

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტი
ნანა გონაშვილი

AOT-ის შებრუნებული მიცელების კვლევა ულტრაიისფერი-ხილული
სპექტროსკოპიის მეთოდით

საბაკალავრო ნაშრომი

ხელმძღვანელები: მარინა რუხაძე, პროფესორი,
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
მანონი კურტანიძე, დოქტორანტი

თბილისი

2014

ანოტაცია

AOT -ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა ულტრაისფერი-ხილული სპექტროსკოპიული მეთოდით

გამოკვლეულია არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ბის (2-ეთილექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული მიცელების მიკროგარემო ულტრაისფერ-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით. შესწავლილია ნატრიუმის ქოლატის გავლენა ოპტიკური სინჯის AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირებაზე.

Annotation

The study of microenvironment of AOT reverse micelles through the method of UV-visible spectroscopy

The study is carried out through **the method of microenvironment UV-visible spectroscopy** on micelles prepared based on nonionic surface-active substance (material) of Sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), while ortho-nitroanilin was used as a molecular prob (sample). We studied the effect/influence of sodium cholate on linking with optic prob AOT reverse micelle.

სარჩევი	გვ.
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-----	13
3. ექსპერიმენტული ნაწილი-----	13
3.1. გამოყენებული რეაქტივები, მოდელური ნივთიერებები-----	13
3.2. აპარატურა -----	13
3.3. მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების განსაზღვრა -----	13
3.5. ნატრიუმის ბის (2-ეთილექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას---	15
4. დასკვნები-----	25
5. გამოყენებული ლიტერატურა-----	26

1. შესავალი

ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მიცელების მსგავსება ცოცხალ სისტემებთან ძირითადად განპირობებულია იმ აგრეგაციის პროცესებით, რომელსაც ადგილი აქვს როგორც ცოცხალ ორგანიზმებში, ასევე მიცელების წარმოქმნისას. 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. კვლევის მიზანს წარმოადგენდა არაიონური ზან-ის ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის ჯიბეებში წყლის და წყლის ჯიბეებში შეტანილი ნატრიუმის ქოლატის სხვადასხვა კონცენტრაციის დანამატების გავლენის კვლევა ორთონიტროანილინის AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირებაზე.

2. ლიტერატურის მიმოხილვა

2.1. მიკროემულსიების ზოგადი დახასიათება

მიკროემულსია წარმოადგენს ნარევს, 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, როგორც 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 სპეციფიკურ 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 მცირდება 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 ნარევი. 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, როგორც 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. შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურის კვლევის მეთოდები

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

დინამიური გაბნევა, ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი, ელგამტარობის და სიბლანტის გაზომვა და ა.შ [4-7]. მცირე კუთხეების განბნევა არის ზოგადი სახელი კვლევის შემდეგი მეთოდების: ნეიტრონული განბნევა მცირე კუთხეებზე (SANS), რენტგენის სხივების განბნევა მცირე კუთხეებზე (SAXS) და სინათლის დინამიკური განბნევა (DLS). განბნევით მეთოდში ნიმუშის ყველა ნაწილაკი ტალღას განაბნევს განსაზღვრული კუთხით, სადაც ხდება ნიმუშის თითოეული ნაწილაკის ერთ მთლიან ნაწილაკად ფორმირება და შემდეგ მცირე კუთხეების განბნევის სპეციფიური მეთოდის შერჩევით ხორციელდება აგრეგაციის რიცხვისა და ნაწილაკების ზომის დადგენა. მცირე კუთხეების განბნევის 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 განბნევითი 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 განბნევის მეთოდი მგრძნობიარეა გაბნეული ნაწილაკის სხვადასხვა ფიზიკურ თვისებებზე, მათ შეუძლიათ სრულად მოგვცენ ფართე ინფორმაცია მიკროემულსიის შინაგან სტრუქტურაზე. SANS-ისთვის განბნევის სიგრძე არის კომპლექსური ფუნქცია განბნეული ნაწილაკის ატომური რიცხვის. მაშინ როდესაც SAXS-ისთვის განბნევის 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

მიღწევს 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 ლ-სკენ, დაბალი ენერჯის ტალღებისკენ; - ჰიპოქრომული გადანაცვლება (ლურჯი წანაცვლება) - გადანაცვლება მოკლე ლ-სკენ, მაღალი ენერჯის 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 -

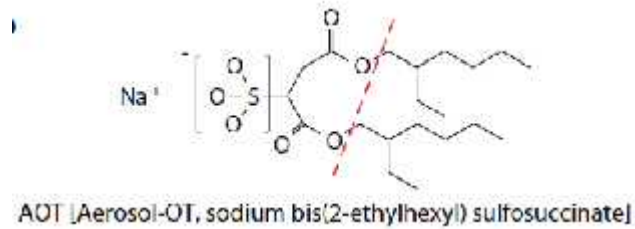
სთან ერთად და მცირდება ტემპერატურის მიხედვით, ხოლო გამხსნელი თამაშობს დიდ დროს მიცელის ზომაზე [8-10] .

UV-vis მეთოდში, აბსორბციული ნიმუშები არის ის მოლეკულები, რომლებიც ავლენენ წმინდა სოლვატოქრომულ ეფექტს. აბსორბციული ნიმუშები, 4-ნიტროპირიდინი-N-ოქსიდი (NP), ორთო-ნიტროანილინი და მეთილ ნარინჯი (MO) აღმოჩნდა მისაღები შებრუნებული მიცელების შესასწავლად.

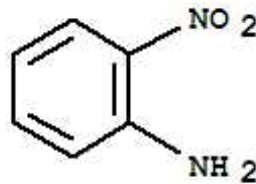
3. ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1 გამოყენებული რეაქტივები, მოდელური ნივთიერებები

მიკროემულსიები მზადდებოდა არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების დიეთილჰექსილ სულფოსუცინატის (AOT) საფუძველზე:



მოლეკულურ სინჯად ულტრაიისფერ სპექტროსკოპიულ კვლევებში გამოიყენებოდა ორთო-ნიტროანილინი:



3.2. აპარატურა

მიკროემულსიები მზადდებოდა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების AOT-ის, ჰექსანის, წყლის, ნატრიუმის ქოლატის წყალხსნარის 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 ო-ნიტროანილინის და AOT-ის მაგალითი.

ორთო-ნიტროანილინის შებმის პროცესი, პირობითად შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



სადაც $(o-NA)_f$ და $(o-NA)_b$ შეესაბამებიან ამ ნაერთის თავისუფალი და „შეზღუდული“ ფორმებს. აღნიშნული წონასწორობის (შეზღუდვის) მუდმივა შემდეგნაირად ჩაიწერება. (წონასწორულ კონცენტრაციათა დახმარებით):

(1)

$$K_b = \frac{[o-NA]_b}{[o-NA]_f [AOT]_0}$$

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

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

აქ A^{376} და A^{398} წარმოადგენენ საკვლევი სისტემის ოპტიკურ სიმკვრივეებს, რომლებიც ისაზღვრებიან სპექტრომეტრულად და შეესაბამებიან ტალღის სიგრძეებს 376ნმ და 398ნმ. E_f და E_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:

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

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

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

ცდების ძირითადი სერია ტარდებოდა AOT-ის მზარდი კონცენტრაციების პირობებში, 0M-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:

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

Δ_f და Δ_b წარმოადგენენ დამხმარე მსაზღვრელებს:

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

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

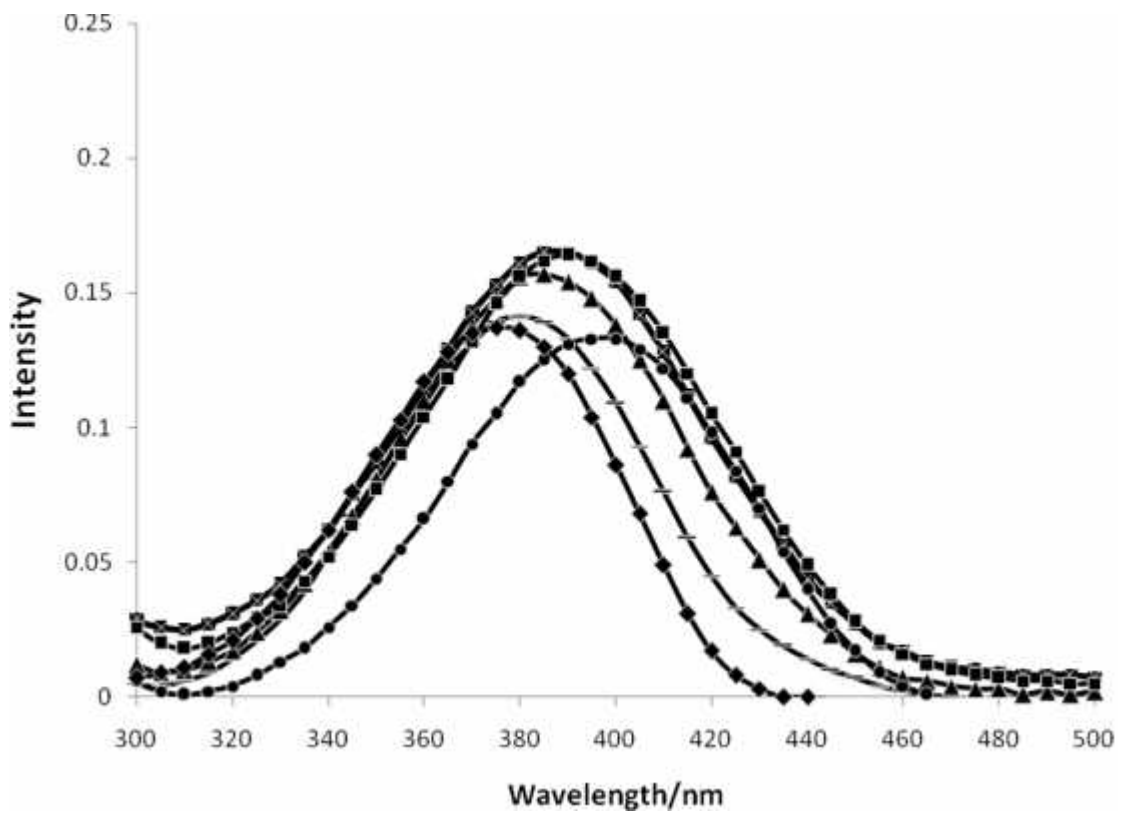
მიღებული მონაცემების საფუძველზე (1) გამოსახულების დახმარებით ისაზრვებოდა ორთო-ნიტროანილინის შებმის მუდმივა K_b .

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

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

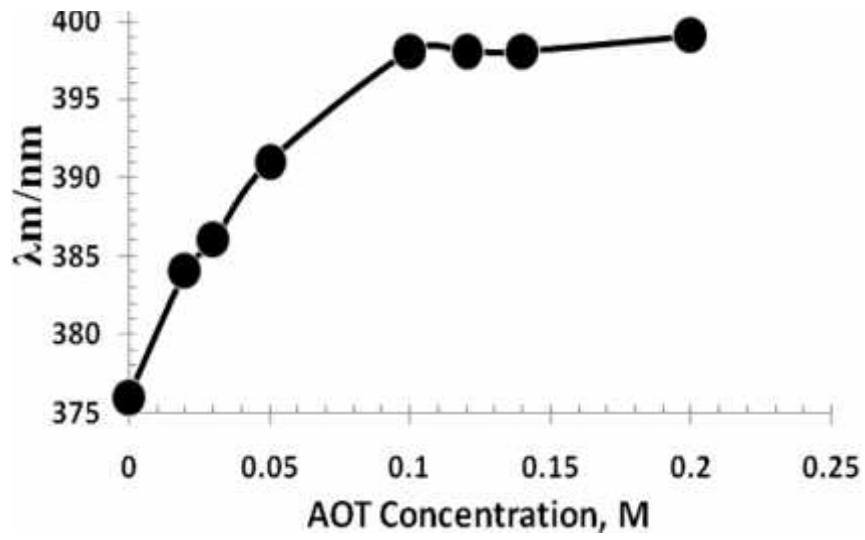
3.5. დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით

შებრუნებულ მიცელებში ოპტიკური სინჯის შეტანით და ულტრაიისფერ უბანში მისი სპექტრების ცვლილებებზე დაკვირვებით შევისწავლეთ (AOT) შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო. ოპტიკურ სინჯად შევარჩიეთ ო-ნიტროანილინი, რომლის სპექტრის ცვლილებები კარგადაა გამოკვლეული შებრუნებული მიცელის ზედაპირის დასახასიათებლად. ჩვენ ვაკვირდებოდით AOT-ის კონცენტრაციის ცვლილების გავლენით ო-ნიტროანილინის სპექტრების ცვლილებას UV-უბანში. სპექტრულ ცვლილებებს იწვევს ო-ნიტროანილინის შეკავშირება AOT-ის პოლიოქსიეთილენურ პოლარულ ბოლოებთან, რის გამოც ბატოქრომულ გადანაცვლებას აქვს ადგილი ჰექსანში გადაღებულ სპექტრებთან შედარებით. უწყლო მიკროემულსიაში o-NA გადაღებული სპექტრები AOT-ის კონცენტრაციის ცვლილებისას მოცემულია ნახაზზე 1. იმისათვის რომ შეგვეფასებინა როგორია გადაადგილება ავაგეთ შთანთქმის მაქსიმუმების AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდი (ნახაზი 2). ნახაზი 2-დან ჩანს, რომ 0.1 M AOT-ის კონცენტრაციის შემდგომ ზრდისას შთანთქმის მაქსიმუმების ზრდა აღარ ხდება. მრუდი გადის პლატოზე. ეს ნიშნავს რომ o-NA მთლიანადაა შეკავშირებული მიცელასთან.



ნახაზი 1.

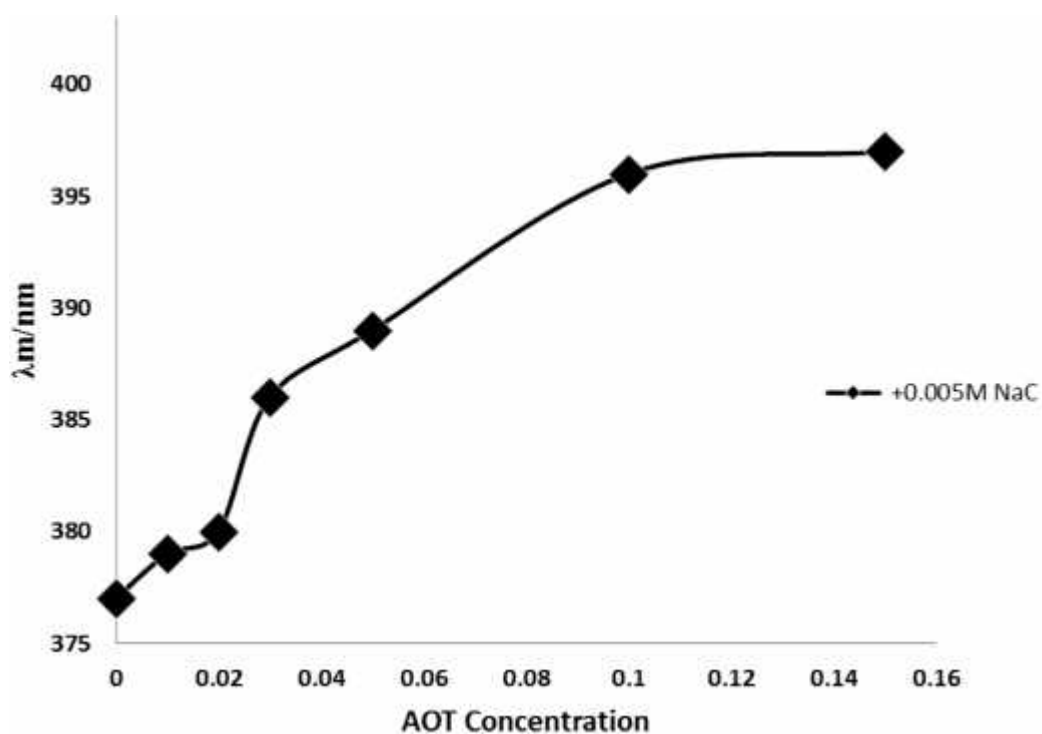
o-NA -ის შთანთქმის სპექტრი ჰექსანში () 0.0M AOT, (-)0.01M AOT, () 0.02M AOT, (x)0.03M AOT, () 0.05M AOT, () 0.1M AOT at W=0, [o-NA]= $4.5 \cdot 10^{-5}$ M



ნახაზი 2.

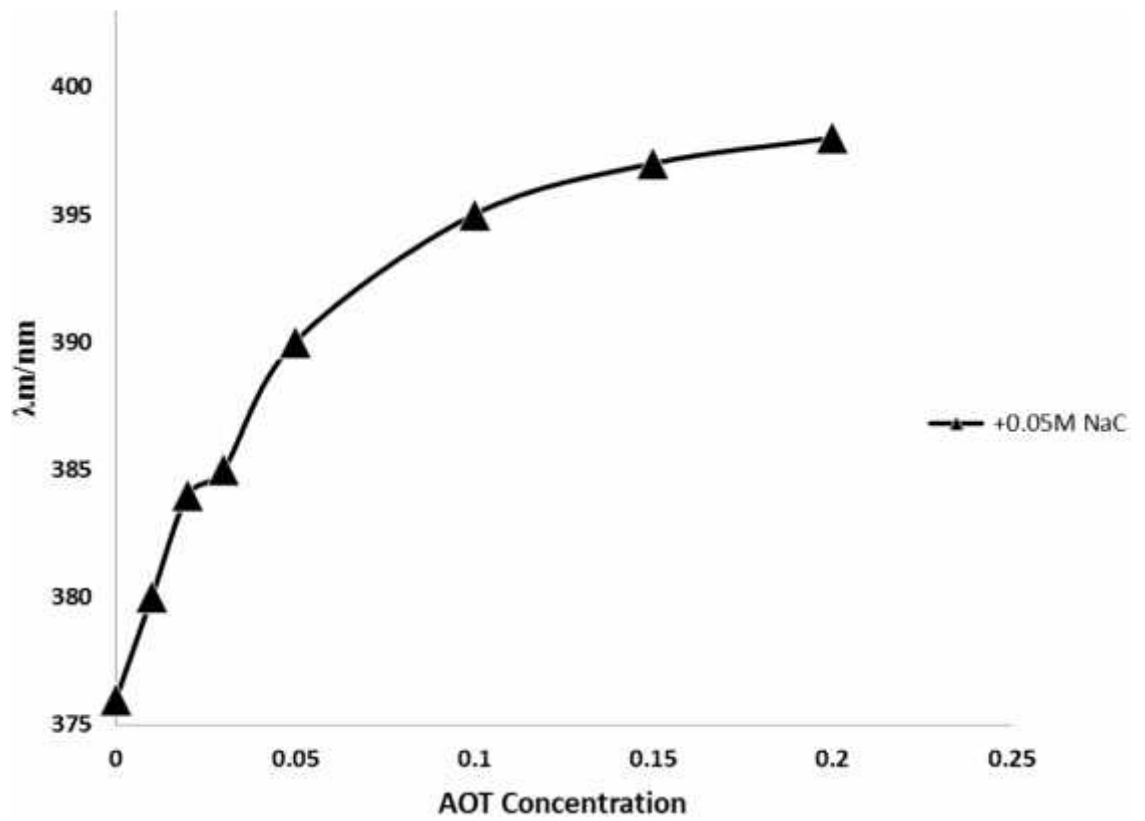
ორთონიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შეზრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე

AOT-ის შებრუნებულ მიკროემულსიურ სისტემაში ჩვენ შევიტანეთ ნატრიუმის ქოლატის სხვადასხვა კონცენტრაციები.



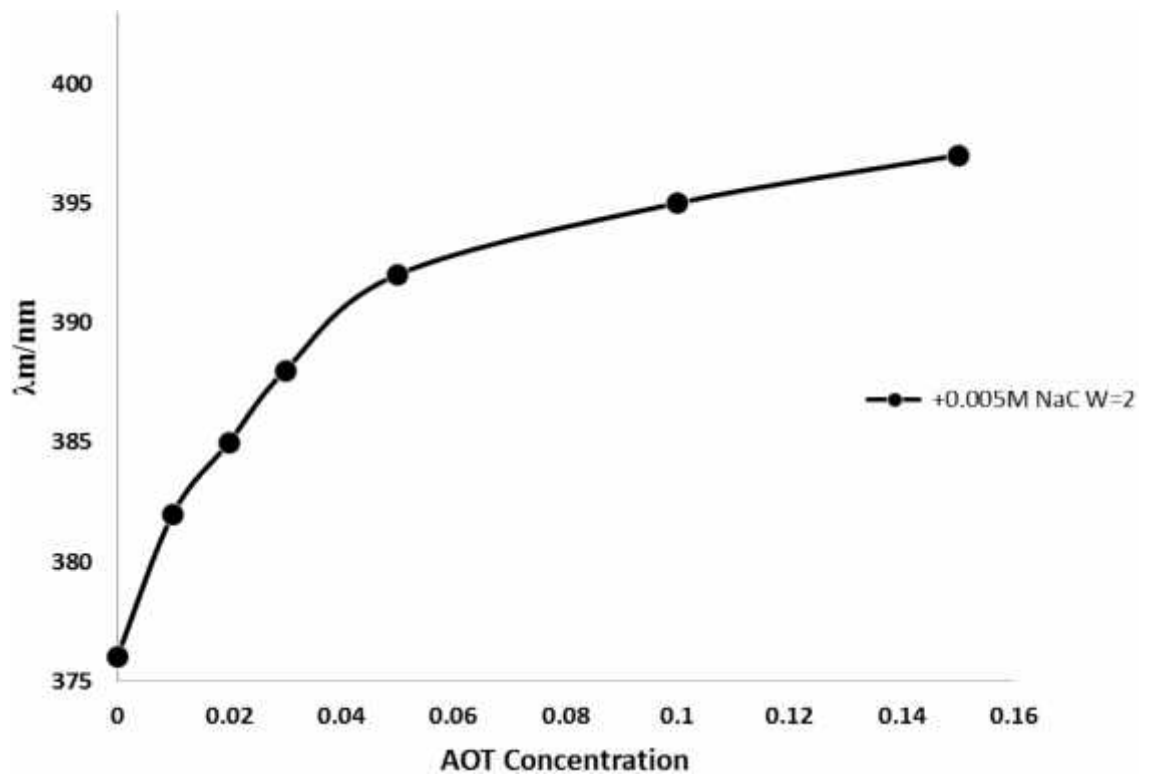
ნახაზი 3.

ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე, დანამატი - 0.005M ნატრიუმის ქოლატი



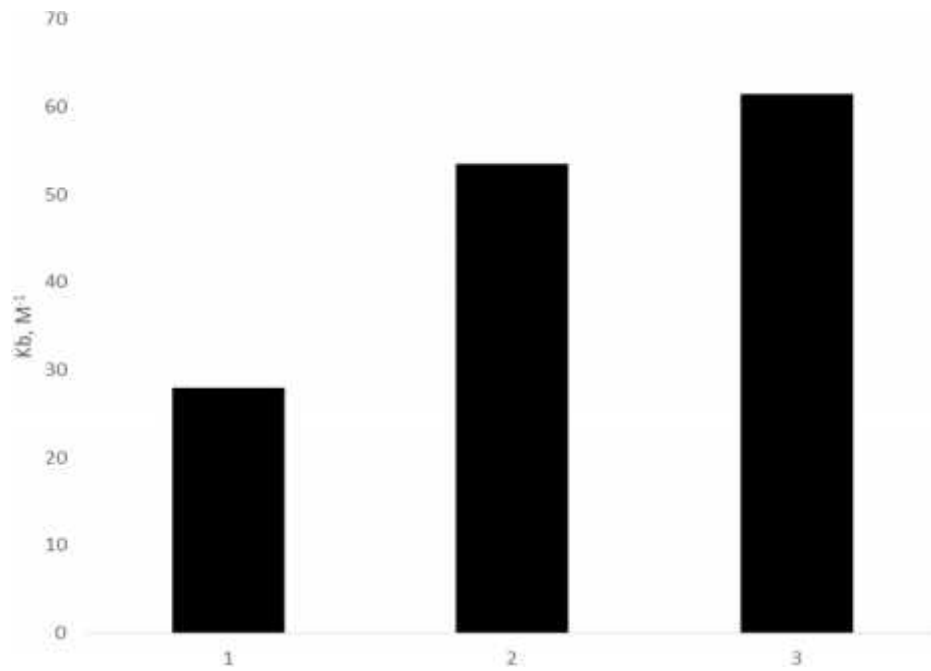
ნახაზი 4.

ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება
 შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე,
 დანამატი - 0.05M ნატრიუმის ქოლატი



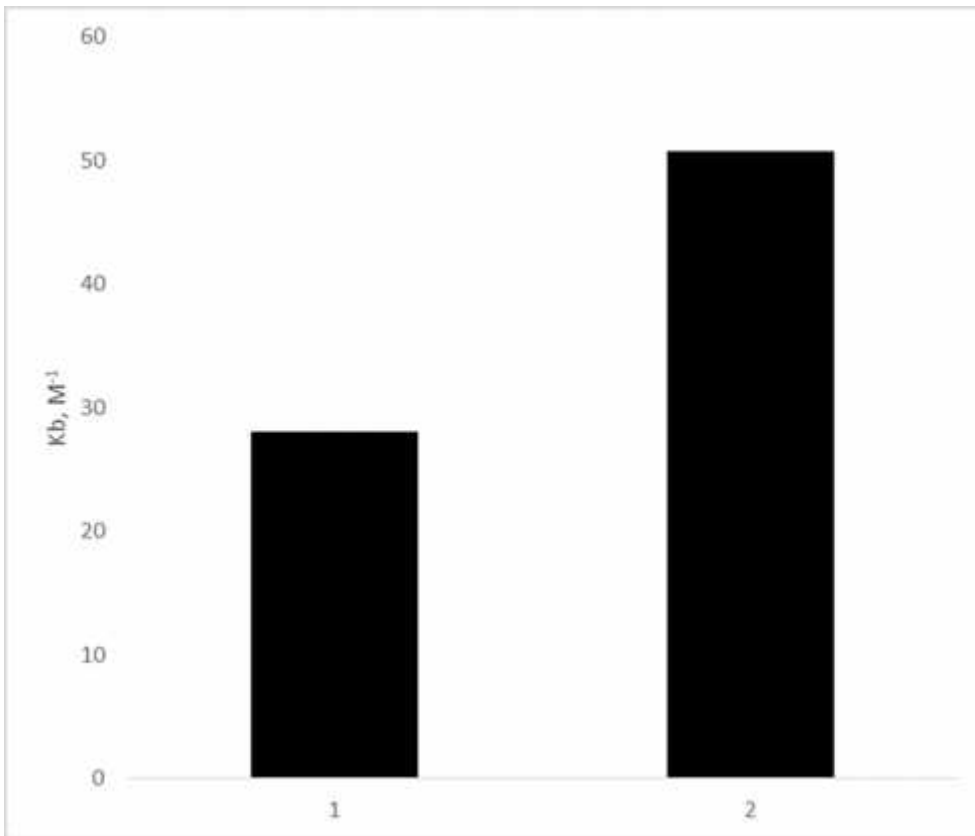
ნახაზი 5.

ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება
 შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე
 დანამატი - 0,005M ნატრიუმის ქოლატი. W=2



ნახაზი 6.

ორთონიტროანილინის(AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში 1- წყლის, 2- 0.005M ნატრიუმის ქოლატის და 3- 0.05M ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას .



ნახაზი 7.

ორთონიტროანილინის(AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში 1- წყლის, 2- 0.005M ნატრიუმს ქოლატისა თანაობისას, W-2

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

დიაგრამიდან ჩანს, რომ შეკავშირების მუდმივების ცვლილება უფრო მნიშვნელოვანია ქოლატის პირველი ულუფის დამატებისას, კერძოდ $30 M^{-1}$ -დან $50 M^{-1}$ -მდე სუფთა წყალთან შედარებით, თუმცა 5 მილიმოლური ქოლატის ხსნარი შეგვექონდა.

განსხვავება შეკავშირების მუდმივებში 5 და 50 მილიმოლური ხსნარების დანამატის შემთხვევაში უფრო მცირეა, ვიდრე წყალსა და 5 მილიმოლურ ქოლატიან ხსნარს შორის.

4. დასკვნები

- შესწავლილია AOT-ის შებრუნებულ მიცელების მიკროგარემო ოპტიკური სინჯის ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით.
- AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები იზრდება ნატრიუმის ქოლატის დანამატის შეტანისას შებრუნებული მიცელის გულში სუფთა წყალთან შედარებით.
- შედეგები სასარგებლო იქნება ნანო-ზომის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის და ბიოიმიტაციური კვლევების 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, 80 (80), 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: comparison 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: comparison between anionic, cationic, and nonionic reversed micelles. Journal of Colloid and Interface Science 1996, 184, 570-578.

