

Введение Среди микрогетерогенных систем, представляющих собой организованные ансамбли молекул, которые включают в себя монослои, микроэмульсии, везикулы и мицеллы, последние являются простой моделью и наиболее полно характеризуют процессы самоорганизации. Исследования мицеллярных систем представляет интерес ввиду широкого спектра практического применения. Самосборка молекул ПАВ в мицеллярные структуры определенной геометрии предоставляет возможность дизайна и синтеза органико-неорганических материалов наноразмерного масштаба [1,2]. Мицеллярные и везикулярные системы используются для капсулированной доставки лекарственных препаратов, молекулярного импринтинга, в качестве высокоэффективных каталитических платформ [3-6]. Среди разнообразных методов исследования структуры микрогетерогенных сред можно выделить флуоресцентный метод, обладающий исключительно высокой чувствительностью, открывающий также возможности изучения возбужденных состояний молекул, фотохимических реакций, динамики быстро протекающих молекулярных процессов, микроструктуры и свойств сложных биологических объектов [7,8]. Интерес представляет техника, основанная на спектроскопических свойствах молекул, действующих как зонды. В мицеллярных растворах флуоресцентные зонды используются для исследования агрегационных свойств: критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определения фундаментального параметра мицеллярных агрегатов – чисел агрегации, степени анизотропии геометрии молекулярного агрегата [9-11]. Свойства неполярных микрообластей микрогетерогенных сред изучаются с помощью полициклических ароматических углеводородов, которые вследствие гидрофобных взаимодействий стремятся выйти из полярной водной среды или макрофазы раствора в неполярную микрофазу, т. е. в объем мицеллы ПАВ, что проявляется в изменениях колебательной структуры спектров флуоресценции зондов [12]. Данная работа является продолжением исследований процессов самоорганизации неионных ПАВ [13], целью которой являлось исследование агрегационных свойств систем на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля методом флуоресцентного анализа с использованием зонда пирена и техники флуоресцентного тушения. Экспериментальная часть Объектами исследования являлись системы на основе неионного ПАВ – монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}EO_4$ (где $EO_n = (-O-CH_2-CH_2-)_n$), Данный ПАВ, пирен $C_{16}H_{10}$, цетилпиридиний бромид $C_{21}H_{38}BrN$ (ЦПБ) являлись коммерческими продуктами фирмы Aldrich и использовались без дополнительной обработки. Растворы ПАВ готовили путем растворения расчетного количества ПАВ в бидистиллированной воде ($\sigma = 72$ мН/м). Образец перемешивали на магнитной мешалке в течение 25 минут. Все последующие концентрации готовили из начального методом последовательного разбавления. В качестве зонда использовали раствор пирена

в этаноле ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л), водный раствор цетилпиридиний бромид, концентрация которого варьировалась в интервале $C = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Спектры флуоресценции регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре Cary Eclipse фирмы Varian (Австралия). Регистрации люминесценции производилась под углом 90° . Измерения проводились в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при 25°C . Длина волны возбуждения пирена 335 нм. Параметры щели возбуждения и эмиссии 5 нм. Результаты и обсуждение

Флуоресценция пирена обусловлена образованием эксимеров – неустойчивых комплексов молекул, одна из которых находится в электронно-возбужденном состоянии. $P^* \rightarrow P + \text{фотон}$ (370-390 нм) (1) $P + P^* \rightarrow (PP)^* \rightarrow P + P + \text{фотон}$ (470 нм) (2) При поглощении фотона молекула пирена P переходит в возбужденное состояние P^* . Возбужденная молекула может испустить фотон с длиной волны 370–390 нм, или присоединить другую невозбужденную молекулу пирена с образованием эксимера. Эксимер тоже способен испустить фотон, но с иной длиной волны (470 нм), распадаясь при этом на две невозбужденные молекулы пирена. Процесс образования эксимера существенно зависит от вязкости среды и преимущественно будет наблюдаться в концентрированных растворах пирена ($\sim 10^{-5}$ моль/л) [14]. В разбавленных растворах будет преобладать флуоресценция мономеров пирена, по механизму согласно уравнению 1. В электронно-колебательном спектре флуоресценции мономера пирена интенсивность колебательных полос будет зависеть от природы растворителя. В качестве меры полярности микроокружения пирена используют отношение интенсивностей первой (373 нм) и третьей (384 нм) полос в спектре излучения (I_1/I_3), называемое индексом полярности. Понижение индекса полярности указывает на уменьшение полярности микроокружения молекул пирена при сольubilизации в гидрофобном ядре мицеллы. На этом свойстве основано определение ККМ растворов ПАВ [15]. Для нахождения числа агрегации молекул ПАВ используется техника флуоресцентного тушения. Суть метода заключается в маркировке мицелл с помощью флуоресцентного зонда и измерения люминесценции до и после добавления тушителя, который дезактивирует возбужденные молекулы. В общем случае под тушением возбужденных состояний понимают любые процессы дезактивации, являющихся результатом взаимодействия возбужденных молекул с компонентами системы. Выход люминесценции очень чувствителен к различным внутри и межмолекулярным взаимодействиям, которые приводят к его уменьшению и развитию процессов тушения люминесценции. Структурные формулы соединений, используемых в данной работе, представлены на рисунке 1. Рис. 1 - Структурные формулы ПАВ – монододециловый эфир тетраэтиленгликоля, зонда – пирен, тушителя – цетилпиридиний бромид. Поскольку зонд представляет собой неполярную молекулу, а тушитель имеет длинную углеводородную цепь, то в силу гидрофобных взаимодействий при добавлении в растворы ПАВ они оба

проникают в мицеллярные агрегаты. Когда цетилпиридиний ион приближается к возбужденной молекуле пирена, последняя дезактивируется при передаче возбужденного электрона на аминогруппу тушителя [16]. Основным положением данного метода является то, что наличие даже одной молекулы тушителя в мицелле приведет к дезактивации всех молекул-зондов в той же мицелле. Обозначим концентрацию мицелл за $[M]$, а объемную концентрацию тушителя – $[Q]$. Предполагается, что распределение пробы и тушителя в мицеллах соответствует закону Пуассона. Пусть \bar{n} среднее число молекул тушителя на мицеллу, тогда: (3) Вероятность P_n что каждая конкретная мицелла обладает n -ым количеством молекул тушителя следующая: (4) Принимая во внимание, что вероятность того, что в мицелле не будет молекулы тушителя, следовательно, вероятность того, что молекула-зонд окажется в мицелле, будет обуславливать флуоресценцию. Другими словами вероятность флуоресценции будет определяться соотношением между количеством излучающих молекул и общим числом молекул-зондов. Интенсивность флуоресценции I , в присутствии тушителя, пропорциональна первому числу, а интенсивность I_0 , в отсутствие тушителя, пропорциональна последнему. Таким образом, отношение I/I_0 дает выражение 5: (5) Выражая концентрацию мицелл $[M]$ через отношение разницы объемной концентрации поверхностно-активных веществ $[S]$ и концентрации свободных молекул ПАВ, что практически равно ККМ к числу агрегации N_{agr} , получаем соотношение 6: (6) Из уравнений 5 и 6 следует, что зависимость отношения интенсивностей флуоресценции I_0/I в отсутствии и при наличии тушителя от концентрации мицелл будет определяться уравнением 7: (7) Измерение интенсивности флуоресценции при различных концентрациях тушителя с фиксированной постоянной концентрацией поверхностно-активного вещества $[S]$, позволяет рассчитать числа агрегации N_{agr} по наклону прямой, полученной путем построения графика зависимости $\ln(I_0/I)$ от $[Q]$, при условии, что известно значение ККМ. Результаты и обсуждение Согласно полученным данным, характерная тонкая колебательная структура пирена не изменяется в растворе исследуемого ПАВ. Однако меняется отношение интенсивности первого и третьего пика пирена, что обусловлено уменьшением полярности окружения зонда, вызванное сольubilизацией пирена в гидрофобном ядре мицеллы. На рисунке 1 представлена концентрационная зависимость полярности пирена I_1/I_3 в системе $C_{12}EO_4/H_2O$. Рис. 2 - Концентрационная зависимость отношения интенсивности сигнала пирена в системе $C_{12}EO_4/H_2O$ По изломам на кривой было определено значение $ККМ = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученное значение хорошо согласуется с данными тензиометрии, согласно которым $С_{ккм} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для оценки чисел агрегации были сняты спектры флуоресценции системы $C_{12}EO_4/H_2O$ в присутствии пирена ($C=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и различных концентрациях тушителя - цетилпиридиний бромида ($C= 0-8 \cdot 10^{-6}$ моль/л). На рисунке 3 представлены спектры флуоресценции пирена при

различной концентрации тушителя. Как видно наблюдается уменьшение и зависимости отношения интенсивности сигналов пирена от концентрации тушителя согласно механизму описанному выше. Согласно уравнению 7, в координатах Штерна-Фольмера зависимость отношения интенсивностей флуоресценции I_0/I от концентрации тушителя представляет собой прямую (рис. 4) по тангенсу угла которой, было найдено значение числа агрегации ПАВ. Аналогичным способом было проанализировано изменение числа агрегации дифильных молекул в мицелле от концентрации ПАВ в интервале $3 \cdot 10^{-4}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полученные данные представлены в таблице. Как видно с увеличением концентрации ПАВ наблюдается рост числа агрегации. Следует отметить, что по данным метода флуоресцентного тушения при концентрации ПАВ выше ККМ на порядок (Спав- $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) число агрегации составляет всего лишь 26 и при увеличении Спав до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л возрастает до 133. Рис. 3 - Влияние концентрации тушителя (цетилпиридиний бромида) на интенсивность флуоресценции пирена в мицеллярном растворе $C_{12}EO_4/H_2O$ (СПАВ= $2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л) Рис. 4 - Концентрационная зависимость интенсивности флуоресценции в координатах Штерна-Фольмера

Состав системы	Число агрегации
NaGr $C_{12}EO_4/H_2O$, $C=3 \cdot 10^{-4}$ моль/л	26
$C_{12}EO_4/H_2O$, $C=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л	59
$C_{12}EO_4/H_2O$, $C=1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л	85
$C_{12}EO_4/H_2O$, $C=2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л	131
$C_{12}EO_4/H_2O$, $C=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л	134

Теоретически рассчитанное значение числа агрегации предполагает единственное значение для мицеллярного раствора ПАВ. Согласно соотношению 8: (8) число агрегации может быть найдено как отношение площади мицеллы к площади, занимаемой одной молекулой ПАВ. Используя данные работы [13] NaGr для системы $C_{12}EO_4/H_2O$ составляет 179. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что теоретический подход является достаточно условным и не отражает реальной картины процесса агрегации дифильных молекул. Возможность применения метода флуоресцентного тушения позволяет проследить динамику изменения агрегационных свойств в определенном концентрационном диапазоне. Заключение Таким образом, раскрыты теоретические аспекты применения метода флуоресцентного анализа для исследования агрегационного поведения мицеллярных растворов. На примере системы неионный ПАВ - вода показано применение данного метода и техники флуоресцентного тушения для анализа процесса мицеллообразования и агрегационных свойств микрогетерогенных сред."