

## РАЗМЕРЫ И ОРИЕНТАЦИЯ МИЦЕЛЛ ТРИТОНА X-100 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ТУРБИДИМЕТРИИ

© 2019 г. О. А. Федяева<sup>а,\*</sup>, Е. Г. Пошелюжная<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Омский государственный технический университет, Омск, Россия

\* e-mail: kosatine@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Турбидиметрическим методом определены размеры и ориентация мицелл неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-100 в водных растворах. Показано, что мицеллы представляют собой вытянутые эллипсоиды, изменяющие свою ориентацию по отношению к падающему свету в зависимости от концентрации раствора.

*Ключевые слова:* тритон X-100, мицеллы, турбидиметрия, пространственная ориентация частиц

DOI: 10.1134/S0044453719120070

Тритон X-100 — неионогенное поверхностно активное вещество, которое широко используется в биохимии для солубилизации белков, липосахаридов и других гидрофобных молекул [1], входит в состав сцинтилляционных жидкостей, используемых при измерениях радиоактивности в водных растворах [2]. Он представляет собой полидисперсный препарат моно-*n*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля, содержащий 9–10 оксиэтильных групп в молекуле.

Мицеллы тритона X-100 в водных растворах изучаются достаточно давно [3–17]. Для описания их структуры были предложены две модели частиц — сферические [4–9] и эллипсоидальные [10–17]. Наиболее распространённой в настоящее время является гипотеза о том, что мицеллы данного вещества имеют форму сплюснутых эллипсоидов. Авторы [18] при исследовании размера, формы и пространственного расположения молекул тритона X-100 в агрегированном состоянии установили, что при низких концентрациях его мицеллы являются почти сферическими, а при более высоких концентрациях — эллипсоидальными. О морфологических изменениях мицелл тритона X-100 в водных растворах при добавлении желчных солей сообщается в работе [19]. Трансформацию сферических мицелл в эллипсоидальные авторы объяснили глубоким проникновением молекул желчной кислоты в мицеллы при низком значении pH.

В настоящее время для исследования геометрии структуры макромолекул в растворе используют малоугловое рентгеновское рассеяние [11, 15] и ЯМР-спектроскопию [20]. Эти методы являются универсальными при изучении поверхностно-активных веществ. Полезным дополнением при ис-

следовании их геометрии может стать турбидиметрический метод [21]. Он основан на том, что при прохождении света через коллоидный раствор, в котором отсутствует поглощение, ослабление интенсивности падающего света происходит только за счет его рассеяния дисперсной фазой. При размерах частиц, не превышающих  $1/15$ – $1/10$  длины световой волны и отношении показателей преломления частиц и дисперсионной среды, равном  $n_1/n_2 = 1.15$ – $1.20$ , величина полного светорассеяния подчиняется уравнению Релея.

Целью данной работы явилось исследование возможности применения турбидиметрического метода для определения размера мицелл тритона X-100 в водных растворах.

Растворы для анализа готовили из коммерческого препарата Triton X-100 фирмы SIGMA-ALDRICH последовательным разбавлением  $5.12 \times 10^{-2}$  моль/л раствора деионизованной водой, полученной на приборе “Водолей”. Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) определяли кондуктометрическим методом на приборе Мульти-тест КСЛ. Эта величина при комнатной температуре составила  $1.72 \times 10^{-4}$  моль/л и согласуется с литературными данными [22]. Спектры пропускания приготовленных растворов регистрировали на спектрофотометре Spocol 1500 с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 см. Показатели преломления исходного препарата Triton X-100 и деионизованной воды определяли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М. Они оказались равными 1.4886 и 1.3333 соответственно.

На рис. 1 представлены спектры пропускания водных растворов тритона X-100. Они имеют ха-

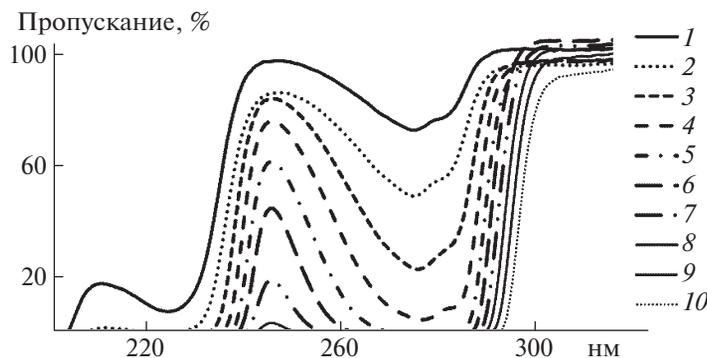


Рис. 1. Спектры пропускания водных растворов тритона X-100 от его концентрации (моль/л): 1 –  $1 \times 10^{-4}$ , 2 –  $2 \times 10^{-4}$ , 3 –  $4 \times 10^{-4}$ , 4 –  $8 \times 10^{-4}$ , 5 –  $1.61 \times 10^{-3}$ , 6 –  $3.2 \times 10^{-3}$ , 7 –  $6.4 \times 10^{-3}$ , 8 –  $1.28 \times 10^{-2}$ , 9 –  $2.56 \times 10^{-2}$ , 10 –  $5.12 \times 10^{-2}$ .

ракетные для феноксильных групп полосы поглощения в области 247–290 нм [22], интенсивность которых изменяется в зависимости от концентрации раствора. При длине волны падающего света, равной 246 нм, поглощение феноксильными группами отсутствует, а интенсивность прошедшего света плавно изменяется с увеличением концентрации раствора. В этих условиях ослабление интенсивности падающего света, вероятнее всего, происходит за счет светорассеяния на мицеллах.

Для проверки данного предположения нами были выполнены расчеты эквивалентных радиусов мицелл тритона X-100 с использованием уравнения Рэлея. Для сферических частиц оно имеет вид:

$$\frac{I_p}{I_0} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 C_V V,$$

где  $I_p$  – полная интенсивность света, рассеянного единицей объема дисперсной системы в секунду;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $\lambda$  – длина волны ( $\lambda = \lambda_{\text{вак}}/n_2$ );  $n_1$  – показатель преломления дисперсной фазы;  $n_2$  – показатель преломления дисперсионной среды;  $C_V$  – объемная доля дисперсной фазы;  $V$  – объем частицы.

Размер частиц вычисляли через мутность системы ( $\tau$ ), которая численно равна световой энергии, рассеиваемой 1 см<sup>3</sup> раствора во всех направлениях, при интенсивности падающего света, равной единице:

$$\tau = I_p/I_0.$$

Мутность системы связана с оптической плотностью или пропусканием соотношениями:

$$\tau = \frac{2.3D}{L} = \frac{-2.3 \lg T}{L},$$

где  $D$  – оптическая плотность;  $T$  – пропускание;  $L$  – толщина слоя системы.

Объем частицы и ее радиус рассчитывали по формулам:

$$V = \frac{\tau}{C_V} \frac{1}{k}; \quad r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}},$$

где

$$k = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2.$$

Для растворов тритона X-100 из спектров пропускания для  $\lambda = 246$  нм были рассчитаны значения мутности и построен график зависимости

$$\frac{\tau}{C_V} = f(C_V).$$

Из графика (рис. 2) видно, что в зависимости от концентрации тритона X-100 растворы отличаются между собой оптическими свойствами. При этом можно выделить растворы, для которых значение функции  $\frac{\tau}{C_V} = f(C_V)$  уменьшается с ростом

объемной доли дисперсной фазы, и растворы, для которых эти значения увеличиваются. Для каждого вида растворов графической экстраполяцией величин  $\tau/C_V$  до  $C_V = 0$  (рис. 3) были найдены объемы частиц и рассчитаны их радиусы. Для

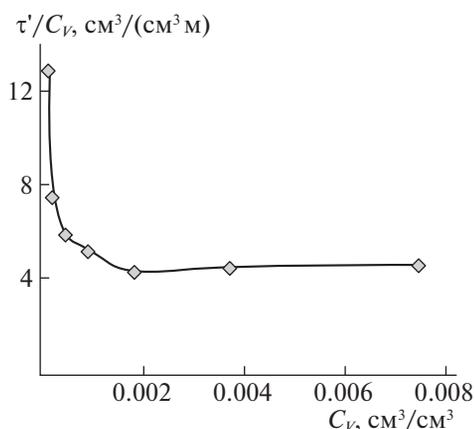


Рис. 2. Кривая изменения мутности раствора от объемной доли тритона X-100.

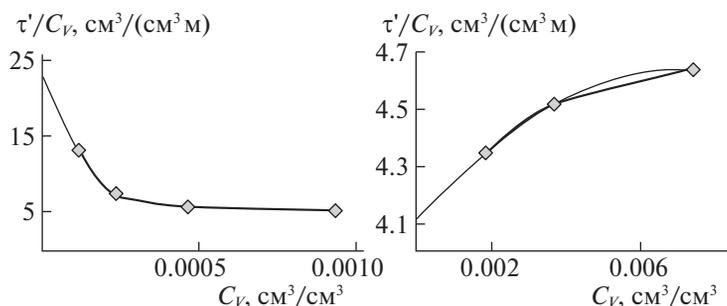


Рис. 3. Графическая экстраполяция участков кривой  $\frac{\tau'}{C_V} = f(C_V)$  на ось ординат.

растворов тритона X-100 с объемной долей дисперсной фазы, равной  $(1.87-7.47) \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3$ , эквивалентный радиус мицелл составил  $6.4 \text{ \AA}$ , а для растворов с содержанием дисперсной фазы  $(1.16-9.34) \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^3$  он оказался равным  $11.4 \text{ \AA}$ . Поскольку размеры мицелл и их форма не могут значительно изменяться с разбавлением растворов, полученные результаты можно объяснить эллипсоидальной формой частиц и их различной ориентацией по отношению к падающему свету. При этом эллипсоиды могут принимать вертикальное или горизонтальное сонаправленное со световым потоком положение в зависимости от концентрации раствора поверхностно-активного вещества.

Полученный нами размер полуоси  $b$  ( $11.4 \text{ \AA}$ ) эллипсоидальных мицелл тритона X-100 согласуются с литературными данными [11, 17]. Эти авторы, предположили, что мицеллы тритона X-100 имеют форму сплюснутого эллипсоида. Несмотря на то, что рассчитанные ими размеры полуоси  $b$  совпали и составляют  $10.4 \text{ \AA}$ , размеры полуоси  $a$  у них значительно различаются:  $20 \text{ \AA}$  [17] и  $34 \text{ \AA}$  [11]. Если бы мицеллы имели форму сплюснутых эллипсоидов, вращающихся вокруг малой оси, то они имели бы одинаковый эквивалентный радиус независимо от их ориентации в растворе по отношению к падающему свету. Мицеллы, имеющие форму вытянутых эллипсоидов, при изменении их положения в растворе могут казаться как частицы с различными радиусами.

Таким образом, турбидиметрическим методом мы определили, что мицеллы тритона X-100 в водных растворах имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения с размерами полуосей  $a = b = 6.4 \text{ \AA}$  и  $c = 11.4 \text{ \AA}$ . Эллипсоиды изменяют свою ориентацию по отношению к падающему свету в зависимости от концентрации раствора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koley D., Bard A.J. // Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2010. V. 107. № 39. P. 16783.
2. Беланов С.В., Каширин И.А., Малиновский С.В. и др. Способ идентификации радионуклидов в пробах с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика. Пат. 2132074 РФ, 1999.
3. Kushner L.M., Hubbard W.D. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1163.
4. Biaselle C.J., Millar D.B. // Biophys. Chem. 1975. V. 3. № 4. P. 355.
5. Corti M., Degiorgio V. // Opt. Commun. 1975. V. 14. № 3. P. 358.
6. Dennis E.A., Ribeiro A.A. // ACS Symposium Ser. 1976. № 34. P. 453.
7. Ribeiro A.A., Dennis E.A. // Biochemistry. 1975. V. 14. № 17. P. 3746.
8. Ribeiro A.A., Dennis E.A. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 16. P. 1746.
9. Wright A.K. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 55. № 1. P. 109.
10. Brown W., Rymden R., Van Stam J., Almgren M., Svenson G. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 6. P. 2512.
11. Robson R.J., Dennis E.A. // Ibid. 1977. V. 81. № 11. P. 1075.
12. Paradies H.H. // Ibid. 1980. V. 84. № 6. P. 599.
13. Rao K.S., Goyal P.S., Dasannacharya B.A. et al. // Pramana. 1991. V. 37. P. 311.
14. Charlton I.D., Doherty A.P. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 34. P. 8327.
15. Goyal P.S., Menon S.V.G., Dasannacharya B.A., Thyagarajan P. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. № 3. P. 2308.
16. Tanford C., Nozaki Y., Ronde M.F. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 16. P. 1555.
17. Baglione M., Poggi G., Ciolli G. et al. // Materials. 2018. V. 11. № 7 (1144).
18. Dencova P.S., Van Lokeren L., Verbruggen I., Willem R. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 35. P. 10935.
19. Patel V., Bharatiya B., Ray D. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 441. P. 106.
20. Mao S.Z., Dy Y.R. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2003. V. 19. № 7. P. 675.
21. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.
22. Мицеллообразование и сольubilизация микроэмульсии / Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. Под ред. В.Н. Измайловой. М.: Мир, 1991. 763 с.