

Н. М Селиванова, М. А. Кузовкова, Ю. Г. Галяметдинов

АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕИОННОГО ПАВ ПО ДАННЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ТУШЕНИЯ ПИРЕНА В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: неионный ПАВ, мицелла, флуоресцентное тушение, число агрегации.

Рассмотрены теоретические аспекты применения метода флуоресцентного анализа с использованием люминесцентного зонда и техники флуоресцентного тушения для исследования микрогетерогенных сред. На примере системы неионный ПАВ – вода показано применение данного метода для определения критической концентрации мицеллообразования и чисел агрегации в мицеллярных растворах при различных концентрациях ПАВ.

Keywords: nonionic surfactant, micelle, fluorescence quenching, aggregation number.

The theoretical aspects of using fluorescence analysis with the use of fluorescent probe and fluorescence quenching technique to study microheterogeneous media has been considered. For the example of a nonionic surfactant - water system shows the application of the method to determine the critical micelle concentration and aggregation numbers in micellar solutions with different concentrations of surfactants.

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 органо-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

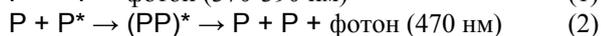
Объектами исследования являлись системы на основе неионного ПАВ – монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}EO_n$ (где $EO_n = (-O-CH_2-CH_2-)_n$). Данный ПАВ, пирен $C_{16}H_{10}$, цетилапиридиний бромид $C_{21}H_{38}BrN$ (ЦПБ) являлись коммерческими продуктами фирмы Aldrich и использовались 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 цетилапиридиний 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 $25^\circ C$. 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.



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.

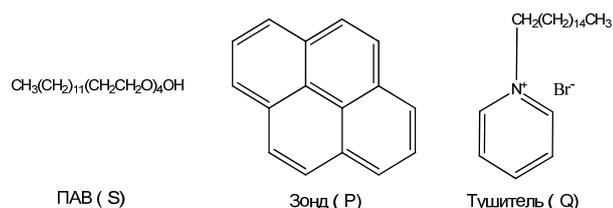


Рис. 1 - Структурные формулы ПАВ – монододециловый эфир тетраэтиленгликоля, зонда – пирен, тушителя – цетилпиридиний бромид

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 $\langle Q \rangle$ среднее число молекул тушителя на мицеллу, тогда:

$$\langle Q \rangle = \frac{[Q]}{[M]} \quad (3)$$

Вероятность P_n что каждая конкретная мицелла обладает n -ым количеством молекул тушителя следующая:

$$P_n = \frac{\langle Q \rangle^n}{n!} e^{-\langle Q \rangle} \quad (4)$$

Принимая во внимание, что $P_0 = e^{-\langle Q \rangle}$ 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:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\langle Q \rangle} = e^{-\frac{[Q]}{[M]}} \quad (5)$$

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 $N_{\text{агр}}$, получаем соотношение 6:

$$[M] = \frac{[S] - [ККМ]}{N_{\text{агр}}} \quad (6)$$

Из уравнений 5 и 6 следует, что зависимость отношения интенсивностей флуоресценции I_0/I в отсутствие и при наличии тушителя от концентрации мицелл будет определяться уравнением 7:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{[Q] \cdot N_{\text{агр}}}{[S] - [ККМ]} \quad (7)$$

Измерение интенсивности флуоресценции при различных концентрациях тушителя с фиксированной постоянной концентрацией поверхностно-активного вещества $[S]$, позволяет рассчитать числа агрегации $N_{\text{агр}}$ 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 сольубилизацией пирена в гидрофобном ядре мицеллы. На рисунке 1 представлена концентрационная зависимость полярности пирена I_1/I_3 в системе $C_{12}EO_4/H_2O$.

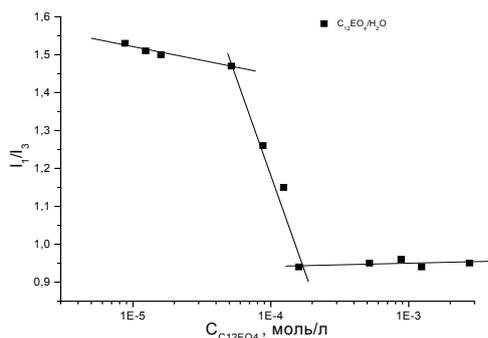


Рис. 2 - Концентрационная зависимость отношения интенсивности сигнала пирена в системе $C_{12}EO_4/H_2O$

По изломам на кривой было определено значение ККМ = $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученное значение хорошо согласуется с данными тензиометрии, согласно которым $C_{ККМ} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ 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 ($C_{ПАВ} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) число агрегации составляет всего лишь 26 и при увеличении $C_{ПАВ}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л возрастает до 133.

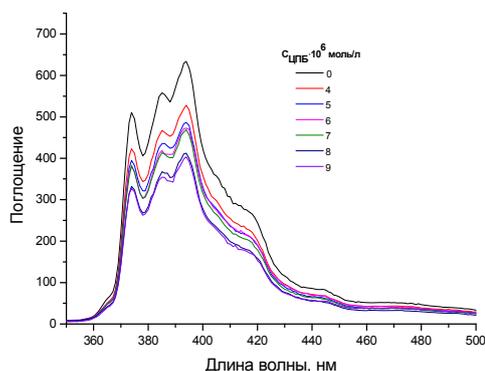


Рис. 3 - Влияние концентрации тушителя (цетилпиридиний бромида) на интенсивность флуоресценции пирена в мицеллярном растворе $C_{12}EO_4/H_2O$ ($C_{ПАВ} = 2,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

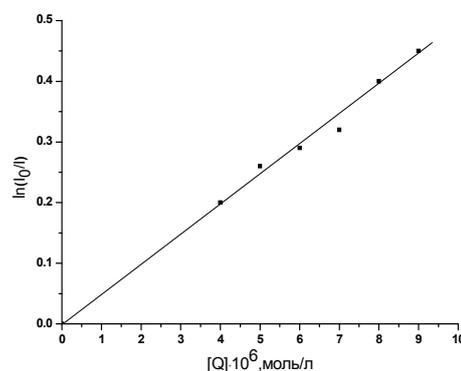


Рис. 4 - Концентрационная зависимость интенсивности флуоресценции в координатах Штерна-Фольмера

Таблица 1 - Значения чисел агрегации, полученных методом флуоресцентного тушения

Состав системы	N_{agr}
$C_{12}EO_4/H_2O$, $C=3 \cdot 10^{-4}$ 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:

$$N_{agr} = \frac{S_{mic}}{S_0} \quad (8)$$

число агрегации может быть найдено как отношение площади мицеллы к площади, занимаемой одной молекулой ПАВ. Используя данные работы [13] N_{agr} 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.

Литература

1. H. Fathi, J. P. Kelly, V. R. Vasquez, O. A. Graeve, *Langmuir*, **28**, 25, 9267–9274 (2012);
2. M. Deng, N. Tu, F. Bai, and L. Wang, *Chem. Mater.*, **24**, 13, 2592–2597 (2012);
3. W. Ge, H. Shi, Y. Talmon, D. J. Hart, J. L. Zakin, *J. Phys. Chem.*, **115**, 19, 5939–5946 (2011);
4. G.-Y. Liu, X.-S. Liu, S.-S. Wang, C.-J. Chen, J. Ji, *Langmuir*, **28**, 1, 557–562 (2012);
5. T. Yamashita, H. Yano, S. Harada, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.*, **87**, 26, 5482–5485 (1983);
6. L.Ya. Zakharova, A.R. Ibragimova, F.G. Valeeva, L.A. Kudryavtseva, A. I. Kononov, A.V. Zakharov, N.M. Selivanova, V.V. Osipova, M.V. Strelkov, Yu.G. Galyametdinov, *J. Phys. Chem.*, **111**, 13839-13845 (2007);
7. M. Miguel, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **90**, 89, 1-23, (2001);
8. Н. М. Селиванова, К.С. Васильева, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 66-70 (2012);
9. T. Asakawa, S. Ishino, P. Hansson, M. Almgren, A. Ohta, S. Miyagishi, *Langmuir*, **20**, 6998-7003 (2004);
10. Л.Р. Аратюнян, Ш. А. Маркарян, *Коллоидный журнал*, **69**, 4, 444-447 (2007);
11. D. Patra, *J. Appl. Spectrosc.*, **71**, 3, 334-338 (2004);
12. Дж. Лакович. *Основы флуоресцентной спектроскопии*. Мир, Москва, 1986, 496 с.;
13. Н. М.Селиванова, М.А. Кузовкова, А.И. Галева, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **18**, 19-26 (2011);
14. Дж. Калверт, Дж. Питтс. *Фотохимия*. Мир, Москва, 1968, 252 с.;
15. R. Ranganathan, C. Vautier-Giongo, B. L. Bales, *J. Phys. Chem*, **107**, 10312-10318 (2003);
16. M. Prieto, M. Rodriguez, M. Gonzalez, A. Rodriguez, J Fernandez, *J. Chem. Educ.*, **72**, 7, 662-663 (1995).