

УДК 532.73

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР  $^{13}\text{C}$  СТРУКТУРЫ МИЦЕЛЛ  
ХЛОРИДОВ АЛКИЛАММОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**© 2010 Ю.А. Миргород<sup>1\*</sup>, Е.Б. Постников<sup>2</sup>, Н.А. Борщ<sup>1</sup><sup>1</sup>Юго-западный государственный университет, Курск<sup>2</sup>Курский государственный университет

Статья поступила 2 февраля 2010 г.

С доработки — 14 апреля 2010 г.

Определены химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$  водных растворов хлоридов алкиламмония ( $\text{C}_6\text{—C}_9$ ) в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В рамках модели действующих масс предложен новый метод обработки экспериментальных данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  водных растворов хлоридов алкиламмония для расчета чисел агрегации мицелл ( $N$ ) и констант равновесия процесса мицеллообразования ( $K$ ). С использованием  $N$  и  $K$  получены стандартные энергии Гиббса мицеллообразования и ее инкремент на метиленовую группу:  $-1,8$  кДж/моль. Малая величина инкремента подтверждает гипотезу о структуре мицелл, состоящих из контактных и гидратированных агрегатов. Обсуждается структурная модель ассоциации хлоридов алкиламмония в воде, влияние длины алкильной цепочки на ККМ, гидрофобное взаимодействие, образование гидратного ассоциата, а также возможная на этой основе классификация ПАВ.

**Ключевые слова:** ЯМР  $^{13}\text{C}$ , хлориды алкиламмония, структура мицелл в воде, структурная модель ассоциации.

**ВВЕДЕНИЕ**

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в водных растворах по достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) образуют сферические мицеллы. При концентрации, большей ККМ, растворы ПАВ проявляют свойства, которые важны для их использования на практике: смачивание, эмульгирование, пенообразование, снижение поверхностного натяжения, солубилизация, моющее действие. Эти свойства тесно связаны со структурой мицеллярных агрегатов. К описанию структуры применимы различные модели: фазовая, действующих масс, множественных равновесий [1], дуалистическая [2, 3]. Так, в рамках дуалистической модели мицелла ПАВ может сосуществовать в двух состояниях: контактном и гидратированном. В контактном состоянии углеводородные группы ПАВ находятся в контакте, а в гидратированном — отделены друг от друга хотя бы одной молекулой воды. Динамику дуалистической структуры мицелл исследовали термодинамическим методом [3]. Представляло интерес исследование такой структуры мицелл спектроскопическим, в частности, ЯМР  $^{13}\text{C}$  методом, так как этот метод способен детектировать быстрые релаксационные процессы.

Исследованию мицеллообразования ПАВ методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  посвящены работы [4—9]. Их результаты противоречивы. Поэтому в настоящей работе предлагается новый метод обработки спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , полученных для растворов хлоридов алкиламмония в области ККМ. На основе полученных результатов предпринята попытка анализа структуры мицелл хлоридов алкиламмония.

---

\* E-mail: yu\_mirgorod@mail.ru

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные алкиламины представлены Институтом прикладной химии, содержание основного вещества не менее 99,8 %. Чистоту алкиламинов оценивали по данным титрования их водных растворов HCl с точностью  $\pm 1$  %.

Хлориды алкиламмония получены по разработанной нами методике взаимодействием алкиламинов с сухим хлористым водородом в диэтиловом эфире, перекристаллизованы из этилового спирта и высушены над  $P_2O_5$ . Чистоту хлоридов алкиламмония (99,8 %) оценивали по данным потенциометрического титрования их водных растворов 0,1 М  $AgNO_3$  с точностью  $\pm 0,5$  %.

ЯМР  $^{13}C$  спектры получали на частоте 50,3 МГц (Varian Gemini) с разрешением  $\pm 0,005$  м.д. В качестве растворителя использован  $D_2O$  (99,8 % основного вещества). Капилляр с раствором ПАВ термостатировали при  $25 \pm 0,02$  °С. Постоянство температуры образца в спектрометре в интервале  $25 \pm 0,1$  °С периодически проверяли измерением химического сдвига между двумя синглетными сигналами метанола [4]. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан. Отнесение сигналов в получаемых спектрах проводили с помощью ЯМР  $^{13}C$  спектра бромида нониламмония [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования ЯМР  $^{13}C$  водных растворов хлоридов алкиламмония представлены в табл. 1 в виде избыточных химических сдвигов атомов углерода ( $\delta = \delta_{obs} - \delta_{mon}$ ) в зависимости от концентрации ПАВ ( $C_{tot}$ ). Избыточный химический сдвиг представляет собой разность между наблюдаемым сдвигом ( $\delta_{obs}$ ) и сдвигом в растворе еще неассоциированного ПАВ ( $\delta_{mon}$ ).

Если спектр ЯМР  $^{13}C$  фиксирует медленный релаксационный процесс, то следует ожидать два отдельных сигнала от каждой метиленовой группы. Один из них от молекул ПАВ в водном окружении, а другой — от ПАВ в мицеллярном окружении. Если процесс достаточно быстрый, то наблюдается один суммарный сигнал в промежуточной позиции, что и подтверждается полученными спектрами.

По функциональной зависимости  $\delta = f(1/C_{tot})$  для каждого атома углерода метиленовой группы определена ККМ (табл. 2) как точка пересечения двух асимптотических прямых [4], и по усредненным данным получено уравнение:  $\lg KKM = 2,12 - 0,33n$  ( $P = 0,95$ ,  $S = 0,02$ ,  $r = 0,99$ ), где  $n$  — количество атомов углерода в цепи ( $C_7 - C_9$ ). Здесь тангенс угла наклона (0,33) характеризует вклад метиленовой группы в гидрофобное взаимодействие и незначительно отличается от полученного другим методом (0,27) [1].

Интересно, что экспериментально полученная ККМ для хлорида гексиламмония (1,05 М) значительно отличается от вычисленной по вышеприведенному уравнению (1,38 М). По-видимому, гомологи ПАВ можно классифицировать как гидротропы ( $n \leq 4$ ), коллоидные электролиты ( $n \geq 7$ ) и промежуточные ПАВ ( $n = 5, 6$ ), что подтверждается исследованиями других гомологических рядов [10].

О существовании такой структуры как гидратный ассоциат можно судить по степени кооперативности ( $\Delta\delta_{obs}/\Delta C_{tot}$ ) процесса ассоциации или по тангенсу наклона функции  $\delta_{obs} = f(C_{tot})$  в области ККМ. Чем больше степень кооперативности, тем интенсивнее гидрофобное взаимодействие. Как уже отмечали [11], этот параметр увеличивается к середине углеводородной цепи ПАВ ( $C_6$ ), а затем уменьшается (см. табл. 2). У гидратного ассоциата — в сравнении с контактным — нет преимуществ в пространственном расположении функциональных групп. Поэтому  $\Delta\delta_{obs}/\Delta C_{tot}$  беспорядочно меняется по длине цепи ПАВ. Малоугловое рассеяние нейтронов на мицеллах ПАВ также подтверждает [12], что гидрофильная и метильная группы расположены в гидратном ассоциате как внутри, так и на поверхности мицеллы.

Время спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) в водном растворе бромида октилтриметиламмония свидетельствует о существовании гидратного ассоциата. Так,  $T_1$  третьего атома углерода в молекулярно-дисперсном состоянии этого ПАВ равно 7,8, а в мицеллярном — 2,4 с. В срав-

Т а б л и ц а 1

Зависимость избыточного химического сдвига атомов углерода (м.д.) от концентрации хлоридов алкиламмония

$C_{tot}, M$	1*	2	3	4	5	6	7	8
$C_6$								
0,075	39,201**	26,284	24,847	30,064	21,306			
0,30	0,01	0,003	0	0	0			
0,60	0,058	0,014	0,005	0,010	0,008			
0,80	0,087	0,027	0,015	0,016	0,011			
1,00	0,120	0,040	0,029	0,032	0,024			
1,20	0,155	0,065	0,053	0,059	0,039			
1,80	0,267	0,194	0,201	0,242	0,126			
$C_7$								
0,04	39,166	27,483	26,322	25,130	30,445	21,519		
0,08	0,011	0,015	0,003	0,005	0	0		
0,20	0,030	0,016	0,012	0,006	0,007	0,014		
0,40	0,053	0,016	0,008	0,014	0,020	0,011		
0,60	0,101	0,053	0,045	0,047	0,030	0,051		
0,80	0,172	0,128	0,154	0,161	0,087	0,161		
1,00	0,255	0,240	0,312	0,328	0,177	0,324		
1,20	0,290	0,293	0,396	0,420	0,217	0,412		
$C_8$								
0,02	39,201	27,805	27,764	26,326	25,174	30,636	21,608	
0,10	0,013	0,012	0,009	0	0	0	0,012	
0,18	0,029	0,015	0,014	0,011	0,005	0,014	0,021	
0,20	0,041	0,019	0,022	0,014	0,017	0,016	0,021	
0,40	0,155	0,172	0,21	0,232	0,126	0,239	0,267	
0,60	0,248	0,323	0,407	0,469	0,243	0,462	0,528	
1,00	0,319	0,455	0,581	0,690	0,346	0,692	0,766	
1,20	0,338	0,485	0,625	0,752	0,390	0,743	0,815	
$C_9$								
0,02	39,198	29,082	27,974	27,790	26,326	25,160	30,748	21,657
0,06	0,004	0,009	0,008	0,007	0,007	0	0,010	0,007
0,08	0,014	0,008	0,012	0,011	0,010	0,023	0,013	0,010
0,10	0,017	0,015	0,016	0,014	0,016	0,026	0,015	0,018
0,20	0,128	0,169	0,229	0,262	0,135	0,525	0,277	0,304
0,50	0,322	0,466	0,641	0,747	0,386	0,783	0,774	0,858
0,80	0,347	0,526	0,736	0,865	0,438	0,906	0,891	0,989
1,00	0,363	0,560	0,783	0,922	0,462	0,965	0,951	1,057

\* Отсчет метиленовой группы от аммонийной группы ПАВ.

\*\* Химические сдвиги ( $\delta_{mon}$ ) метиленовых и метильных групп.

нении с другими атомами углерода разница  $\Delta T_1$  здесь значительно выше [13]. Такое уменьшение сегментальной подвижности в середине углеводородной цепи в гидратном ассоциате обусловлено тем, что именно здесь атомы углерода чаще контактируют друг с другом.

Т а б л и ц а 2

Критические концентрации мицеллообразования хлоридов алкиламмония

ПАВ	ККМ, М								Ср, ККМ, М
	1*	2	3	4	5	6	7	8	
C <sub>6</sub>	0,8	1,0	1,1	1,1	1,0				1,05±0,05
C <sub>7</sub>	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7			0,68±0,08
C <sub>8</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		0,30±0,005
C <sub>9</sub>	0,13	0,15	0,15	0,16	0,14	0,16	0,15	0,16	0,15±0,01

\* Отсчет метиленовой группы от аммонийной группы ПАВ.

ПАВ присутствует в двух состояниях: в "свободном" (мономер) и "связанном" в мицеллы с числом ассоциации  $N$  [5]. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для этих двух состояний, соответственно  $\delta_{\text{mon}}$  и  $\delta_{\text{mic}}$ , различны и не зависят от концентрации. Если  $k_{\text{exc}} \gg |\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}|$ , где  $k_{\text{exc}}$  — скорость обмена мономера между водой и мицеллой (Гц), то наблюдаемый химический сдвиг смеси мономера и мицелл ( $\delta_{\text{obs}}$ ) можно представить как средневзвешенное, причем доля каждого вклада пропорциональна концентрации соответствующих структур ПАВ в мицеллярном растворе с общей концентрацией  $C_{\text{tot}}$ :

$$\delta_{\text{obs}} = \frac{C_{\text{mon}}}{C_{\text{tot}}} \delta_{\text{mon}} + \frac{NC_{\text{mic}}}{C_{\text{tot}}} \delta_{\text{mic}}. \quad (1)$$

В соответствии с законом действующих масс:  $n\text{A}^+ + m\text{X}^- \rightleftharpoons \text{M}^{(n-m)}$  каждая мицелла ( $\text{M}^{(n-m)+}$ ) включает  $n$  органических ионов ( $\text{A}^+$ ) и  $m$  связанных противоионов ( $\text{X}^-$ ), а  $m/n$  — доля нейтрализованных зарядов алкиламмония (связанных противоионов в слое Штерна) [1]. Без учета коэффициентов активности константа равновесия процесса запишется как  $K_{\text{M}} = [\text{M}^{(n-m)+}] / [\text{A}^+]^n [\text{X}^-]^m$ , а приходящаяся на 1 моль мономера стандартная энергия Гиббса при этом равна:

$$\Delta G_{\text{ma}}^0 = -\frac{RT}{n} \ln K_{\text{M}}. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $K_{\text{M}} = K$  можно представить в виде выражения, которое обычно используется при интерпретации химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  в мицеллярных растворах:

$$K = C_{\text{mic}} C_{\text{mon}}^{-N}, \quad (3)$$

где  $C_{\text{mic}}$ ,  $C_{\text{mon}}$  — концентрация мицелл и мономера соответственно,  $N = n$  — число ассоциации.

Общая концентрация ПАВ равна

$$C_{\text{tot}} = C_{\text{mon}} + NC_{\text{mic}}. \quad (4)$$

Начиная с ККМ и выше, концентрация мономера в растворе постоянна  $C_{\text{mon}} = \text{СМС}$  [8], поэтому уравнение (1) принимает вид:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mic}} - \frac{\text{СМС}}{C_{\text{tot}}} (\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}). \quad (5)$$

Формулу (5) можно записать в виде линейной функции:

$$\delta = \Delta - \beta C_{\text{tot}}^{-1}, \quad (6)$$

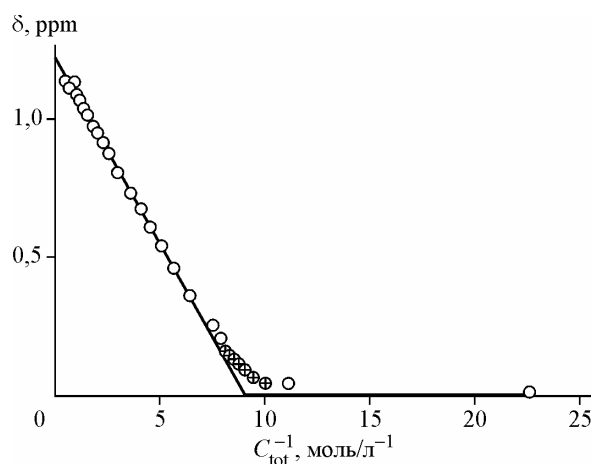
где  $\Delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}$ ;  $\delta = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}}$ ;  $\beta = \text{СМС}(\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}})$ , а в качестве аргумента выступает величина  $C_{\text{tot}}^{-1}$ .

Такая интерпретация с хорошим приближением подтверждается экспериментальными данными, полученными для концентраций в закритической области. На рис. 1 приведена соот-

Полученные результаты позволяют предложить и обосновать следующую структурную модель ассоциации хлоридов алкиламмония.

**Структурная модель ассоциации хлоридов алкиламмония.** Определение количественных параметров структуры — числа ассоциации и константы равновесия — основано на том, что в водном растворе

Рис. 1. Химический сдвиг атома углерода четвертой метиленовой группы в зависимости от величины  $C_{\text{tot}}^{-1}$  для бромида нониламмония



ветствующая зависимость для химического сдвига атома углерода четвертой метиленовой группы бромида нониламмония [5]. Видно, что эта функция практически линейна вблизи  $C_{\text{tot}}^{-1} \rightarrow 0$ . Следовательно, параметр  $\Delta$  может быть найден линейной экстраполяцией функции к  $C_{\text{tot}}^{-1} = 0$ . Следует отметить, что кривая на рис. 1 имеет и вторую асимптоту  $\delta = 0$  при ( $C_{\text{tot}}^{-1} \rightarrow \infty$ ). Точка их пересечения, как легко

показать заменой в уравнении (5)  $\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mon}}$ , соответствует ККМ.

Интересно сопоставить предлагаемый подход к расчету структурных параметров  $N$  и  $K$  по спектрам ЯМР с известными методами.

Первая группа методов [4–6] решает задачу оптимизации методом наименьших квадратов по всем неизвестным параметрам, интерполируя экспериментальные данные по уравнениям (1) и (3). Вторая — определяет  $N$  непосредственно, используя экспериментальную зависимость (6) [7–9].

Рассмотрим известные варианты первого подхода. Авторы [5], комбинируя (3) и (4), получили уравнение

$$C_{\text{mon}} = C_{\text{tot}} (1 + KNC_{\text{mon}}^{N-1})^{-1}, \quad (7)$$

решение которого совместно с (1) методом наименьших квадратов позволяет рассчитать химический сдвиг ( $\delta_{\text{calc}}$ ) как функцию общей концентрации ( $\delta_{\text{mon}}$  и  $\delta_{\text{mic}}$  получают экспериментально вышеописанным способом). При этом минимизируется величина  $Q = \sum (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{calc}})^2$ , где  $\delta_{\text{obs}}$  — наблюдаемый химический сдвиг, а сумма берется по всем концентрациям.

Однако впоследствии было отмечено, что определяемое  $N$  крайне чувствительно к выбору интервала концентраций, возможно, поэтому в работе [6] сделан вывод об ограничении применимости закона действующих масс к описанию процесса мицеллообразования на основе спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В [4] выдвинуто предположение, что искомую зависимость можно интерполировать функцией, у которой ширина области перехода  $\Delta_{\text{CMC}}$  составляет  $\pm 15\%$  от ККМ:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{mic}} + A_1 C_{\text{tot}}^{-1} + \left[ \frac{A_2 - A_1}{\delta_{\text{CMC}}} \right] \ln \left\{ \frac{1 + e^{\Delta_{\text{CMC}}(C_{\text{tot}}^{-1} - \text{CMC}^{-1})}}{1 + e^{-\Delta_{\text{CMC}} \text{CMC}^{-1}}} \right\}. \quad (8)$$

При этом минимизация  $Q$  квадрата отклонения расчетного значения химического сдвига от наблюдаемого проводится по четырем параметрам —  $K$ ,  $N$ ,  $\delta_{\text{mon}}$  и  $\delta_{\text{mic}}$ . В выражении (8)  $A_1$  и  $A_2$  можно представить тангенсами угла наклона прямых, являющихся асимптотами функции (6), график которой приведен на рис. 1. Экстраполяция этих прямых при стремлении параметра к нулю и бесконечности дает начальные приближения для  $\delta_{\text{mon}}$  и  $\delta_{\text{mic}}$ , а пересечение — ККМ.

Так как  $K$  и  $N$  сильно взаимосвязаны, что ведет к наличию большого числа локальных минимумов, то выбор их начального значения становится существенным фактором. Поэтому в [4] выдвинуто предположение о сферической симметрии мицелл, и на этой основе рассчитано  $N$ , а  $K$  получено из равенства, являющегося следствием уравнений (3) и (4):

$$\text{CMC} = \frac{1}{K^{1/(N-1)}}. \quad (9)$$

Общий вывод по этой группе методов: весьма мала достоверность из-за пренебрежения концентрационной зависимостью параметров мицеллообразования и их взаимной корреляцией.

Помимо экспериментальных данных необходимо задание модели строения мицеллы, затруднено по техническим причинам численное решение уравнений типа (7).

Вторая группа методов нацелена на поиск достаточно простой функции, включающей комбинацию экспериментально получаемых величин. В ней  $N$  легко определяется. Однако не учитывается независимость параметров от концентрации, хотя закон действующих масс и принят за базовую модель.

Так, в [4] на основе (1), (3) и (4) получена зависимость

$$\ln[C_{\text{tot}}(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{mon}})] = N \ln[C_{\text{tot}}(\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{obs}})] + \ln K + \log N - (N-1) \ln(\delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{mon}}), \quad (10)$$

по которой  $N$  определено как тангенс угла наклона соответствующей прямой. Зависимость (10) использована также в [9], где на основе детального анализа показано, что в области больших концентраций раствор ПАВ нельзя рассматривать как совокупность независимых мицелл. Поэтому  $N$  определяли методом наименьших квадратов как тангенс угла наклона функции (10), которая только в определенном интервале имеет прямолинейный участок.

В целом, здесь меньше априорных допущений и выше точность вычислений, необходимо лишь выбрать удобное координатное представление экспериментальных данных, поскольку рассматривается ограниченный интервал изменения концентрации ПАВ, на котором выбранные координатные переменные можно приблизительно описать линейной функцией.

Предлагаемый нами метод может рассматриваться как определенное обобщение метода, описанного в [8, 9]. Как задача обработки разреженных массивов экспериментальных данных она была введена в [7]. Так, уравнение (1) легко преобразуется в равенство

$$\left(1 - \frac{C_{\text{mon}}}{C_{\text{tot}}}\right) \Delta = \delta, \quad (11)$$

которое с помощью уравнений (3) и (4) представимо в виде:

$$\frac{\delta}{\Delta} = KNC_{\text{tot}}^{N-1} \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right)^N \quad (12)$$

и далее

$$\ln\left(\frac{\delta}{\Delta} C_{\text{tot}}\right) = \ln(KN) + N \ln\left[C_{\text{tot}} \left(1 - \frac{\delta}{\Delta}\right)\right]. \quad (13)$$

Если параметры мицеллообразования  $N$  и  $K$  не меняются, то график зависимости (13) в логарифмических переменных прямолинеен. Если же они меняются, то  $N$  может быть определено только в границах отдельных концентрационных областей. Отметим, что это обстоятельство можно использовать для выбора интервала концентраций ПАВ, где влиянием коэффициентов активности можно пренебречь.

В качестве примера на рис. 1 представлена экспериментальная зависимость избыточного химического сдвига  $^{13}\text{C}$  четвертой метиленовой группы бромида нониламмония от  $C_{\text{tot}}^{-1}$  [5], а на рис. 2 — график с использованием этих же данных, но в координатах переменных функции (13).

Видно (см. рис. 2), что, за исключением достаточно узкой области вокруг ККМ, экспериментальные точки с высокой точностью ложатся на асимптотические прямые. Точки, где влиянием коэффициентов активности можно пренебречь, помечены звездочками внутри соответствующих кружков. Как показано на рис. 1, точки именно из этой области вполне удовлетворительно ложатся на прямую. В более крупном масштабе этот отрезок функции показан отдельно на рис. 3.

Видно (см. рис. 3), что с учетом экспериментальной погрешности участок в интервале концентраций 0,10—0,12 моль/л описывается линейной зависимостью (13) с параметрами:  $N = 14$ ,  $\ln K = 25$ ;  $СМС = 0,11$  моль/л. Для сравнения в [5] получили:  $N = 37$ ,  $\ln K = 16,8$ .

С использованием предлагаемого метода определены параметры мицеллообразования для четырех хлоридов алкиламмония гомологического ряда (табл. 3). Видно, что для всех метиленовых атомов углерода, за исключением ближайшего к аммонийной группе, параметры мицеллообразования меняются мало. Их средние значения приведены в табл. 4.

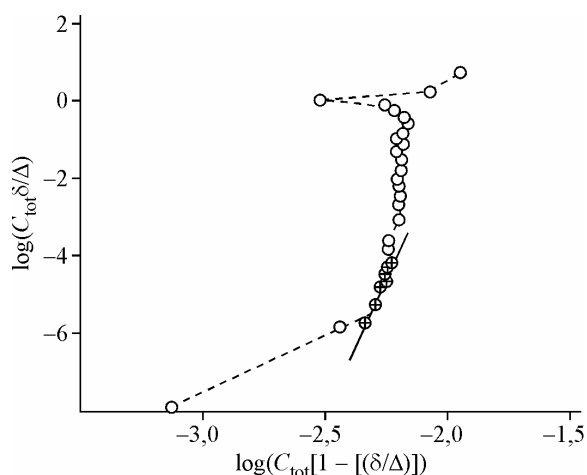


Рис. 2. Результаты обработки по предлагаемому методу (уравнение (13)) экспериментальных данных для бромида нониламмония (см. рис. 1)

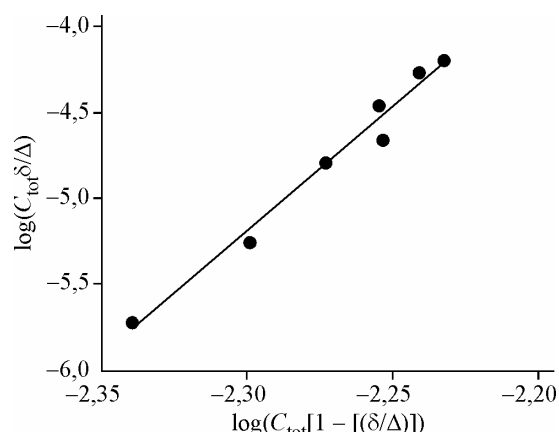


Рис. 3. Результаты обработки экспериментальных данных для бромида нониламмония (см. рис. 1) по предлагаемому методу (уравнение (13)) в области концентраций, где коэффициентами активности можно пренебречь

Т а б л и ц а 3

Параметры мицеллообразования хлоридов алкиламмония в зависимости от интервала концентрации ПАВ

Параметр	1*	2	3	4	5	6	7	8
$C_6$								
Интервал концентрации, М	0,6—1,2	0,6—1,2	0,8—1,2	0,8—1,2	0,8—1,2			
$N$	3,7	3,8	5,1	5,1	5,5			
$\ln K$	-1,6	-3,2	-4,1	-4,2	-3,8			
$C_7$								
Интервал концентрации, М	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8	0,4—0,8		
$N$	4,3	5,5	6,9	5,7	3,6	6,3		
$\ln K$	-0,3	-1,2	-1,3	-1,7	-2,0	-1,4		
$C_8$								
Интервал концентрации, М	0,18—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4	
$N$	5,9	7,0	6,8	7,7	6,0	7,6	7,4	
$\ln K$	4,3	4,6	4,0	4,6	3,0	4,6	4,5	
$C_9$								
Интервал концентраций, М	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2	0,08—0,5	0,1—0,2	0,1—0,2
$N$	7,1	7,5	7,9	8,4	6,5	8,4	8,6	8,2
$\ln K$	9,3	9,2	10,0	10,7	7,6	12,6	11,1	10,5

\* Отсчет метиленовой группы от аммонийной группы ПАВ.

Усредненные параметры мицеллообразования по всем метиленовым группам хлоридов алкиламмония

Параметр	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
<i>N</i>	4,88±1,08	5,6±2,00	7,08±1,08	7,93±0,67
ln <i>K</i>	-3,83±0,63	-1,52±0,48	4,22±1,20	10,24±2,64
$\Delta G_{\text{ма}}^0$ , кДж/моль	1,94±0,98	0,67±0,03	-1,48±0,20	-3,20±0,56

По уравнению (2) рассчитаны  $\Delta G_{\text{ма}}^0$ . Для хлорида гексил- и гептиламмония она положительна, а для хлорида октил- и нониламмония — отрицательна, что указывает на выигрыш в энергии Гиббса мицеллообразования. Хлорид гексиламмония относится к промежуточным ПАВ (между гидротропами и коллоидными электролитами), а хлорид гептиламмония — первый представитель коллоидных электролитов.

Зависимость средних величин  $\Delta G_{\text{ма}}^0$  от числа атомов углерода (C) для (C<sub>7</sub>—C<sub>9</sub>) можно описать уравнением:

$$\Delta G_{\text{ма}}^0 = 13,3 - 1,8C. \quad (14)$$

Величина инкремента  $\Delta G_{\text{ма}}^0$  (-1,8 кДж/моль), приходящаяся на одну метиленовую группу, хорошо соотносится с инкрементом для гидратного ассоциата (-1,4 кДж/моль), полученным на основе термодинамического анализа процесса мицеллообразования алкилсульфатов натрия [2, 3].

Таким образом, спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>C позволяет получить информацию о структуре гидратного ассоциата, что подтверждает гипотезу о двойственной структуре мицелл ПАВ.

#### ВЫВОДЫ

Определены химические сдвиги ЯМР <sup>13</sup>C водных растворов хлоридов алкиламмония (C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub>) в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Предложен новый метод обработки экспериментальных данных ЯМР <sup>13</sup>C водных растворов хлоридов алкиламмония для расчета чисел агрегации мицелл (*N*) и констант равновесия процесса мицеллообразования (*K*). С использованием *N* и *K* рассчитаны стандартные энергии Гиббса мицеллообразования и ее инкремент на метиленовую группу. Полученные результаты подтверждают гипотезу о структуре мицелл, состоящих из контактных и гидратированных агрегатов. Обсуждается структурная модель ассоциации хлоридов алкиламмония в воде, влияние длины алкильной цепочки на ККМ, гидрофобное взаимодействие и образование гидратного ассоциата.

Работа поддержана грантом федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холмберг К., Йонссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Пер. с англ. — М.: БИНОМ, 2007.
2. Миргород Ю.А., Ефимова Н.А. // Журн. физ. химии. — 2007. — **81**, № 10. — С. 1864.
3. Миргород Ю.А. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 5. — С. 920.
4. Shimizu S., Pires P.A., Seoud O.A. // Langmuir. — 2003. — **19**. — P. 9645.
5. Persson B.-O., Dracenberg T., Lindman B. // J. Phys. Chem. — 1979. — **83**. — P. 3011.
6. Söderman O., Guering P. // Colloid. Polymer Sci. — 1987. — **265**. — P. 76.
7. Postnikov E.B. // Sampl. Theory in Sign. Image Process. — 2003. — **2**, N 3. — P. 297.
8. Lee Y.S., Woo K.W. // Bull. Korean Chem. Soc. — 1993. — **14**, N 3. — P. 392.
9. Lou A., Pethica B.A., Somasudaran P., Fan A. // J. Dispersion Sci. Technol. — 1999. — **20**, N 1-2. — P. 569.
10. Миргород Ю.А. // Журн. структур. химии. — 1983. — **24**. — С. 94.
11. Миргород Ю.А. // Коллоидн. журн. — 1992. — **54**. — С. 41.
12. Cabane B., Duplessix R., Zemb T. // J. Physique. — 1985. — **46**. — P. 2161.
13. Williams E., Sears B., Allerhand A., Cordes E.H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — **95**. — P. 4871.