что наблюдается изменение наклона кривой электропроводности. Это свидетельствует о правильно высказанных ранее суждениях – изменяется транспортный механизм перемещения молекул бутанола/ЦТАБ. В источнике [42] сказано, что процесс кластеризации сопровождается резким увеличением электропроводности. Электропроводность является явным признаком кластерообразования, а точка перегиба на рисунке 3.8 информирует об образовании первого «бесконечного» кластера [42].

Электропроводность ниже t_{Π} увеличивается из-за растущей подвижности молекул ЦТАБ, но выше t_{Π} активность носителей заряда тоже увеличивается, но по другому механизму, что приводит к изменению наклона прямой аппроксимации. Изменяется механизм перемещения молекул – изменяется и зависимость, которой описывается процесс.

По данным КСД и электропроводности температуры перехода в пределах погрешности, совпадают, что свидетельствует об общей причине явлений.

3.4 Оценка размера кластеров

Оценим размер кластера, который образовался в результате роста температуры. По формуле Стокса-Эйнштейна определили среднее значение радиуса обращенной мицеллярной капли (формула (9) применима исключительно для сферообразных молекул):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (9)$$

где D – коэффициент самодиффузии декана; k – константа Больцмана; T – температура декана в К; η – вязкость декана; R – радиус молекулы декана.

На начальном этапе определен средний радиус молекулы декана R_d при 303 К по формуле (10), предполагая, что растворитель – чистый декан без примесей со значением вязкости при 303 К $\eta_{303\text{К}} = 0.786$ мПа·с [43] (в реальном случае в декане находятся молекулы воды, что способствуют изменению вязкости среды). Так как строение молекулы декана имеет цилиндрическую форму и преимущественное движение осуществляется в направлении продольной оси, то коэффициент «6» в знаменателе формулы (9) заменили на «4» [44]:

$$R_d = \frac{kT}{4\pi\eta D_d} = (4.7 \pm 0.2) \text{ \AA} \quad (10)$$

Учитывая тот факт, что обращенная мицелла перемещается в растворителе (декане), то вязкость среды и для такой мицеллы и для декана одинаковая, а также размер молекулы декана с ростом температуры не должен изменяться. При помощи пропорции нашли средний радиус обращенной мицеллы при 30°C (Рисунок 3.9) (при 30°C $D_d = 8.97 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{ЦТАБ}} = 0.61 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$):

$$D_d R_d = \frac{3}{2} D_{\text{ЦТАБ}} R_m$$

$$R_m = (4.6 \pm 0.2) \text{ нм при } 30^\circ\text{C} \quad (11)$$

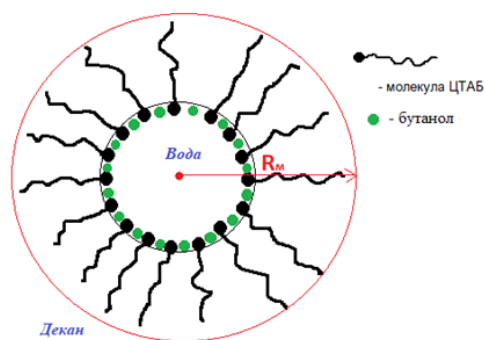


Рисунок 3.9 – Схематическое изображение обратной мицеллы, где R_m - радиус мицеллы

Радиус обратных мицелл составил (4.6 ± 0.2) нм.

Для определения радиуса обращенных мицелл в формуле (11) использовали КСД ЦТАБ, так как молекула ЦТАБ является основообразующей мицеллярной оболочкой, менее подвижна, по сравнению с молекулой бутанола, и наиболее стабильна. Значит, КСД ЦТАБ даст наиболее приближенное значение радиуса обращенной мицеллы.

Предполагается, что выше температуры перехода система обратных мицелл образует кластер (схематически изображен на рисунке 3.10).

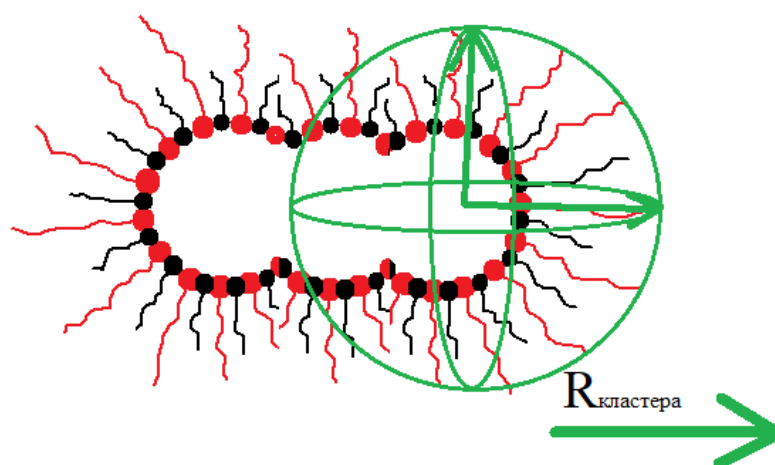


Рисунок 3.10 – Схематическая иллюстрация радиуса кластера $R_{\text{кластера}}$

Кластеры тоже имеют цилиндрическую форму, для нахождения их радиуса применим формулу (10) при 60°C ($T = 333$ К, $D_d = 15 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{ЦТАБ}} = 0.83 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$;):

$$\begin{aligned} D_d R_d &= D_{\text{ЦТАБ}} R_{\text{кластера}} \\ R_{\text{кластера}} &= 8.5 \text{ нм при } 60^\circ\text{C} \end{aligned} \tag{12}$$

Гидродинамический радиус обращенной мицеллы похожего состава составляет (3.13 ± 0.28) нм по данным КСД источника [14]. Из литературных источников [45, 46] радиус обращенных мицелл, полученный различными методами, может варьироваться в диапазоне от 2 до 10 нм. Средняя эффективная длина кластеров может достигать длины до 10^7 \AA [42].

Все данные из источников подтверждают достоверность результата, полученного в работе: радиус обратных мицелл составляет $R_m = (4.6 \pm 0.2)$ нм, радиус кластера $R_{\text{кластера}} = (8.5 \pm 0.4)$ нм. Радиус кластера превышает радиус мицелл на 85%.

ВЫВОДЫ

Методом ЯМР-самодиффузии и кондуктометрии была исследована микроэмульсия ЦТАБ/бутанол/декан/вода в температурном интервале 20°C – 60°C. В результате исследования сделали следующие выводы:

1. В системе микроэмульсии при нагреве обращенные мицеллы формируют «короткоживущие» кластеры.

2. Выше температуры перехода изменяется транспортный механизм перемещения молекул ЦТАБ и бутанола – диффузия вдоль поверхности кластера.

3. Определена температура кластерообразования $t_{\text{п}} = (44 \pm 2.8)^\circ\text{C}$.

4. Радиус образовавшегося кластера при 60°C составляет (8.5 ± 0.4) нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю благодарность проф. Зуеву Юрию Федоровичу и с.н.с. Валиуллиной Юлии Анатольевне КИББ осп ФИЦ КазНЦ РАН за помощь на всех этапах исследования. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП спектро-аналитического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

A1. Кириллова, С. Л. Исследование свойств обращенных мицелл методом ядерного магнитного резонанса и кондуктометрии / С. Л. Кириллова // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета 2022 года [Электронный ресурс]: сб. тезисов: в 3 т. – Электрон текстовые данные (1 файл: 31,3Мб). – Казань: Издательство Казанского университета, 2022. – Т. 1. – С.131-132.

A2. Кириллова, С. Л. Исследование трансляционной подвижности и электропроводности обращенных мицелл в микроэмульсии бромид цетилтриметиламмония/н-бутанол/н-декан/вода / С. Л. Кириллова // ИНТЕГРАЦИЯ НАУК: МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОСТЬ В МЕДИЦИНЕ. ВКМиФ-2022 [Электронный ресурс]: сборник тезисов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (Якутск, 20 – 22 июня 2022 г.) – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2022. – С.151-153. – ISBN 978-5-7513-3331-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jalali-Jivan, M. Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds / M. Jalali-Jivan, F. Garavand, S. M. Jafari // *Advances in colloid and interface science.* – 2020. – Vol. 283. – P. 102227. – Текст : непосредственный.
2. Jivan, M. J. Nano based lutein extraction from marigold petals: optimization using different surfactants and co-surfactants / M. J. Jivan, S. Abbasi – Текст : непосредственный // *Heliyon.* – 2019. – Vol. 5. – №. 4. – P. e01572.
3. Experimental and theoretical investigation of CTAB microemulsion viscosity in the chemical enhanced oil recovery process / S. A. Shafiee Najafi, P. Kamranfar, M. Shadadeh [et al.] – Текст : непосредственный // *Journal of Molecular Liquids.* – 2017. – Vol. 232. – P. 382-389.
4. Scamehorn, J. F. Use of micellar-enhanced ultrafiltration to remove multivalent metal ions from aqueous streams / J. F. Scamehorn, S. D. Christian, R. T. Ellington – Текст : непосредственный // *Surfactant-Based Separation Processes.* – CRC Press, 2020. – P. 29-51. – ISBN 9781003066002.
5. Lohith Kumar, D. H. Nanoemulsions for nutrient delivery in food / D. H. Lohith Kumar, P. Sarkar – Текст : непосредственный // *Nanoscience in food and agriculture* 5. – 2017. – P. 81-121.
6. Ono, T. Application of reversed micelles in bioengineering / T. Ono, M. Goto. – Текст : непосредственный // *Current opinion in colloid & interface science.* – 1997. – Vol. 2. – №. 4. – P. 397-401.
7. Interactions of small molecules with phospholipids in inverted micelles / C. A. Boicelli, F. Conti, M. Giomini [et al.] – Текст : непосредственный // *Chemical Physics Letters.* – 1982. – Vol. 89. – №. 6. – P. 490-496.
8. O'connor, C. J. Ordered water structure and enhanced reactivity / C. J. O'connor, P.M. Wiggins. – Текст : непосредственный // *Biocatalysis.* – 1988. – Vol. 1. – №. 4. – P. 249-256

9. Faeder, J. Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles / J. Faeder, B. M. Ladanyi. – Текст : непосредственный // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – №. 5. – P. 1033-1046.
10. Reverse micelles in organic solvents: a medium for the biotechnological use of extreme halophilic enzymes at low salt concentration / F. C. Marhuenda-Egea, S. Piera-Velázquez, C. Cadenas [et al.] – Текст : непосредственный // Archaea. – 2002. – Vol. 1. – №. 2. – P. 105-111.
11. Membrane proteins as reverse micelles: Myelin basic protein in a membrane-mimetic environment / C. Nicot, M. Vacher, M. Vincent [et al.] – Текст : непосредственный // Biochemistry. – 1985. – Vol. 24. – №. 24. – P. 7024-7032.
12. Menger, F. M. Enzyme catalysis in water pools / F. M. Menger, K. Yamada. – Текст : непосредственный // Journal of the American Chemical Society. – 1979. – Vol. 101. – №. 22. – P. 6731-6734.
13. Миттел, К. Л. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / К. Л. Миттел. – Москва: Химия, 1980. – 597 с. – Текст : непосредственный.
14. Mills, A. J. NMR and molecular dynamics study of the size, shape, and composition of reverse micelles in a cetyltrimethylammonium bromide (СТАВ)/n-hexane/pentanol/water microemulsion / A.J. Mills, J. Wilkie, M. M. Britton. – Текст : непосредственный // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 118. – №. 36. – P. 10767-10775.
15. Nanoplasmonic sensing and capillary electrophoresis for fast screening of interactions between phosphatidylcholine biomembranes and surfactants / F. Duša, W. Chen, J. Witos [et al.] – Текст : непосредственный // Langmuir. – 2018. – Vol. 34. – №. 20. – P. 5889-5900.
16. Исследование щелочного и ферментативного гидролиза п-нитрофенилацетата в перколирующей микроэмульсии вода–масло на основе АОТ / Л. Н. Захарченко, Е. А. Ступишина, Ю. Ф. Зуев [и др.] – Текст : непосредственный // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2000. – Т. 41. – №. 6. – С. 386-389.

17. Штыков, С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение / С. Н. Штыков. – Текст : непосредственный // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т.57. – №10. – С. 1018-1028.
18. Богданова, Л. Р. Механизмы регуляции активности липаз в микрогетерогенных системах на основе амфифильных соединений: дис. / Л. Р. Богданова. – Казань: Каз. ин-т биохимии и биофизики КазНЦ РАН, 2012. – 140 с. – Текст : непосредственный.
19. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография / А. И. Русанов, А. К. Щёкин. – Санкт-Петербург: Химия, 1992. – 280 с. – Текст : непосредственный.
20. Березин, И. В. Действие ферментов в обращенных мицеллах: Доложена на тридцать девятом ежегодном Баховском чтении 17 марта 1983 г. / И. В. Березин. – Москва: Наука, 1985. – 40 с. – Текст : непосредственный.
21. Фрагментарная подвижность молекул в обращенных мицеллах аэрозоля от в н-октане, инкапсулирующих альфа-химотрипсин или альбумин / Ю. Е. Шапиро, В. Я. Горбатюк, А. В. Левашов, Н. Л. Клячко // Биологические мембраны. – 1993. – Т. 10. – С. 293. – Текст : непосредственный.
22. Characteristics and in vitro anti-skin aging activity of gallic acid loaded in cationic CTAB niosome / P. Chaikul, N. Khat-udomkiri, K. Iangthanarat [et al.] – Текст : непосредственный // European Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2019. – Vol. 131. – P. 39-49.
23. Цетилтриметиламмония бромид. – Текст : электронный // Википедия. Свободная энциклопедия: [сайт] – URL:https://ru.wikipedia.org/wiki/Цетилтриметиламмония_бромид (дата обращения: 09.04.2023)
24. Water loading driven size, shape, and composition of cetyltrimethylammonium/hexanol/pentane reverse micelles / B. Fuglestad, K. Gupta, A. J. Wand [et al.] – Текст : непосредственный // Journal of colloid and interface science. – 2019. – Vol. 540. – P. 207-217.

25. Micellar effect of CTAB on Phenol red sodium salt: A model system may be used for cell membrane study / M. Saha, N. Biswas, S.A. Hussain [et al.] – Текст : непосредственный // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 46. – P. 6433-6436.
26. Aboul-Maaty, N. A. F. Extraction of high-quality genomic DNA from different plant orders applying a modified CTAB-based method / N. A. F. Aboul-Maaty, H. A. S. Oraby. – Текст : непосредственный // *Bulletin of the National Research Centre*. – 2019. – Vol. 43. – №. 1. – P. 1-10.
27. Sethi, V. Hydrotrope-Driven Self-Assembly in CTAB/n-Hexanol/Water/Heptane Reverse Micellar System / V. Sethi, D. Sen, A. K. Ganguli. – Текст : непосредственный // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35. – №. 20. – P. 6683-6692.
28. Захарченко, Н. Л. Структура и каталитические свойства системы "трипсин - обращенная мицелла" в условиях изменения температуры : дис. / Н.Л. Захарченко. – Казань: Каз. ин-т биохимии и биофизики КазНЦ РАН, 2004. – 112 с. – Текст : непосредственный.
29. Electrical conductivity and percolation phenomena in water-in-oil microemulsions / C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglio [et al.] // *Physical Review A*. – 1992. – Vol. 45. – №. 8. – P. R5358. – Текст : непосредственный.
30. Investigation of cluster formation in reversed micelles systems by the method of correlation spectroscopy of scattered light / A. V. Potapov, D. B. Alekseev, I. G. Alekseeva [et al.] // *Laser Physics Letters*. – 2006. – Vol. 4. – №. 1. – P. 61. – Текст : непосредственный.
31. Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering / M. Kotlarchyk, S.-H. Chen, J. S. Huang [et al.] – Текст : непосредственный // *Physical Review A*. – 1984. – Vol. 29. – №. 4. – С. 2054.
32. Levashov, A.V. Micellar enzymology: methods and technique / A.V. Levashov, N.L. Klyachko. – Текст : непосредственный // *Russian Chemical Bulletin (Engl. Ed.)*. – 2001. – Vol. 50. – P. 1718–1732.

33. Слоним, И. Я. Ядерный магнитный резонанс в полимерах / И. Я. Слоним, А. Н. Любимов. – Москва: Химия, 1966. – 340 с. – Текст : непосредственный.
34. Маклаков, А. И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Н. Ф. Фаткуллин. – Казань: Казанского ун-та, 1987. – 227 с. – Текст : непосредственный.
35. Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса: перевод с англ. под ред. Г. В. Скроцкого / Ч. Сликтер. – Москва: Мир, 1981. – 449 с. – Текст : непосредственный.
36. Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР: Пер. в англ. / Х. Гюнтер. – Москва: Мир, 1984. – 478 с. – Текст: непосредственный.
37. Фаррар, Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. – Москва: Мир, 1973. – 165 с. – Текст : непосредственный.
38. Stejskal, E. O. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient / E. O. Stejskal, J. E. Tanner. – Текст : непосредственный // The journal of chemical physics. – 1965. – Vol. 42. – №. 1. – P. 288-292.
39. Идиятуллин, Б. З. Каталитическое действие модельных мембранных систем на основе ПАВ на гидролитические процессы: дис. / Б. З. Идиятуллин. – Казань: Каз. ин-т биохимии и биофизики КазНЦ РАН, 2005. – 118 с. – Текст : непосредственный.
40. Влияние температуры на реакционную способность эфиров кислот фосфора в системе обращенных мицелл на основе бис (2-этилгексил) сульфосукцината натрия / Л. Я. Захарова, А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева [и др.] – Текст : непосредственный // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – №. 6. – С. 1407-1414.
41. Mechanism of Transport of Charge Carriers in the Sodium Bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate - Water - Decane Microemulsion near the Percolation Temperature Threshold / Y. Feldman, N. Kozlovich, I. Nir [et al.] – Текст :

непосредственный // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – №. 9. – P. 3745-3748.

42. Диффузия воды в микроэмульсии вода-Аэрозоль ОТ-декан / В. П. Архипов, З. Ш. Идиятуллин, Р. В. Архипов [и др.] – Текст : непосредственный // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62. – №. 4. – С. 456-463.

43. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. - Минск: Современная школа, 2005. – 607 с. – Текст : непосредственный.

44. Архипов, В.П. Гидродинамический анализ характера поступательного движения молекул жидких n-парафинов / Архипов В.П., Гайсин Н.К., Самигуллин Ф.М. – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. – 1986. – Т.60. – №1. – С. 94-97.

45. Law, S. J. Sizing of reverse micelles in microemulsions using NMR measurements of diffusion / S. J. Law, M. M. Britton. – Текст : непосредственный // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – №. 32. – P. 11699-11706.

46. Role of the cosurfactant in the СТАВ/water/n-pentanol/n-hexane water-in-oil microemulsion. 1. Pentanol effect on the microstructure / G. Palazzo, F. Lopez, M. Giustini [et al.] – Текст : непосредственный // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – №. 8. – P. 1924-1931.