

На правах рукописи

БОГОМОЛОВА Ирина Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ И
АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

02.00.04 – физическая химия

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2005

Работа выполнена в Саратовском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского на кафедре аналитической химии и химической экологии, кафедре физики катастроф и чрезвычайных ситуаций

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Штыков Сергей Николаевич

доктор химических наук, доцент
Карцев Валерий Николаевич.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Гусакова Наталья Николаевна

кандидат химических наук, доцент
Горин Дмитрий Александрович

Ведущая организация: Казанский государственный университет
им. В.И. Ульянова-Ленина

Защита состоится «28» июня 2005 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 по химическим наукам при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. I, химический факультет СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан «28» мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Кулапина Е.Г.

2006-4
14196

2164107

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Наноразмерные организованные системы, представителем которых являются микроэмульсии, в последние полтора десятилетия активно исследуются как в теоретическом, так и практическом аспектах. Их основное преимущество перед мицеллами поверхностно-активных веществ (ПАВ) состоит в высокой солюбилизационной ёмкости, позволяющей растворять большие количества как гидрофобных, так и гидрофильных соединений, сверхнизком межфазном натяжении на границе раздела водной и углеводородной фаз, возможности в широком диапазоне регулировать вязкость раствора и полярность микроокружения солюбилизованных субстратов. Эти особенности лежат в основе использования микроэмульсий в аналитической химии, процессах экстракции, ферментативного катализа, полимеризации, синтеза наночастиц металлов, их оксидов и сульфидов, а также полимеров с узким распределением по размерам, увеличения нефтеотдачи пластов и т. д.

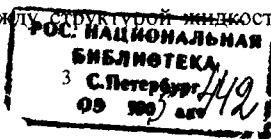
Несмотря на интенсивные исследования, многие вопросы теории микроэмульсий, в частности поведение их термодинамической устойчивости в широком диапазоне отношения вода – масло, связь кинетики и равновесия химических реакций со структурой микроэмульсий до конца не решены, а возможности использования в анализе до конца не раскрыты.

Цель работы состояла в развитии термодинамического и спектрального методов (на основе детерминанта устойчивости и молекулярного зонда) изучения особенностей структуры и химических реакций в микроэмульсиях, а также в применении микроэмульсий как реакционной среды при определении антибиотиков методом сенсibilизированной флуоресценции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие

задачи:

- Найти способ расчёта детерминанта устойчивости микроэмульсий и установить взаимосвязь между структурой жидкости и устойчивостью



термодинамического равновесия системы по отношению к внешним воздействиям.

- Рассчитать устойчивость термодинамического равновесия в микроэмульсионном ряду и дать объяснение её изменению при переходе от одного структурного состояния к другому.
- Оценить возможность применения молекулярных спектральных зондов для изучения структурных переходов, оценки микрополярности среды в смешанных мицеллах и микроэмульсиях при изменении соотношения вода/масло и использовании этих данных для интерпретации каталитического действия указанных наносистем в реакциях гидролиза, аминолита и таутомерии
- Выявить возможность применения микроэмульсий для определения антибиотиков ряда тетрациклинов и фторхинолонов методом сенсibilизированной флуоресценции.

Связь диссертации с научными программами, темами

Диссертационная работа является частью госбюджетных исследований кафедры аналитической химии и химической экологии (рег. № 01.960.005200), а также выполнялась в соответствии с проектами РФФИ 01-03-32649а, 02-03-33029а, 04-03-32946а, а также программой Федерального агентства по науке, проект № 45166.

Научная новизна

- Решена задача расчёта детерминанта устойчивости микроэмульсионных систем по данным прецизионной дилатометрии и калориметрии.
- Дана «структурная» интерпретация изменения термодинамической устойчивости микроэмульсий на основе ДДС при варьировании в ней отношения вода/масло.
- Показано, что использование молекулярных спектральных зондов $E_1(30)$ и пирена позволяет фиксировать изменение структуры и микрополярности микроэмульсий на основе анионных и катионных ПАВ

и объяснить изменение каталитического действия микроэмульсий на кинетику реакций аминолита и гидролиза фосфорсодержащих эфиров.

- Изучено влияние микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия на таутомерное равновесие моноазосоединений, 5-гидрокси-6-метилурацила и рассчитаны константы таутомеризации указанных равновесий.
- Предложен флуориметрический метод определения флюомеквина и окситетрациклина в микроэмульсионной среде на основе додецилсульфата натрия.

Практическая значимость

Показана целесообразность комплексного использования нескольких молекулярных зондов для характеристики структурных переходов в микроэмульсиях, предложен новый молекулярный зонд для изучения микроэмульсий на основе ДДС.

Разработана методика определения флюомеквина в модельной системе (мясо курицы–антибиотик), основанная на использовании сенсбилизированной флуоресценции тербия в присутствии фенантролина и его производных в мицеллах ДДС и микроэмульсии ДДС/н-октан/н-пентанол/вода.

На защиту автор выносит

- Способ решения задачи расчёта детерминанта устойчивости микроэмульсионных систем.
- Обоснование качественной взаимосвязи между структурой и механическим коэффициентом устойчивости внутри групп жидкостей со сходным молекулярным строением.
- Результаты изучения методом молекулярного спектрального зонда взаимосвязи между структурой, каталитическими свойствами микроэмульсий и реакциями гидролиза, аминолита и таутомерии.
- Подход к определению флюомеквина методом сенсбилизированной флуоресценции тербия в мицеллярных и микроэмульсионных средах на основе додецилсульфата натрия.

Личный вклад автора Экспериментальные данные, представленные в диссертационной работе, получены автором лично или при его личном участии. Постановка задач, обзор литературы, интерпретация и обсуждение результатов осуществлялись диссертантом под руководством научных руководителей.

Апробация работы Основные результаты работы доложены на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002), III Черкесовских чтениях «Проблемы аналитической химии» (Саратов, 2002), XI Симпозиуме «Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул» (Саратов, 2002), IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003), Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2003), XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2004), Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ в виде 3 статей в журналах, 4 статей в сборниках и 6 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 195 страницах, включая введение, 6 глав, выводы, список литературы (370 источников) и приложения. Работа содержит 69 рисунков и 23 таблицы.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность темы, изложены новизна и практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту. В первой главе представлен анализ литературы по молекулярным спектральным зондам и их применению для интерпретации изменений химических реакций и таутомерных равновесий в организованных системах, обсуждается природа образования микроэмульсий. Во второй главе описаны используемые реактивы, методы и техника измерений, методики расчёта параметров, характеризующие свойства среды и протекающих в ней

процессов. В третьей главе решается задача расчёта детерминанта устойчивости микроэмульсий; обсуждаются закономерности поведения детерминанта и коэффициентов устойчивости жидкофазных систем; анализируется зависимость термодинамической устойчивости микроэмульсии на основе ДДС от содержания воды. В четвёртой главе представлены результаты применения молекулярных зондов (Е_Т(30) и пирена) для оценки микрополярности и изменения структуры микроэмульсий. Данные по изучению микрополярности сопоставлены с результатами каталитического влияния этих микроэмульсий на кинетику реакций гидролиза и аминолита эфиров фосфоновой и карбоновой кислот. В пятой главе рассматривается азо-хинонгидазонное и амид-имидольное таутомерные равновесия в мицеллах и микроэмульсиях. На примере азо-хинонгидазонного равновесия Тропеолина 000 показана возможность использования таутомерного равновесия для изучения структуры микроэмульсий. В шестой главе представлены примеры практического использования микроэмульсий: применение микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия для определения флюмеквина (антибиотик ряда фторхинолонов) и окситетрациклина (антибиотик ряда тетрациклинов по сенсibilизированной флуоресценции тербия и европия, соответственно).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пирен, Е₁(30), 5-гидрокси-6-метилурацил, сульфопроизводные 4-(фенилазо)-1-нафтола, окситетрациклин (ОТС), флюмеквин (Flu); соли европия и тербия; 1,10-фенантролин (Фен), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (ДМДФФен), динатриевая соль этилендиамина-N₁N₁N₁'N₁'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА), триоктилфосфиноксид (ТОФО). В качестве компонентов для получения микроэмульсий (МЭ) использовали н-гексан, н-октан (масло),

додецилсульфат натрия (ДДС), бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), н-пентанол и н-бутанол (ко-ПАВ), воду. Для приготовления мицеллярных растворов и микроэмульсий использовали ПАВ трёх типов: неионогенные — оксиэтилированный спирт Бридж-35; анионные — ДДС; катионные — ЦТАБ.

Методы исследования: УФ-, видимая, люминесцентная спектроскопия, потенциометрия. Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах HP 8452A (Hewlett Packard) и СФ-46 (фирма ЛОМО, С.-Петербург). Интенсивность и спектры флуоресценции в стационарном режиме снимали на регистрирующем спектрофлуориметре СДЛ-1, а также на нерегистрирующем флуориметре ФЛ-УХЛ-4.2, источник возбуждения — лампа КГМ-12-100-2. Значения рН растворов контролировали с помощью рН-метров-милливольтметров типа «рН-121», «рН-673».

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

Термодинамическую устойчивость микроэмульсий (МЭ) при варьировании её состава характеризует детерминант устойчивости. В диссертации решается задача расчёта детерминанта устойчивости. Показано, что выражение детерминанта устойчивости через объёмные и калорические характеристики жидкости инвариантно для гомогенной и микроэмульсионной систем, если МЭ удовлетворяют следующим требованиям: они материально изолирована и в них не протекают химические реакции. В этом случае детерминант устойчивости (D_1) микроэмульсионной системы может быть рассчитан по уравнению:

$$D_1 = \frac{\rho T}{\beta_T \cdot C_V}, \text{ где } \rho \text{ — плотность, } \beta_T \text{ — изотермическая сжимаемость, } C_V \text{ —}$$

изохорная теплоёмкость микроэмульсионной системы в целом. В этом

выражении отношение $\frac{\rho}{\beta_T}$ является механическим, а $\frac{T}{C_T}$ -- термическим коэффициентами устойчивости системы. Однако трудности экспериментального определения β_T и c_V сильно ограничивают расчёт D_y . В этой ситуации нами предлагается путь, состоящий в отыскания общих закономерностей в поведении функции D_y , определяющих её коэффициенты устойчивости. Анализ функциональных зависимостей детерминанта и указанных коэффициентов устойчивости широкого класса жидкостей от температуры и давления позволил установить закономерность: общий вид функциональной зависимости D_y жидкофазной системы определяет её механический коэффициент устойчивости $M_y = \rho/\beta_T$.

Нами рассчитаны и проанализированы механические коэффициенты устойчивости жидкостей различных гомологических рядов (n-алканов, n-спиртов, диаминов, диолов, аминокспиртов). При этом в группах жидкостей со сходным молекулярным строением была установлена взаимосвязь между их структурой и механическим коэффициентом устойчивости. Если группа жидкостей имеет слабо выраженную ассоциацию молекул или цепочечную ассоциацию за счёт Н-связей, то термодинамическая устойчивость жидкостей внутри такой группы следует симбатно за изменением энергии межмолекулярного взаимодействия. Если же группа жидкостей имеет трёхмерную сетку Н-связей, то термодинамическая устойчивость внутри такой группы следует за совершенством сетки Н-связей (уменьшением числа дефектов сетки).

На основе ранее проведённых dilatометрических измерений рассчитана зависимость механического коэффициента устойчивости микроэмульсии ДДС/n-октан/n-пентанол/вода от содержания воды (рис.1). Видно, что увеличение концентрации воды в микроэмульсионном ряду сопровождается повышением устойчивости термодинамического равновесия системы: механический коэффициент устойчивости возрастает в ~ 2 раза при увеличении концентрации воды от 4 до 62 масс. %.

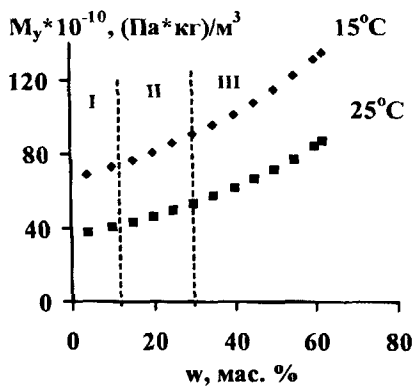


Рис. 1. Зависимости механического коэффициента устойчивости микроэмульсионного ряда ДДС/н-октан/н-пентанол/вода при 15° и 25°С от содержания воды в микроэмульсиях

Показано, что повышение термодинамической устойчивости МЭ следует общим закономерностям, характерным для жидкостей с различными типами межмолекулярных связей. Происходящие при изменении состава переходы от одного структурного состояния микроэмульсионной системы к другому являются непрерывными, т.к. осуществляются без скачков термодинамической устойчивости системы.

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЗОНДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МИЦЕЛЛАХ И МИКРОЭМУЛЬСИЯХ

Принципиальное отличие микрогетерогенных мицеллярных и микроэмульсионных сред от гомогенных водных, неводных и водно-органических растворов состоит в том, что определяющее влияние на свойства солюбилизированных соединений и химические реакции оказывает локальный эффект, т.е. изменение свойств среды в микроокружении солюбилизированной частицы. "Наблюдать" изменение полярности микроокружения компонентов химической реакции при изменении структуры или природы организованной системы позволяют молекулярные спектральные зонды. На примере двух спектральных зондов Е_T(30) и пирена нами изучена структура и микрополярность двух-, трех- и четырехкомпонентных организованных систем.

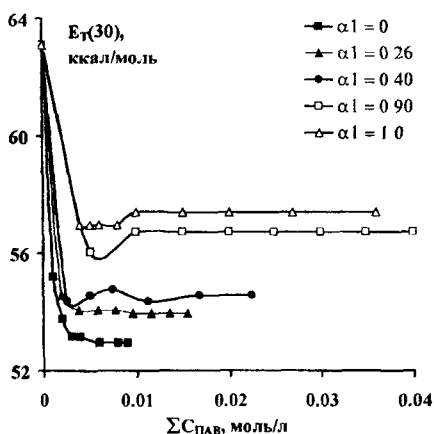


Рис. 2. Зависимость параметра $E_T(30)$ смешанных мицелл ДДС – Бридж-35 от концентрации ПАВ при различной мольной доле ДДС

64
60
56
52

$E_T(30)$,
ккал/моль

—■— $\alpha_1 = 0$
—▲— $\alpha_1 = 0.26$
—●— $\alpha_1 = 0.40$
—□— $\alpha_1 = 0.90$
—△— $\alpha_1 = 1.0$

0 0.01 0.02 0.03 0.04

$\Sigma C_{\text{ПАВ}}$, моль/л

Рис. 2. Зависимость параметра $E_T(30)$ смешанных мицелл ДДС – Бридж-35 от концентрации ПАВ при различной мольной доле ДДС

64
60
56
52

$E_T(30)$,
ккал/моль

—■— $\alpha_1 = 0$
—▲— $\alpha_1 = 0.26$
—●— $\alpha_1 = 0.40$
—□— $\alpha_1 = 0.90$
—△— $\alpha_1 = 1.0$

0 0.01 0.02 0.03 0.04

$\Sigma C_{\text{ПАВ}}$, моль/л

Рис. 2. Зависимость параметра $E_T(30)$ смешанных мицелл ДДС – Бридж-35 от концентрации ПАВ при различной мольной доле ДДС

при возрастании мольной доли ДДС от 0 до 0.9. Увеличению полярности в указанном интервале $E_T(30)$ соответствует рост диэлектрической проницаемости в микроокружении зонда в шкале спиртов от 26 до 36. Таким образом, с ростом мольной доли ДДС полярность и диэлектрическая проницаемость среды в микроокружении зонда увеличиваются. Это позволяет предположить, что одним из факторов уменьшения константы скорости гидролиза эфира фосфоновой кислоты при увеличении концентрации ДДС в смешанных мицеллах, может быть увеличение полярности микроокружения субстрата.

В следующей части работы с использованием молекулярного зонда $E_T(30)$ нами изучена микрополярность трехкомпонентной системы, представленной обращёнными мицеллами состава ДДС/н-алканол (н-бутанол и н-гексанол)/вода при варьировании концентрации ДДС и воды. Такие трёхкомпонентные МЭ, в которых роль масла играет спирт, практически не изучены.

С использованием молекулярного зонда $E_T(30)$ изучена микрополярность бинарной системы ПАВ ДДС–Бридж-35 при варьировании соотношения ионного и неионного ПАВ в водном растворе (рис. 2). Видно, что при повышении мольной доли анионного ПАВ наблюдаются два эффекта: сдвиг точки перегиба кривой в сторону

больших концентраций ДДС и

практически линейное увеличение полярности микроокружения зонда ($E_T(30)$ растет от 53.0 до

56.7) при возрастании мольной доли ДДС от 0 до 0.9. Увеличению полярности в указанном интервале $E_T(30)$ соответствует рост

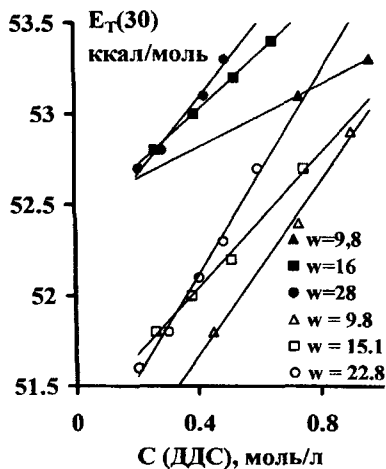
диэлектрической проницаемости в микроокружении зонда в шкале спиртов от 26 до 36. Таким образом, с ростом мольной доли ДДС полярность и

диэлектрическая проницаемость среды в микроокружении зонда увеличиваются. Это позволяет предположить, что одним из факторов уменьшения константы скорости гидролиза эфира фосфоновой кислоты при увеличении концентрации ДДС в смешанных мицеллах, может быть увеличение полярности микроокружения субстрата.

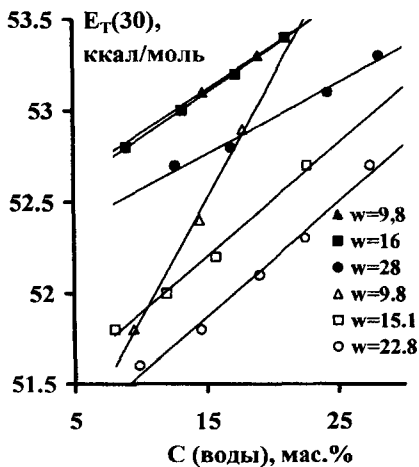
В следующей части работы с использованием молекулярного зонда $E_T(30)$ нами изучена микрополярность трехкомпонентной системы,

представленной обращёнными мицеллами состава ДДС/н-алканол (н-бутанол и н-гексанол)/вода при варьировании концентрации ДДС и воды. Такие трёхкомпонентные МЭ, в которых роль масла играет спирт, практически не изучены.

Такие трёхкомпонентные МЭ, в которых роль масла играет спирт, практически не изучены.



а

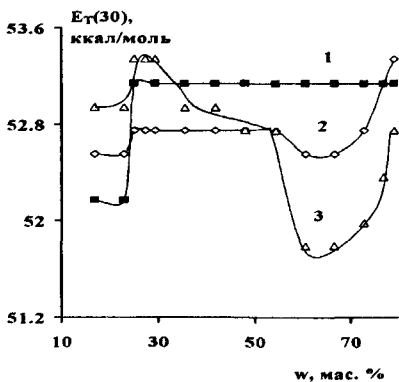


б

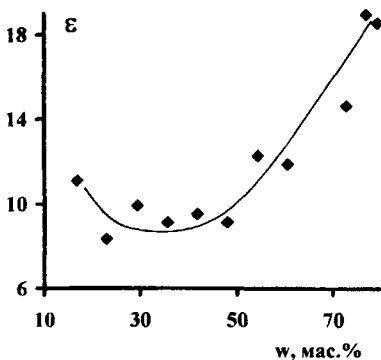
Рис. 3. Зависимость параметра $E_T(30)$ от концентрации ПАВ (а) и содержания воды (б) в системе ДДС/н-алканол/вода при варьировании отношения $w = [H_2O]/[ДДС]$; тёмные точки — н-бутанол, светлые точки — н-гексанол.

Из рис. 3 следует, что с ростом концентрации ДДС и воды величина $E_T(30)$ линейно увеличивается, т.е. полярность микроокружения зонда в обоих случаях растёт. Одной из основных причин увеличения полярности среды в межфазном слое, по нашему мнению, является гидратация ДДС. Установлено, что использование в обращённых мицеллах более полярного спирта (т.е. н-бутанола по сравнению н-гексанолом) значительно снижает эффективность катализа эфира фосфоновой кислоты. Сопоставление этих результатов с данными по изменению $E_T(30)$ позволяет сделать предположение, что одной из причин уменьшения реакционной способности данного эфира является повышение полярности микроокружения реагентов при замене н-гексанола на н-бутанол и увеличении концентрации ДДС.

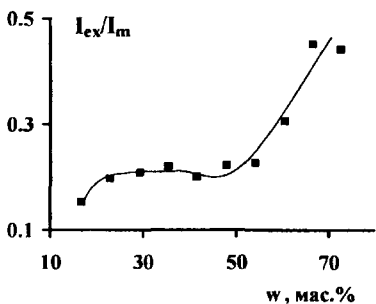
Третьей системой, изученной методом молекулярного зонда, является МЭ состава ЦТАБ/н-гексан/н-бутанол/вода при варьировании соотношения вода/н-гексан.



а



б



в

Рис. 4. Зависимость различных параметров ($C_{\text{пирена}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) от содержания воды в МЭ ЦТАБ/н-гексан/н-бутанол/вода

Микрополярность поверхности раздела фаз в микроэмульсиях была охарактеризована нами с помощью сольватохромного зонда $E_T(30)$ и гидрофобного флуоресцентного зонда пирена.

Влияние содержания воды в системе на параметр $E_T(30)$ показано на рис. 4(а) на котором можно выделить два участка (кривая 1). На начальном участке ($\phi < 0.22$) величина E_T не зависит от содержания воды в системе. Далее, в узком интервале $0.22 < \phi < 0.25$, наблюдается область резкого увеличения E_T , которая совпадает с переходом от обращенной микроэмульсии к биконтинуальной, границы которого определены ранее рядом физических методов. При $\phi > 0.25$ $E_T(30)$ снова не зависит от объемной доли воды, так как используемый зонд, по-видимому, не чувствует последующих структурных перестроек в системе и не позволяет зафиксировать переход от биконтинуальной микроэмульсии к прямой.

Нами обнаружен интересный факт, что в присутствии н-дециламина, который участвует в

реакции аминоллиза на графике появляются 3 чётких области (кривые 2, 3) существования *обращенных* ($\varphi < 0.2$), *биконтинуальных* ($0.5 < \varphi < 0.25$) и *прямых* микроэмульсий ($\varphi > 0.6$), константы скорости аминоллиза эфиров карбоновых кислот в которых отличаются.

В случае пирена нами использовались два параметра полярности I_1/I_3 и I_{ex}/I_m , где I_1 и I_3 — интенсивности максимумов первого (372 нм) и третьего (383 нм) пиков в спектре флуоресценции пирена, а I_{ex}/I_m представляет собой отношение интенсивностей флуоресценции мономеров пирена к его эксимерам. Используя полученное нами уравнение, описывающее зависимость ϵ — I_1/I_3 для спиртов, $y = 39.3x - 23.1$ (коэффициент корреляции $R = 0.998$) и значения I_1/I_3 для МЭ при увеличении концентрации воды, нами рассчитаны эффективные диэлектрические проницаемости ($\epsilon_{эф}$) микроокружения пирена в исследуемом ряде микроэмульсий. На рис. 4(б) построена зависимость $\epsilon_{эф}$ микроокружения пирена в микроэмульсии от содержания в ней воды. Видно, что значения $\epsilon_{эф}$ в месте локализации пирена в изученном ряде микроэмульсий находятся в пределах $6 < \epsilon_{эф} < 19$. Табличные значения ϵ для компонентов МЭ н-гексана, н-бутанола и вода равны 1.89, 17.5 и 78.54 соответственно. Из сравнения этих величин можно предположить, что пирен преимущественно локализуется в углеводородной макрофазе вблизи поверхности раздела вода-масло МЭ. Нами построена также зависимость отношения I_{ex}/I_m для пирена от концентрации воды в МЭ (рис. 4(в)).

Как видно из рис. 4 (б, в) на обеих зависимостях можно выделить также три участка: области существования *обращенных* ($\varphi < 0.2$), *биконтинуальных* ($0.5 < \varphi < 0.25$) и *прямых* микроэмульсий ($\varphi > 0.6$), что согласуется с данными зонда $E_T(30)$ в присутствии дециламина (рис. 4(а)), а также литературными данными, полученными методами спектроскопии ЯМР 1H с импульсным градиентом и вискозиметрии. Таким образом, для третьей системы нами использован комплексный подход ($E_T(30)$, I_1/I_3 и I_{ex}/I_m) при изучении

структурных переходов в микроэмульсиях и получены близкие значения концентрационных областей существования всех трех структур МЭ. Повышение каталитической способности прямых микроэмульсий в случае реакции аминолита эфиров карбоновых кислот объясняется одновременной локализацией и эфира и дециламина на поверхности наноклапты.

ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МИЦЕЛЛАХ И МИКРОЭМУЛЬСИЯХ

Таутомерные равновесия в растворах микроэмульсий исследовались на примере сульфопроизводных 4-(фенилазо)-1-нафтола (тропеолин 000, 4-(4-сульфобензолазо)-1-нафтол-2-карбоновая кислота (СБАНК), 4-бензолазо-1-нафтол-2-сульфокислота (БАНС), 4-(4-сульфобензолазо)-1-нафтол-2-сульфокислота (СБАНС)) и 5-гидрокси-6-метилурацила. Для интерпретации изменений в спектрах азосоединений, происходящих в микроэмульсиях, таутомерные равновесия исследовали также в воде, этаноле и мицеллах ДДС (табл.1).

Таблица 1.

Максимумы поглощения азо- и хинонгидразонной форм моноазосоединений в различных средах

Среда	СБАНС		СБАНК		БАНС		Тропеолин 000	
	$\lambda_{азо}$	$\lambda_{х/г}$	$\lambda_{азо}$	$\lambda_{х/г}$	$\lambda_{азо}$	$\lambda_{х/г}$	$\lambda_{азо}$	$\lambda_{х/г}$
Вода	—	486	394	518	396	518	—	486
Этанол	404	—	390	—	390	—	—	486
ДДС 0.02М	—	486	382	—	384	—	—	486
МЭ ₁	—	490	382	—	382	—	—	486
ДДС 0.27 М	340, 380	—	—	—	390	500	415	490
МЭ ₂	340, 380	—	340, 372	—	388	492	340, 380	472

МЭ₁ состава ДДС 0.02М/н-гептан 0.02 %/н-пентанол 0.02 %/вода;

МЭ₂ состава ДДС 0.27 М/н-октан/н-пентанол/вода

Установлено, что в спектрах тропеолина 000 в микроэмульсиях (рис. 5(а)) наблюдается изобестическая точка, наличие которой позволило рассчитать константы таутомеризации. На (рис. 5(б)) приведена зависимость pK_T от массового процентного содержания воды в микроэмульсиях, которая имеет два экстремума.

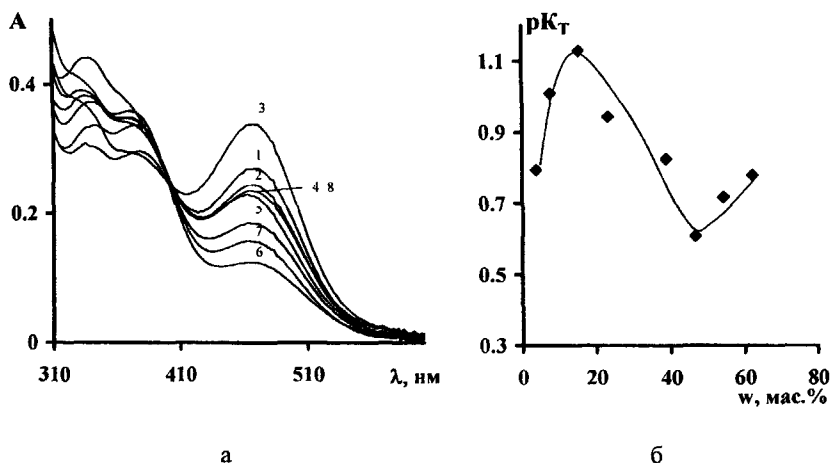


Рис. 5. Спектры поглощения (а) и зависимость pK_T (б) Тропеолина 000 ($c_R = 5 \times 10^{-5}$ М) в микроэмульсиях ДДС/н-октан/н-пентанол/вода от содержания воды

Максимум при 17 масс. % воды совпадает с изгибом полученных ранее концентрационных зависимостей вязкости, электропроводности, температурного коэффициента внутреннего давления микроэмульсии и связан с переходом микроэмульсии в/м к биконтинуальной структуре. Минимум в области 48 масс.% воды связан с переходом от биконтинуальной структуры к микроэмульсии типа м/в. Следует отметить, что этот переход в данной микроэмульсии фиксируется в основном с помощью молекул-зондов (тропеолин 000, бромтимоловый синий, пирен I_1/I_3). Установлено, что в микроэмульсиях на основе ДДС практически все азосоединения находятся в азоформе, тропеолин 000 может быть использован как молекулярный спектральный зонд для изучения структуры МЭ на основе ДДС. Установлено также, что СБАНС и СБАНК позволяют отличать сферические и

цилиндрические мицеллы ДДС (ККМ2). БАИС и СБАНК позволяют отличать разбавленные микроэмульсии ДДС/н-гептан/н-пентанол/вода от мицелл ДДС.

Таутомерное равновесие 5-гидрокси-6-метилурацила изучали в водно-этанольных, мицеллярных средах и микроэмульсии на основе ДДС. Пример изменения в спектрах поглощения этого соединения в микроэмульсии при изменении кислотности среды дан на рис. 6.

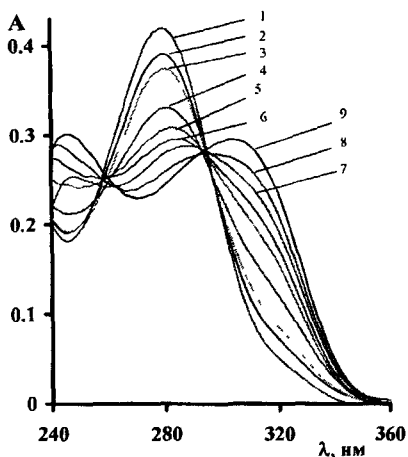


Рис 6 Спектры поглощения 5-гидрокси-6-метилурацила $c_R = 1 \times 10^{-4}$ М, $l = 1$ см в МЭ ДДС/н-октан/н-пентанол/вода боратный буфер $I = 0.05$ М, рН 1 – 7.8, 2 – 7.9; 3 – 8.12, 4 – 8.42, 5 – 8.82, 6 – 9.12, 7 – 9.92, 8 – 10.3, 9 – 11.8

Для количественной оценки влияния природы среды рассчитаны константы таутомеризации, значения которых представлены в табл. 2.

Изучено влияние природы буферного раствора и ионной силы раствора. Для создания рН использовали ацетатно-аммиачные и боратные буферные системы, а также гидроксид натрия. Установлено, что природа буферного раствора и тип организованной среды практически не влияют на значение pK_T , при увеличении ионной силы раствора величина pK_T уменьшается.

Таблица 2.

Значения pK_a 5-гидрокси-6-метилурацила в различных средах

(боратный буфер, $I = 0.05$ М)

Среда	pK_T
вода	8.6 ± 0.1
Бридж-35 0.001М	8.8 ± 0.1
ЦТАБ 0.001М	8.6 ± 0.1
ДДС 0.05М	8.7 ± 0.1
МЭ м/в	9.0 ± 0.2

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

Микроэмульсии состава ДДС/н-октан/н-пентанол/вода использовали для определения флюмеквина и окситетрациклина по сенсibilизированной флуоресценции тербия и европия, соответственно.

Условием использования указанных антибиотиков являлось наличие хелатообразующего центра в молекулах флюмеквина и окситетрациклина и большие значения энергии их триплетных состояний (21053 и 18100 см^{-1} , соответственно) по отношению к излучательным уровням ионов тербия и европия (20500 и 17260 см^{-1} , соответственно).

Изучено влияние концентрации иона редкоземельного металла, второго лиганда, кислотности среды и природы буферного раствора, природы и концентрации ПАВ и типа микроэмульсий на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции (табл. 3).

Таблица 3.

Оптимальные условия комплексообразования хелатов

Хелат	Среда	pH	$C_{\text{металла}}, \text{M}$	$C_{\text{Фен}}, \text{M}$	$C_{\text{ДМДФФен}}, \text{M}$
$\text{Tb}^{3+}\text{-Flu}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ДДС	7.0	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{M}$	осадки
	МЭ	7.5	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Eu}^{3+}\text{-ОТС}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ДДС	8.0	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$1 \cdot 10^{-3}$	осадки
	МЭ	8.0	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—

В качестве второго лиганда использовали Фен, ТОФО, ЭДТА, ДМДФФен. Установлено, что в присутствии Фен интенсивность флуоресценции комплекса $\text{Tb}^{3+}\text{-Flu}$ возрастает в 1.6 раза, комплекса $\text{Eu}^{3+}\text{-ОТС}$ — в 3–4 раза, присутствие ЭДТА и ТОФО аналитический сигнал изменяет незначительно. При введении анионного ПАВ (ДДС)

интенсивность флуоресценции комплекса Tb^{3+} -Flu возрастает в 2.5 раза, а комплекса Eu^{3+} -ОТС — в 2 раза.

Применение микроэмульсии вода/н-октан/н-пентанол/ДДС позволило использовать в качестве второго лиганда гидрофобный ДМДФен и увеличить интенсивность флуоресценции относительно системы Tb^{3+} Flu –Фен в 1.3 раза, а относительно этой же системы в мицеллярных растворах ДДС — в 1.7 раза. Таким образом, суммарный рост интенсивности флуоресценции многокомпонентных хелатов Flu и ОТС в МЭ по отношению к флуоресценции бинарных хелатов в воде составил 6–8 раз. В случае комплекса Eu^{3+} -ОТС применение микроэмульсий не привело к улучшению аналитических характеристик системы по сравнению с мицеллами ДДС.

Параметры градуировочных графиков для флуориметрического определения флюомсквина и ОТС приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Параметры уравнений градуировочных графиков ($pf=a \cdot pC+b$) для определения ОТС и Flu методом сенсibilизированной флуоресценции в организованных средах

Антибиотик	Среда	a	b	Область линейности, моль/л	PrO, моль/л
ОТС	0.01 М ДДС	-0.65	6.03	$1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$
	МЭ*	-0.71	5.22	$1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-8}$
Flu	0.01 М ДДС	-52.3	451.6	$1.0 \cdot 10^{-8} - 1.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-9}$
	МЭ**	-12.6	106.8	$1.0 \cdot 10^{-8} - 1.0 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-9}$

*— второй лиганд Фен, ** — второй лиганд ДМДФФен

Предложена методика определения флюомеквина в курином мясе при использовании системы Tb^{3+} -ДМДФФен в микроэмульсии состава ДДС/н-октан/н-пентанол/вода. Правильность определения контролировали методом «введено–найдено». Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Определение флюомеквина в курином мясе ($n = 3, P=0.95$)

Среда	Введено мг/кг	Найдено, мг/кг	S_r	t- критерий
ДДС 0.01 М	65.0	64.1 ± 0.9	0.0066	3.66
	39.0	38.3 ± 0.9	0.0096	3.27
	9.0	8.9 ± 0.3	0.015	1.25
МЭ	65.0	64.8 ± 0.5	0.0029	1.82
	39.0	38.6 ± 0.5	0.0055	3.21
	9.0	8.5 ± 0.8	0.036	2.80

$$t(P = 0.95, f = n - 1) = 4.30$$

ВЫВОДЫ

1. Предложено решение задачи расчёта детерминанта устойчивости микроэмульсионных систем по данным прецизионной дилатометрии и калориметрии.
2. Обоснована закономерность: вид функциональной зависимости детерминанта устойчивости жидкофазной системы определяет её механический коэффициент устойчивости.
3. Установлено, что если группа жидкостей со сходным молекулярным строением имеет слабо выраженную ассоциацию молекул или цепочечную ассоциацию молекул за счёт Н-связей, то термодинамическая устойчивость жидкостей внутри такой группы изменяется симбатно с энергией межмолекулярного взаимодействия. Если же группа жидкостей имеет трёхмерную сетку Н-связей, то термодинамическая устойчивость внутри такой группы следует за совершенствованием сетки Н-связей (уменьшением числа дефектов сетки).

4. Методом молекулярного спектрального зонда с применением абсорбционного зонда $E_T(30)$ и флуоресцентного зонда пирена изучены микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия (анионное ПАВ) и бромиды цетилтриметиламмония (катионное ПАВ) и показано, что комплексное применение этих зондов позволяет характеризовать структурные переходы вода/масло – бинепрерывная структура – масло/вода. Для характеристики фазовых переходов в микроэмульсии ДДС/н-октан/н-пентанол/вода предложен новый параметр константа таутомеризации тропеолина 000.
5. С применением параметров E_T Димрота-Райхардта и I_1/I_3 , I_1/I_m пирена оценена микрополярность места локализации зондов в смешанных мицеллах ДДС–Бридж-35, прямых и обратных микроэмульсиях на основе ДДС и ЦТАБ и показано, что характер изменения этих параметров при варьировании соотношения компонентов мицелл и микроэмульсий позволяет объяснять изменение каталитической активности указанных типов организованных наносистем в реакциях гидролиза и аминолитизации эфиров фосфоновых и карбоновых кислот.
6. Изучено влияние микроэмульсий на таутомерию моноазосоединений и 5-гидрокси-6-метилурацила. Определены константы таутомеризации и показано, что в микроэмульсиях азосоединения существуют в основном в виде азоформ, а урацил в виде амидной формы.
7. Изучены оптимальные условия комплексообразования ионов тербия и европия с флюмеквином (антибиотик класса фторхинолонов) и окситетрациклином (класс тетрациклинов) в отсутствие и в присутствии вторых лигандов, мицелл и микроэмульсий на основе додецилсульфата натрия. Предложен подход к определению флюмеквина и окситетрациклина методом сенсibilизированной флуоресценции тербия и европия, соответственно, с использованием микроэмульсии на основе ДДС.

Основные публикации по теме диссертации

1. Zakharova L.Ya., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A., Kononov A.I., Shtykov S.N., Shtykova L.S., Bogomolova I.V. The reactivity and microscopic polarity studies in the sodium dodecyl sulfate based reversed micellar system // *J. Mol. Liq.* – 2005. – V. 116. – P. 83-91.
2. Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Захаров А.В., Харлампиди Х.Е., Кудрявцева Л.А., Штыков С.Н., Богомолова И.В. Мицеллообразующие свойства, микрополярность и каталитический эффект бинарной мицеллярной системы додецилсульфат натрия – Бридж-35 // *Сорбц. и хроматогр. процессы.* – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 398-406.
3. Ибрагимова А.Р., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Азанчеев Н.М., Штыков С.Н., Штыкова Л.С., Богомолова И.В. Каталитические свойства обращенной мицеллярной системы додецилсульфат натрия – бутанол – вода. // *Журн. физ. химии.* – 2004. – Т. 78, № 7. – С. 1185-1190.
4. Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Штыкова Л.С., Богомолова И.В., Штыков С.Н. Сольватохромные свойства микроэмульсий на основе бромида цетилтриметиламмония // *Структура и динамика молекулярных систем.* – 2004. – Вып. XI, Ч.1. – С. 238-240.
5. Богомолова И.В. Кето-енольное равновесие 5-гидрокси-6-метилурацила в мицеллярных растворах и микроэмульсиях на основе додецилсульфата натрия // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. статей.* – Саратов: Научная книга, 2004. – С. 110–114.
6. Штыкова Л.С., Богомолова И.В., Еременко С.Н. Микроэмульсии как среда для химических реакций. Протолитические равновесия бромтимолового синего в микроэмульсии вода-н-октан-додецилсульфат натрия-н-пентанол // *Органические реагенты в организованных средах: Межвуз. сб. науч. статей.* – Саратов: Научная книга, 2003. – С. 141-144.
7. Штыкова Л.С., Богомолова И.В. Е_T(30) как зонд полярности микроокружения поверхности раздела микроэмульсий // *Проблемы аналит. химии. Черкесовские чтения: Сб. науч. статей.* – Саратов: Изд-во «Слово», 2002. – С. 206-208.
8. Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Штыкова Л.С., Богомолова И.В., Штыков С.Н. Сольватохромные свойства микроэмульсий на основе бромида цетилтриметиламмония // *Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. XI Всероссийской конференции.* 28 июня – 2 июля 2004. Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань. 2004. – С.174.
9. Богомолова И.В., Штыкова Л.С., Штыков С.Н. Таутомерные равновесия 5-гидрокси-6-метилурацила в микроэмульсиях // *Аналитика России 2004: Тез. докл. Всерос. конф., М.,* – С. 201.
10. Богомолова И.В., Былинкин Ю.Г., Штыков С.Н., Смирнова Т.Д. Флуориметрическое определение окситетрациклина с помощью хелата

- европия с 1,10-фенантролином в микроэмульсиях на основе додецилсульфата натрия // Аналитика России 2004: Тез. докл. Всерос. конф., М., С. 204-205.
11. Богомолова И.В., Штыкова Л.С., Штыков С.Н., Иванов С.П. Таутомерные равновесия 5-гидрокси-6-метилурацила в растворах ПАВ // Современ. проблемы теор. и эксперим. химии: Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. – Саратов: ЮЛ, 2003. – С. 137.
 12. Богомолова И.В., Штыкова Л.С., Окунев А.В., Штыков С.Н. Таутомерные равновесия производных 4-(фенилазо)-1-нафтола в мицеллах и микроэмульсиях на основе додецилсульфата натрия // Международ. форум “Аналитика и аналитики”: Каталог реф. и статей. Т.1. Воронеж, Россия. 2-6 июня 2003. – С. 126.
 13. Штыкова Л.С., Богомолова И.В., Штыков С.Н. Протолитические свойства индикаторов сульфогфалеинового ряда в мицеллах ПАВ и микроэмульсиях на основе додецилсульфата натрия // Всерос. конф. “Актуальные проблемы аналитической химии”: Тез. докл.: Т.2. 11-15 марта 2002. Москва. – С.55-56.

Богомолова

БОГОМОЛОВА Ирина Владимировна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
МИКРОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

02 00 04 – физическая химия
02 00 02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 26 05 05
Формат 60x84 1/16 Объем 1,5 п. л. Тираж 100 экз. Заказ 95

Типография Издательства Саратовского университета
410012, Саратов, Астраханская, 83

№ 1 1 0 2 9

РНБ Русский фонд

2006-4
14196