

Спиновые зонды в мицеллах

А.М.Вассерман

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Рассмотрены результаты исследования молекулярной динамики и структуры прямых, полимерных и обращенных мицелл методом спинового зонда с использованием стационарной ЭПР-спектроскопии и спектроскопии электронного спинового эха. Спиновые зонды позволяют определять характеристические времена вращения, форму и размеры мицелл, локальную молекулярную подвижность и полярность их разных участков, регистрировать процессы мицеллообразования и образования предмицеллярных агрегатов, устанавливать состояние воды в ядрах обращенных мицелл. Спектроскопия электронного спинового эха дает информацию о конформации детергента и проницаемости углеводородных участков мицелл.

Библиография — 78 ссылок.

Оглавление

I. Введение	391
II. Определение формы и размеров мицелл методом ЭПР-спектроскопии	391
III. Прямые мицеллы	392
IV. Полимерные мицеллярные системы	396
V. Обращенные мицеллы	397
VI. Заключение	400

I. Введение

Спиновые зонды — изящный инструмент исследования сложных гетерогенных систем.^{1–4} Мицеллярные организованные системы (прямые и обращенные мицеллы, микроэмульсии, везикулы и т.д.) играют важную роль в решении многих фундаментальных и прикладных задач (см., например,^{6,7}) и представляют собой удобный объект для исследования методом спинового зонда, поэтому интерес к ним не ослабевает в течение многих лет.⁵ Постоянное развитие методов ЭПР-спектроскопии и синтез новых спиновых меток позволяют решать многие задачи на новом уровне. В настоящей работе рассмотрены некоторые результаты исследования прямых, обращенных и полимерных мицелл методом спинового зонда, полученные в последние годы.

II. Определение формы и размеров мицелл методом ЭПР-спектроскопии

Вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ) форма прямой мицеллы ионного детергента в воде незначительно отличается от сферически симметричной. Мицелла состоит из углеводородного ядра, водно-углеводородного слоя, толщина которого определяется глубиной проникновения молекул воды в глубь углеводородной части мицеллы, гидратированных полярных групп и прилегающего к мицелле слоя водного раствора.⁷ Заряженные полярные группы образуют компактный слой на поверхности мицеллы толщиной в несколько ангстрем (слой Штерна), в

котором локализовано основное количество противоионов, компенсирующих суммарный заряд мицеллы. Остальные противоионы располагаются в слое Гуи–Чапмена (толщиной до нескольких сотен ангстрем); они полностью диссоциированы и могут обмениваться с остальными ионами в растворе.⁸

Мицелла является динамическим образованием: время жизни молекулы детергента в мицелле, как правило, составляет 10^{-7} – 10^{-6} с, тогда как период полураспада мицеллы равен 10^{-3} – 1 с (см.^{7,9}).

В разных физико-химических экспериментах проявляются различные эффективные размеры мицеллы. Например, вращательная и трансляционная динамика мицеллы как целого определяется ее внешним размером (R), включающим, по-видимому, слой Штерна, тогда как кинетика и механизм рекомбинации гидрофобных активных радикалов определяются размерами углеводородного ядра, в котором эти радикалы растворены.¹⁰

В табл. 1 приведены некоторые характеристики алкилсульфатных мицелл в воде: критическая концентрация мицеллообразования, число агрегации, т.е. среднее число молекул детергента, локализованных в мицелле, радиус мицеллы (R), а также время корреляции вращения мицеллы как целого, рассчитанное по соотношению Стокса–Эйнштейна

$$\tau = \frac{4\pi\eta R^3}{3kT} \quad (1)$$

с использованием значений R , приведенных в работе¹³. Здесь η — вязкость воды.

Время корреляции вращения легко определить из спектра ЭПР спинового зонда^{1–4} и по соотношению (1) рассчитать радиус вращающейся частицы. Кроме того, из спектра ЭПР спинового зонда можно определить анизотропию вращения зонда, т.е. отношение частот вращения вокруг разных моле-

А.М.Вассерман. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: химическая радио-спектроскопия, молекулярная динамика жидкостей и полимеров.

Дата поступления 25 марта 1994 г.

Таблица 1. Критическая концентрация мицеллообразования, число агрегации и время корреляции вращения мицелл алкилсульфатов натрия в воде при 25°C

Детергент	ККМ, моль · л ⁻¹	<i>n</i>	<i>R</i> , Å		τ , нс
			I	II	
C-6	$4.2 \cdot 10^{-1}$	17			
C-7	$2.2 \cdot 10^{-1}$	22		16.0	0.40
C-8	$1.3 \cdot 10^{-1}$	27	15.5	17.1	0.45
C-9	$6.0 \cdot 10^{-2}$	33	18.0 ^a	19.2	0.65
C-10	$3.3 \cdot 10^{-2}$	41	19.8	21.3	0.90
C-11	$1.6 \cdot 10^{-2}$	52	22.2	23.5	1.20
C-12	$8.2 \cdot 10^{-3}$	64	25.2	25.6	1.50
C-14	$2.05 \cdot 10^{-3}$	80			
C-16	$4.5 \cdot 10^{-4}$	100			

Примечание. В первой колонке указано число атомов углерода в алкильной цепи детергента; значения *n* приведены по данным работы¹²; I — определено методом светорассеяния¹¹ при [NaCl] = 0.1 моль · л⁻¹, II — оценено на основании размеров молекул детергентов.¹³

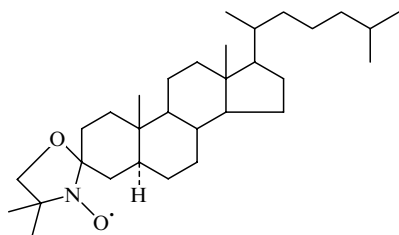
^a Получено при [NaCl] = 0.2 моль · л⁻¹.

кулярных осей.^{2, 14} Если представить вращающуюся частицу эллипсоидом вращения, анизотропия которого определяется формой частицы, то по данным о вращательной диффузии можно определить степень несферичности частицы, т.е. отношение размеров главных осей эллипсоида.

Для того чтобы по спектрам ЭПР спиновое зонда найти время корреляции вращения мицеллы и несферичность ее формы, необходимо соблюсти очень важное условие: спиновый зонд должен вращаться только вместе с мицеллой. Другими словами, вращение зонда относительно мицеллы недопустимо.

Попытка определения формы мицеллы додецилсульфата натрия (концентрация 0.1 моль · л⁻¹) в воде методом спинового зонда предпринята в работе¹⁵. Эта попытка представляет несомненный интерес, так как при увеличении концентрации детергента и электролита сферические мицеллы превращаются в цилиндрические,¹⁶ и этот процесс можно было бы контролировать методом спинового зонда.

В качестве зонда был выбран 3-доксилхолестан,¹⁵ размеры молекулы которого соизмеримы с размерами мицеллы.



Предполагали, что зонд вращается только вместе с мицеллой. Из данных по анизотропии вращения определяли степень несферичности формы мицеллы — отношение размеров главных осей эллипсоида вращения (*d*). Оказалось, что при 22°C форма мицеллы не является сферически симметричной, а может быть аппроксимирована эллипсоидом вращения, длинная ось которого в 7.4 раза больше, чем короткая. При повышении температуры величина *d* уменьшается, однако даже при 59°C значение *d* составляет 5.7, т.е. мицелла не является сферической.

К сожалению, в данном случае невозможно исключить собственное вращение зонда относительно мицеллы. Не исключено также, что анизотропия вращения определяется не только несферичностью мицеллы, но и несферичностью

молекулы спинового зонда. Поэтому трудно согласиться с выводами авторов работы¹⁵ о несферичности формы мицеллы додецилсульфата натрия. Однако дальнейшие исследования с использованием зондов разных размеров, отличающихся формой и строением молекулы, могли бы позволить разделить эти два фактора — вращение мицеллы и собственное вращение зонда — и разработать метод определения формы и размеров мицеллы с использованием спинового зонда.

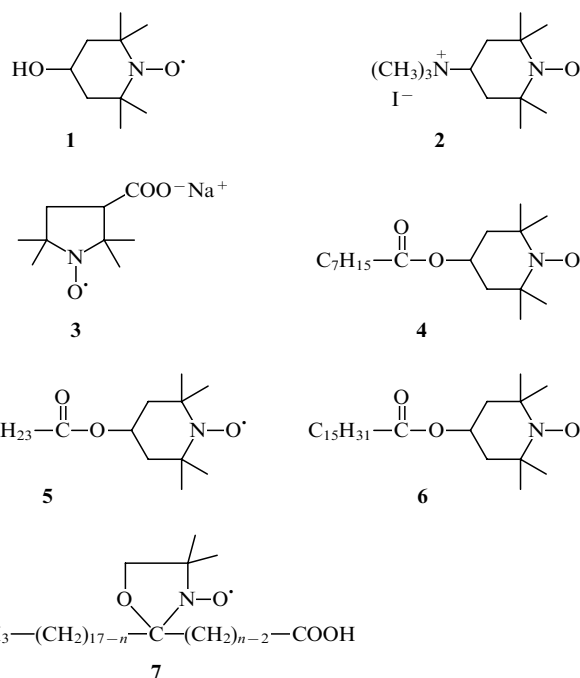
III. Прямые мицеллы

Прямые мицеллы построены таким образом, что молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) объединены своими гидрофобными углеводородными или фторуглеродными цепями, тогда как полярные группы обращены к воде.⁷ Рассмотрим результаты исследования локальной молекулярной динамики и структуры таких мицелл методами традиционной ЭПР-спектроскопии и спинового эха.

1. ЭПР-спектроскопия спиновых зондов

Мицелла является сложной гетерогенной системой, поэтому при использовании спиновых зондов принципиальным является вопрос о месте локализации зонда в мицелле. По существу, это вопрос о том, о каком участке гетерогенной системы (углеводородном ядре, межфазной границе, слое Штерна и т.д.) дает информацию спиновый зонд.

Ниже приведены формулы некоторых нитроксильных радикалов, использовавшихся в качестве спиновых зондов при исследовании молекулярной динамики и структуры прямых мицелл.^{17–21}



Радикал **1** растворяется в воде в 100 раз лучше, чем в гептане.² По мнению авторов работы¹⁷, он локализуется в сольватном водном слое, окружающем мицеллы анионных детергентов, таких как октилсульфат $C_8H_{17}SO_4Na$, додецилсульфат $C_{12}H_{25}SO_4Na$ и гексадецилсульфат натрия $C_{16}H_{33}SO_4Na$. Этот радикал локализуется главным образом вне мицеллы; он не получил широкого распространения в качестве спинового зонда при исследовании мицеллярных систем.

Положительно заряженный радикал **2** и отрицательно заряженный радикал **3** взаимодействуют электростатически:

первый — с отрицательно заряженной поверхностью анионных детергентов, второй — с положительно заряженной поверхностью катионных детергентов. Радикал **2** локализован ближе к поверхности мицеллы додецилсульфата натрия, чем радикал **3** к поверхности мицеллы додецилтриметиламмонийбромида; этим объясняется тот факт, что спектры ЭПР радикала **2** более чувствительны к структуре и динамике мицеллы, чем спектры ЭПР радикала **3**.²⁰

Углеводородные участки радикалов **4**, **5** и **6** располагаются в углеводородном ядре прямой мицеллы, однако нитроксильная группа локализуется вблизи ее поверхности.^{18, 20} При использовании зондов **5** и **6** следует иметь в виду, что они сами могут образовывать мицеллярные раст-
воры.¹⁸

Доксилстеариновые кислоты *n*-DSA (*n* = 5, 7, 10, 12, 16) **7** располагаются в прямых мицеллах таким образом, что карбоксильная группа локализуется в полярном слое межфазной границы, тогда как нитроксильная группа находится в углеводородном ядре мицеллы.²¹

Спиновые зонды позволяют регистрировать критическую концентрацию мицеллообразования, определять полярность и локальную молекулярную подвижность тех участков мицеллы, где локализован зонд, регистрировать образование предмицеллярных агрегатов.

При критической концентрации мицеллообразования происходит перераспределение зонда в растворе, в результате которого резко изменяется его спектр ЭПР. При концентрации меньше ККМ зонд растворен в воде; если концентрация больше ККМ, зонд находится в мицелле или на ее поверхности. При концентрации детергента, равной ККМ, происходит резкое изменение полярности окружения зонда и его вращательной подвижности. Значения ККМ, определенные методом спинового зонда, как правило, незначительно отличаются от соответствующих значений, определенных другими методами. Например, для октил-, додецил- и гексадецилсульфата натрия с помощью зонда **2** получены значения ККМ, равные 0.14, $8.3 \cdot 10^{-3}$ и $5.5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л⁻¹ соответственно;¹⁷ эти значения мало отличаются от значений ККМ, приведенных в табл. 1.

Определение полярности окружения зонда и места его локализации в мицелле основано на том, что константа изотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона радикала с ядром атома азота (a_N) и значение его *g*-фактора зависят от полярности среды, в которой находится спиновый зонд.¹ Например, для ди-*трет*-бутилнитроксильного радикала в воде $a_N = 17.16$ Гс, тогда как в гептане $a_N = 15.10$ Гс. Различия значений a_N в воде и в гептане для многих нитроксильных радикалов составляет ~ 2 Гс. Величина a_N монотонно изменяется при изменении полярности окружения, поэтому, измерив значение a_N , можно определить полярность окружения зонда и сделать вывод о месте его локализации в мицелле. Так, при образовании мицелл гексадецил-, додецил- и октилсульфата натрия величина a_N зонда **2** уменьшается на 1.0, 0.62 и 0.32 Гс соответственно по отношению к ее значению в воде (16.85 Гс). По мнению авторов работ^{17, 20}, эти различия могут быть вызваны двумя причинами. Во-первых, чем больше длина углеводородного ядра радикала, тем ближе спиновый зонд локализуется к ядру мицеллы. Во-вторых, организация и полярность водного слоя вблизи поверхности мицеллы могут зависеть от длины углеводородного радикала детергента. По нашему мнению, первая причина является более вероятной.

Определение локальной молекулярной подвижности основано на измерении времени корреляции вращения¹⁻⁴ радикала, которое связано с вязкостью системы соотношением Стокса-Эйнштейна (см. уравнение (1)) и характеризует микровязкость и локальную молекулярную подвижность мицеллы в месте нахождения зонда. Важно, однако, убедиться, что вращение зонда определяется локальной подвиж-

ностью мицеллы, а не вращением ее как целого. Это условие выполняется тогда, когда вращательная подвижность зонда существенно больше, чем мицеллы.

Времена корреляции вращения зонда **2** на поверхности мицелл октил-, додецил-, а также гексадецилсульфата натрия (равные соответственно $5.8 \cdot 10^{-11}$, $2.2 \cdot 10^{-10}$ и $1.6 \cdot 10^{-10}$ с) значительно меньше, чем времена корреляции вращения мицеллы как целого (см. табл. 1) и в 5–20 раз больше, чем время корреляции вращения этого зонда в воде.¹⁷ Это объясняется тем, что локальная микровязкость поверхностного слоя мицеллы, в котором находится спиновый зонд, заметно больше, чем микровязкость воды. Отметим, что подвижность поверхностного слоя достаточно велика.

Вывод о высокой локальной подвижности поверхностного слоя мицеллы подтверждается также результатами, полученными при использовании спиновых зондов с длинными углеводородными радикалами. Времена корреляции вращения радикала **4** в мицелле октилсульфата натрия, радикала **5** в мицелле додецилсульфата натрия и радикала **6** в мицелле гексадецилсульфата натрия равны соответственно $1.2 \cdot 10^{-10}$, $2.4 \cdot 10^{-10}$ и $1.6 \cdot 10^{-10}$ с; они незначительно отличаются от времени корреляции вращения радикала **2**. Углеводородные участки этих радикалов растворены в углеводородном ядре мицеллы, тогда как нитроксильная группа локализована в поверхностном слое и ее подвижность определяется главным образом локальной молекулярной подвижностью мицеллы вблизи поверхностного слоя.^{18, 19}

Особый интерес представляют результаты,²¹ полученные при использовании в качестве спиновых зондов доксилстеариновых кислот, в которых нитроксильная группа присоединена к разным атомам углерода алкильной цепи. Эти зонды локализуются в мицелле таким образом, что карбоксильная группа попадает в полярный слой мицеллы, тогда как нитроксильная группа — в углеводородное ядро. Времена корреляции этих зондов в мицеллах достаточно велики (табл. 2) и соизмеримы с временами корреляции вращения мицеллы как целого (сравните с данными табл. 1).

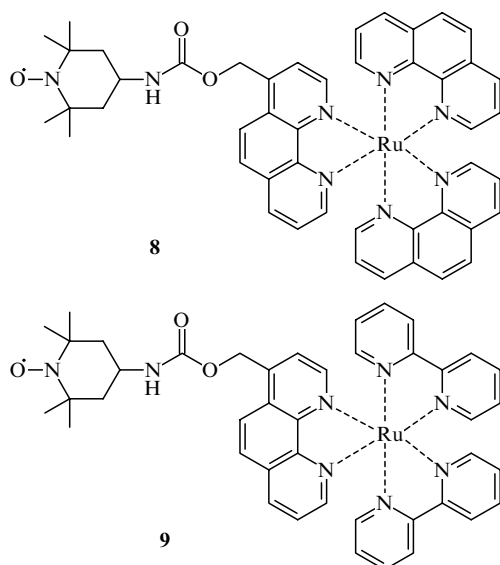
Таблица 2. Время корреляции вращения доксилстеариновых кислот в мицеллах додецилсульфата натрия и додецилтриметиламмонийбромида при 25°C (концентрация 0.1 моль $\cdot$ л⁻¹).²¹

Детергент	τ , нс		
	5-DSA	12-DSA	16-DSA
Додецилсульфат натрия	1.1	0.82	0.43
Додецилтриметиламмонийбромид	1.0	0.82	0.43

По-видимому, наблюдаемые времена определяются в основном внутримолекулярной подвижностью, а не вращением мицеллы как целого; в последнем случае значения τ для трех доксилстеариновых кислот не должны были бы отличаться.

В углеводородном ядре мицеллы локальные движения происходят с частотами $\sim 10^9$ с⁻¹; подвижности в ядре мицеллы анионного (додецилсульфат натрия) и катионного (додецилтриметиламмонийбромид) детергентов практически не отличаются. Вблизи полярной оболочки подвижность углеводородных цепей меньше, чем в центре мицеллы; этим объясняется тот факт, что времена корреляции вращения спиновых меток уменьшаются при удалении нитроксильной группы от поверхности мицеллы.

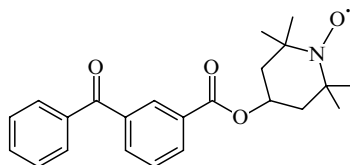
Рассмотрим результаты, полученные при использовании в качестве спиновых зондов спин-меченых комплексов рутения, формулы которых приведены ниже.²² Эти комплексы (не содержащие спиновых меток) часто используются при исследовании фотофизических процессов в мицеллах.²³



Размеры комплексов достаточно велики и сопоставимы с размерами мицелл (например, диаметр комплекса **8** составляет ~ 18 Å). Для мицелл алкилсульфатов натрия с разной длиной углеводородного радикала (число атомов углерода изменялось от 7 до 14) время корреляции вращения зонда монотонно возрастает, а значение a_N уменьшается при увеличении длины алкильной цепи. Это объясняется тем, что при увеличении длины углеводородного радикала детергента комплекс рутения все глубже погружается в мицеллу. Однако различие значений a_N для комплекса в воде и в мицелле невелико, например, для $C_{14}H_{27}SO_4Na$ оно не превышает 0.4 Гс. Это означает, что даже в случае самых больших мицелл спин-меченый комплекс локализован вблизи поверхности мицеллы и его подвижность определяется молекулярной динамикой поверхностных слоев мицеллы. Вращательная подвижность комплекса хорошо коррелирует с трансляционной, определенной из фотофизических экспериментов.²⁴ По-видимому, вращательная и трансляционная динамики больших частиц, таких как комплексы рутения, на поверхности мицеллы коррелированы, и на эти движения одинаковым образом влияет локальная молекулярная подвижность мицеллы.

Вращательная подвижность комплекса зависит не только от длины углеводородного радикала детергента, но и от природы полярной группы: времена корреляции вращения комплекса рутения в мицелле додецилсульфата натрия больше, чем в мицелле натриевой соли лауриновой кислоты. Это различие вызвано тем, что мицелла с сульфатными группами сильнее взаимодействует с комплексом, чем мицелла с карбоксильными группами (в обоих случаях углеводородный радикал детергента включает 12 атомов углерода).

Время корреляции вращения спинового зонда



в мицелле возрастает в ~ 2.5 раза¹⁰ при увеличении числа атомов углерода в молекуле алкилсульфата натрия с 7 до 14. К сожалению, в работе¹⁰ не приводится значение a_N радикала, поэтому трудно сделать вывод, с чем связано изменение его вращательной подвижности: с изменением вязкости мицеллы или с изменением места локализации радикала в последней. По нашему мнению, вторая причина является основной.

Интересно отметить, что в работах^{17,24} сделана попытка из анализа ширины линий спектра ЭПР определить время жизни радикала **2** на поверхности мицеллы; эта величина характеризует скорость выхода спинового зонда из мицеллы в водный раствор. Для мицелл гексадецил-, додецил- и октилсульфата натрия были получены значения $> 5.7 \cdot 10^{-7}$, $\sim 0.93 \cdot 10^{-7}$ и $\ll 1.8 \cdot 10^{-7}$ с соответственно, которые мало отличаются от значений, характеризующих время жизни молекул соответствующих детергентов в мицелле, определенных другими методами.²⁵

Недавно результаты измерения вращательной подвижности спинового зонда (доксилстеариновой кислоты) были использованы для определения совместимости углеводородных и фторуглеродных ионных детергентов в мицелле;²⁶ ранее метод спинового зонда широко использовался для диагностики совместимости полимеров в смесях.⁴

Образование предмицеллярных агрегатов было зарегистрировано в растворах алкилсульфатных детергентов при использовании в качестве спиновых зондов спин-меченых комплексов рутения.²² При концентрации детергента значительно меньшей, чем ККМ (например, для концентрации додецилсульфата натрия, равной 1.5 ммоль $\cdot$ л⁻¹, при ККМ ~ 8.3 ммоль $\cdot$ л⁻¹), спектр ЭПР спинового зонда является суперпозицией узкого триплета (спектр зонда в воде) и широкого триплета, обусловленного молекулами зонда, локализованными на предмицеллярных агрегатах. Эти агрегаты небольшие, их размеры существенно меньше, чем размеры мицеллы. На одном предмицеллярном агрегате адсорбируется несколько молекул спиновых зондов. Спиновые зонды расположены так близко, что их дипольное взаимодействие приводит к заметному уширению спектра ЭПР. Образование предмицеллярных агрегатов обнаружено для алкилсульфатов натрия с числом атомов углерода в углеводородном радикале от 7 до 14.

Не исключено, конечно, что в данном случае образование предмицеллярных агрегатов может инициироваться молекулами спинового зонда. Важно, однако, подчеркнуть, что вывод о существовании предмицеллярных агрегатов²² в растворах детергентов хорошо согласуется с результатами термодинамических расчетов,⁷ фотофизических измерений²⁷ и данными других методов.^{28,29}

2. Спектроскопия модуляции электронного спинового эха

Идея применения метода модуляции электронного спинового эха для определения структуры мицеллы состоит в следующем. Сигнал электронного спинового эха зондов может модулироваться слабым дипольным сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона зонда с магнитными моментами окружающих ядер. Глубина модуляции зависит от числа окружающих ядер и от их расстояния до неспаренного электрона, если это расстояние не превышает ~ 6 Å (см.³⁰). Обычно определяется глубина модуляции, обусловленная ядрами дейтерия. Определив глубину модуляции можно сделать вывод о том, какие магнитные ядра и на каком расстоянии окружают спиновую метку.

Эксперименты по определению структуры мицелл методом модуляции электронного спинового эха обычно проводятся в быстрозамороженных твердых растворах при 4.2 К (в жидкости дипольное взаимодействие усредняется до нуля молекулярным движением).^{31–41}

Много усилий было направлено на то, чтобы убедиться, что структура мицелл не изменяется при их быстром замораживании. Так, катион-радикал N,N,N',N' -тетраметилбензидина (ТМВ) легко образуется при фотооблучении ТМВ; этот катион-радикал стабилен в мицеллярных системах, но быстро погибает в гомогенных средах.⁴² Оказалось,³⁴ что если получить этот катион-радикал в мицеллярной системе, систему быстро заморозить, а затем дать ей возможность

оттаять, то при комнатной температуре длительное время наблюдается спектр ЭПР катион-радикала. Аналогичный результат имеет место, если катион-радикал генерировать в замороженной мицеллярной системе, а спектр ЭПР наблюдать при комнатной температуре.³³ По мнению авторов работ^{31–41}, эти результаты объясняются тем, что мицеллярная организация системы при замораживании сохраняется.

Имеются и другие доказательства сохранения мицеллярной организации при быстром замораживании. В частности, агрегационные числа мицеллы додецилсульфата натрия в воде при комнатной температуре и в замороженной системе отличаются незначительно.⁴³ Вывод о сохранении мицеллярной структуры при быстром замораживании подтверждается также данными электронной микроскопии.⁴⁴

Наиболее интересные результаты получены методом модуляции электронного спинного эха при использовании в качестве спиновых зондов *n*-доксилстеариновых кислот, в которых нитрокислородная группа связана с различными атомами углерода алкильной цепи.^{31–41}

Рассмотрим результаты, полученные для ионных и неионных детергентов.

а. Ионные мицеллы

При исследовании мицелл додецилсульфатов натрия, лития и тетраметиламмония показано,^{31–34, 41} что структуры этих мицелл сильно различаются, несмотря на то, что во всех случаях длина алкильной части молекулы детергента одинакова и включает 12 атомов углерода. Различия в строении и проницаемости этих мицелл определяются природой противоиона. В указанных исследованиях использовали дейтерированные по концевым метильным группам молекулы детергентов, дейтерированную воду и дейтерированный катион тетраметиламмония.

Для мицелл додецилсульфата натрия глубина модуляции спинного эха, характеризующая дипольное взаимодействие неспаренного электрона спиновой метки и дейтерированных концевых метильных групп детергента, монотонно возрастает при удалении нитрокислородной группы от карбоксильной группы доксилстеариновой кислоты (т.е. при увеличении *n* в формуле соединения 7). Это означает, что увеличивается расстояние между спиновой меткой и концевыми метильными группами.

Глубина модуляции, обусловленная дипольным взаимодействием неспаренного электрона спиновой метки с магнитными моментами дейтерия D₂O, уменьшается при удалении спиновой метки от карбоксильной группы, так как при этом увеличивается расстояние от спиновой метки до поверхности мицеллы. По мнению авторов работ^{32, 33}, в мицелле додецилсульфата натрия доксилстеариновые кислоты имеют «вытянутую» конформацию, причем молекулы детергента расположены таким образом, что концевые метильные группы локализованы вблизи центра мицеллы. Вода почти не проникает в углеводородное ядро мицеллы.

Совершенно иная картина наблюдается в случае мицелл додецилсульфатов тетраметиламмония и лития. Для них имеет место немонотонная зависимость глубины модуляции спинного эха, обусловленной взаимодействием с концевыми метильными группами детергента, а также с D₂O при удалении спиновой метки в *n*-DSA от карбоксильной группы. Кроме того, глубина модуляции, обусловленная взаимодействием неспаренного электрона метки с D₂O, для этих мицелл намного больше, чем соответствующее значение для мицелл додецилсульфата натрия.

Наблюдаемые особенности объясняются тем, что доксилстеариновая кислота в мицеллах додецилсульфатов тетраметиламмония и лития, в отличие от мицелл додецилсульфата натрия, имеет изогнутую конформацию,³² схематически представленную на рис. 1. Кроме того, структуры мицелл додецилсульфатов лития и тетраметиламмония существенно

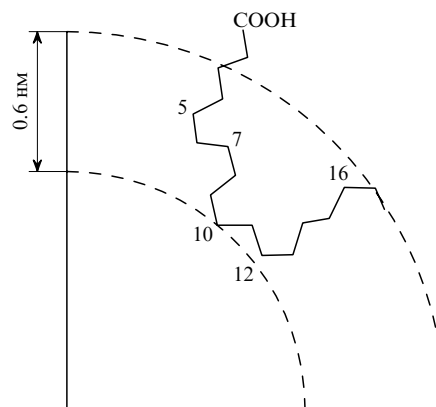


Рис. 1. Конформация *n*-DSA в мицелле додецилсульфата тетраметиламмония.³²

Числами обозначены номера атомов углерода, к которым присоединена нитрокислородная группа

отличаются от структуры мицеллы додецилсульфата натрия (рис. 2): в первом случае молекулы детергента в мицелле изогнуты и она имеет «открытую» структуру, в которой противоион может внедряться между анионными «головками» мицеллы. В результате вода проникает в углеводородное ядро этих мицелл намного глубже, чем в ядро мицеллы додецилсульфата натрия.

Результаты, полученные в работах^{31–34, 41}, показали, что незначительные изменения строения молекулы детергента (замена катиона Na⁺ на Li⁺ или катион тетраметиламмония) приводят к существенным изменениям структуры мицеллы и проницаемости углеводородного ядра.

При исследовании влияния мочевины на структуру мицелл анионных (додецилсульфат натрия) и катионных (додецилтриметиламмонийбромид) детергентов обнаружено,³⁵ что в обоих случаях мочевина взаимодействует с полярными группами мицеллярной поверхности. Для додецилтриметиламмонийбромида это взаимодействие более сильное, поэтому большее число молекул мочевины сольбилизируется на поверхности мицеллы; этим объясняется тот факт, что мочевина сильнее изменяет ККМ додецилтриметиламмонийбромида, чем додецилсульфата натрия.

Результаты, полученные методом спинного эха, хорошо согласуются с результатами исследования влияния мочевины на структуру мицелл додецилсульфата натрия и додецилтриметиламмонийбромида, найденными методом ЭПР-спектроскопии спинного зонда,²¹ согласно которым мочевина сольбилизируется на поверхности мицеллы и частично проникает в углеводородное ядро вблизи поверхности.

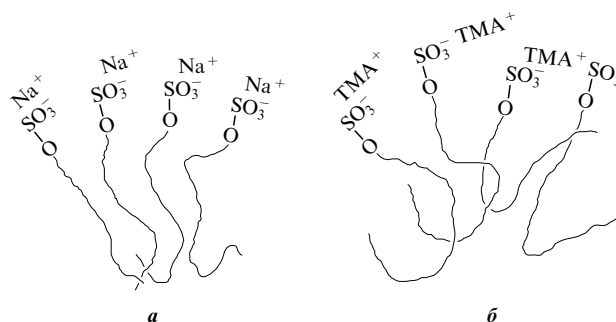


Рис. 2. Фрагменты мицелл додецилсульфата натрия (а) и додецилсульфата тетраметиламмония (б).³²

TMA⁺ — катион тетраметиламмония

Мочевина частично замещает воду в гидратной оболочке мицеллы; это слабо изменяет полярность, но сильно увеличивает микровязкость поверхностного слоя мицеллы.

Краун-эфиры также локализуются на поверхности мицелл додецилсульфатов натрия и лития, при этом образуется комплекс краун-эфира с противоионом.^{36,37} Комплекс локализуется на поверхности мицеллы, в результате чего уменьшается гидратация поверхности.

При добавлении спирта усиливается проникновение воды в углеводородное ядро мицеллы додецилсульфата натрия; однако при большой концентрации спирта может произойти разрушение мицеллы. Влияние спирта зависит от длины и разветвленности алкильной цепи алифатического спирта и увеличивается в ряду: 1-пропанол < 2-пропанол < 1-пентанол < 1-октанол.^{38,39}

При исследовании сферических мицелл перфтороктаноата аммония $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{COONH}_4$ методом электронного спинного эха⁴⁵ использовали доксилстеариновые кислоты 7, в которых нитроксильная группа связана с атомами углерода углеводородной цепи, находящимися в положениях 5, 12 и 16 (5-, 12- и 16-DSA).

Исследование структуры мицелл перфторированных детергентов представляет несомненный интерес, так как свойства этих мицелл существенно отличаются от свойств мицелл аналогичных водородсодержащих детергентов. Например, агрегационное число (n) для мицелл $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{COONH}_4$ приблизительно в два раза больше, чем для мицелл $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COONH}_4$.

Обнаружено, что доксилстеариновые кислоты в мицеллах перфтороктаноата аммония располагаются таким образом, что карбоксильная группа локализуется в полярном слое межфазной границы и окружена полярными группами детергента, тогда как углеводородная цепь спинного зонда направлена не в центр мицеллы (по направлению локализации фторуглеродных цепей), а располагается в ядре мицеллы недалеко от межфазной границы. Оказалось, что расстояния от разных атомов углерода алкильной цепи n -DSA до межфазной границы отличаются незначительно. Нитроксильные группы всех n -DSA доступны для молекул воды, однако нитроксильная группа 12-DSA расположена немного ближе к межфазной границе (она окружена четырьмя молекулами воды), чем нитроксильные группы 5- и 16-DSA (каждая из них окружена двумя молекулами воды). Важно отметить, что локальное окружение нитроксильных групп 5- и 16-DSA в мицелле перфтороктаноата аммония, по-видимому, не идентично; этот вывод следует из того факта,⁴⁶ что время корреляции вращения зонда, определенное методом ЭПР, для 5-DSA ($2.3 \cdot 10^{-10}$ с) значительно меньше, чем для 16-DSA ($1.1 \cdot 10^{-9}$ с).

6. Неионные мицеллы

Неионные детергенты в воде образуют мицеллы, способные сольubilизировать органические вещества. Эти детергенты малотоксичны и широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности.⁴⁷

Типичными представителями неионных детергентов являются полиоксиэтиленовые соединения общей формулы $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (см.⁴⁸). Они состоят из алкильной цепи, включающей 8–12 атомов углерода, и более полярных оксиэтиленовых групп. В воде такие детергенты образуют мицеллы, структура которых подробно изучена методом спинного эха в работах^{40,41}.

Использовали детергенты, содержащие разное число атомов углерода в алкильной цепи (C_n), а также разное число оксиэтиленовых групп (E_m): $C_{12}E_6$, $C_{12}E_8$, C_6E_8 и C_8E_8 . Молекулы детергентов селективно дейтерировали в алкильную цепь или в оксиэтиленовые группы. В качестве спинных зондов использовали те же доксилстеариновые кислоты 7, в которых спинные метки присоединены к разным атомам

углерода алкильной цепи. Для выяснения возможности проникновения воды в глубь мицеллы использовали D_2O .

Получены следующие результаты.

1. Доксилстеариновая кислота, введенная в мицеллу в качестве спинного зонда, локализована главным образом в полиоксиэтиленовой части мицеллы и имеет изогнутую конформацию (рис. 3). Спинная метка неглубоко (например, в мицелле $C_{12}E_6$ не больше чем на ~ 1 Å) проникает в углеводородное ядро. Углеводородная и полиоксиэтиленовая области не смешиваются и имеют четкую границу.

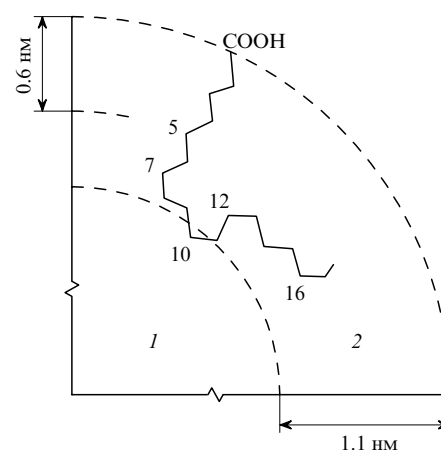


Рис. 3. Конформация n -DSA в полиоксиэтиленовой мицелле $C_{12}E_6$. Числами обозначены номера атомов углерода, к которым присоединена нитроксильная группа.⁴⁰

1 — углеводородное ядро, 2 — полиоксиэтиленовая оболочка

2. Вода практически не проникает в углеводородное ядро мицеллы и в очень малой степени проникает во внешнюю полиоксиэтиленовую оболочку. Полиоксиэтиленовый слой является надежной защитой, препятствующей проникновению воды в углеводородное ядро. В контакте с водой находятся только одна-две оксиэтиленовые группы, расположенные в непосредственной близости от мицеллярной границы, причем, чем больше длина углеводородного радикала и полиоксиэтиленовой группы, тем труднее воде проникнуть в мицеллу. Поверхность неионных мицелл гидратирована значительно меньше, чем поверхность ионных.

IV. Полимерные мицеллярные системы

В образовании организованных мицеллярных структур в воде могут принимать участие полимерные цепи. Примером таких структур являются полиэлектролитные комплексы — продукты взаимодействия полиэлектролитов и ПАВ.⁴⁹ В образовании полиэлектролитных комплексов основную роль играет электростатическое взаимодействие противоположно заряженных групп полиэлектролита и детергента, а также гидрофобное взаимодействие углеводородных участков молекул детергентов. При образовании полиэлектролитного комплекса молекулы детергентов формируют внутримакромолекулярную гидрофобную область (мицеллярную фазу), армированную полимерной цепью. В зависимости от соотношения полимера и детергента в водном растворе могут образовываться как растворимые, так и не растворимые в воде полиэлектролитные комплексы. Например, для системы полиакриловая кислота — додецилтриметиламмонийбромид при pH 6 и отношении концентраций ПАВ и мономерных звеньев полиакриловой кислоты $\varphi \leq 0.3$ образуется растворимый в воде комплекс, состав которого (φ) совпадает с составом реакционной смеси. Растворимость этого комплекса определяется протяженностью участков поли-

мера, не связанных с молекулами детергента. При увеличении мольной доли детергента в растворе образуется комплекс, состав которого отвечает $\varphi = 1$. В образовании таких комплексов принимают участие не все растворенные в воде молекулы полиэлектролита, однако все звенья полимерной цепи, принимающей участие в образовании комплекса, взаимодействуют с молекулами детергента. Эти комплексы не растворимы в воде и выпадают в осадок.

При исследовании структуры и молекулярной динамики растворимых и не растворимых в воде комплексов полиакриловой кислоты и додецилтриметиламмонийбромида использовали спиновый зонд

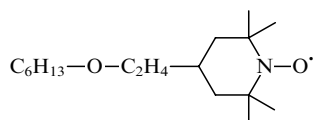


Схема строения такого комплекса и предполагаемое место локализации зонда представлены на рис. 4.

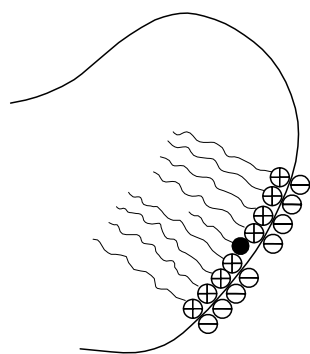


Рис. 4. Строение комплекса полиэлектролит – детергент.⁵⁰ Темная точка — спиновый зонд

Были получены следующие результаты:⁵⁰

1. Константа a_N в полимерной мицеллярной системе (16.2 Гс) меньше, чем в водном растворе полимера (16.9 Гс). По-видимому, нитроксильная группа зонда не находится в воде, а локализована вблизи полимерной цепи комплекса (см. рис. 4).

2. Время корреляции вращения зонда ($7.2 \cdot 10^{-10}$ с) в полимерном комплексе приблизительно в два раза больше, чем в мицелле додецилтриметилтриаммонийбромида. Это означает, что локальная подвижность в полимерных мицеллах значительно меньше, чем в сферических мицеллах того же детергента. Не исключено, что в полимерной мицелле молекулы детергента упакованы более плотно, чем в сферической.

Время корреляции вращения спинового зонда при $\varphi \leq 0.3$ не зависит от состава комплекса. Более того, времена корреляции вращения зонда в водорастворимом и нерастворимом комплексах практически совпадают. Эти результаты согласуются с представлениями о блочном строении комплекса полиэлектролит – детергент⁴⁹ и позволяют сделать вывод, что фазовое разделение, сопровождающееся образованием нерастворимых комплексов, не приводит к заметному изменению локальной молекулярной подвижности и, следовательно, плотности упаковки молекул детергента в полимерных организованных мицеллярных системах.

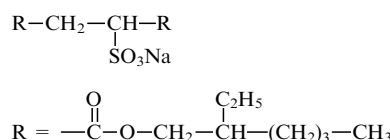
V. Обращенные мицеллы

Многие ионные и неионные детергенты в неполярных растворителях образуют обращенные мицеллы.⁵¹ Эти мицеллы состоят из полярного ядра и неполярной оболочки. Основная особенность таких мицелл — способность сольбилизовать полярные молекулы, например молекулы воды, которые локализуются в ядре мицеллы. При большом содержании воды образуются термодинамически устойчивые микроэмульсии, использование которых в качестве микрореакторов открывает новые возможности для проведения фотохимических, каталитических, окислительных, полимеризационных и других процессов. Обращенные мицеллы представляют интерес также как модели биологических мембран.^{52–55}

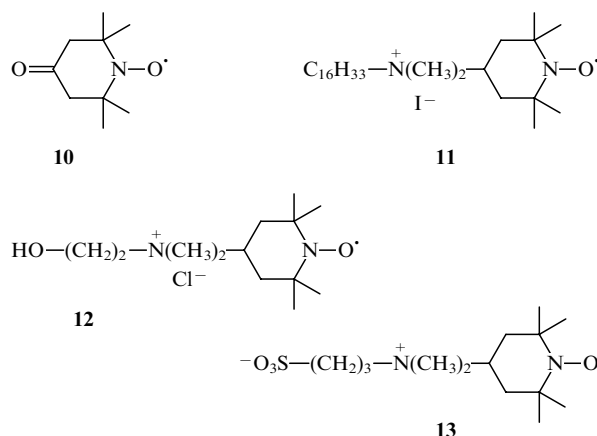
Условия возникновения обращенных мицелл, их структура, свойства, особенности кинетики и механизма протекающих в них химических реакций подробно исследуются разными физико-химическими методами.^{51–55} Обсудим некоторые результаты, полученные методом спинового зонда.^{56–65}

1. Ионные обращенные мицеллы

При исследованиях, выполненных методом спинового зонда, особое внимание уделялось обращенным мицеллам, построенным из натриевой соли бис-(2-этил-1-гексил)сульфоянтарной кислоты или аэрозольоктила (АОТ).^{56–59, 61, 62, 64}



Использовали разные зонды, растворимые либо в водном ядре, либо в углеводородной оболочке мицеллы.



В качестве зондов применяли также n -DSA, где $n = 5, 6, 7, 9, 10, 16$.

Методом светорассеяния показано,⁶⁶ что молекулы АОТ в неводных средах образуют мицеллы, агрегационное число которых в отсутствие воды равно ~ 23 . Мицелла имеет близкую к сферической форму с диаметром ~ 24 Å. При добавлении воды увеличиваются размеры мицеллы, ее сферичность возрастает и внутри мицеллы образуется полость, состоящая из молекул воды, которая окружена оболочкой из монослоя молекул АОТ. Для оболочки толщиной ~ 11 Å радиус водной полости (в ангстремах) можно рассчитать по соотношению^{58, 62, 67}

$$r \sim 1.5 W_0,$$

где W_0 — отношение мольных концентраций воды и АОТ в системе.

Интересно отметить, что по данным, приведенным в работе⁶⁸, длина углеводородной части молекулы АОТ, рассчитанная на основании стандартных значений атом-атомных расстояний в органических молекулах, равна 12.57 Å, тогда как длина гидрофильной головки $\text{Na}^+ \text{O}_3\text{S}^-$ составляет 5 Å.

Схема АОТ-обращенной мицеллы в изооктане, на которой указаны места предполагаемой локализации зондов, приведена на рис. 5.

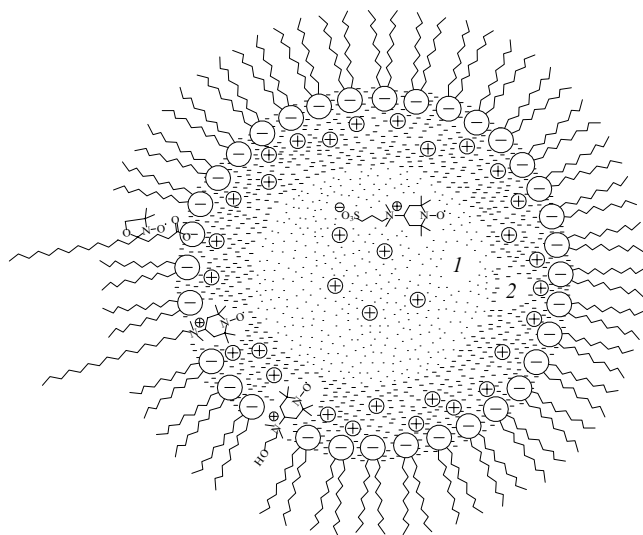


Рис. 5. Схема АОТ-обращенной мицеллы со спиновыми зондами. 62
1 — «свободная» вода, 2 — гидратный слой.

При обсуждении результатов исследования молекулярной динамики и структуры обращенных мицелл методом спинового зонда представляют интерес следующие вопросы:

1. Каково состояние воды в центре обращенной мицеллы? Является ли вода «свободной», обладающей свойствами «объемной» воды, или она принимает участие в образовании гидратного слоя?

2. Проникает ли вода в углеводородную оболочку мицеллы и является ли это проникновение достаточно глубоким?

3. Какова подвижность углеводородной оболочки мицеллы и как она зависит от расстояния от полярной группы и содержания воды в мицелле?

На основании анализа значений констант изотропного сверхтонкого взаимодействия и вращательной подвижности спиновых зондов, локализованных в разных участках мицеллы, сделан вывод,^{52–59, 62, 64} что при большом содержании воды ($W_0 > 20$) в центре мицеллы имеется «свободная» вода, свойства которой не отличаются от свойств обычной. Не вся вода, сольбилизированная в мицелле, является свободной, часть ее молекул принимает участие в образовании гидратного слоя. При небольшом содержании воды ($W_0 < 10$) она вся участвует в образовании гидратного слоя. При $10 < W_0 < 20$ начинается образование свободной воды.

Для образцов с $W_0 = 30$ при низких температурах обнаружена суперпозиция спектров ЭПР радикалов **10**, локализованных в воде и углеводородной оболочке мицеллы;⁵⁸ из температурной зависимости ширины линий определена энергия активации перехода зонда из углеводородной оболочки в воду (~ 30 кДж·моль⁻¹). На основании детального моделирования спектров сделан вывод,⁵⁹ что происходит быстрый обмен зондами между углеводородной оболочкой и гидратным слоем, и медленный — между гидратным слоем и свободной водой. Однако вопрос о том, почему частота обмена зондов между двумя водными фазами меньше, чем

между водной фазой и углеводородной оболочкой, остается открытым.

На рис. 6 приведена зависимость константы сверхтонкого взаимодействия доксилстеариновой кислоты в АОТ-обращенной мицелле от номера атома углерода, к которому присоединена нитрокислородная группа. Значение a_N максимально для 5-DSA и уменьшается при увеличении n , т.е. при удалении нитрокислородной группы от ядра мицеллы. На основании анализа значений констант a_N доксилстеариновых кислот, встроенных в оболочку мицелл с разным содержанием воды, сделан вывод,⁶² что вода проникает в углеводородную оболочку, причем доступность оболочки для воды тем больше, чем ближе участок оболочки к центру мицеллы и чем больше воды в ядре мицеллы.

Для характеристики молекулярной подвижности доксилстеариновых кислот в оболочке АОТ-мицеллы используют⁶² параметр упорядоченности S , который рассчитывается по соотношению^{69, 70}

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{zz} - (1/2)(A_{xx} + A_{yy})} \frac{a_0}{a_N}. \quad (2)$$

Здесь $A_{xx} = 6.3$, $A_{yy} = 5.8$, $A_{zz} = 33.6$ Гс — главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия доксилстеариновых кислот, $A_{\parallel}$ и $A_{\perp}$ — соответствующие параметры, определяемые из экспериментальных спектров ЭПР,^{69, 70} отношение a_0/a_N — поправка на поляриность окружения зонда: $a_0 = (1/3)(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$, $a_N = (1/3)(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$. Параметр S часто используется для характеристики сильно анизотропного вращения спиновой метки, например вращения липидных спиновых меток в биологических мембранах.⁶⁹

Параметр S зависит от частоты и амплитуды движения спиновой метки. В частности, в модели быстрого качания длинной оси липидной спиновой метки (с частотой $> 10^8$ с⁻¹) принимается, что $S = 0$, если полуамплитуда качания равна 90° , и $S = 1$, если полуамплитуда качания равна нулю.⁷⁰ Обычно параметр S используется для характеристики относительного изменения молекулярной подвижности, например для построения «профиля гибкости» биологических мембран.⁷⁰

Параметр S , определенный для доксилстеариновой кислоты в АОТ-обращенной мицелле, уменьшается почти линейно при удалении спиновой метки от карбоксильной группы (см. рис. 6),⁶² при этом вращение метки становится все более изотропным. Это означает, что амплитуда движе-

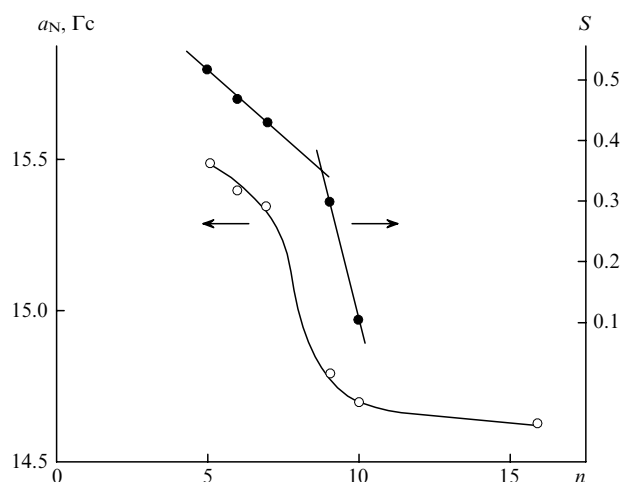


Рис. 6. Зависимости константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (a_N) и параметра упорядоченности (S) спиновой метки от номера атома углерода (n), к которому присоединена нитрокислородная группа в n -DSA, встроенной в АОТ-обращенную мицеллу⁶²

ния сегмента углеводородной цепи молекулы АОТ в мицелле возрастает при удалении от центра мицеллы. Другими словами, подвижность углеводородной оболочки мицеллы увеличивается при приближении к концевым метильным группам. Вывод о зависимости молекулярной подвижности оболочки мицеллы от ее расстояния от центра согласуется с результатами,⁷¹ полученными методом ЯМР ^{13}C .

Величина S зависит не только от расстояния спиновой метки от центра мицеллы, но и от содержания воды в мицелле: она возрастает при увеличении диаметра водного ядра мицеллы. Увеличение содержания воды в мицелле сопровождается уменьшением интенсивности молекулярных движений в углеводородной оболочке.

Важно подчеркнуть, что значение S удалось надежно определить только для мицелл с $W_0 > 10$, радиус которых больше $25 \text{ \AA}$.⁶² Для маленьких мицелл (при $W_0 < 10$) вращение мицеллы как целого и латеральная диффузия спинового зонда по поверхности мицеллы в значительной степени усредняют анизотропию сверхтонкого взаимодействия, что препятствует корректному определению параметра S .

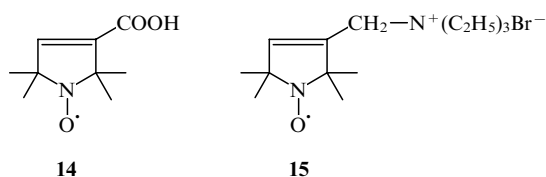
Для определения структуры и проницаемости АОТ-обращенной мицеллы в изооктане методом модуляции электронного спинового эха использовали⁶⁴ те же доксилстеариновые кислоты, что и при исследовании структуры этой мицеллы методом ЭПР.

Из анализа дипольного взаимодействия спиновой метки с магнитными моментами дейтерия D_2O и дейтерированного изооктана сделан вывод, что доксилстеариновая кислота встраивается в мицеллу таким образом, что карбоксильная группа локализуется вблизи гидрофильной группы SO_3^- детергента. В АОТ-мицелле доксилстеариновая кислота имеет вытянутую конформацию, аналогичную конформации этой кислоты в прямых мицеллах алкилсульфатов натрия. Изооктан практически не проникает в глубь мицеллы, но легко проникает во внешние участки углеводородной оболочки. При увеличении объема водной полости проницаемость углеводородной оболочки для изооктана уменьшается. При небольшом содержании воды ($W_0 < 10$) площадь межфазной границы углеводородная оболочка—вода слишком мала, чтобы все полярные «головки» молекул АОТ могли расположиться на этой границе. При увеличении содержания воды происходит структурная перестройка, в результате которой все полярные «головки» локализуются на межфазной границе. Результаты, полученные в работе⁶⁴, подтверждают существующие представления, согласно которым оболочка практически полностью препятствует проникновению углеводорода в ядро мицеллы.

2. Неионные обращенные мицеллы

Соединение $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ в циклогексане в присутствии небольшого количества воды легко образует обращенные мицеллы.⁷²

При исследовании молекулярной динамики и структуры таких мицелл методом ЭПР-спектроскопии спинового зонда применяли нитроксильные радикалы.⁶⁵

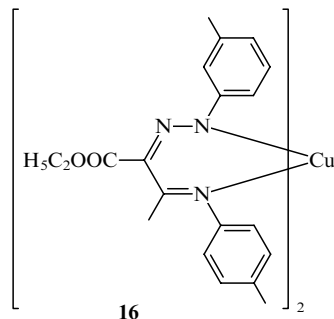


В качестве зонда использовали также 5-DSA.

Радикал **14** растворим в воде и циклогексане, причем в воде в 10^3 раз лучше, чем в циклогексане.² Радикал **15** растворим только в воде; в циклогексане и других неполярных растворителях он практически не растворяется. Радикал

5-DSA хорошо растворяется в углеводородной оболочке мицеллы, а также в циклогексане.

Кроме нитроксильных радикалов применяли парамагнитные соединения меди: CuCl (растворим в воде) и комплекс **16** (растворим в циклогексане и других неполярных углеводородах).



Использовали образцы с $W_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}] = 0.1 \div 6.9$ (в неионных обращенных мицеллах сольбилизируется меньше воды, чем в ионных).

Для зонда **14** во всех образцах при $W_0 > 0.3$ наблюдали суперпозицию спектров ЭПР радикалов в водном ядре (в воде $a_N = 16.1 \text{ Гс}$) и в циклогексане ($a_N = 14.1 \text{ Гс}$). Растворимость радикала **14** в воде намного больше, чем в циклогексане, однако циклогексана в образце намного больше, чем воды; в результате количества радикалов, растворенных в воде и циклогексане, оказываются соизмеримыми, поэтому наблюдается суперпозиция спектров.

Если в воду, принимающую участие в формировании ядра мицеллы, добавить CuCl_2 , то спектр радикала **14** наблюдается только в циклогексане. При добавлении в циклогексан парамагнитного комплекса **16** спектр ЭПР радикала наблюдается только в водном ядре мицеллы. В обоих случаях исчезновение одного из спектров вызвано его уширением из-за обменного взаимодействия с парамагнитным ионом меди. Этот метод разделения сложных спектров^{2,73} распространен при изучении сложных микрогетерогенных систем; в качестве уширяющих агентов используют парамагнитные соединения не только меди, но и железа, такие как $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, которые по-разному проникают в различные участки сложной системы.

Радикал **15** не растворим в циклогексане и углеводородной оболочке мицеллы; он локализован в водном ядре. Результаты, полученные с помощью радикалов **14** (при добавлении в циклогексан комплекса **16**) и **15** хорошо согласуются.

При $W_0 = 0.6$ водное ядро мицеллы обладает минимальной локальной подвижностью (для радикала **15** $\tau = 5.4 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, $a_N = 15.1 \text{ Гс}$). При увеличении содержания воды в мицелле время корреляции вращения радикала уменьшается, значения τ и a_N приближаются к соответствующим значениям для радикала в воде ($\tau = 0.5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, $a_N = 15.9 \text{ Гс}$).

Сопоставление значений τ и a_N , а также температурных зависимостей времен корреляции вращения радикала **15** в водном ядре мицеллы и в модельной системе — набухшем в воде полиоксипропилене — показывает,⁶⁵ что в центре мицеллы формируется водная полость, в образовании которой принимают участие свободные молекулы воды. Ядро мицеллы не является гомогенным, вода не распределяется равномерно вдоль оксиэтиленовых цепей, а выделяется, по крайней мере частично, в центре мицеллы в отдельную фазу.

При добавлении комплекса **16** в циклогексан интенсивность спектра ЭПР радикала **15**, локализованного в водном ядре мицеллы, уменьшается. Это объясняется дипольным взаимодействием комплекса и радикала, которое зависит от расстояния их «наибольшего сближения».^{74–76} Расстояние

«наибольшего сближения» — это минимальное расстояние, на которое могут сблизиться комплекс и радикал. При повышении содержания воды в мицелле (увеличении W_0 от 0.6 до 6.9) расстояние «наибольшего сближения» комплекса (в циклогексане) и радикала (в ядре мицеллы) возрастает приблизительно в два раза. Это объясняется тем, что при увеличении содержания воды уменьшается проницаемость углеводородной оболочки мицеллы для молекул циклогексана и растворенных в нем органических соединений. Уменьшение проницаемости оболочки может быть вызвано уменьшением интенсивности молекулярных движений углеводородных цепей.

Вывод об уменьшении интенсивности молекулярных движений углеводородных цепей оболочки мицеллы при увеличении содержания воды подтверждается результатами исследования спектров ЭПР радикала 5-DSA. Этот радикал почти полностью сольбилизируется в углеводородной оболочке мицеллы; спектр ЭПР тех радикалов, которые растворяются в циклогексане, полностью уширяется при добавлении в циклогексан комплекса **16**. Радикал локализуется в мицеллярной оболочке таким образом, что нитрокислородная группа находится в области, состоящей из полиоксиэтиленовых групп. В интервале значений $1.8 < W_0 < 6.9$ наблюдаются спектры ЭПР, свидетельствующие о сильно анизотропном вращении зонда. При увеличении содержания воды в мицелле параметр S , определенный по уравнению (2), монотонно возрастает (при $W_0 = 1.8$ и 6.9 он составляет соответственно 0.35 и 0.44). Это объясняется тем, что при увеличении объема водной фазы мицеллы уменьшается интенсивность молекулярных движений мицеллярной оболочки.

Таким образом, молекулярная структура, динамика и проницаемость углеводородной оболочки неионной обращенной мицеллы существенно зависят от количества воды, сольбилизированной ядром мицеллы.⁶⁵

Интересно отметить, что при небольшом содержании воды ($W_0 < 0.3$) из спектров ЭПР спиновых зондов **14** и 5-DSA следует, что имеет место быстрый (с частотой больше 10^8 с⁻¹) обмен радикалов, локализованных в оболочке мицеллы и циклогексане. По-видимому, при этих условиях происходит быстрый обмен между молекулами детергента, локализованными в оболочке мицеллы и растворенными в циклогексане. При увеличении содержания воды скорость обмена уменьшается и процесс становится медленным (в шкале ЭПР).

VI. Заключение

Спиновые зонды — уникальный инструмент исследования молекулярной динамики и структуры мицеллярных организованных систем. Они позволяют определять характеристические времена вращения и форму мицеллы, регистрировать процесс мицеллообразования и образование предмицеллярных агрегатов, определять локальную молекулярную подвижность и полярность разных участков мицеллы. Использование спектроскопии электронного спинового эха дает интересную информацию о конформационном состоянии и проницаемости углеводородных участков мицеллы. Неожиданным оказался тот факт, что небольшие изменения строения молекулы детергента, например, замена катиона Na^+ на Li^+ или тетраметиламмоний, приводят к значительным изменениям в характере упаковки, конформации и проницаемости углеводородного ядра алкилсульфатной мицеллы. Вода практически не проникает в углеводородное ядро неионных прямых мицелл полиоксиэтиленовых детергентов и в очень малой степени проникает во внешнюю полиоксиэтиленовую оболочку.

Полимерные мицеллярные системы, детальное исследование которых начато в последние годы, представляют особый интерес. Методом спинового зонда показано, что

локальная подвижность молекул детергента в полимерной мицелле существенно меньше, чем в мицеллах того же детергента в отсутствие полимера.

При исследовании обращенных мицелл установлено состояние, в котором находится вода в ядре мицеллы (связанная вода, принимающая участие в образовании гидратного слоя, или свободная, обладающая свойствами обычной воды). Выявлены закономерности изменения локальной подвижности и проницаемости углеводородной оболочки мицеллы в зависимости от содержания воды в ней и расстояния оболочки от центра мицеллы.

Важно подчеркнуть, что принципы и подходы, разработанные при исследовании молекулярной динамики и структуры прямых, обращенных и полимерных мицелл, изложенные в данной работе, успешно используются при изучении более сложных молекулярных организованных систем, таких как многокомпонентные микроэмульсии и везикулы (см., например,^{77,78}).

Данный обзор написан в процессе работ, проводимых при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08572).

Литература

1. А.Л.Бучаченко, А.М.Вассерман. *Стабильные радикалы*. Химия, Москва, 1973
2. А.Н.Кузнецов. *Метод спинового зонда*. Наука, Москва, 1976
3. *Метод спиновых меток. Теория и применение*. (Под ред. Л.Берлинера). Мир, Москва, 1979
4. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров*. Наука, Москва, 1985
5. A.S.Waggoner, O.H.Griffith, C.R.Christensen. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **57**, 1198 (1967)
6. *Surfactants in Solutions*. V.1 – 3. (Eds K.L.Mittal, B.Lindeman). Plenum, New York, 1984; V.4 – 6 (Eds K.L.Mittal, P.Botharel). Plenum, New York, 1986
7. А.И.Русанов. *Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ*. Химия, С.-Петербург, 1992
8. Е.Фендлер, Дж.Фендлер. В кн. *Методы и достижения в физико-органической химии*. Мир, Москва, 1979. С.119
9. М.Г.Кузьмин, Н.К.Зайцев. В кн. *Электрохимия. Итоги науки и техники*. Т.28. ВИНТИ, Москва, 1988. С.248
10. V.F.Tarasov, N.D.Ghatlia, A.L.Buchachenko, N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9517 (1992)
11. P.J.Missel, N.A.Mazer, G.B.Benedek, M.C.Carey. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1264 (1983)
12. E.A.Anianson, S.N.Wall, S.N.Almgen, H.Hoffman, I.Killman, W.Ulbricht, R.Zana, J.Lang, C.Toudre. *J. Phys. Chem.*, **80**, 905 (1976)
13. K.R.Capidas, A.R.Leheney, G.Caminati, N.J.Turro, D.A.Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7335 (1991)
14. Дж.Фрид. В кн. *Метод спиновых меток. Теория и применение*. (Под ред. Л.Берлинера). Мир, Москва, 1979. С.64
15. A.Panata, V.M.Coiro, F.Massa. *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 130 (1992)
16. P.J.Missel, N.A.Mazer, G.B.Benedek, C.Y.Young, M.C.Carey. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044 (1980)
17. M.F.Ottaviani, P.Baglioni, G.Martini. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3146 (1983)
18. P.Baglioni, E.Ferroni, G.Martini, M.F.Ottaviani. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5107 (1984)
19. P.Baglioni, M.F.Ottaviani, G.Martini. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5878 (1986)
20. P.Baglioni. In *Surfactants in Solutions*. V.4. (Eds K.L.Mittal, P.Botharel), Plenum, New York, 1986. P.393
21. P.Baglioni, E.Rivara-Minten, L.Dey, E.Ferroni. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8218 (1990)
22. M.F.Ottaviani, N.D.Ghatlia, N.J.Turro. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6075 (1992)
23. K.R.Gopidas, A.R.Leheney, G.Caminati, N.J.Turro, D.A.Tomalia. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7335 (1991)

24. P.Baglioni, M.F.Ottaviani, G.Martini, E.Ferroni. In *Surfactants in Solutions. V.1.* (Eds K.L.Mittal, B.Lindeman), Plenum, New York, 1984. P.541
25. A.G.Anianson, S.N.Wall, M.Almgren, H.Hoffman, I.Kielmann, W.Ulbricht, R.Zana, J.Long, C.Tondre. *J. Phys. Chem.*, **80**, 905 (1976)
26. K.Kamagava, K.Tajima. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9506 (1993)
27. J.H.Baxendale, M.A.Rodgers. *J. Phys. Chem.*, **86**, 4906 (1982)
28. T.Tominage, S.Matsumoto, T.Koshiha, Y.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 1427 (1988)
29. D.Kuhn, C.A.Craus. *J. Phys. Chem.*, **72**, 3676 (1950)
30. L.Kevan. In *Time Domain Electron Spin Resonance.* (Eds L.Kevan, R.N.Schwartz), Wiley, New York, 1979. Ch.8
31. E.Szajdzinska-Pietek, R.Maldonado, L.Kevan, R.R.M.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4675 (1984)
32. E.Szajdzinska-Pietek, R.Maldonado, L.Kevan, R.R.M.Jones, M.J.Coleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 784 (1985)
33. R.R.M.Jones, R.Maldonado, E.Szajdzinska-Pietek, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1126 (1986)
34. R.Maldonado, E.Szajdzinska-Pietek, L.Kevan, R.R.M.Jones. In *Surfactants in Solutions. V.4.* (Eds K.L.Mittal, P.Botherel), Plenum, New York, 1986. P.253
35. P.Baglioni, E.Ferroni, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4296 (1990)
36. P.Baglioni, L.Kevan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 467 (1988)
37. P.Baglioni, R.Rivara-Minten, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4726 (1988)
38. E.Szajdzinska-Pietek, R.Maldonado, L.Kevan, R.R.M.Jones. *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 514 (1986)
39. P.Baglioni, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **91**, 1516 (1987)
40. P.Baglioni, P.Bongiovanni, R.Rivara-Minten, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5574 (1989)
41. L.Kevan, P.Baglioni. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 275 (1990)
42. P.Narayana, A.S.W.Li, L.Kevan. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3603 (1981)
43. S.Nahimoto, J.K.Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5230 (1983)
44. W.John, R.Strey. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2294 (1988)
45. M.Romanelli, S.Ristory, G.Martini, Y.-S.Kang, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2125 (1994)
46. S.Ristory, G.Martini. *Langmuir*, **8**, 1937 (1992)
47. V.Degiorgio. In *Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions.* (Eds V.Degiorgio, M.Corty). North-Holland, Amsterdam, 1985. P.303
48. D.J.Mitchel, G.J.T.Tiddy, L.Waring, T.Bostock, M.P.McDonald. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 975 (1983)
49. З.Х.Ибрагимова, В.А.Касаикин, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения*, **28A**, 1640 (1986)
50. Ю.А.Захарова, А.Д.Колбановский, Л.А.Криницкая, В.А.Касаикин, А.М.Вассерман. *Высокомол. соединения*, в печати (1994)
51. H.F.Eicke. In *Topics in Current Chemistry.* (Ed. F.L.Boschke). Springer-Verlag, Berlin, 1980. P.86
52. *Reverse Micelles.* (Eds P.L.Luisi, B.E.Straub). Plenum, New York, 1984
53. *Structure and Reactivity in Reversed Micelles.* Elsevier, Amsterdam, 1989
54. W.J.Rosen. *Surfactants and Interfacial Phenomena.* Wiley, New York, 1989
55. J.H.Fendler, E.J.Fendler. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems.* Academic Press, New York, 1975
56. F.M.Menger, G.Sato, G.V.Sanzer, J.R.Dodd. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 909 (1975)
57. H.Yoshioka. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 214 (1981)
58. H.Yoshioka. *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 81 (1983)
59. H.Yoshioka, S.Kazama. *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, 240 (1983)
60. Y.Y.Lim, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7490 (1978)
61. A.Barelli, H.F.Eicke. *Langmuir*, **2**, 780 (1986)
62. G.Haering, P.L.Luigi, H.Hausser. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3574 (1988)
63. C.Kumur, C.Balasubramanian. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1895 (1980)
64. P.Baglioni, N.Makamura, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3856 (1991)
65. H.Caldaruri, A.Caragheorghieopol, M.Dimonil, D.Donescu, I.Dragutan, N.Marinescu. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7109 (1992)
66. P.Ekwall, K.Fontell. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 215 (1970)
67. W.Wong, J.K.Thomas, T.Nowak. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4730 (1977)
68. E.Y.Sheu, S.H.Chen, J.S.Huang. *J. Phys. Chem.*, **91**, 3306 (1987)
69. О.Гриффит, П.Джост. В кн. *Метод спиновых меток. Теория и применение.* (Под ред. Л.Берлинера). Мир, Москва, 1979. С.489
70. Г.Мак-Коннел. В кн. *Метод спиновых меток. Теория и применение.* (Под ред. Л.Берлинера). Мир, Москва, 1979. С.570
71. J.Carneli, O.Sodeman, H.Walderhaug. *Langmuir*, **2**, 51 (1986)
72. A.Kitahara. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2788 (1965)
73. Г.И.Лихтенштейн. *Метод спиновых меток в молекулярной биологии.* Наука, Москва, 1974
74. J.S.Leigh, jr. *J. Phys. Chem.*, **52**, 2608 (1970)
75. J.Hyde, H.M.Swartz, W.E.Antholine. In *Spin Labeling II.* (Ed. L.J.Berliner). Academic Press, New York, 1979. P.71
76. R.S.Sealy, C.C.Felix, J.S.Hyde, H.M.Swartz. In *Free Radicals in Biology.* (Ed. W.A.Pryor). Academic Press, New York, 1980. P.209
77. P.Baglioni, C.M.C.Camby, D.Goldfarb. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2577 (1991)
78. P.J.Bratt, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **97**, 7371 (1993)

SPIN PROBES IN MICELLES

A.M.Wasserman

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science
4, Ul. Kosygina, 117334, Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

The results of investigations of molecular dynamics and structure of direct, reversed and polymer micelles by both EPR and electron spin echo spectroscopy are discussed. Spin probes allow to determine the characteristic rotation time and the shape of micelles. The local molecular mobility and the polarity of different parts of micelle may be also found. Spin probes enable to register the formation of the micelles and the surfactant pre-micellar aggregates and to determine the water properties in the core of reversed micelles. The electron spin echo spectroscopy enable to control the surfactant conformation and the permeability of the micelle hydrocarbon sections.

Bibliography — 78 references.

Received 25th March 1994