

УДК 544.7

**МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ РАССЕЙАНИЕ СИСТЕМЫ
ТРИАЦЕТАТ ГАДОЛИНИЯ—УНДЕКАН—ВОДА****Ю.А. Миргород***Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия*

E-mail: yu_mirgorod@mail.ru

Статья поступила 18 января 2015 г.

Малоугловым рентгеновским рассеянием исследована система триацетат гадолиния—ундекан—вода при концентрациях гидротропа 0,05—0,5 М на линии насыщения ундеканом при 298 К. В тройной системе образуются совместные ламеллярные мицеллы гидротропа и ундекана с поперечными размерами гидрофильной и гидрофобной пластин по 0,4 нм. Показано, что энергия Гиббса гидрофобного взаимодействия и форма мицелл определяется совместным влиянием (кооперативным эффектом) гидротропа и углеводорода на воду.

DOI: 10.15372/JSC20160319

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, триацетат гадолиния, ундекан, вода, гидротропы, ламеллярные мицеллы, критический параметр упаковки, кооперативный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

В тройной системе триацетат гадолиния—ундекан—вода наблюдают явление гидротропии. Оно заключается в том, что плохо растворимое вещество в присутствии гидротропа увеличивает свою растворимость. Роль гидротропов исполняют хорошо растворимые в воде неэлектролиты (мочевина, *трет*-бутиловый спирт) или электролиты (триацетат гадолиния, толуолсульфонат натрия, этилсульфат натрия). Гидротропы применяют для улучшения растворимости плохо растворимых в воде лекарств [1, 2] или поверхностно-активных веществ (ПАВ) в моющих композициях [3]. Они обладают слабой поверхностной активностью и в отличие от высокомолекулярных гомологов не образуют в водном растворе мицелл. Например, бутилбензолсульфонат натрия не может быть модельным гидротропом, как считают авторы работы [4]. Бензольное кольцо при мицеллообразовании эквивалентно 3,5 метиленовым группам. Мицеллы в растворе образуют ПАВ с 7 атомами углерода. Поэтому методом малоуглового нейтронного рассеяния растворов этого ПАВ обнаружены эллиптические мицеллы.

Механизм гидротропии зависит от строения гидротропа и всаливаемого вещества. Кроме того, при исследовании коллективной ассоциации дифильных молекул был обнаружен кооперативный эффект — пропорциональная зависимость между энергией Гиббса ассоциации и суммарной длиной цепи партнеров в процессах гидротропии, мицеллообразования, солюбилизации [5—7]. Всаливаемый углеводород как бы "достаивает" углеводородный радикал гидротропа и вместе с ним создает мицеллы или флуктуации концентрации. В энергию Гиббса мицеллообразования, солюбилизации, гидротропии основной вклад вносит изменение энтропии воды [8]. Вода объединяет молекулы гидротропа и всаливаемого вещества. Эти процессы сопровожда-

ются полиаморфным переходом жидкость—жидкость [9, 10] между ансамблями кластеров воды низкой (LDL) и высокой плотности (HDL).

Методом светорассеяния в водных растворах третичного бутилового спирта с гидрофобными соединениями наблюдали появление "неоднородностей" на масштабах 100 нм [11, 12]. Исследования структуры других растворов гидротропов с всаливаемыми веществами нам не известны. В данной работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были исследованы совместные мицеллы триацетата гадолиния (ТАГ) и ундекана. Молекулы ТАГ имеют строение типичных гидротропов.

Ион Gd^{3+} в составе комплексов и мицелл используют в качестве эффективного контрастного агента для магнитно-резонансной томографии [13]. ТАГ обладает большими возможностями окрашивания тонких срезов (образцов) биологических и растительных тканей для просвечивающего электронного микроскопа [14].

Ундекан исполняет роль феромона, регулируя поведение сообщества муравьев [15]. В гомологическом ряду *n*-углеводородов с ундекана начинается новый тренд растворимости углеводородов в воде по сравнению с пентаном—деканом [16]. Увеличение растворимости можно объяснить образованием мицелл или сворачиванием молекул ундекана и других высших углеводородов в клубки. Исследование совместных мицелл ТАГ и ундекана может пролить свет на поведение высокомолекулярных углеводородов в воде.

ВЕЩЕСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вещества. Триацетат гадолиния гидрат (Sigma-Aldrich) 99,9 % чистоты использовали без дополнительной очистки. Ундекан (Chevron Philips Chem. Corp.) имел $T_{кип} = 196$ °С, давление паров 0,28 мм. рт.ст., плотность 0,744 г/см³.

Растворы ТАГ готовили взвешиванием и растворением в дистиллированной воде, перегнанной с добавкой перманганата калия. Воду использовали после двойной перегонки. Первую перегонку проводили с использованием перманганата калия для окисления возможных органических примесей. Примеси влияют на структуру неоднородностей в водных растворах гидротропов [17]. Растворимость ундекана в воде при 298 К равна $5,07 \cdot 10^{-10}$ м.д. [18]. Для приготовления растворов ТАГ—ундекан раствор ТАГ помещали в термостатированную ячейку объемом 20 мл. При 298 К перемешивали с 5 мл ундекана в течение 36 ч на магнитной мешалке. После получения насыщенного раствора ундекан отделяли на делительной воронке, а систему ТАГ—ундекан—вода использовали для заполнения кварцевого капилляра дифрактометра МУРР.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. МУРР изучали на дифрактометре SAXSess mc² (Anton Paar, Австрия) в режиме линейной коллимации пучка поперечного сечения $20 \times 0,3$ мм² (CuK_{α} , $\alpha = 0,154$ нм). Генератор рентгеновского излучения ID3003, мощность 40 кВ/50мА. Водные растворы помещали в жестко установленный держателем TCS120 кварцевый капилляр, в центр которого направлялся рентгеновский луч в течение 5 мин при 25 ± 1 °С. Измерения проводили в диапазоне волнового вектора q рентгеновского рассеяния от 0,03 до 28 нм⁻¹. Считают, что с 10^0 или $q = 14,2$ нм⁻¹ начинается широкоугловое рентгеновское рассеяние. Разрешение системы составляло $0,03$ нм⁻¹. Интенсивность рассеяния измеряли чувствительным детектором и для определения структуры мицелл обрабатывали программным обеспечением прибора. В качестве вторичного стандарта (фона) использовали дистиллированную воду. Интенсивность МУРР воды в диапазоне $q = 0,1—4$ нм⁻¹ зависит только от ее изотермической сжимаемости при данной температуре [19]. Она измеряется количеством фотонов, рассеянных в единицу времени, на единицу телесного угла и единицу площади сечения рассеивателя. Обычно такие "сложные" единицы измерения интенсивности не указываются на спектре МУРР.

Если исследуемый образец будет состоять из одной наночастицы, то тогда общая интенсивность МУРР этой частицы $I_1(q)$

$$I_1(q) = I_0 \rho_1^2 V_1^2 P(q), \quad (1)$$

где I_0 — постоянная прибора; ρ_1 — плотность длины рентгеновского рассеяния или электрон-

ная плотность в зависимости от единиц измерения этого параметра; V_1 — объем частицы; $P(q)$ — фактор формы частицы [20, 21]. Плотность длины рентгеновского рассеяния рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{b_e \rho_m N_A}{M} \sum_i n_i z_i,$$

где b_e — длина рассеяния электрона $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$; ρ_m — плотность рассеивателя; N_A — число Авогадро; M — молярная масса рассеивателя; z_i — длина рассеяния i -го атома; n_i — число атомов i типа. Плотность длины рентгеновского рассеяния имеет единицы измерения \AA^{-2} . Частица может быть сферической, ламеллярной или другой формы. Для каждой формы частицы $P(q)$ разный. Кроме того, $P(q)$ несет информацию о внутреннем распределении рассеивателей. Ансамблем рассеивателей N , например, электронной плотностью кластеров HDL и LDL, создается интенсивность

$$I_1(q) = I_0 N \rho_1^2 V_1^2 P(q). \quad (2)$$

Когда мицелла с электронной плотностью ρ_1 встроена в матрицу (воду) с электронной плотностью ρ_2 , тогда интенсивность рассеяния частицы

$$\Delta I_1(q) = I_0 \Delta \rho^2 V_1^2 P(q), \quad (3)$$

где $\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2$, так как электронная плотность воды всегда вычитается. Без разницы в электронной плотности мицеллы и воды МУРР не "видит" мицелл. Ансамблем N частиц создается интенсивность

$$\Delta I(q) = N \Delta I_1(q) S(q). \quad (4)$$

Когда концентрация мицелл увеличивается, они начинают взаимодействовать друг с другом, что изменяет интенсивность и представлено в уравнении (4) структурным фактором $S(q)$. Уравнения (2) и (3) можно объединить

$$\Delta I(q) = k P(q) S(q), \quad (5)$$

где все постоянные величины: объем частиц, их концентрация, электронная плотность объединены в коэффициент k . Для ламеллярных мицелл $P(q)$ зависит от толщины и внутренней структуры (электронной плотности) одного бислоя. $S(q)$ имеет отношение к упорядочиванию бислоев. Вектор рассеяния имеет размерность обратную длине nm^{-1} . Поэтому дифракционную картину в виде функции $I(q)$ получают в обратном пространстве. Для перевода $I(q)$ в реальное пространство по уравнению (5) рассчитывают функцию распределения парных расстояний $\rho(r)$ расширенным методом непрямого Фурье преобразования (GIFT) [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 спектры рентгеновского рассеяния воды и растворов ТАГ—ундекан с различными концентрациями представлены в диапазоне $q = 0,03—28 \text{ nm}^{-1}$. Функции $I(q)$ растворов имеют два пика с положением максимумов $q = 0,45$ и $19,5 \text{ nm}^{-1}$. Первый пик МУРР соответствует максимальному расстоянию между мицеллами или диаметру диска ламеллярной мицеллы. Второй пик (гало) широкоугового рентгеновского рассеяния отражает картину ближнего порядка воды. Он есть на функциях $I(q)$ воды и растворов.

В первом приближении спектр рентгеновского рассеяния можно представить как совокупность пиков Брэгга, а расположение их максимумов указывает расстояние d_{Bragg} между упорядоченными агрегатами частиц. По закону Брэгга

$$d_{\text{Bragg}} = \frac{2\pi}{q_{\text{peak}}}.$$

Размеры двух d_{Bragg} можно трактовать как максимальное расстояние между дисками мицелл и парное расстояние $0 \dots 0,33 \text{ nm}$ между молекулами в первой координационной сфере воды [24]. Кроме того, широкая полоса соответствует рассеянию от кластеров LDL и HDL, образующихся вокруг молекул ТАГ—ундекан и их мицелл. Для воды, LDL и HDL ρ равны $9,53 \cdot 10^{-6}$,

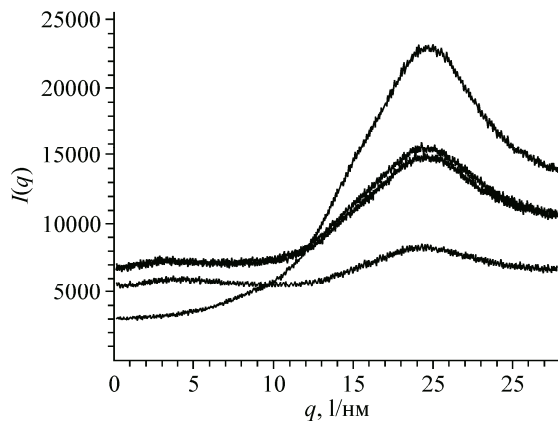


Рис. 1. Спектр МУРР широкоугольного рентгеновского рассеяния воды и системы ТАГ—ундекан—вода $q = 0,03—28 \text{ nm}^{-1}$. Сверху вниз $q = 15—28 \text{ nm}^{-1}$: вода, 0,1, 0,2, 0,5 М ТАГ

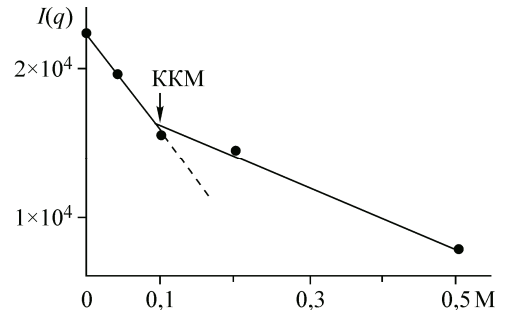


Рис. 2. Зависимость $I(q)$ для $q = 19,5 \text{ nm}^{-1}$ от концентрации ТАГ с насыщением системы ундеканом

$8,96 \cdot 10^{-6}$, $11,16 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ соответственно [19]. Как видно из уравнения (2) и рис. 2, $I_1(q)$ данной полосы зависит от числа молекул (концентрации) воды и ее ρ^2 . Если бы $I_1(q)$ зависело только от концентрации воды, то тогда на рис. 2 не было бы перегиба, указывающего на образование в растворе мицелл. После мицеллообразования функция $I_1(q)$ расположена выше по сравнению с трендом $I_1(q)$ до мицеллообразования. Такое расположение прямолинейных функций на рис. 2 указывает на то, что после начала мицеллообразования равновесие между ансамблями кластеров LDL и HDL сдвинуто в сторону HDL. Мицеллы оставляют свой "след" в воде. Иначе говоря, критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) можно определить по изменению свойства воды. Этот вывод подтверждается и другими свойствами воды [10].

По функции $I(q)$ в области $q = 0,45 \text{ nm}^{-1}$ после вычитания фона программой GIFT была рассчитана функция распределения парных расстояний (рис. 3). Ее форма соответствует ламеллярной структуре мицелл [21, 23]. Дополнительно $p(r)$ была проверена программой DECON. Функции $p(r)$ систем ТАГ—ундекан—вода с концентрациями ТАГ 0,1, 0,2 и 0,5 М имели одинаковый вид. $I(q)$ для концентрации 0,05 М не имела характерного "горба" около $q = 0,45 \text{ nm}^{-1}$ и поэтому не обрабатывалась программой GIFT. Форма $p(r)$ отображает распределение расстояний между парами рассеивателей (электронной плотности): метильных, метиленовых, карбоксильных групп, Gd^{3+} мицеллы.

Для более наглядного представления строения мицеллы $p(r)$ конвертировали программой DECON в профиль радиальной электронной плотности мицеллы (рис. 4). Функция $\Delta\rho(r)$ демон-

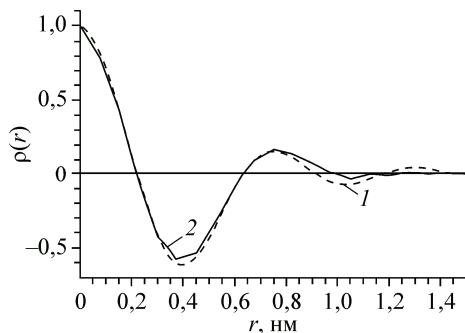


Рис. 3. Функция распределения парных расстояний рассеивателей ламеллярной мицеллы системы ТАГ—ундекан—вода с концентрацией ТАГ 0,1 М: расчет программой GIFT (1), расчет (ломаная кривая) программой DECON (2)

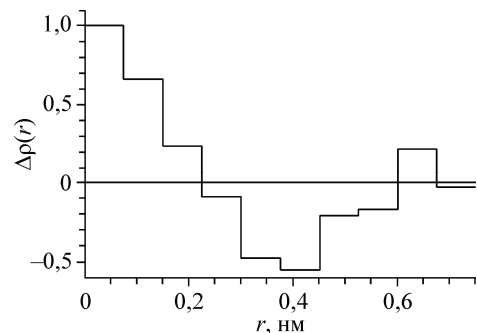


Рис. 4. Профиль электронной плотности ламеллярной мицеллы системы ТАГ—ундекан—вода с концентрацией ТАГ 0,1 М

стрирует разницу в ρ различных частей мицеллы относительно $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, которая на $\Delta\rho(r)$ соответствует нулевому значению. Углеродные группы, например, метиленовая группа, имеет $\rho_{\text{CH}_2} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, т.е. меньше $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$. Получаемый при пересечении $\Delta\rho(r)$ с нулевыми значениями $\Delta\rho$ 0,37 нм равен размеру углеводородной части ламеллярной мицеллы ТАГ—ундекан в поперечном измерении. Гидратированные гидрофильные группы COO^- и ионы Gd^{3+} имеют ρ больше, чем $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$. Поэтому $\Delta\rho(r)$ с положительными $\Delta\rho$ на рис. 4 относится к этим рассеивателям. Форма $\Delta\rho(r)$, а значит, форма и размер мицелл не зависят от концентрации ТАГ 0,1—0,5 М.

Проверим размеры мицеллы по размерам составляющих ее частей. Диаметр метильной CH_3 и метиленовой CH_2 групп равны 0,42 и 0,18 нм соответственно [25]. В одной пластине диска ламеллярной мицеллы расположены метильные группы ТАГ и метильные, метиленовые группы ундекана, которые скрепляют мицеллу гидрофобным взаимодействием. Расположение ундекана в плоскости показывает его стремление строить свои мицеллы скорее по примеру пачек, близких к жидкокристаллическому состоянию, чем клубков. Диаметр углеводородной части диска равен длине молекулы ундекана, которую можно определить по формуле [25] $l_{\text{max}} = 1,5 + 1,26n_c$. Рассчитанная длина молекулы ундекана 15,4 нм примерно совпадает с $d_{\text{Bragg}} = 13,9$ нм. Диаметр карбоксильной группы COO^- и диаметр Gd^{3+} равен 0,25 [26] и 0,2 нм [27]. Над углеводородной (гидрофобной) пластиной диска расположена гидрофильная пластина. Она складывается из многих островков, состоящих из трех гидратированных карбоксильных групп, связанных ионом Gd^{3+} . Диаметр молекулы воды 0,24 нм. Содержание HDL в мицелле и вокруг нее превалирует над содержанием HDL в фоне. Таким образом, проверка показывает, что поперечные размеры ламеллярной мицеллы, полученные МУРР, совпадают с расчетом по размерам составляющих ее частей. Поперечный размер гидрофобной и гидрофильной пластин ламеллярной мицеллы примерно равен 0,4 нм.

Принадлежность мицеллы к ламеллярной структуре проверим расчетом критического параметра упаковки [28] $v/(l_{\text{max}}a)$, где v — объем алкильных групп ТАГ—ундекан; a — площадь карбоксильной группы; l_{max} — суммарная длина углеводородной группы. Подставляя в формулу объем 3CH_3 -групп ТАГ и $2\text{CH}_3 + 9\text{CH}_2$ -групп ундекана $0,46 \text{ нм}^3$, площадь карбоксильной группы $0,21 \text{ нм}^2$ и суммарную длину углеводородных групп 2 нм, получаем, что критический параметр упаковки равен 1,1 и соответствует ламеллярной мицелле.

Концепция упаковки была создана для предсказания формы мицелл в зависимости от строения ПАВ. Как видно из способа расчета критического параметра упаковки тройной системы гидротроп—углеводород—вода, форма мицелл, как и гидрофобное взаимодействие в них, формируется совместным влиянием (кооперативным эффектом) ТАГ и ундекана на воду. Особенности строения составляющих частей мицелл систем гидротроп—углеводород, ПАВ—углеводород обезличены водой.

Ламеллярные мицеллы располагаются посередине ряда микрофаз между прямыми и обратными мицеллами или, называя другими их терминами, микроэмульсиями масло/вода и вода/масло [28]. На границе раздела между ламеллой и водой поверхностное натяжение снижается до минимального значения, приближаясь к нулю. Данный эффект используют для третичной добычи нефти из истощенных скважин водными растворами гидротропов [29]. Например, растворами нейтрализованных толуол и ксилол сульфокислот — отходами коксохимической промышленности.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в системе ТАГ—ундекан—вода, начиная с концентрации ТАГ 0,1 М, образуются совместные ламеллярные мицеллы ТАГ—ундекан. Поперечные размеры гидрофобной и гидрофильной частей мицелл 0,4 нм не изменяются при концентрациях ТАГ 0,1—0,5 М. Ундекан располагается в гидрофобной части мицеллы между метильными группами ТАГ. Подобранные размеры молекул для получения величины параметра критической упаковки ламелляр-

ных мицелл указывают на то, что их форма и гидрофобное взаимодействие определяется совместным влиянием гидротропа и углеводорода на воду.

Автор благодарит Петера Ворш (Anton Paar, Австрия) и Александра Чекаданова (Юго-Западный государственный университет) за помощь в проведении экспериментов МУРР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J.I., Papp M., Park K., Pina R. // J. Pharm. Sci. – 2010. – **99**, N 9. – P. 3953.
2. Kumar V.S., Raja C., Jayakumar C.A. // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. – 2014. – **6**, N 6. – P. 1.
3. Burns R.L., Dulibe E.P. // J. Surfactants Deterg. – 2000. – **3**, N 3. – P. 361.
4. Pal O.R., Gaicar V.G., Joshi J.V., Goyal P.S., Aswal V.K. // Pramana. – 2004. – **63**. – P. 357.
5. Миргород Ю.А., Кулибаба Н.С. // Коллоидн. журн. – 1979. – **41**, № 3. – С. 461.
6. Миргород Ю.А. // Коллоидн. журн. – 1982. – **44**, № 2. – С. 352.
7. Миргород Ю.А. // Журн. структур. химии. – 1982. – **23**, № 32. – С. 155.
8. Mirgorod Yu A. // Tech. Phys. Lett. – 2010. – **36**. – С. 892.
9. Mirgorod Yu.A. // J. Nano-Electron. Phys. – 2014. – **6**, N 3. – P. 03059.
10. Mirgorod Yu.A. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2015. – **89**, N 1. – P. 10.
11. Bidle J.V., Holten V., Anisimov M. // arXiv:1404.2627v2 [cond-mat.soft] 24 Apr. 2014. – P. 1 – 12.
12. Subramanian D., Klauda J.B., Leys J., Anisimov M.A. // Вестн. СПбГУ. – 2013. – Сер. 4, Вып. 1. – С. 139.
13. Ai B.H., Flask C., Weinberg B., Shuai X.-T., Pagel M.D., Farrell D., Duerk J., Gao J. // Adv. Mater. – 2005. – **17**. – P. 1449.
14. Nakakoshi M., Nishioka H., Katayama E. // Electron Microsc. (Tokyo). – 2011. – **60**. – P. 401.
15. Yamagata N., Fujiwara-Tsujii N., Yamaoka R., Mizunami M. // Naturwissenschaften. – 2005. – **92**. – P. 532.
16. Миргород Ю.А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 478.
17. Subramanian D., Anisimov M. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**. – P. 9179.
18. Maczinski A., Wisnewska-Gosłowska B., Goral D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2004. – **33**, N 2. – P. 550.
19. Orthaber D., Bergman A., Glatter O. // J. Appl. Crystallogr. – 2000. – **33**. – P. 218.
20. Small Angle X-ray Scattering. / Ed. O. Glatter, O. Kratky. – London, New York: Academic Press, 1982.
21. Schnablegger H., Singh Y. The SAXS Guide. – Austria: Anton Paar, 2011.
22. Fritz G., Glatter O. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – **18**. – P. 2403.
23. Fruihwirth T., Frithz G., Freiberg N., Glatter O. // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – **37**. – P. 703.
24. Wernet P., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odelius M., Ogasawara H., Naslund L.A., Hirsch T.K., Ojamae L., Glatzel P., Pettersson L.G., Nilsson A. // Science. – 2004. – **304**. – P. 995.
25. Vass S. // Struct. Chem. – 1991. – **2**. – P. 375 – 397.
26. Cheng Y.T., Heather C.A. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**. – P. 7383.
27. Bolwinder K., Manju A., Ajay S., Kumar S.A., Prasad P.R. // Adv. Mat. Lett. – 2012. – **3**. – P. 399 – 405.
28. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. – England: J. Wiley & Sons, 2003.
29. Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Мусина А.М., Муталлов И.Ю. // Нефтегазовое дело. – 2010. – № 1. – С. 1.