

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.038 + 544.77.022.532

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЩЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ *n*-ГЕПТАН – БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТ НАТРИЯ – ПОЛЯРНАЯ ФАЗА (ВОДА+ДИМЕТИЛФОРМАМИД (ИЛИ АЦЕТОНИТРИЛ))

Г. А. ШАГИНЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: shmarkar@ysu.am

Поступило 10 IV 2018

Методом денситометрии исследованы мицеллярные системы *n*-гептан–бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ)–полярная фаза при температурах 298.15 и 308.15 К. В качестве полярной фазы были использованы водные растворы диметилформамида (ДМФ) и ацетонитрила (АЦН) при разных содержаниях полярного органического растворителя. С помощью значений плотности вычислены кажущиеся объемы (ϕV) полярной фазы. Результаты показали, что в присутствии ДМФ и АЦН ϕV уменьшается с повышением концентрации АОТ, и имеет место развитие межмицеллярных взаимодействий, приводящее к образованию мицеллярных агрегатов. Образование мицеллярных агрегатов доказано на основании измерения флуоресцентной анизотропии (r) молекулярной пробы. Полученные данные сравнивались с таковыми, полученными для мицеллярных систем *n*-гептан–АОТ–вода+диметилсульфоксид (ДМСО) и *n*-гептан–АОТ–вода+диэтилсульфоксид (ДЭСО). Было показано, что при наличии в мицеллярном ядре ДМФ или АЦН межмицеллярные взаимодействия становятся сильнее.

Рис. 3, табл. 4, библиографические ссылки 30.

Обращенные мицеллярные системы и микроэмульсии типа вода-в-масле находятся в центре внимания исследователей благодаря их способности растворять гидрофильные вещества в органических растворителях. Эти системы являются соответствующей средой и представляют собой "микрореакторы" для проведения разных химических и биохими-

ческих реакций, в которых участвуют гидрофильные и гидрофобные реагенты. В исследованиях таких систем в большинстве случаев в качестве полярной фазы используется вода. Среди поверхностно-активных веществ (ПАВ), образующих обращенные мицеллы, чаще используется бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия — аэрозоль ОТ (АОТ) (схема а) [1-3]. АОТ способен солюбилизовать большое количество воды до $W=40-60$ ($W=[H_2O]/[AOT]$) в зависимости от неполярного растворителя [4].

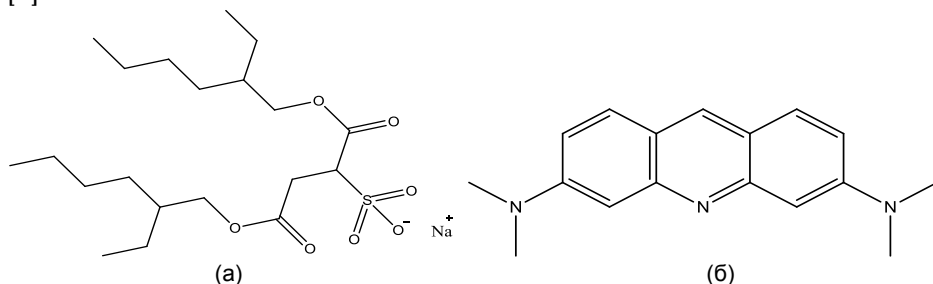


Схема. Молекулярные структуры АОТ (а) и основания АО (б).

Обращенные мицеллы могут также сформироваться при использовании других полярных растворителей, которые должны иметь большую диэлектрическую постоянную и очень низкую растворимость в углеводородном растворителе [5]. Такие системы представляют большой интерес, т. к. большинство органических реагентов мало растворимо в воде. В результате использование неводных растворителей приводит к повышению растворимости и реакционной способности реагентов в гетерогенных системах. В качестве полярной фазы разными исследователями были использованы такие растворители, как глицерин, формамид (ФА), диметилформамид (ДМФ), диметилацетамид (ДМА), диметилсульфоксид (ДМСО), метанол (MeOH), ацетонитрил (АЦН) и др. [6]. Однако во всех этих исследованиях получены неводные микроэмульсии, т. к. в качестве полярной фазы использовался только полярный органический растворитель. Наша задача — исследовать влияние полярного органического растворителя на свойства водных микроэмульсий.

Плотность и объемные свойства являются важными термодинамическими параметрами. Исследования объемных свойств (кажущийся объем, парциальный объем и т.д.) растворов электролитов и неэлектролитов дают ценную информацию относительно взаимодействий как между молекулами растворителя и растворенного вещества, так и между молекулами самого растворителя. Особое значение имеет выявление природы взаимодействий между молекулами воды и ионов, имеющих неполярные группы, которые влияют на структурные свойства воды [7,8]. В работах [9-12] на основании измерения плотности исследованы объемные свойства мицеллярных растворов. Однако во всех этих рабо-

тах в качестве полярной фазы используется вода, в то время как исследования мицеллярных систем, где в качестве полярной фазы используется смесь полярных растворителей, немногочисленны.

В данной статье в качестве полярной фазы используется раствор воды и органического растворителя, в частности, ДМФ и АЦН. Нами были исследованы плотность и кажущийся объем мицеллярных систем *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ и *n*-гептан – АОТ – вода + АЦН в зависимости от концентрации АОТ при температурах 298.15 и 308.15 К. В качестве полярных органических растворителей использовались полярные апротонные растворители ДМФ и АЦН, поскольку они сильно взаимодействуют с водой [13,14], а их растворимость в углеводородном растворителе незначительна. Кроме того, они являются одними из самых распространенных органических растворителей, формирующих обращенные мицеллярные системы.

Для более основательного и подробного объяснения полученных данных была также исследована микросреда в мицеллярном ядре с помощью флуоресцентной анизотропии. Для измерения анизотропии в качестве молекулярной пробы использовалось основание акридинового оранжевого (АОВ) (схема б). Наш выбор обоснован тем, что акридиновый оранжевый (АО) имеет большую чувствительность ко многим свойствам, которые находятся в центре внимания при исследовании обращенных мицелл, такие, как микрополярность, микровязкость и жесткость поверхности мицелл. Известно, что с помощью флуоресцентной анизотропии можно получить важную информацию относительно микровязкости среды, которая находится вокруг молекул флуоресцентной пробы. Когда молекулы красителя связываются с противоположно заряженными мицеллами, микровязкость на поверхности значительно меняется [15]. В данной работе с помощью интенсивности флуоресценции АО вычислены значения анизотропии мицеллярных систем *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ (АЦН). Полученные данные сравнивались с таковыми, полученными нами ранее для обращенных мицеллярных систем *n*-гептан – АОТ – вода + ДМСО [16] и *n*-гептан – АОТ – вода + диэтилсульфоксид (ДЭСО) [17].

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовались бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ 98%), ацетонитрил (АЦН 99.8%) и основание акридинового оранжевого (АОВ) фирмы Sigma-Aldrich (США), *N,N*-диметилформамид (ДМФ 99%) фирмы Sigma (США) и *n*-гептан фирмы Macroschem (Голландия). В работе была использована бидистиллированная вода с электропроводимостью менее, чем 2 $\mu\text{C}/\text{см}$ при 298.15 К.

Приготовление растворов. Обращенные мицеллярные системы были приготовлены путем растворения определенного количества АОТ в *n*-гептане и добавления растворов воды и полярного органического растворителя к смеси АОТ-*n*-гептан. Измерения плотностей системы проводились при постоянной степени гидратации АОТ ($W = [\text{полярная фаза}]/[\text{АОТ}] = 10$), концентрационном интервале АОТ от 0.106 до 1.912 моль/кг и температурах 298.15 и 308.15 К. Для измерения флуоресцентной анизотропии концентрация АОТ сохранялась неизменной и равной 0.106 моль/кг, степень гидратации изменялась от 2 до 25 при температуре 298.15 К. АОВ был растворен в *n*-гептане, и необходимая концентрация была получена путем разбавления (1.2×10^{-5} моль/л). В качестве полярной фазы использовались растворы вода + ДМФ и вода + АЦН с объемными соотношениями 5/1; 1/1; 1/3 (вода/ДМФ и вода/АЦН) и 1/5 (вода/ДМФ). Концентрационные ограничения во всех случаях связаны с появлением мутности в растворах.

Методы исследования. Измерения плотностей мицеллярных систем проводились с помощью колебательно-резонансного денсиметра "Anton Paar DMA 4500" с точностью $\pm 5.0 \times 10^{-2}$ кг/м³. Температура сохранялась неизменной с точностью ± 0.01 К.

Для измерения флуоресцентной анизотропии был использован спектрофотометр Varian "Cary Eclipse" с ручным поляризатором "Cary Eclipse" для анализаторов возбуждения и эмиссии. Длина волны возбуждения составляла 425 нм.

Анизотропия (r) вычислялась с помощью следующего уравнения:

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}},$$

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

$$G = I_{HV} / I_{HH},$$

где I_{HV} и I_{HH} относятся к вышеуказанным параметрам при горизонтальной позиции поляризатора возбуждения [18].

Результаты и их обсуждения

Исследование объемных свойств. Для определения кажущегося объема (ϕV) полярных фаз вода + ДМФ и вода + АЦН были измерены плотности обращенных мицеллярных систем *n*-гептан — АОТ — вода + ДМФ и *n*-гептан — АОТ — вода + АЦН при температурах 298.15 и 308.15 К. Кажущийся молярный объем представляет собой разницу между объе-

мами раствора и чистого растворителя на 1 *моль* растворенного вещества [19]. ϕV вычисляется с помощью следующего уравнения (а) [20,21]:

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

где M_3 – средняя молярная масса полярной фазы, M_2 – молярная масса ПАВ, m_2 – моляльная концентрация ПАВ, ρ_1 и ρ – плотности систем *n*-гептан – АОТ и *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ (АЦН), соответственно. Очевидно, что для определения ϕV необходимо вычислить значения средней молярной массы полярных фаз: при объемных соотношениях 5/1, 1/1, 1/3 и 1/5 вода/ДМФ равняется соответственно 0.02046, 0.02842, 0.04067 и 0.04764 *кг/моль*, а при соотношениях 5/1, 1/1 и 1/3 вода/АЦН – соответственно 0.01949, 0.02390 и 0.02970 *кг/моль*. Значения плотности обращенных мицеллярных систем при температурах 298.15 и 308.15 К приведены в табл. 1 (для системы *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ) и в табл. 2 (для системы *n*-гептан – АОТ – вода + АЦН). Из полученных данных следует, что значения плотности системы *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ при всех концентрациях АОТ больше по сравнению с таковыми системы *n*-гептан – АОТ – вода + АЦН. С помощью уравнения (а) вычислены кажущиеся объемы полярных фаз. Зависимости кажущегося объема от концентрации АОТ при 298.15 К приведены на рис. 1 ((а) – *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ, (б) – *n*-гептан – АОТ – вода + АЦН). Чтобы избежать повтора, в табл. 3 приведены значения ϕV всех систем только при 308.15 К. Из полученных данных следует, что кажущийся объем полярной фазы вода + ДМФ больше, по сравнению с объемом полярной фазы вода + АЦН. Более того, с повышением содержания органического растворителя разница между значениями ϕV увеличивается. Известно, что кажущийся объем представляет собой сумму четырех основных составляющих [22,23]:

$$\phi V^0 = V_{BB} + V_{пустота} - V_{сжатие},$$

где V_{BB} – объем Ван-дер-Ваальса, $V_{пустота}$ – объем, ассоциируемый с объемом пустого пространства, $V_{сжатие}$ – уменьшающий объем в результате взаимодействий с молекулами воды.

Полученный результат можно объяснить тем, что по сравнению с АЦН у ДМФ составляющая ($V_{BB} + V_{пустота}$) намного больше за счет размеров отдельных молекул, а $V_{сжатие}$ – меньше, поскольку в данном концентрационном интервале взаимодействие между молекулами воды и ДМФ намного слабее, чем взаимодействие между молекулами воды и АЦН [13,14]. С повышением концентраций ДМФ и АЦН вклад вышеупомянутых факторов становится значительнее, что и приводит к увеличению разницы между значениями кажущегося объема.

Таблица 1

**Плотности обращенной мицеллярной системы *n*-гептан–АОТ–вода+ДМФ
при разных объемных соотношениях вода/ДМФ
и температурах 298.15 и 308.15 К, W=10**

$m_{\text{АОТ}},$ моль/кг	$\rho \times 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$			
	298.15 К	308.15 К	298.15 К	308.15 К
	5вода + 1ДМФ		1вода + 1ДМФ	
0.106	0.69628	0.68767	0.69611	0.68757
0.227	0.71342	0.70481	0.71402	0.70539
0.53	0.75149	0.74283	0.75042	0.74171
0.956	0.79519	0.78666	0.79375	0.78502
1.275	0.82248	0.81352	0.81821	0.80951
1.593	0.84322	0.83471	0.84101	0.83232
1.912	0.86201	0.85357	—	—
	1вода + 3ДМФ		1вода + 5ДМФ	
0.106	0.69600	0.68736	0.69595	0.68731
0.227	0.71312	0.70446	0.71270	0.70403
0.53	0.75122	0.74248	0.75080	0.74216
0.956	0.79210	0.78369	0.79168	0.78304
1.275	0.81674	0.80795	0.81623	0.80903

Таблица 2

**Плотности обращенной мицеллярной системы *n*-гептан–АОТ–вода+АЦН
при разных объемных соотношениях вода/АЦН
и температурах 298.15 и 308.15 К, W=10**

$m_{\text{АОТ}},$ моль/кг	$\rho \times 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$					
	298.15 К	308.15 К	298.15 К	308.15 К	298.15 К	308.15 К
	5вода + 1АЦН		1вода + 1АЦН		1вода + 3АЦН	
0.106	0.69568	0.68705	0.69452	0.68596	0.69386	0.68523
0.227	0.71320	0.70455	0.70989	0.70121	0.70898	0.70025
0.53	0.75036	0.74175	0.74543	0.73665	0.74273	0.73383
0.956	0.79193	0.78340	0.78699	0.77829	—	—
1.275	0.81713	0.80849	0.80867	0.79979	—	—
1.593	0.83899	0.83039	0.82922	0.82035	—	—
1.912	0.85668	0.84739	—	—	—	—

Таблица 3

Значения кажущегося объема полярных фаз вода+ДМФ и вода+АЦН в зависимости от концентрации АОТ при разных объемных соотношениях вода/ДМФ (АЦН), $W=10$ и при 308.15 К

$m_{\text{АОТ}},$ моль/кг	$\phi V \times 10^6, \text{ м}^3/\text{моль}$			
	5вода + 1ДМФ	1вода + 1ДМФ	1вода + 3ДМФ	1вода + 5ДМФ
0.106	22.32	34.11	47.78	58.10
0.227	21.01	31.70	44.26	54.93
0.53	20.78	32.03	42.12	51.79
0.956	20.02	30.61	40.88	50.15
1.275	20.00	30.71	41.31	49.41
1.593	19.92	29.92	—	—
1.912	19.97	—	—	—
	5вода + 1АЦН	1вода + 1АЦН	1вода + 3АЦН	
0.106	22.23	30.99	39.45	
0.227	19.89	29.59	36.20	
0.53	19.97	28.31	34.90	
0.956	19.68	26.76	—	
1.275	19.90	27.33	—	
1.593	19.55	26.79	—	
1.912	19.83	—	—	

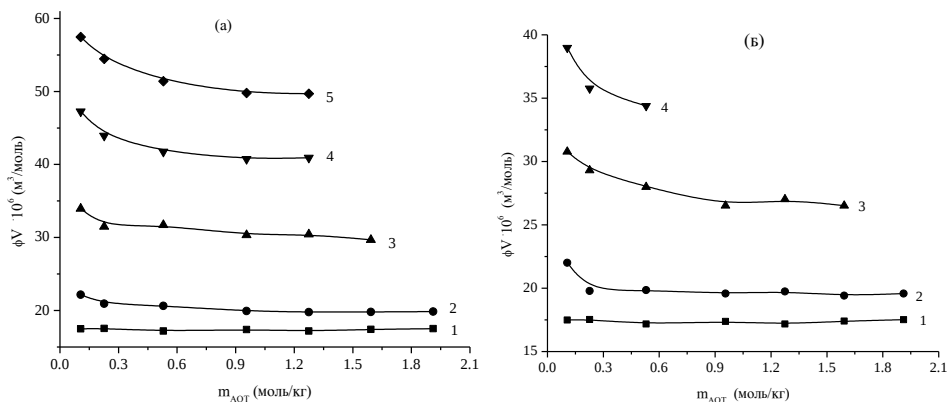


Рис. 1. Зависимость кажущегося объема полярной фазы мицеллярной системы *n*-гептан–АОТ–полярная фаза от молярной концентрации АОТ при 298.15 К и $W=10$. (а) 1 – вода [16], 2 – 5вода+1ДМФ (v/v), 3 – 1вода+1ДМФ (v/v), 4 – 1вода+3ДМФ (v/v), 5 – 1вода+5ДМФ (v/v); (б) 1 – вода [16], 2 – 5вода+1АЦН (v/v), 3 – 1вода+1АЦН (v/v), 4 – 1вода+3АЦН (v/v).

Из рис. 1 видно, что с повышением концентрации АОТ кажущиеся объемы полярных фаз вода + ДМФ и вода + АЦН резко уменьшаются по сравнению с водой. При малых концентрациях АОТ мицеллы имеют сферическую форму, что доказано измерением относительной вязкости [16,24]. Однако с повышением концентрации АОТ ϕV полярных фаз во-

да + ДМФ и вода + АЦН резко уменьшается по сравнению с водой, что можно объяснить межмицеллярными взаимодействиями и структурными изменениями. С повышением концентрации АОТ образуются мицеллярные агрегаты, и эффективный объем полярной фазы уменьшается [25]. Такое изменение наблюдалось и в случаях с ДМСО и ДЭСО, что объяснялось подобным образом [16,17].

Анизотропия флуоресценции АОВ в мицеллярных системах. Нами вычислена флуоресцентная анизотропия в мицеллярных системах, где в качестве молекулярной пробы было использовано основание АО. Для вычисления флуоресцентной анизотропии снимаются спектры флуоресценции при разных позициях поляризаторов возбуждения и эмиссии. Чтобы избежать ненужного повтора, на рис. 2 приведены спектры флуоресценции АО в мицеллярной системе *n*-гептан – АОТ – 5вода + 1ДМФ (v/v) при разных позициях поляризаторов, при температуре 298.15 К и *W* = 12.

Таблица 4

Значения флуоресцентной анизотропии АО в мицеллярных системах *n*-гептан–АОТ–вода [26], *n*-гептан–АОТ–вода+ДМФ и *n*-гептан–АОТ–вода+АЦН в зависимости от *W* при температуре 298.15 К и разных соотношениях вода/ДМФ (АЦН)

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

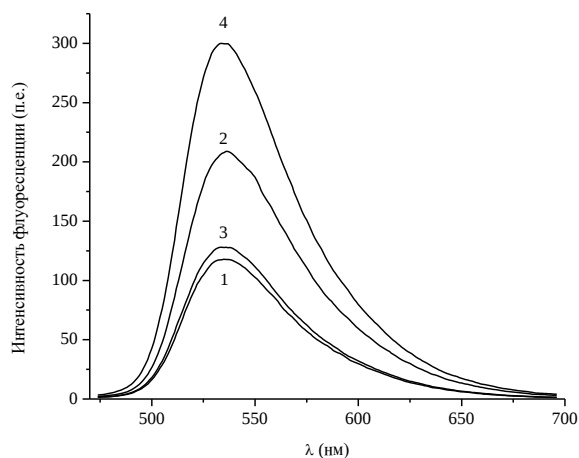


Рис. 2. Спектры флуоресценции АОВ в мицеллярной системе *n*-гептан–АОТ–5вода+1ДМФ при разных позициях поляризаторов (1-НН, 2-НV, 3-VН, 4-VV), при [АОТ]=0.106 моль/кг, 298.15 К и *W*=12.

В табл. 4 приведены значения анизотропии в зависимости от *W* для мицеллярных систем *n*-гептан–АОТ–вода [26], *n*-гептан–АОТ–вода+ДМФ и *n*-гептан–АОТ–вода+АЦН.

Как и в работе [26], так и в данном случае значения анизотропии АО в мицеллярной среде намного больше, чем значения в чистых растворителях (*n*-гептан, вода). Это означает, что микросреда вокруг АО в ядре обращенных мицелл сильно отличается от микросреды в растворителях. Надо отметить, что в работе [26] подробно описано местонахождение молекулярной пробы. Известно, что в присутствии даже незначительного количества воды (H^+ ионов) происходит протонирование АОВ с образованием ионов $AOBH^+$. Протонирование АОВ в воде и влияние ДМСО на данный процесс подробно исследованы в работе [27]. Полученные результаты показали, что ДМСО предотвращает протонирование АОВ за счет сильного взаимодействия с водой. Ионы $AOBH^+$ не растворимы в неполярном органическом растворителе и остаются внутри мицеллярного ядра [28]. Между позитивно заряженными молекулами красителя и отрицательно заряженными полярными группами АОТ может возникнуть притягательное электростатическое взаимодействие, что, в свою очередь, повлияет на значение анизотропии.

В присутствии ДМФ и АЦН значения *r* меньше по сравнению с водой. Кроме того, и в случае ДМФ, и в случае АЦН повышение концентрации полярного органического растворителя приводит к уменьшению анизотропии. В данном случае значительный вклад имеет вязкость растворителей, поскольку известно, что вязкость имеет большое влияние на значение *r*. У АЦН значение вязкости почти в три раза меньше, чем у ДМФ [29]. Это является основной причиной того, что значения анизотропии в присутствии АЦН меньше по сравнению с ДМФ. В результате свобода вращения молекул красителя становится больше, а твердость поверхности мицелл – меньше.

Данные, полученные с помощью измерения флуоресцентной анизотропии, подтверждают результаты, полученные от вычисления ϕV . Поскольку твердость мицеллярной поверхности в присутствии ДМФ и АЦН меньше, чем в их отсутствие, то можно утверждать, что в случае ДМФ и АЦН слияние мицелл в результате их столкновения и образование мицеллярных агрегатов происходят намного легче, поэтому с повышением концентрации АОТ уменьшение ϕV более подчеркнуто. Кроме того, исследования показали, что притягательные взаимодействия между мицеллами, содержащими ДМФ, сильнее, чем между водными мицеллами [30].

Сравнение полученных данных с таковыми, полученными нами ранее для мицеллярных систем *n*-гептан – АОТ – вода + ДМСО [16] и *n*-гептан – АОТ – вода + ДЭСО [17], показало, что в случаях ДМФ и АЦН ϕV уменьшается сильнее по сравнению с ДМСО и ДЭСО (рис. 3). Кроме того, значения ϕV полярной фазы АЦН + вода уменьшаются сильнее по сравнению с объемом полярной фазы ДМФ + вода. Из этого можно предположить, что в присутствии ДМФ и, особенно, АЦН, межмицеллярное взаимодействие сильнее, чем в присутствии сульфоксидов. Исследование флуоресцентной анизотропии подтверждает наше предположение, т. к. значения r , следовательно, и твердость мицеллярной поверхности возрастают в следующем порядке содержания полярной фазы: АЦН + вода < ДМФ + вода < вода < ДМСО + вода < ДЭСО + вода.

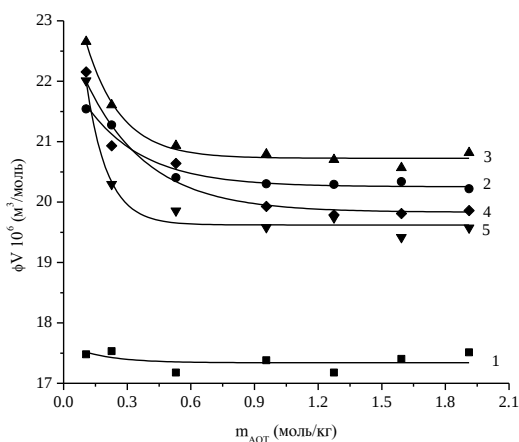


Рис. 3. Зависимость кажущегося объема полярной фазы от молярной концентрации АОТ при 298.15 К и $W=10$. 1 – *n*-гептан–АОТ–вода [16], 2 – *n*-гептан–АОТ–5вода+1ДМСО (v/v) [16], 3 – *n*-гептан–АОТ–5вода+1ДЭСО (v/v) [17], 4 – *n*-гептан–АОТ–5вода+1ДМФ (v/v), 5 – *n*-гептан–АОТ–5вода+1АЦН (v/v).

Таким образом, исследования обращенных мицеллярных систем *n*-гептан – АОТ – вода + ДМФ и *n*-гептан – АОТ – вода + АЦН показали, что при наличии в мицеллярном ядре полярных органических растворителей, а именно, ДМФ и АЦН, кажущийся объем полярной фазы увеличивается. Повышение концентрации АОТ как в случае ДМФ, так и АЦН, способствует образованию межмицеллярных агрегатов. Последнее было доказано на основании изучения микровязкости мицеллярного ядра с помощью флуоресцентной анизотропии АОВ. Сравнение ре-

зультатов, полученных в данной работе, с результатами, полученными ранее для мицеллярных систем *n*-гептан – АОТ – вода + ДМСО и *n*-гептан – АОТ – вода + ДЭСО, показало, что при наличии ДМФ и, особенно, АЦН, система более склонна к образованию мицеллярных агрегатов, чем при наличии сульфоксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке Министерства образования и науки РА.

Ն-ՆԵՊՏԱՆ-ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԲԻՍ(2-ԷԹԻԼՆԵՔՍԻԼ) ՍՈՒԼՖՈՍՈՒԿՅԱՆԱՏ-ԲԵՎԵՆԱՅԻՆ ՖԱԶ (ՋՈՒՐ+ԴԻՄԵԹ-ԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴ (ԿԱՄ ԱՅԵՏՈՆԻՏՐԻԼ)) ՇՐՋՎԱԾ ՄԻՅԵԼԱՅԻՆ ՆԱՄԱԿԱՐԳԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Ա. ՇԱԽԻՆՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

298.15 և 308.15 Կ ջերմաստիճաններում խտաչափության միջոցով ուսումնասիրվել են ն-հեպտան – նատրիումի բիս(2-էթիլհեքսիլ)սուլֆոսուկցինատ (ԱՕՏ) – բեռոային ֆազ միցելային համակարգերը: Որպես բեռոային ֆազ կիրառվել են օրգանական բեռոային լուծիչի տարբեր պարունակությամբ դիմեթիլֆորմամիդի (ԴՄՖ) և ացետոնիտրիլի (ԱՑՆ) ջրային լուծույթները: Խտության արժեքների միջոցով որոշվել են բեռոային ֆազի թվաքայլ մոլային ծավալները (ϕV): Արդյունքները ցույց են տվել, որ ԴՄՖ-ի և ԱՑՆ-ի ներկայությամբ ԱՕՏ-ի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց ϕV -ն նվազում է և տեղի են ունենում միջմիցելային փոխազդեցություններ, որոնք հանգեցնում են միցելային ագրեգատների առաջացմանը, որը ապացուցվել է մոլեկուլային նշանակրի ֆլուորեսցենցիայի անիզոտրոպիայի (r) չափման միջոցով: Ստացված տվյալները համեմատվել են ն-հեպտան – ԱՕՏ – ջուր+դիմեթիլսուլֆօքսիդ (ԴՄՍՕ) և ն-հեպտան – ԱՕՏ – ջուր+դիմեթիլսուլֆօքսիդ (ԴԷՍՕ) միցելային համակարգերի համար ստացված տվյալների հետ: Ցույց է տրվել, որ միցելային միջուկում ԴՄՖ-ի և ԱՑՆ-ի առկայության դեպքում միջմիցելային փոխազդեցությունները դառնում են ավելի ուժեղ:

VOLUMETRIC PROPERTIES OF N-HEPTANE-BIS-(2-ETHYLHEXYL) SULFOSUCCINATE SODIUM SALT – POLAR PHASE (WATER+DIMETHYL FORMAMIDE (OR ACETONITRILE)) REVERSE MICELLE SYSTEM

G. A. SHAHINYAN and Sh. A. MARKARIAN

Yerevan State University

1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: shmarkar@ysu.am

Micellar systems of *n*-heptane-bis-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt – polar phase have been studied using densitometry at 298.15 and 308.15 K. Aqueous solutions of dimethylformamide (DMF) and acetonitrile (ACN) with different contents of polar organic solvent were used as polar phase. Apparent molar volumes (ϕV) of polar phase were calculated from density data. Results show that in the presence of DMF and ACN ϕV decreases with increase of AOT concentration and the intermicellar interactions occur resulting in the formation of micellar aggregates. The formation of micellar aggregates was proved via fluorescence anisotropy (r) measurement of a molecular probe. As a molecular probe, acridine orange base (AOB) was used. It is well known that

AOB is very sensitive to some properties of microenvironment such as micropolarity, microviscosity and rigidity of micellar interface. The obtained data were compared with those of micellar systems of *n*-heptane–AOT–water+dimethylsulfoxide (DMSO) and *n*-heptane–AOT–water+diethylsulfoxide (DESO). It was shown that in the presence of DMF or ACN in the micellar core the intermicellar interactions strengthen.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wei J., Su B., Xing H., Bao Z., Yang Y., Ren Q. // *Colloid Surface A*, 2012, v. 396, p. 213.
- [2] Markarian S.A., Grigoryan J.D., Sargsyan H.R. // *Int. J. Pharm.*, 2008, v. 353, p. 52.
- [3] Еремин А.Н., Жавнерко Г.К., Агабеков В.Е. // *Коллоидный журнал*, 2012, т. 74, №4, с. 465.
- [4] Falcone R.D., Correa N.M., Biasutti M.A., Silber J.J. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, v. 296, p. 356.
- [5] Martino A., Kaler E.W. // *J. Phys. Chem.*, 1990, v. 94, p. 1627.
- [6] Correa N.M., Silber J.J., Riter R.E., Levinger N.E. // *Chem. Rev.*, 2012, v. 112, p. 4569.
- [7] Bahadur I., Deenadayalu N., Ramjugernath D. // *Thermochim. Acta*, 2014, v. 577, p. 87.
- [8] Jisha K.J., Singh D., Sharma G., Gardas R. // *J. Mol. Liq.*, 2017, v. 231, p. 213.
- [9] Wang X., Chen Z., Shen W. // *Colloid Surface A*, 2017, v. 529, p. 893.
- [10] Sharma K., Chauhan S. // *Thermochim. Acta*, 2014, v. 578, p. 15.
- [11] Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П., Быкова В.В. // *Коллоидный журнал*, 2009, т. 71, №6, с. 766.
- [12] Карцев В.И., Штыков С.И., Синева А.В., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // *Коллоидный журнал*, 2003, т. 65, №3, с. 429.
- [13] Bai T.-C., Yau J., Han S.-J. // *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, v. 30, p. 1347.
- [14] Handa Y.P., Benson G.C. // *J. Solution Chem.*, 1981, v. 10, №4, p. 291.
- [15] Chakraborty M., Panda A.K. // *Spectrochim. Acta A*, 2011, v. 81, p. 458.
- [16] Маркарян Ш.А., Саркисян А.Р., Шагинян Г.А. // *ЖФХ*, 2015, т. 89, №10, с. 1606.
- [17] Shahinyan G.A., Sargsyan H.R., Kolker A.M., Markarian S.A. // *Chem. J. Arm.*, 2016, v. 69, №4, p. 407.
- [18] Bose D., Sarkar D., Girigoswami A., Mahata A., Grosh D., Chattopadhyay N. // *J. Chem. Phys.*, 2009, v. 131, p. 114707-1.
- [19] Krakowiak J., Wawer J., Farmas A. // *J. Chem. Thermodyn.*, 2012, v. 54, p. 412.
- [20] D'Aprano A., Donato I.D., Goffredi M., Liveri V.T. // *J. Solution Chem.*, 1992, v. 21, №4, p. 323.
- [21] Valero M., Sanchez F., Gomez-Herrera C., Lopez-Cornejo P. // *Chem. Phys.*, 2008, v. 345, p. 65.
- [22] Pal A., Kumar S. // *J. Chem. Sci.*, 2005, v. 117, p. 267.
- [23] Hossain M.F., Biswas T.K., Islam N.M., Huque M.E. // *Monatsh. Chem.*, 2010, v. 141, p. 1297.
- [24] Shahinyan G.A. // *Proceedings of Yerevan State University. Chemical and Biological Sciences*, 2016, v. 2, p. 3.
- [25] Rhodes M. *Introduction to Particle Technology*. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2008, p. 474.
- [26] Shahinyan G.A., Markarian S.A. // *Chem. J. Arm.*, 2016, v. 69, №1-2, p. 33.
- [27] Markarian S.A., Shahinyan G.A. // *Spectrochim. Acta A*, 2015, v. 151, p. 662.
- [28] Falcone R.D., Correa N.M., Biasutti M.A., Silber J.J. // *Langmuir*, 2002, v. 18, p. 2039.
- [29] Almanac, *Analytical Tables and Product Overview*, Bryuker, 2011.
- [30] Falcone R.D., Correa N.M., Biasutti M.A., Silber J.J. // *Langmuir*, 2000, v. 16, p. 3070.