

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნინო ჯავახიშვილი

Brij-30-ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა

ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიული მეთოდით

საბაკალავრო ნაშრომი

ხელმძღვანელები: მარინა რუხაძე, პროფესორი,

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,

მანონი კურტანიძე, დოქტორანტი

თბილისი

2013

ანოტაცია

გამოკვლეულია არაიონური ზან-ის ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის Brij-30-ის საფუძველზე მომზადებული მიცელების მიკროგარემო ულტრაიისფერ-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით. შებრუნებული მიცელური ხსნარები მზადდებოდა ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის გარკვეული რაოდენობის გახსნით ჰექსანში, შემდეგ ემატებოდა წყალი და მარილების წყალხსნარები. გამოვლენილია კოსმოტროპული და ქაოტროპული ანიონების განსხვავებული გავლენა ორთო-ნიტროანილინის Brij-30-ის შებრუნებული მიცელასთან შეკავშირებაზე, კერძოდ შეკავშირების მუდმივებს შედარებით მაღალი მნიშვნელობა აქვთ ნატრიუმის პერქლორატის თანაობისას წყლის გულში, ვიდრე აცეტატის შემთხვევაში.

Nino Javakhishvili

Study of microenvironment of Brij-30 reverse micelles by ultraviolet-visible spectroscopy method

Annotation

The microenvironment of polyoxyethylene (4) lauryl ether (Brij-30) reverse micelles was investigated by ultraviolet-visible spectroscopy method. As optical probe o-nitroaniline was selected. The reverse micellar solutions were prepared by dissolving of appropriate amount of polyoxyethylene (4) lauryl ether in hexane, then small amount of water and salts solutions were added. The different influence of kosmotropic and chaotropic anions on the binding of o-nitroaniline with Brij-30 reverse micelles was revealed, viz. the values of binding constants are higher in the presence of sodium perchlorate in the core of reverse micelle as compared with sodium acetate.

1. შესავალი -----	4
2. ლიტერატურის მიმოხილვა -----	5
2.1. მიკროემულსიების ზოგადი დახასიათება-----	5
2.2. შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურის კვლევის მეთოდები-----	9
2.3. შებრუნებული მიკროემულსიების კვლევა ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით-----	11
3. ექსპერიმენტული ნაწილი-----	13
3.1. გამოყენებული რეაქტივები, მოდელური ნივთიერებები-----	13
3.2. აპარატურა -----	13
3.3. მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების განსაზღვრა -----	14
3.4. ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30) საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით -----	16
4. დასკვნები-----	26
5. გამოყენებული ლიტერატურა-----	27

1. შესავალი

ამფიფილურ მოლეკულებს შორის არაიონურ ზანებს აქვთ განსაკუთრებული ინდუსტრიული, ბიოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური მნიშვნელობა. პოლიოქსიეთილენური არაიონური ხსნარის ამფიფილა იყო მრავალი გამოკვლევების საგანი და მხოლოდ ბოლო ათი წელია, რაც მიცელურ სტრუქტურებს და მათ დინამიურ თვისებებს მიეძღვა მნიშვნელოვანი ყურადღება. ისინი იჩენენ აგრეგაციის მრავალფეროვნებას და მათი ქცევა განსხვავებულია ორფაზიან და სამ ფაზიან სისტემებში, რაც დამოკიდებულია კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე.

მიკროემულსიური სისტემები ბიოლოგიური მემბრანების საუკეთესო ხელოვნურ მოდელს წარმოადგენს მათი სტრუქტურის მსგავსების გამო. შებრუნებული მიცელები ქმნიან უჯრედში ნორმალური მემბრანული სტრუქტურის ანალოგიურ სურათს, მათ გულში გახსნილი წყალი კი ბიოლოგიურ სისტემებში ჩაჭერილი წყლის საუკეთესო მოდელად გვევლინება. გამომდინარე აქედან შებრუნებული მიცელების გულში მყოფი წყლის თვისებების კვლევა განსაკუთრებული აქტუალობით გამოირჩევა. მნიშვნელოვანია იონების დანამატების შეტანა შებრუნებული მიცელების წყლიან გულში, წყლის სტრუქტურაზე იონი-წყალი ურთიერთქმედებების გავლენის გამო.

ნაშრომის მიზანს წარმოადგენდა Brij-30-ის შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს კვლევა ულტრაიისფერ-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით. არაიონური ზან-ის ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30)-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის ჯიბეებში წყალის და წყალის ჯიბეებში შეტანილი კოსმოტროპული და ქაოტროპული ანიონების გავლენის კვლევა ორთო-ნიტროანილინის Brij-30-ის შებრუნებული მიცელასთან შეკავშირებაზე.

2. ლიტერატურის მიმოხილვა

2. 1. მიკროემულსიების ზოგადი დახასიათება

მიკროემულსია წარმოადგენს ნარევის, რომელიც შედგება მინიმუმ სამი კომპონენტისგან: ზეთის ფაზა, წყლის ფაზა და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება (ზან). ზოგიერთ შემთხვევაში მეოთხე კომპონენტი თანა-ზან შეიძლება იყოს ან უნდა იყოს მიკროემულსიის შედგენილობაში. კომპონენტების თანაფარდობაზე დამოკიდებულებით არჩევენ მიკროემულსიების განსხვავებულ, ზღვრულ ტიპებს მიკროსტრუქტურების მიხედვით, რომელიც იცვლება წყლის ძალიან მცირე წვეთებიდან ზეთის ფაზაში (წ/ზ მიკროემულსია) ზეთის მცირე წვეთებამდე წყლის ფაზაში (ზ/წ მიკროემულსია). ნარევის მიკროსტრუქტურა განუწყვეტლივ იცვლება ერთი ზღვრული მდგომარეობიდან მეორეში, უფრო ზუსტად, სფერულიდან ცილინდრულში, მილისებური და ურთიერთშეერთებული უწყვეტი ზეთის და წყლის ფაზები, რომლებიც გაყოფილია ზან-ის მოლეკულების ძალიან თხელი ფენით ფაზებს შორის. ამ უკანასკნელს ურთიერთუწყვეტ მიკროემულსიას უწოდებენ. თითოეული ტიპის მიკროემულსია არის თერმოდინამიკურად სტაბილური და გამჭვირვალე ხსნარი. ემულსიებსა და მიკროემულსიებს შორის არის ბევრი სხვაობა სტრუქტურასა და სტაბილურობას შორის. მიკროემულსიებისგან განსხვავებით, ემულსიები არასტაბილური სისტემებია და გარე ფაქტორების ჩარევის გარეშეც კი ხდება ფაზათა გაყოფა. მეორე განსხვავება არის ნაწილაკების ზომა, რომელიც ემულსიებში არის მიკრომეტრების რიგის, ხოლო მიკროემულსიებში იცვლება 5-100 ნმ ფარგლებში და დამოკიდებულია რამდენიმე პარამეტრზე, როგორიც არის მაგალითად ზან-ის ტიპი და კონცენტრაცია, დისპერსული ფაზის მოცულობა. ამიტომ, ხანდახან ტერმინი მიკროემულსია დამაბნეველია, რადგან ის არ ასახავს დისპერსული ფაზის წვეთების ზომებს ისეთ სისტემებში, რომლებშიც წვეთები ნანომეტრების რიგისაა. გარდა იმისა, რომ ზან მნიშვნელოვან როლს ასრულებს მიკროემულსიის მომზადებაში, მეორე მნიშვნელოვანი პარამეტრი რაც გავლენას ახდენს მიკროემულსიის ძირითად მახასიათებლებზე არის ელექტროლიტის არსებობა წყლის ფაზაში [1].

თერმოდინამიკურად სტაბილური მიკროემულსიის მომზადება მოითხოვს შესაბამისი კომპონენტების ადეკვატური რაოდენობით შერევას. შესაფერისი შემადგენლობის განსაზღვრა წარმოადგენს ძალიან მნიშვნელოვან საკითხს იმისათვის, რომ მივიღოთ საჭირო მიკროემულსია. ამ მიზნით, მზადდება ნარევები კომპონენტების განსხვავებული შემცველობით და მოწმდება მიკროემულსიის ტიპი და ფაზათა რაოდენობა სისტემაში. ამ შემოწმების შედეგად მიიღება დიაგრამები, სადაც ასახულია ფაზათა რიცხვის და/ან ტიპის დამოკიდებულება თითოეულ სპაციფიკურ შემადგენლობაზე. ასეთი ტიპის დიაგრამებს ეწოდება ფაზური დიაგრამები. სამრეწველო და გამოყენებითი თვალსაზრისით პროცესს ეწოდება კომპოზიცია (შემადგენლობა), რომელიც გვიჩვენებს კომპონენტების სპეციფიკურ შემადგენლობას სტაბილური ნარევის მისაღებად, რომელიც ეფექტურია მოცემული თვისების მიხედვით. ფაზური დიაგრამების განსაზღვრისთვის გამოიყენებოდა სხვადასხვა მეთოდები. ყველაზე ადრეული კვლევები ამ საკითხში ჩატარებული იყო 1960–იან წლებში. ფაზური დიაგრამის გამოყენებით დადასტურდა რომ შულმანის მიკროემულსია არ იყო მხოლოდ ემულსია და ის წარმოადგენდა სოლუბილიზირებულ ხსნარს. მიკროემულსიის წარმოქმნის მექანიზმი შესაწავლილი იყო ფაზური დიაგრამების გამოყენებით. ასევე ფაზური დიაგრამების გამოყენების საშუალებით იქნა გამოკვლეული დამოკიდებულება თუ რა რაოდენობის კომპონენტებია საჭირო იმისათვის რომ წარმოიქმნას სუფთა მიკროემულსია. შეისწავლეს სხვადასხვა სისტემების ფაზური დიაგრამები ანიონური, კატიონური და არაიონური ზან–ების გამოყენებით და შეძლეს მიეღოთ მაქსიმალური სოლუბილიზაცია ზან–ის და თანა–ზან–ის ოპტიმალური თანაფარდობის დროს. დადგენილია, რომ ურთიერთქმედება წყალსა და ზეთის უბანს შორის მნიშვნელოვანი პარამეტრია, რომელიც გავლენას ახდენს მიკროემულსიის სტაბილურობაზე. სამფაზიანი სისტემის ფაზური დიაგრამა, რომელიც შეიცავდა წყალი–ნატრიუმის ალკილბენზილ სულფონატი (NaDBS)–ჰექსანოლი და მათი ოთხფაზიანი სისტემა ქსილენში მზადდებოდა სამ სხვადასხვა ტემპერატურაზე. სხვადასხვა ფაზის ფორმირება, როგორც არის მიკროემულსიური ფაზა, შებრუნებული მიცელის ფაზა შეინიშნებოდა როდესაც ხდებოდა მათი შესწავლა

თვისობრივად ოპტიკური მიკროსკოპით (ფაზური კონტრასტულობა და პოლარიზებადობა) ან მცირე კუთხეებზე X-სხივების დიფრაქციით. შედეგების მიხედვით მიკროემულსიური ფაზის რაოდენობა მცირდებოდა ტემპერატურის მატებით, ზან-ის 15 %-ზე ნაკლებ კონცენტრაციაზე. ალკილ პოლიეთერის ზან-ების შემცველი სისტემების ფაზური დიაგრამები განსაკუთრებულად იყო შესწავლილი განსხვავებულ ასპექტებში. მიკროემულსიის წყლის ფაზაში არაორგანული მარილების დამატების გავლენა შესწავლილ იქნა ფაზური დიაგრამების გამოყენებით. შეინიშნებოდა, რომ მარილების დამატება ახდენდა ძლიერ გავლენას მიკროემულსიური სისტემის სოლუბილიზაციის უნარზე. აღსანიშნავია, რომ მარილების დამატება წანაცვლებს დიაგრამას უფრო ჰიდროფობური ზეთის სისტემისკენ და მოითხოვება ზან-ის მაღალი კონცენტრაცია. ფაზური დიაგრამების განსაზღვრა საფუძველია იმისა, რომ მიკროემულსიები გამოყენებულ იქნას ნანონაწილაკების მოსამზადებლად. ამ შემთხვევაში ფაზური დიაგრამა გამოიყენება იმისათვის, რომ შეირჩეს მიკროემულსიის საჭირო შემადგენლობა, რათა მივიღოთ სფერული, კარგად განსაზღვრული მიცელები და შესაბამისი ნანონაწილაკები.

მიკროემულსიები არის ზეთის, წყლის და ერთი/ ან მეტი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (ზან) თერმოდინამიკურად სტაბილური ნარევები. მიკროემულსიების თერმოდინამიკის შესწავლისთვის განხილულ უნდა იქნას ყველა ტიპის ურთიერთქმედება, რომელიც არსებობს სისტემის ყველა კომპონენტს შორის, ანუ სისტემაში ზეთი, წყალი, ზან (ან თანა-ზან) და ფორმირებული მიკროსტრუქტურები (მიცელები, წვეთები, ლამელარული და ა.შ.) და მათი ურთიერთქმედება ერთმანეთთან და გარემოსთან. მიკროემულსიების მდგრადობის თეორიული ასპექტები საკმაოდ კარგად შესწავლილი საკითხია.

მიუხედავად იმისა, რომ ზეთსა და წყალს შორის მოქმედებს განზიდვის ძალები, ზან-ის მოლეკულების არსებობა ცვლის ძალების ბალანსს მიზიდვის ძალებისკენ. ზან-ების სტაბილიზაციის გავლენა ვლინდება სხვადასხვა ტიპის მიკროსტრუქტურების ფორმირებაში. აქედან გამომდინარე, მიკროემულსიების მიკროსტრუქტურების შესწავლა ძალიან მნიშვნელოვანია.

მიკროემულსიების მიკროსტრუქტურების განხილვა, რომელიც შეიცავდა ზან-ს, ზეთს და წყალს მოხდა 1950-იან წლებში. ამავდროულად, პირველი ზუსტი თერმოდინამიკური მონაცემები მიკროემულსიური სისტემების შესახებ გამოქვეყნებული იყო 1960-იან წლებში. ამ მონაცემებზე დაყრდნობით შინოდამ განავითარა მისაღები ისეთი სტრუქტურების ფორმირების მოდელი, როგორიც არის log-boom (Becher 1968), ლამელარული (McBain, 1950), ცილინდრული, სფერული, ელიფსოიდური, ან ჩხირისებური მიცელები (Shinoda, 1970). ლიტერატურაში მოიპოვება დიდი რაოდენობით ინფორმაცია სხვადასხვა მიკროემულსიური სისტემების თერმოდინამიკური სტაბილურობის შესახებ.

ფაზური თვისებების მოდელირებისთვის წარმოადგინეს თანმიმდევრული მათემატიკური სტრუქტურა თერმოდინამიკურად საჭირო კავშირებით და საბოლოო მდგომარეობით. სამფაზიანი სისტემების მოდელური განვითარება უკეთესად ხსნის ექსპერიმენტულ მონაცემებს და ხსნის ფაზური ფარდობითი მოცულობების ფაზური დიაგრამების სხვა პარამეტრებთან კორელაციას.

ბოლო წლებში, იყენებდნენ ორ ფაზიან მოდელს იმისათვის, რომ მიეღწიათ მიკროემულსიების თერმოდინამიკური მდგრადობისთვის. ისინი მიიჩნევდნენ დისპერსიულ გარემოს, როგორც ერთ ფაზას და დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების ჯამს, როგორც მეორე ფაზას. მოდელის ქცევა ფასდებოდა ექსპერიმენტული მონაცემებით და მტკიცდებოდა, რომ ამ მოდელის გამოყენება იძლეოდა თვისობრივად დამაკმაყოფილებელ შედეგს მიკროემულსიების თერმოდინამიკური პრობლემების გადასაჭრელად, როცა მოდელის შეუთავსებლობა არ იყო 10 %-ზე მეტი [1-3].

2.2. შეზღუდული მიკროემულსიების სტრუქტურის კვლევის მეთოდები

მიკროემულსიის შინაგანი სტრუქტურის კვლევა შესაძლებელია კვლევის ინსტრუმენტული მეთოდებით, როგორიცაა მცირე კუთხეებით განხილვა, სინათლის

დინამიური გაბნევა, ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი, ელგამტარობის და სიბლანტის გაზომვა და ა.შ [4-7]. მცირე კუთხეების განზნევა არის ზოგადი სახელი კვლევის შემდეგი მეთოდების: ნეიტრონული განზნევა მცირე კუთხეებზე (SANS), რენტგენის სხივების განზნევა მცირე კუთხეებზე (SAXS) და სინათლის დინამიკური განზნევა (DLS). განზნევით მეთოდში ნიმუშის ყველა ნაწილაკი ტალღას განაზნევს განსაზღვრული კუთხით, სადაც ხდება ნიმუშის თითოეული ნაწილაკის ერთ მთლიან ნაწილაკად ფორმირება და შემდეგ მცირე კუთხეების განზნევის სპეციფიური მეთოდის შერჩევით ხორციელდება აგრეგაციის რიცხვისა და ნაწილაკების ზომის დადგენა. მცირე კუთხეების განზნევის მეთოდით საზღვრავენ აგრეგაციის რიცხვს და ნაწილაკების ზომას. ჩვენ ქვემოთ განვიხილავთ ზოგადად SANS-ს და SAXS-ს, და შევადარებთ ამ ორ მეთოდს DLS-ის მეთოდს. SANS არის რადიაციული განზნევითი მეთოდი, სადაც გამოყენებულია მოკლე ტალღები სიგრძით 0.4-დან 1.0 ნმ-მდე. კვლევის ამ მეთოდით შესაძლებელია მინიმალური ზომის ნაწილაკების მქონე სისტემის კვლევა. კერძოდ, კვლევის ამ მეთოდით შესაძლებელია 1-დან 100 ნმ-მდე ზომის მქონე ნაწილაკების კვლევა. რაც შეეხება SAXS, ამ მეთოდით 3 ნმ-ზე პატარა ზომის ნაწილაკების კვლევა შეუძლებელია. დღეისდღეობით, კვლევის ამ ორი მეთოდის დახვეწა მიმდინარეობს ინტენსიურად, რათა უფრო სრულყოფილად შევძლოთ მიკროემულსიის შინაგანი სტრუქტურის დახასიათება. რადგან ეს ორი განზნევის მეთოდი მგრძნობიარეა გაბნეული ნაწილაკის სხვადასხვა ფიზიკურ თვისებებზე, მათ შეუძლიათ სრულად მოგვცენ ფართე ინფორმაცია მიკროემულსიის შინაგან სტრუქტურაზე. SANS-ისთვის განზნევის სიგრძე არის კომპლექსური ფუნქცია განზნეული ნაწილაკის ატომური რიცხვის. მაშინ როდესაც SAXS-ისთვის განზნევის სიგრძის სიმკვრივე ელექტრონული სიმკვრივის პროპორციულია. SAXS ძლიერი მეთოდია მიკროემულსიის იმ წვეთების კვლევისთვის, რომელიც მდებარეობს იონური ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებასთან.

DLS მეთოდი გამოიყენება ნაწილაკების ზომის განსაზღვრისთვის. ამ მეთოდით შესაძლებელია ნმ-დან მიკრომეტრამდე ნაწილაკების ზომის დადგენა. მიღებულია, რომ ეს ნაწილაკები მიკროემულსიაში გადაადგილდებიან ქაოსურად ანუ მათი მოძრაობა რაღაც კანონზომიერებით არ ხასიათდება. როდესაც ჩვენ განსაზღვრული

სიხშირის ტალღას, როგორცაა ლაზერი მივმართავთ ამ ნაწილაკებისკენ, მაშინ ხდება ამ ელექტრომაგნიტური ტალღის ნაწილის გაბნევა და მისი საწყისი სიხშირის ცვლილება. სწორედ ტალღის სიხშირის ცვლილებაა ინფორმაციული და ის დაკავშირებულია ნაწილაკების ზომასთან. ანუ სხვანაირად რომ ჩამოვყალიბოთ, ტალღის სიხშირის ცვლილებით ჩვენ შეგვიძლია კონკრეტული ნაწილაკის ზომის დადგენა. ცნობილია, რომ მცირე ზომის ნაწილაკები იწვევენ სიხშირეების უფრო მეტ ცვლილებებს, ვიდრე დიდი ზომის ნაწილაკები კვლევის აღნიშნულ მეთოდში.

კვლევის NMR მეთოდი დაფუძნებულია მოლეკულის სპინურ ურთიერთქმედებაზე. მეთოდი მიკროემულსიებში ზან-ის სტრუქტურის კვლევისთვის ძლიერ მეთოდს წარმოადგენს. გარდა ამისა, ამ მეთოდით შესაძლებელია მიცელის წარმოქმნის კრიტიკულ კონცენტრაციაზე აგრეგაციის რიცხვის დადგენა, აგრეგაციის ფორმის და ზომის დადგენაც. მეთოდი იძლევა ინფორმაციას საწინააღმდეგო იონის შეკავშირებაზე, ასევე სოლუბილიზაციის ხარისხზეც. NMR-ით შესაძლებელია თვით დიფუზიის კოეფიციენტის გაზომვა და ამით უფრო ღრმა წარმოდგენის შექმნა მიკროემულსიის შინაგან მიკროგარემოზე. NMR მიკროემულსიის წვეთების (ანუ მიცელის გულის) სტრუქტურის კვლევის ეფექტური მეთოდია. ამ მეთოდით შესაძლებელია მიკროემულსიაში გახსნილი წამლის ადგილმდებარეობის დადგენა მიცელის გულში.

სიბლანტის გაზომვა გვამლევს მნიშვნელოვან ინფორმაციას მიკროემულსიის შედგენილობის და ნაწილაკების გეომეტრიის შესახებ. სიბლანტე დამოკიდებულია ნაწილაკების გეომეტრიაზე და კონცენტრაციაზე. მიკროემულსიებში სიბლანტის ხშირი გაზომვა ჩვენ შესაძლებლობას გვამლევს მონიტორინგი ვაწარმოოთ დინამიკაში მიკროემულსიის სტრუქტურულ (იგულისხმება გეომეტრიული ან კონცენტრაციული) ცვლილებებზე დროში.

მიკროემულსიის ელგამტარობა დამოკიდებულია მიკროემულსიის ტიპზე. კერძოდ, ზეთი\წყალის ელგამტარობა განსხვავებულია წყალი\ზეთის ელგამტარობისგან. ელგამტარობა ზეთი\წყალში სისტემებისთვის არის მაღალი, მაშინ როცა წყალი\ზეთი სისტემებისთვის ის დაბალია. მიკროემულსიებში ელგამტარობა წარმოადგენს წყლის ფუნქციას. როდესაც იზრდება წყლის კონცენტრაცია, იზრდება ელგამტარობა სანამ

მიაღწევს მაქსიმუმს. მაგრამ სხვადასხვა უბნებში ხდება ელგამტარობის გრაფიკის მოღუნვა ანუ დაბლა ჩამოსვლა მიუხედავად იმისა, რომ სისტემაში წყლის კონცენტრაციამ მოიმატა. ეს მეცნიერების აზრით, ინფორმაციას იძლევა ფაზური გარდაქმნების შესახებ. კვლევის ეს მეთოდი მიკროემულსიებში სხვადასხვა სახის წყლის არსებობის დამადასტურებელ ერთ-ერთ მეთოდს წარმოადგენს.

2.3. შებრუნებული მიკროემულსიების კვლევა ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით.

ულტრაიისფერი გამოსხივების შთანთქმა მოლეკულების მიერ დამოკიდებულია მოლეკულის ელექტრონულ სტრუქტურაზე. ამის გამო ულტრაიისფერ სპექტრს ელექტრონული სპექტრი ეწოდება.

ქრომოფორი არის ფუნქციური ჯგუფი, რომელიც შთანთქმავს დამახასიათებელ ულტრაიისფერ და ხილულ უბანს: 210 ნმ ორმაგი ბმები, 233 ნმ შეუღლებული დიენები, 268 ნმ შეუღლებული ტრიენები, 315 ნმ შეუღლებული ტეტრაენები.

ჩამნაცვლებლებს შეიძლება ჰქონდეთ ქრომოფორზე ერთ-ერთი ჩამოთვლილი ოთხი ეფექტიდან: - ბატოქრომული გადანაცვლება (წითელი წანაცვლება) – გადანაცვლება გრძელი ანუ დაბალი ენერგიის ტალღებისკენ; - ჰიპსოქრომული გადანაცვლება (ლურჯი წანაცვლება) –გადანაცვლება მოკლე ანუ მაღალი ენერგიის ტალღებისკენ; - ჰიპერქრომული ეფექტი – ინტენსიურობის გაზრდა;- ჰიპოქრომული ეფექტი – ინტენსიურობის შემცირება.

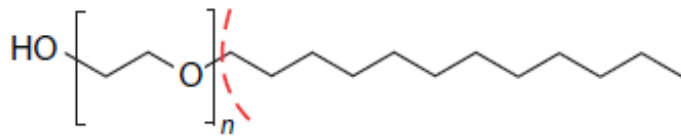
მოლეკულური სინჯების ტექნიკა, სპეციფიური სპექტრალური პარამეტრების როგორც არის სპინური, ფლუორესცენციული და UV_VIS სინჯები, იძლევა მნიშვნელოვან ინფორმაციას შებრუნებულ მიცელაზე, მისი მიკროგარემოს მახასიათებლების შესახებ: პოლარობა, სიბლანტე და წესრიგის ხარისხი. სინჯის ლოკალიზაცია დგინდება შესადარებელი ხსნარის საშუალებით, პოლარობის მონაცემები მიყვანილ იქნა საერთო მაშტაბებზე (Kosower's polarity factor), რათა

ყოფილიყო შესაძლებელი შედარება სხვადასხვა სპექტრალური ანალიზით მიღებულ შედეგებთან. მიცელის აგრეგაციის რიცხვი მიღებული იქნა ფლუორესცენციული მეთოდით. შებრუნებული მიცელების კვლევისას აგრეგაციის რიცხვი იზრდება W - სთან ერთად და მცირდება ტემპერატურის მიხედვით, ხოლო გამხსნელი თამაშობს დიდ დროს მიცელის ზომაზე [8-10] . UV-vis მეთოდში, აბსორბიციული ნიმუშები არის ის მოლეკულები, რომლებიც ავლენენ წმინდა სოლვატოქრომულ ეფექტს. აბსორბიციული ნიმუშები, 4-ნიტროპირიდინი-N-ოქსიდი (NP), ორთო-ნიტროანილინი და მეთილ ნარინჯი (MO) აღმოჩნდა მისაღები შებრუნებული მიცელების შესასწავლად.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

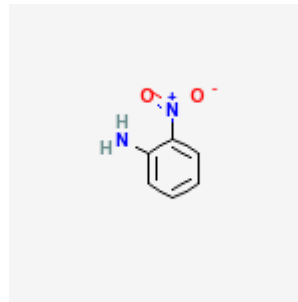
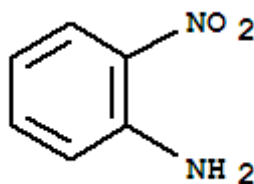
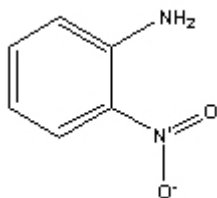
3.1 გამოყენებული რეაქტივები, მოდელური ნივთიერებები

მიკროემულსიები მზადდებოდა არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30) (Fluka, Biochemika, Switzerland) საფუძველზე:



Brij 30 (dodecyl polyethylene glycol, $n \sim 4$)

მოლეკულურ სინჯად ულტრაიისფერ სპექტროსკოპიულ კვლევებში გამოიყენებოდა ორთო-ნიტროანილინი:



3.2. აპარატურა

მიკროემულსიები მზადდებოდა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების Brij-30-ის, ჰექსანის, წყლის, ნატრიუმის აცეტატის და ნატრიუმის პერქლორატის წყალხსნარების საფუძველზე.

ულტრაიისფერ-ხილულ უბანში სპექტრების გადაღება ხდებოდა უი-ხილულ სპექტრომეტრზე Optizen POP 1 სმ სისქის კიუვეტაში.

3.3. მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების განსაზღვრა

განვიხილოთ *o*-ნიტროანილინის და AOT-ის მაგალითი.

ორთო-ნიტროანილინის შებმის პროცესი, პირობითად შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



სადაც $(o\text{-NA})_f$ და $(o\text{-NA})_b$ შეესაბამებიათ ამ ნაერთის თავისუფალი და „შებმულ“ ფორმებს. აღნიშნული წონასწორობის (შებმის) მუდმივა შემდეგნაირად ჩაიწერება. (წონასწოვრულ კონცენტრაციათა დახმარებით):

$$K_b = \frac{[o - NA]_b}{[o - NA]_f [Brij - 30]_0} \quad (1)$$

აქ $[AOT]_0$ წარმოადგენს ამ ნივთიერების საწყის ანალიზურ კონცენტრაციას (M). ჩატარებული ექსპერიმენტის პირობებში $[O\text{-}NA]_0 \ll [AOT]_0$. ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალ და შებმულ ფორმათა კონცენტრაციების შეფასება ხდებოდა ლამბერტ-ბერის კანონის საფუძველზე იმის გათვალისწინებით, რომ ამ ფორმების სპექტროსკოპული შთანთქმის მაქსიმუმები (ულტრაიისფერ უბანში) ერთმანეთისგან განსხვავდება. თავისუფალი ფორმისათვის $\lambda_{\max}=376\text{ნმ}$, ხოლო შებმული ფორმისათვის კი $\lambda_{\max}=398\text{ნმ}$. ამ ორი ტალღის სიგრძისთვის შეიძლება დაიწეროს ორი წრფივი განტოლებისაგან შედგენილი სისტემა (იმის გათვალისწინებით, რომ მოცემული ტალღის სიგრძის მქონე გამოსხივებას ერთდროულად შთანთქავს ორთო-ნიტროანილინის ორივე ფორმა [1]):

$$\begin{cases} \varepsilon_f^{376} \times [o - NA]_f + \varepsilon_b^{376} \times [o - NA]_b = A_{376} \\ \varepsilon_f^{398} \times [o - NA]_f + \varepsilon_b^{398} \times [o - NA]_b = A_{398} \end{cases} \quad (2)$$

აქ A^{376} და A^{398} წარმოადგენენ საკვლევი სისტემის ოპტიკურ სიმკვრივეებს, რომლებიც ისაზღვრებიან სპექტრომეტრულად და შესაბამებიან ტალღის სიგრძეებს 376ნმ და 398ნმ. ε_f და ε_b შესაბამისად წარმოადგენენ ექსტინქციის დაყვანილ კოეფიციენტებს ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი და ბმული ფორმებისათვის. მათი განსაზღვრა ხდებოდა 376ნმ და 398ნმ ტალღის სიგრძეებისათვის წინასწარი ცდების საფუძველზე: როდესაც სისტემა არ შეიცავს AOT-ს ($[AOT]_0=0$), მაშინ ორთო-ნიტროანილინი მთლიანად იმყოფებოდა თავისუფალ მდგომარეობაში. ასეთ პირობებში (2) გამოსახულებიდან ვღებულობთ:

$$\varepsilon_f^{376} = \frac{A^{376}([AOT]=0)}{[o-NA]_0} ; \quad \varepsilon_f^{398} = \frac{A^{398}([AOT]=0)}{[o-NA]_0} \quad (3)$$

[2] მონაცემების მიხედვით, სისტემაში ჭარბი AOT-ის შემცველობის პირობებში (როდესაც $[AOT]_0=0,1M$) ორთო-ნიტროანილინი თითქმის მთლიანად იმყოფება ბმულ მდგომარეობაში. ასეთი პირობებისათვის გვექნება:

$$\varepsilon_b^{376} = \frac{A^{376}([AOT]=0,1M)}{[o-NA]_0} ; \quad \varepsilon_b^{398} = \frac{A^{398}([AOT]=0,1M)}{[o-NA]_0} \quad (4)$$

ცდების ძირითადი სერია ტარდებოდა AOT-ის მზარდი კონცენტრაციების პირობებში, OM-დან 0,1M-მდე, ტალღის სიგრძეებისათვის 376ნმ და 398ნმ; იზომებოდა სისტემის შესაბამისი ოპტიკური სიმკვრივეები A^{376} და A^{398} . ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი და ბმული ფორმების კონცენტრაციათა გამოთვლა ხორციელდებოდა (2) სისტემის ამოხსნის გზით; ამ მიზნით გამოიყენებოდა „მსაზღვრელთა“ (ანუ „დეტერმინანტების“) მეთოდი: [3, გვ: 319–320].

$$[o-NA]_f = \frac{\Delta_f}{\Delta_0} ; \quad [o-NA]_b = \frac{\Delta_b}{\Delta_0} \quad (5)$$

აქ Δ_0 წარმოადგენს ძირითად მსაზღვრელს (2) სისტემისათვის:

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_f^{376} & \varepsilon_b^{376} \\ \varepsilon_f^{398} & \varepsilon_b^{398} \end{vmatrix} = \varepsilon_f^{376} \times \varepsilon_b^{398} - \varepsilon_f^{398} \times \varepsilon_b^{376} \quad (6)$$

Δ_f და Δ_b წარმოადგენენ დამხმარე მსაზღვრელებს:

$$\Delta_f = \begin{vmatrix} A^{376} & \varepsilon_b^{376} \\ A^{398} & \varepsilon_b^{398} \end{vmatrix} = A^{376} \times \varepsilon_b^{398} - A^{398} \times \varepsilon_b^{376} \quad (7)$$

$$\Delta_b = \begin{vmatrix} \varepsilon_f^{376} & A^{376} \\ \varepsilon_f^{398} & A^{398} \end{vmatrix} = A^{398} \times \varepsilon_f^{376} - A^{376} \times \varepsilon_f^{398} \quad (8)$$

მიღებული მონაცემების საფუძველზე (1) გამოსახულების დახმარებით ისაზრვებოდა ორთო-ნიტროანილინის შებმის მუდმივა K_b .

რაც შეეხება შებმის ხარისხს- α , მისი შეფასება ადვილად ხდებოდა შემდეგი ფორმულის მიხედვით:

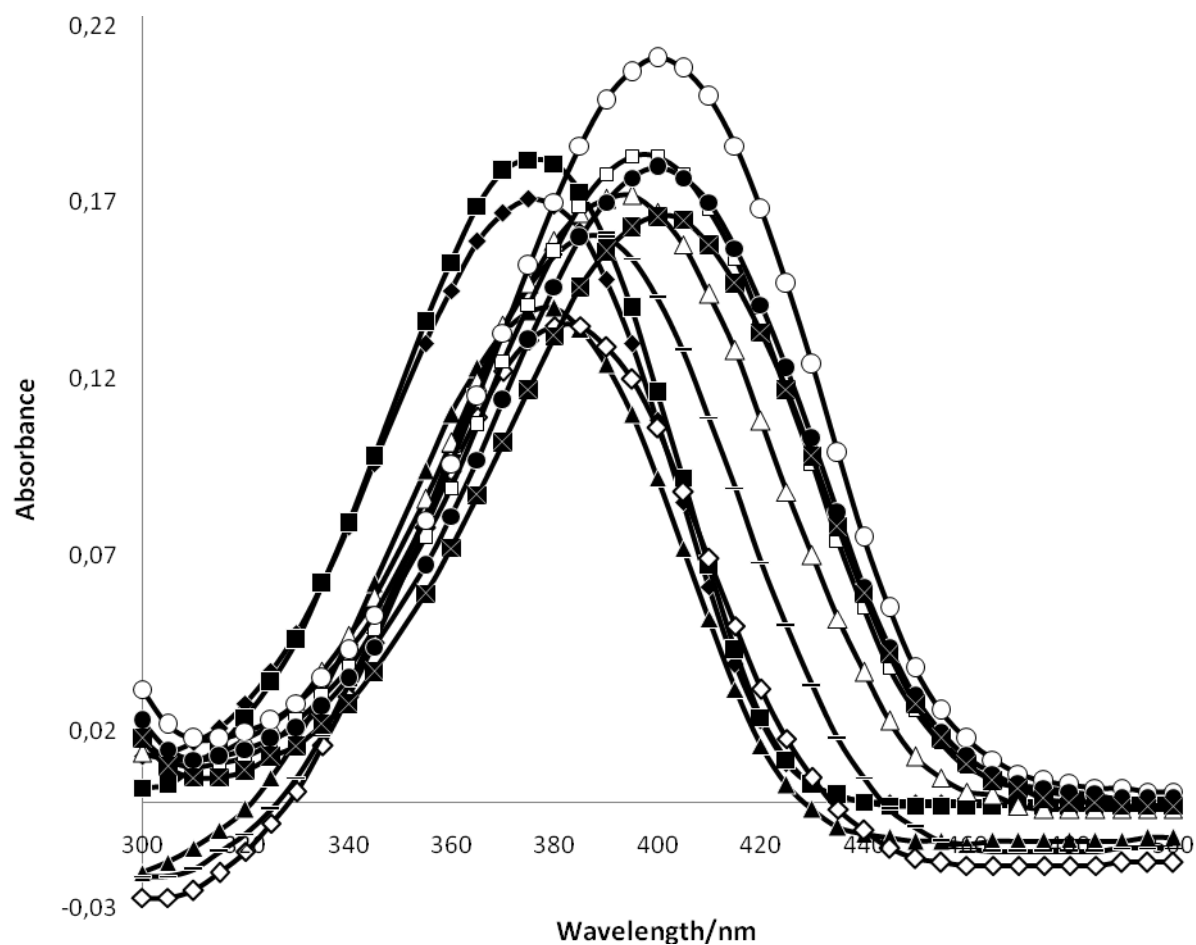
$$\alpha = \frac{[o - NA]_b}{[o - NA]_f + [o - NA]_b} \quad (9)$$

3.4. ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30)

საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით

შებრუნებულ მიცელებში ოპტიკური სინჯის შეტანით და ულტრაიისფერ უბანში მისი სპექტრების ცვლილებებზე დაკვირვებით შევისწავლეთ (Brij-30)-ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო. ოპტიკურ სინჯად შევარჩიეთ ო-ნიტროანილინი, რომლის სპექტრის ცვლილებები კარგადაა გამოკვლეული

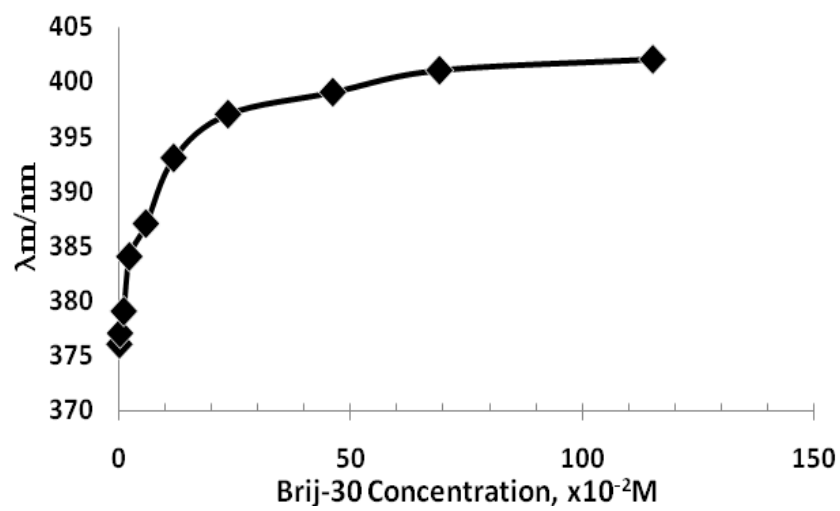
შებრუნებული მიცელის ზედაპირის დასახასიათებლად. ჩვენ ვაკვირდებოდით Brij-30-ის კონცენტრაციის ცვლილების გავლენით *o*-ნიტროანილინის სპექტრების ცვლილებას UV-უბანში. სპექტრულ ცვლილებებს იწვევს *o*-ნიტროანილინის შეკავშირება Brij-30-ის პოლიოქსიეთილენურ პოლარულ ბოლოებთან, რის გამოც ბატოქრომულ გადანაცვლებას აქვს ადგილი ჰექსანში გადაღებულ სპექტრებთან შედარებით. უწყლო მიკროემულსიაში *o*-NA გადაღებული სპექტრები Brij-30-ის კონცენტრაციის ცვლილებისას მოცემულია ნახაზზე 1. იმისათვის რომ შეგვეფასებინა როგორია გადაადგილება ავაგეთ შთანთქმის მაქსიმუმების Brij-30-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდი (ნახაზი 2). ნახაზი 2-დან ჩანს, რომ 0.46×10^{-2} M Brij-30-ის კონცენტრაციის შემდგომ ზრდისას შთანთქმის მაქსიმუმების ზრდა აღარ ხდება. მრუდი გადის პლატოზე. ეს ნიშნავს რომ *o*-NA მთლიანადაა შეკავშირებული მიცელასთან.



ნახაზი 1.

ორთო-ნიტროანლინის აბსორბციის სპექტრი ჰექსანში Brij-30 -ის კონცენტრაციის ცვლილებისას, (◆) 0.0 M Brij-30, (■) $0.13 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (▲) $0.91 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (◇) $2.72 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (-) $5.7 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (Δ) $23.4 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (□) $46 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (○) $69 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (●) $92 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30; (x) $115 \times 10^{-2} \text{M}$ Brij-30;

$[\text{o-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

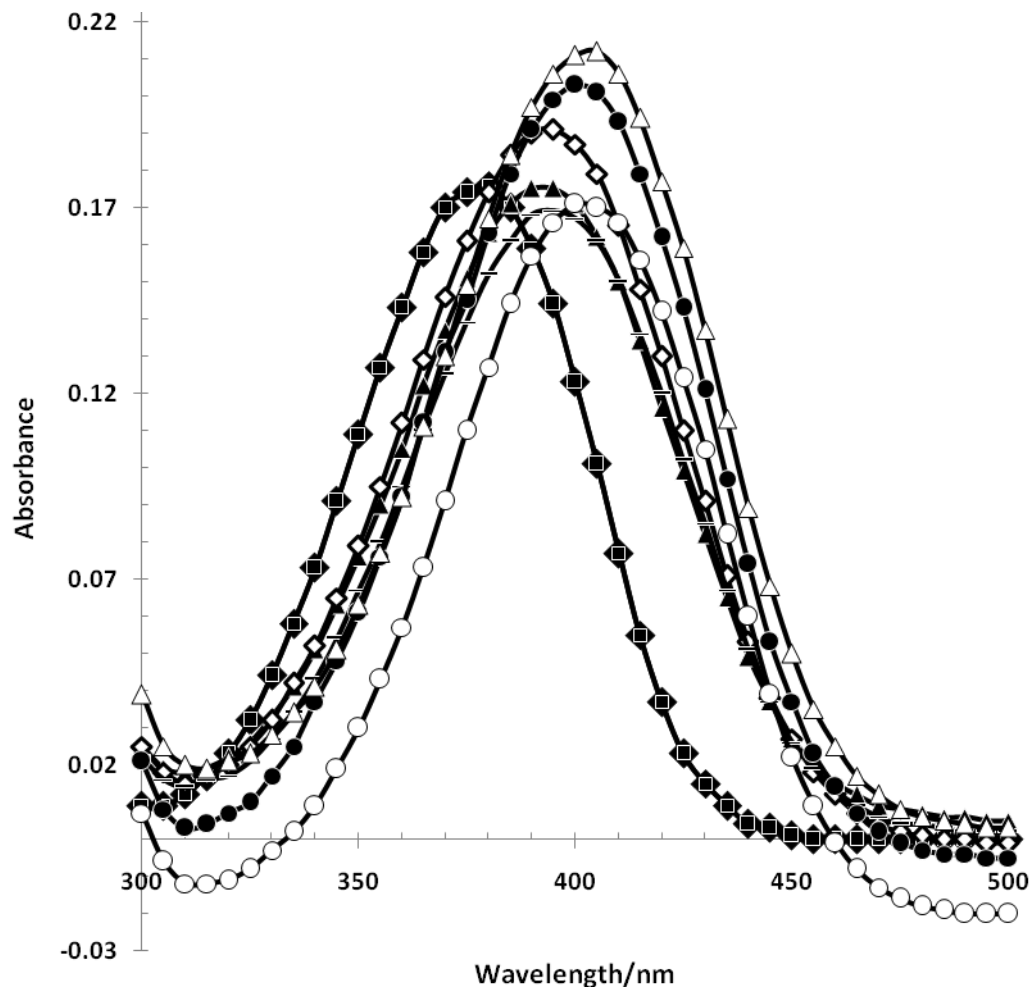


ნახაზი 2.

ორთონიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შეზღუდულ მიცელაში Brij-30 -ის კონცენტრაციაზე

Brij-30-ის შებრუნებულ მიკროემულსიურ სისტემაში ჩვენ შევიტანეთ ჩვენთვის საინტერესო იონები აცეტატი და პერქლორატი და დავაკვირდით სპექტრულ ცვლილებებს [ნახაზი 3,4,5,6].

თუ შევადარებთ o-NA Brij-30-ის მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს (ნახაზი 7), დავინახავთ რომ პერქლორატის თანაობისას მუდმივები უფრო მაღალი მნიშვნელობისაა, ვიდრე აცეტატის თანაობისას, ეს ნიშნავს, რომ პერქლორატი უფრო ახლოს მიდის Brij-30-ის პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან და არღვევს ამ ჯგუფებთან დაკავშირებული წყლის სტრუქტურას. ამის გამო o-NA უფრო ძლიერ უკავშირდება ამ ჯგუფებს და შეკავების მუდმივები იზრდება.



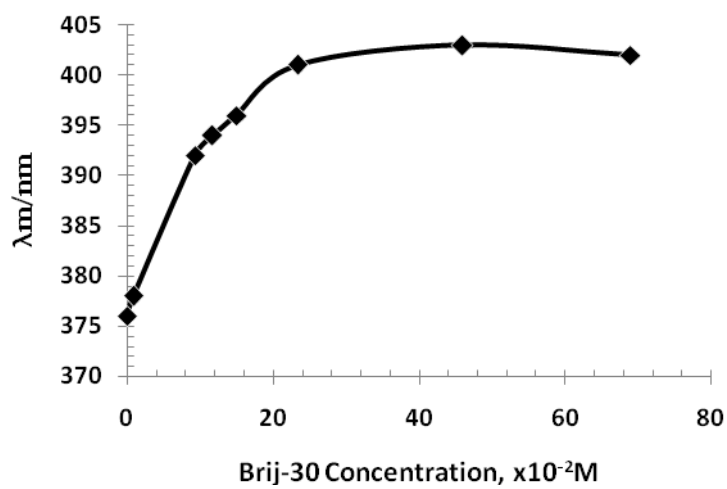
ნახაზი 3.

ორთო-ნიტროანლინის აბსორბციის სპექტრი ჰექსანში Brij-30 -ის კონცენტრაციის ცვლილებისას, ($\blacklozenge$) 0.0 M Brij-30; ($\blacksquare$) 0.91×10^{-2} M Brij-30; ($\blacktriangle$) 9.3×10^{-2} M Brij-30; ($\blacklozenge$) 11.7×10^{-2} M Brij-30; ($-$) 15×10^{-2} M Brij-30; ($\bullet$) 23.4×10^{-2} M Brij-30; ($\triangle$) 46×10^{-2} M Brij-30; ($\circ$) 69×10^{-2} M Brij-30;

0.05 M NaClO_4 -ის თანაობისას

W=1

$[\text{o-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5}$ M

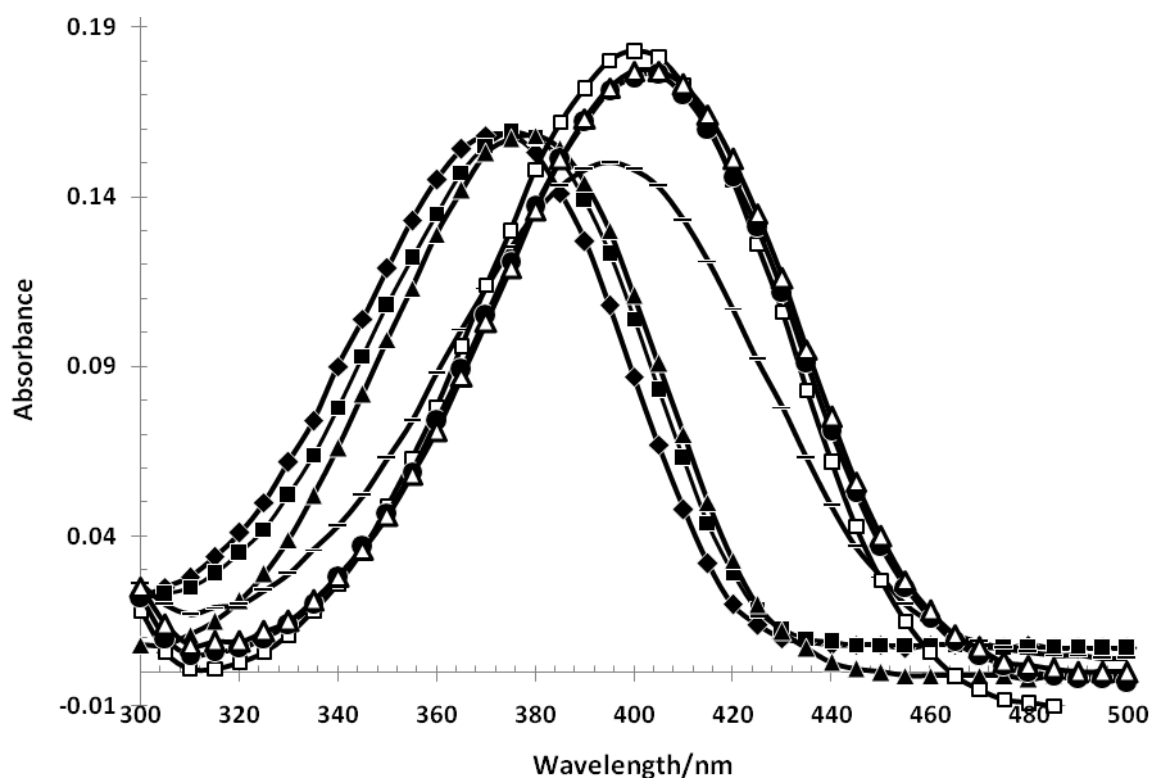


ნახაზი 4.

ორთონიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შეზღუდულ მიცელაში Brij-30 -ის კონცენტრაციაზე, 0.05M ნატრიუმის პერქლორატის თანაობისას.

$$W=1$$

$$[\text{o-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



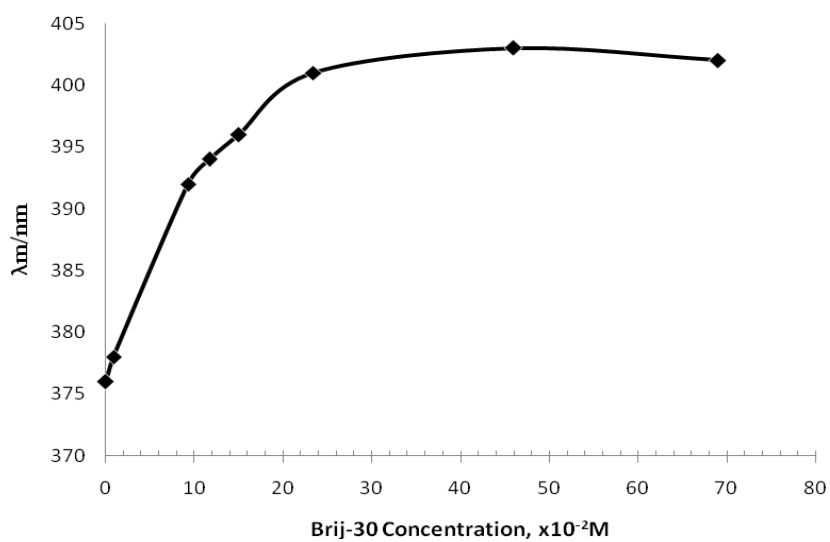
ნახაზი 5.

ორთო-ნიტროანლინის აბსორბციის სპექტრი ჰექსანში Brij-30 -ის კონცენტრაციის ცვლილებისას, (♦) 0.0 M Brij-30; (■) 0.91×10^{-2} M Brij-30; (▲) 11.7×10^{-2} M Brij-30; (-) 15×10^{-2} M Brij-30; (□) 23.4×10^{-2} M Brij-30; (●) 46×10^{-2} M Brij-30; (Δ) 69×10^{-2} M Brij-30;

0.05 M CH_3COONa -ის თანაობისას

W=1

$[\text{o-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5}$ M

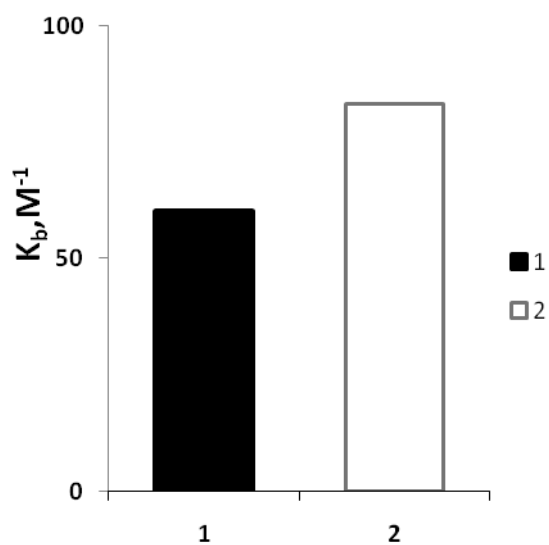


ნახაზი 6.

ორთონიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შეზღუდულ მიცელაში Brij-30 -ის კონცენტრაციაზე, 0.05M ნატრიუმის აცეტატის თანაობისას.

$$W=1$$

$$[\text{o-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$



ნახაზი 7.

ორთონიტროანილინის (Brij-30/Hx) შეზღუდულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში ნატრიუმის აცეტატის 0.05M (■) და ნატრიუმის პერქლორატის 0.05M (□) თანაობისას .

$W=1$

$[o-NA]=4.5 \cdot 10^{-5}M$

4. დასკვნები

გამოკვლეულია Brij-30-ის მიკროემულსიების მიკროგარემო ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად ორთონიტროანილინის გამოყენებით

აღმოჩნდა, რომ ორთონიტროანილინის Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს შედარებით მაღალი მნიშვნელობა აქვთ ნატრიუმის პერქლორატის თანაობისას მიცელის წყლის გულში, ვიდრე აცეტატის შემთხვევაში

შედეგები სასარგებლო იქნება მცირე ზომის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კერძოდ, ბიოლოგიური წყლის სტრუქტურის კვლევის სფეროში

5. გამოყენებული ლიტერატურა

1. Microemulsions – An Introduction to Properties and Applications Introduction. Edited by Reza Najjar. p.3-30
2. Moulik S.P and Rakshit A.K. Physicochemistry and Applications of Microemulsions. Journal of Surface Science Technology, 2006, 22, (3-4), 159-186.
3. Paul B.K. and Moulik S.P. Uses and applications of microemulsions. Current Science, 2001, v.80, no. 80, p. 990-1001.
4. Falcone R.D. , Correa N.M. and Silber J. On the Formation of New Reverse Micelles: A Comparative Study of Benzene/Surfactants/Ionic Liquids Systems Using UV-Visible Absorption Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. Langmuir. 2009 , 25 (18) , 10426-10429.
5. Qi L. and Ma J. Investigation of the Microenvironment in Nonionic Reverse Micelles Using Methyl Orange and Methylene Blue as Absorption Probes. Journal of colloid and interface science. 1998 , 197 , 36 - 42.
6. Zhu D. and Schelly Z.A. Investigation of the Microenvironment in Triton X-100 Reverse Micelles in Cyclohexane , Using Methyl Orange as a Probe. Langmuir . 1992 , 8 (1), 48-50.
7. Correa M, Biasutti A and Silber J. Micropolarity of Reversed Micelles: comparision between anionic, cationic, and nonionic reversed micelles. Journal of Colloid and Interface Science 1996, 184, 570-578.
8. Qi L. and Ma J. Investigation of the Microenvironment in Nonionic Reverse Micelles Using Methyl Orange and Methylene Blue as Absorption Probes. Journal of colloid and interface science. 1998 , 197, 36 - 42.
9. Zhu D. and Schelly Z.A. Investigation of the Microenvironment in Triton X-100 Reverse Micelles in Cyclohexane , Using Methyl Orange as a Probe. Langmuir . 1992, 8 (1), 48-50.
10. Correa M, Biasutti A and Silber J. Micropolarity of Reversed Micelles: comparision between anionic, cationic, and nonionic reversed micelles. Journal of Colloid and Interface Science. 1996, 184, 570-578.