

# ОБРАТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ И ПРОТОМИЦЕЛЛЫ МОНОДОДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА ТЕТРАЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СИСТЕМАХ С ГЕПТАНОМ И НИЛЬСКИМ КРАСНЫМ

© 2022 г. Т. Г. Мовчан<sup>a,\*</sup>, А. И. Русанов<sup>a,b</sup>, Е. В. Плотникова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук,  
Ленинский пр. 31, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: movchan\_tamara@mail.ru

Поступило в редакцию 16 февраля 2022 г.

После доработки 26 февраля 2022 г.

Принято к печати 28 февраля 2022 г.

Методом электронной спектроскопии поглощения исследованы процессы мицеллообразования в системах монододециловый эфир тетраэтиленгликоля ( $C_{12}E_4$ )–гептан (1) и  $C_{12}E_4$ –нильский красный–гептан (2). В системе 1 возникают обратные мицеллы небольшой величины, что затрудняет нахождение критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В связи с этим апробирован метод определения ККМ на основе спектроскопических данных. То же сделано и для системы 2, где появление нильского красного в качестве нано-адсорбента  $C_{12}E_4$  приводит к образованию протомицелл ниже ККМ. Сама ККМ в системе 2 оказывается ниже ККМ в системе 1, что соответствует предсказаниям теории. Использование коммерческого аналога  $C_{12}E_4$  препарата Brij 30 (с содержанием воды 1%) исследована роль воды в образовании обратных мицелл. Полученные результаты согласуются с теоретическими предсказаниями.

**Ключевые слова:** монододециловый эфир тетраэтиленгликоля, Brij 30, нильский красный, *n*-гептан, спектр поглощения, обратные мицеллы, протомицеллы

**DOI:** 10.31857/S0044460X22040060, **EDN:** YH1HW7

Изучение агрегации неионных ПАВ типа  $C_nE_m$  ( $C$  – углеводородные звенья,  $E$  – оксиэтиленовая группа) в неполярных и слабо полярных средах представляет научный интерес в силу недостаточной изученности механизма формирования обратных мицелл в отсутствие воды, а практически – потребностью использования результатов исследования в различных технологических процессах [1–5]. Уже долгое время влияние воды на образование обратных мицелл является предметом дискуссии [6–19]. Несомненно, присутствие воды облегчает образование обратных мицелл и приводит к понижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [6, 13, 17]. Встречались и

утверждения, что образование обратных мицелл в отсутствие воды невозможно вообще, т. е. «сухих» мицелл не существует [7–10, 15]. Однако такие мнения были опровергнуты работами [4, 12, 14, 16]. Нужно отметить, что, ввиду трудности избавиться от воды на практике, особое значение приобрели методы компьютерного моделирования. Недавно расчеты образования «сухих» мицелл были проведены для  $C_{12}E_4$  [18, 19], что повлияло и на выбор реактивов в данной работе. Речь идет о монододециловом эфире тетраэтиленгликоля, который в данном исследовании использовался в двух приобретенных модификациях:  $C_{12}E_4$  с чистотой 99% и его известный коммерческий аналог Brij-30 с чи-

стотой 98%. Последний содержит больше воды (до 1%), так что сравнительное изучение обоих препаратов имело и принципиальное значение.

Для обратных мицелл немаловажным и до сих пор еще дискуссионным [4] остается вопрос о существовании ККМ. Само это понятие связано с резкостью возникновения мицелл (то мицелл не было совсем, а то вдруг их сразу много), а резкость, в свою очередь, сильно зависит от числа агрегации [17]. Для прямых мицелл характерны числа агрегации порядка нескольких десятков, а для обратных они могут быть в пределах одного десятка или даже считанными единицами, что делает мицеллообразование постепенным процессом и ставит существование ККМ под вопрос. Например, в циклогексане число агрегации  $n$  для обратных мицелл Аэрозоля ОТ около 23, и мицеллообразование происходит так же резко, как и для прямых мицелл, а в случае  $C_{12}E_5$   $n \approx 5$  и переход свободных мономеров в мицеллы происходит постепенно [4].

В таких условиях ККМ в обычном понимании не существует, и в качестве ККМ используют концентрацию ПАВ, при которой мицеллы впервые обнаруживаются. Очевидно, этот метод зависит от чувствительности метода исследования мицеллообразования. Ведь, согласно закону действия масс, мицеллы существуют при любых концентрациях ПАВ, только их концентрация может быть слишком мала для обнаружения [20–22]. Для системы  $C_{12}E_4$ –гептан метод светорассеяния [1] дает при 25°C величины  $n = 9$  и ККМ 2.3 г/100 мл. При переводе в моляльность ККМ составляет около 0.0956 моль/кг (при плотности гептана 0.6795 г/см<sup>3</sup>, а  $C_{12}E_4$  – 0.946 г/мл и молекулярной массе 362.54). Для той же системы при 20°C метод малоуглового рассеяния нейтронов [2] дает  $n = 10$  и ККМ 4 мас% (моляльность  $m$  0.115 моль/кг). Данные работ [1, 2] довольно близки, хотя в них использовались разные реактивы. Будем иметь их в виду при оценке наших результатов, полученных методом спектроскопии поглощения.

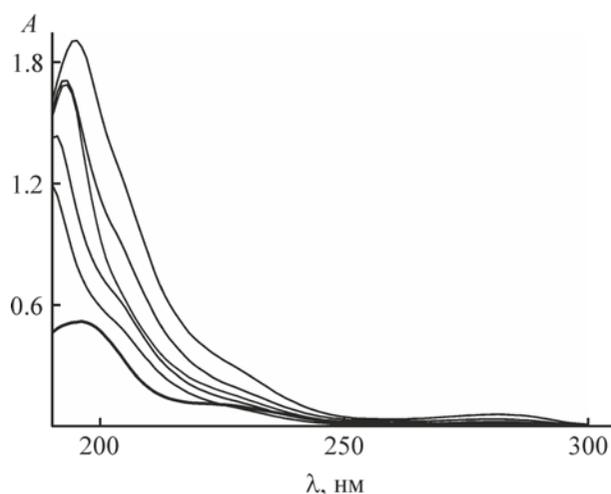
Наш метод также предполагает использование гидрофобного красителя нильского красного. Обычно красители используются в качестве зонда для исследования внутримицеллярной среды. В этой роли многократно выступал и нильский красный [23, 24]. С совсем другой функцией кра-

сителя мы столкнулись при исследовании фталоцианинов [25–28]. Большая молекула красителя в растворе действует как нано-адсорбент [28] в отношении ПАВ и способствует формированию мицеллоподобных частиц (мы назвали их «протомицеллами») на основе солубилизационного ядра. Сформировавшиеся протомицеллы ничем не отличаются от обычных мицелл с солубилизатором, но образуются постепенно и при концентрациях значительно ниже ККМ. Поэтому в наших исследованиях нильского красного будет использоваться как зонд и как возможный нано-адсорбент для образования протомицелл.

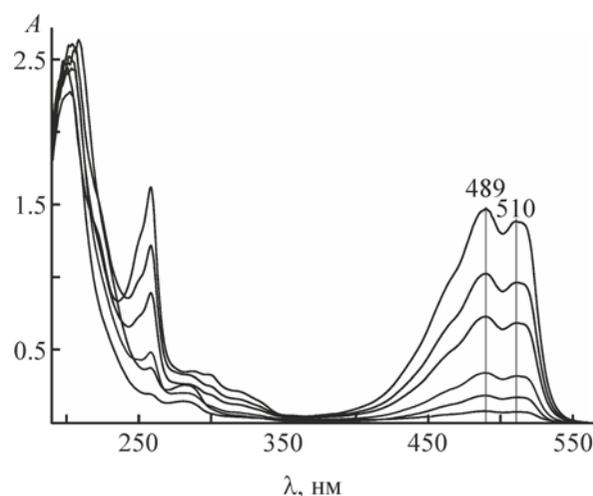
Целью данной работы является изучение агрегации  $C_{12}E_4$  и  $Br_{ij}$  30 в  $n$ -гептане методом электронной спектроскопии поглощения в присутствии нильского красного. В работах [29, 30] приведены спектры поглощения нильского красного в гептане, а в [30] методом спектроскопии поглощения изучен переход свободных молекул нильского красного из гептана в обратные мицеллы анионного ПАВ. В данном исследовании мы также неизбежно столкнемся с влиянием воды и другими проблемами, затронутыми во введении.

На рис. 1 показаны электронные спектры поглощения раствора  $C_{12}E_4$  в гептане в интервале моляльности  $m_1$  0–300 ммоль/кг. Спектр чистого гептана (кривая 1) занимает сравнительно небольшую область УФ диапазона с длиной волны  $\lambda$  190–230 нм и имеет широкую полосу поглощения, характерную для насыщенных углеводородов (алканов и циклоалканов) [31]. С увеличением концентрации  $C_{12}E_4$  в спектрах наблюдается усиление поглощения раствора, а при  $m_1 \geq 30$  ммоль/кг – еще и незначительное смещение максимума полосы ( $\lambda_{max}$ ) в сторону больших длин волн.

Поговорим теперь об использовании нильского красного для исследования агрегации  $C_{12}E_4$  в органической среде. Известно, что нильский красный растворяется как в гептане (до 62 мкг/мл) [32], так и непосредственно в  $C_{12}E_5$  [23], близком по структуре к  $C_{12}E_4$ . Ввиду отклика нильского красного, фиксируемого в спектрах поглощения в этих растворителях, на изменение среды микроокружения, было заманчивым использовать его в качестве зонда и в системе гептан– $C_{12}E_4$  для исследования агрегации неионного ПАВ методом спектроскопии поглощения.



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $C_{12}E_4$  в гептане при концентрациях ПАВ (снизу вверх)  $m_1$ , ммоль/кг: 0, 30.13, 65.3, 131.4, 209.9 и 303.6. Длина оптического пути – 0.1 см.

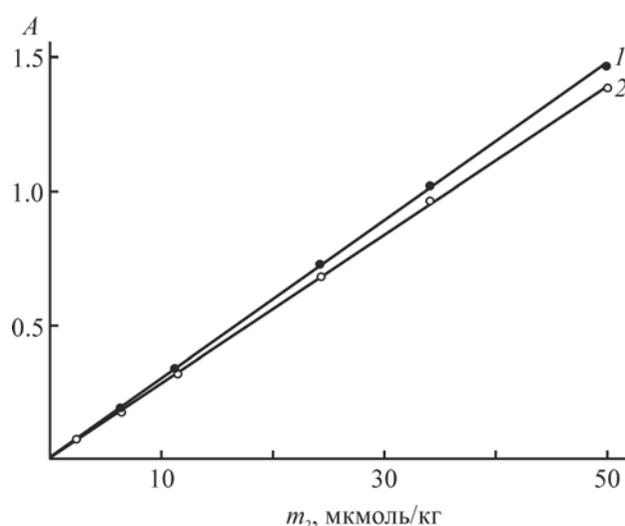


**Рис. 2.** Спектры поглощения в диапазоне длин волн 400–550 нм растворов нильского красного в гептане при концентрациях (снизу вверх)  $m_2$ , мкмоль/кг: 2.4, 6.4, 11.3, 24.2, 34.2 и 50.1. Длина оптического пути – 1 см.

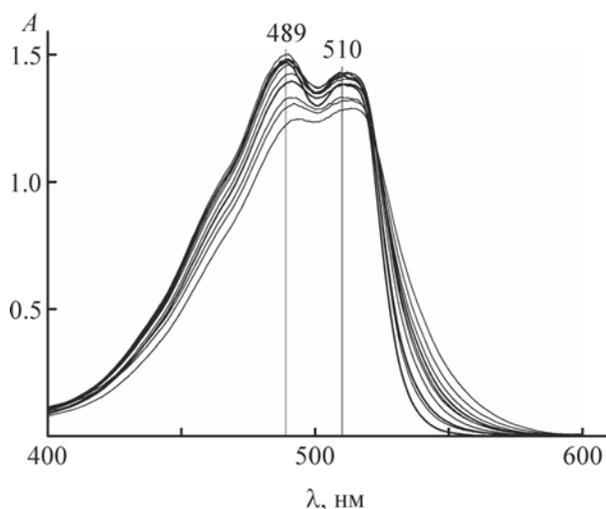
Предварительно были получены электронные спектры поглощения растворов нильского красного в гептане (рис. 2) в интервале концентраций ( $m_2$ ) 2–50 мкмоль/кг. Видно, что спектры в УФ диапазоне содержат узкую высокоинтенсивную полосу с максимумом около 200 нм и менее интенсивную – при 257 нм. В видимом диапазоне (400–550 нм), прозрачном для гептана, наблюдается широкая полоса с двумя максимумами (при 489 и 510 нм) и незначительным поглощением выше 540 нм. Положение максимумов сохраняется во всем исследуемом интервале концентраций нильского красного. На рис. 3 показана зависимость оптической плотности  $A$  при  $\lambda_{\max}$  489 нм (1) и 510 нм (2) от молярности нильского красного ( $m_2$ ) в интервале 2–50.1 мкмоль/кг. Линейный характер обеих кривых указывает на отсутствие каких-либо агрегированных видов нильского красного [29, 30]. Угол их наклона является коэффициентом экстинкции нильского красного в гептане и составляет  $2.96 \times 10^4$  и  $2.79 \times 10^4$  кг/(моль·см) при  $\lambda_{\max}$  489 и 510 нм соответственно.

Полученные данные о характере спектров и их зависимости от концентрации нильского красного хорошо согласуются с известными [29, 30, 33]. В работе [30], как и в нашем исследовании, с увеличением содержания нильского красного не наблюдали ни деформации, ни какого-либо нового

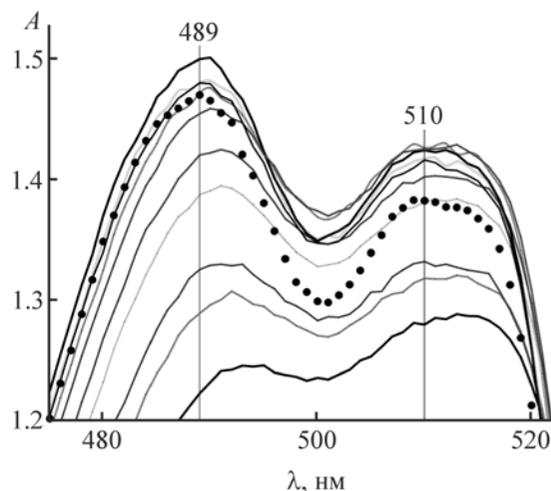
максимума в видимом диапазоне, кроме присутствующих вблизи 489 и 510 нм. Концентрационная зависимость оптической плотности (при 489 нм) в растворителе от содержания нильского красного также соответствовала закону Ламберта–Бера. Согласно работе [33], нильского красного в гептане растворяется до мономеров, а положение максимумов в его спектре поглощения находит-



**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности ( $A$ ) растворов нильского красного в гептане от его содержания ( $m_2$ ) при длинах волн 489 нм (1) и 510 нм (2).



**Рис. 4.** Спектры поглощения в диапазоне длин волн 400–600 нм растворов нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в гептане в присутствии  $C_{12}E_4$  при концентрациях (сверху вниз), ммоль/кг: 28.9, 57.3, 106.7, 0, 127.1, 140, 156.2, 185.5, 202.1 и 243.7.



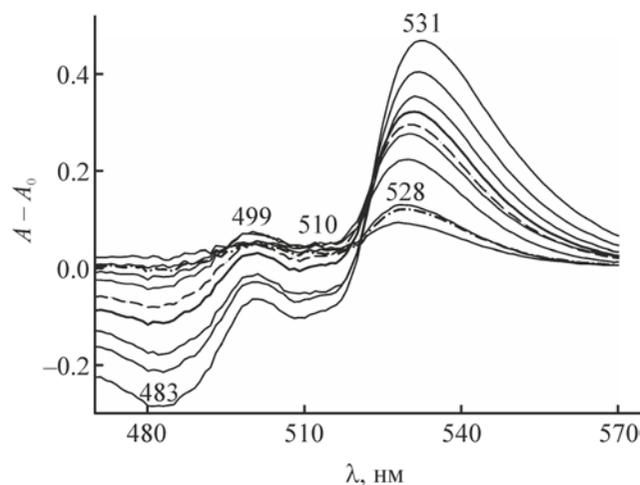
**Рис. 5.** Фрагмент спектров поглощения в диапазоне длин волн 460–530 нм растворов нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в гептане в присутствии  $C_{12}E_4$  при концентрациях (сверху вниз), ммоль/кг: 28.9, 57.3, 44.2, 0 (●), 106.7, 127.1, 140, 156.2, 185.5, 202.1 и 243.7. Длина оптического пути – 1 см.

ся при 488 и 508 нм. В работе [34], наличие этих максимумов объясняют присутствием мономерных молекул красителя с различной ориентацией диэтиламиногруппы относительно плоской части молекулы. Они полагают, что первый (коротковолновый) максимум формируют молекулы с планарной ориентацией диэтиламиногруппы, а второй – с перпендикулярной.

Используя полученную информацию о спектрах поглощения нильского красного в гептане перейдем к системе  $C_{12}E_4$ –гептан–нильский красный с заданным ( $m_2$  50.1 мкмоль/кг) содержанием нильского красного и переменной концентрацией ( $m_1$ )  $C_{12}E_4$ . На рис. 4 и 5 приведены спектры поглощения этой системы в диапазоне длин волн 400–550 нм и интервале  $m_1$  0–250 ммоль/кг. Выбор спектрального диапазона обусловлен прозрачностью в нем  $C_{12}E_4$  и гептана, а также возможностью экспериментального наблюдения за изменениями (под влиянием ПАВ) поглощения нильского красного в характерных для него максимумах. В исследованиях агрегации ПАВ с помощью спектроскопии поглощения красителя часто ориентируются на максимумы в видимом диапазоне спектра [35, 36].

Как следует из рис. 4 и 5, при добавлении  $C_{12}E_4$  к гептану поглощение нильского красного при  $\lambda > 520$  нм увеличивается. В области 489 и 510 нм при небольших количествах (примерно до 30 ммоль/кг) поглощение нильского красного немного усиливается. Но с дальнейшим ростом содержания ПАВ наблюдается снижение оптической плотности ( $A$ ) в обоих (489 и 510 нм) максимумах, наиболее заметное после  $m_1$  127 ммоль/кг и небольшое смещение их положения в более длинноволновую область спектра. Поскольку снижение  $A$  в максимуме 489 нм происходит интенсивнее, чем при 510 нм, то при некоторой концентрации ПАВ соотношение значений оптической плотности в максимумах изменяется на противоположное по сравнению с исходным состоянием без ПАВ.

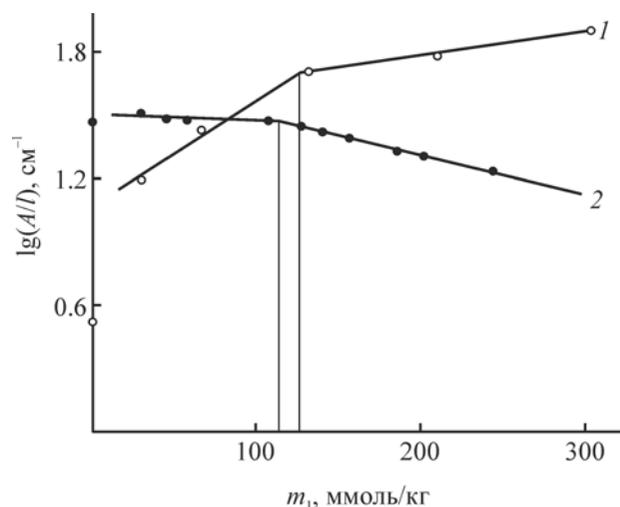
Более ярко эти изменения проявляются на разностных спектрах поглощения нильского красного (в присутствии  $C_{12}E_4$  и без него). В частности, уже заметно появление небольшого пика при 528 нм (рис. 6). При  $m_1 > 127$  ммоль/кг он становится более интенсивным, а его положение находится вблизи 530 нм. В областях максимумов исходных спектров (489 и 510 нм) в разностных спектрах наблюдаются впадины, усиливающиеся по величине



**Рис. 6.** Разностные спектры поглощения нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в гептане, содержащем  $C_{12}E_4$  при концентрациях, ммоль/кг (снизу вверх): 28.9, 44.2, 57.3, 106.7, 127.1, 140, 156.2, 185.5, 202.1 и 243.7.

не с ростом концентрации  $C_{12}E_4$ . Подобные пики и впадины в разностных спектрах поглощения нильского красного в гептане наблюдали авторы [30] в присутствии анионного ПАВ. При содержании 90 мМ. бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия пик зонда находился при 533 нм. Его наличие объясняли положением молекул красителя внутри обратных мицелл, а формирование впадины в области 490–500 нм – уменьшением концентрации нильского красного в гептане вследствие миграции молекул красителя из объема гептана внутрь обратных мицелл.

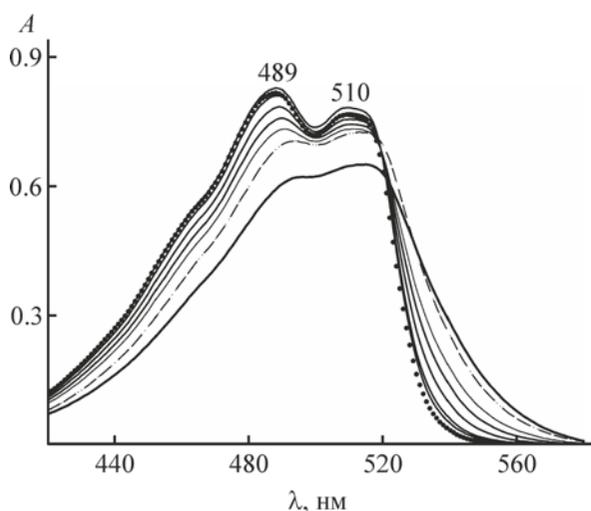
Исходя из этого, приходим к выводу, что наблюдаемые под влиянием  $C_{12}E_4$  изменения в спектрах поглощения нильского красного в гептане объясняются с одной стороны уменьшением концентрации красителя в объеме растворителя, а с другой – небольшим увеличением полярности в микроокружении зонда за счет его взаимодействия с молекулами ПАВ или сформированными мицеллами. Согласно [23], максимумы флуоресценции нильского красного при переходе от органического растворителя (тетрадекана) к  $C_{12}E_5$  смещаются в сторону больших длин волн. В работе [33] сообщается о наличии максимума поглощения в спек-



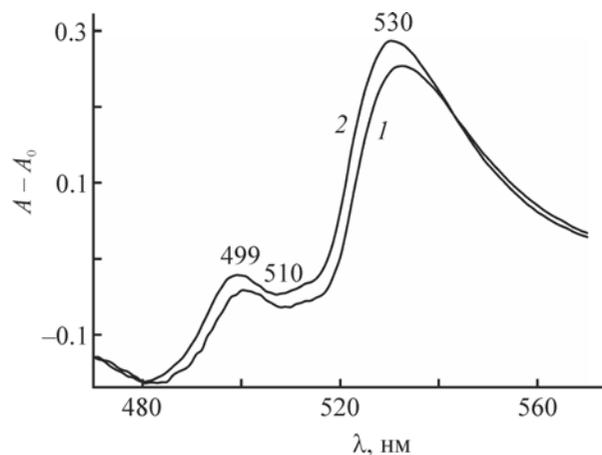
**Рис. 7.** Зависимость приведенной оптической плотности  $\lg(A/l)$  от содержания ПАВ ( $m_1$ ) в максимумах поглощения  $C_{12}E_4$  в гептане (1) и нильского красного (50.1 мкмоль/кг) в растворе  $C_{12}E_5$  в гептане (2), полученные на основе спектров поглощения рис. 1 и 5 (в области 489 нм).

тре нильского красного, находящегося в среде полиметилметакрилата при 535 нм.

На основе приведенных спектров и значений оптической плотности  $A$  в точках максимумов (при  $\lambda_{\max}$ ) рассмотрим теперь зависимости  $\lg(A/l)$ , где  $l$  – длина оптического пути, от концентрации ( $m_1$ )  $C_{12}E_4$  в гептане в отсутствие и в присутствии нильского красного (рис. 7). Кривая 1 построена по данным рис. 1 в отсутствие нильского красного. Она не линейна и не проявляет резкого изменения  $A$  с ростом содержания ПАВ, что характерно для систем с небольшими числами агрегации (5–8 при 20°C [2] и 9 при 25°C). Нелинейный характер функции  $\lg(A/l)$  от  $m_1$  с отсутствием излома затрудняет нахождение ККМ этого ПАВ по абсорбционным спектрам. Заметим, что в случае бромидов цетилтриметиламмония [37] и цетилпиридиния [38] значение ККМ в их водных растворах определялось по излому на концентрационной кривой оптической плотности. Для  $C_{12}E_4$  в гептане мы попытаемся лишь провести его оценку, для чего представим экспериментальную зависимость  $\lg(A/l)$  от  $m_1$  в виде ломаной линии с двумя прямолинейными отрезками (рис. 7, кривая 1). Эти отрезки хорошо аппроксимируются уравнениями:



**Рис. 8.** Спектры поглощения растворов нильского красного (26.5 мкмоль/кг) в гептане в присутствии Brij 30 в диапазоне длин волн 420–580 нм при концентрациях ПАВ (сверху вниз), ммоль/кг: 20, 0 (●), 30, 75, 148.6, 217, 337.5 (штрих-пунктирная линия), 463.9. Длина оптического пути – 1 см.



**Рис. 9.** Разностные спектры поглощения растворов  $C_{12}E_4$  (1) и Brij 30 (2) в гептане в присутствии нильского красного (26.5 мкмоль/кг) при концентрации  $C_{12}E_4$  и Brij 30 220 ммоль/кг.

$$\lg(A/l) = 0.0015 m_1 + 1.0428, R^2 = 0.9628, \quad (1)$$

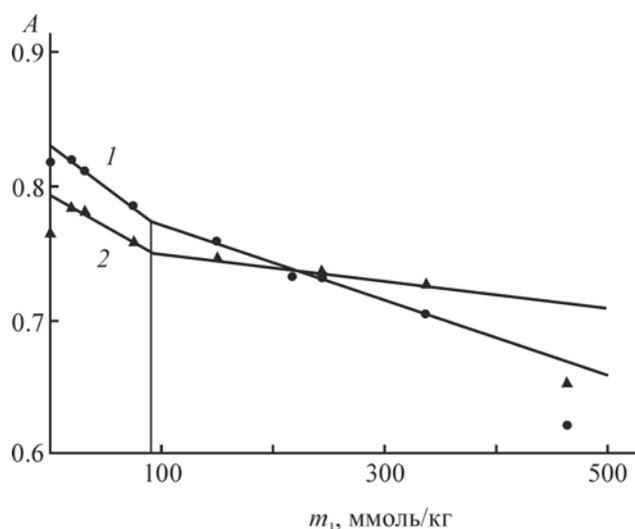
$$\lg(A/l) = 0.0003 m_1 + 1.1951, R^2 = 0.9888. \quad (2)$$

Решение системы уравнений (1) и (2) дает значение  $m_1$  126.6 ммоль/кг. Оно представляется разумной величиной для ККМ, поскольку близко к известным данным [1, 2]. Заметим, что ККМ  $C_{12}E_4$  в гептане намного больше ККМ в воде (0.075 ммоль/л), полученной методом флуоресценции Пирена [39].

На основе спектров, приведенных на рис. 4 и 5, построили зависимость оптической плотности  $\lg(A/l)$  от концентрации  $C_{12}E_4$ , отвечающей максимуму поглощения нильского красного при 489 нм (рис. 7, кривая 2). Эту зависимость можно представить в виде линии с изломом при концентрации  $m_1$  110.6 ммоль/кг, что также можно трактовать как ККМ. На рис. 7 эта концентрация обозначена как  $ККМ_s$ , где индекс s отражает присутствие солюбилизата в мицелле. Заметим, что если часть кривой 1 левее ККМ соответствует мономерам  $C_{12}E_4$ , то такая же часть кривой 2 отвечает протомицеллам, образующимся на молекулах нильского красного в роли нано-адсорбента [28]. Величина ККМ на обеих кривых имеет один и тот же смысл и относится к мицеллообразованию  $C_{12}E_4$ . Но полно-

стью сформировавшаяся протомицелла ничем не отличается от обычной мицеллы с солюбилизатом, а наличие последнего всегда понижает величину ККМ [20–22]. Мы видим, что полученные результаты подтверждают эту закономерность.

До сих пор мы обсуждали данные для наиболее чистого препарата  $C_{12}E_4$ . Теперь обратимся к данным для Brij 30, влажному аналогу  $C_{12}E_4$ , чтобы оценить влияние воды. На рис. 8 показаны спектры поглощения гептановых растворов Brij 30 в присутствии нильского красного (при концентрации 26.5 мкмоль/кг). Прежде всего, следует отметить, что по форме и положению максимумов они похожи на спектры  $C_{12}E_4$  в гептане (в присутствии нильского красного). Поскольку концентрация красителя примерно в два раза меньше, то и значения оптической плотности в соответствующих максимумах – ниже. Но в УФ области поглощение достаточно сильное, что затрудняет анализировать влияние Brij 30 на поглощение нильского красного. В видимом диапазоне спектра можно отметить ту же тенденцию смещения максимумов в сторону больших длин волн (493 и 516 нм) и снижения оптической плотности по мере увеличения содержания Brij 30 в системе. На разностных спектрах (при одинаковой концентрации ПАВ и нильского красного) пик в области 530 нм в случае Brij 30



**Рис. 10.** Определение ККМ в гептановых растворах Brij 30 с помощью нильского красного при концентрации 26.5 мкмоль/кг на основе спектров поглощения в области максимумов 489 (1) и 510 нм (2).

немного выше, чем у  $C_{12}E_4$  (рис. 9).

На основе данных, полученных из спектров рис. 8, на рис. 10 построена зависимость оптической плотности  $A$  растворов Brij 30 в гептане с присутствием нильского красного при длинах волн, отвечающих максимуму поглощения нильского красного в области 489 (кривая 1) и 510 (кривая 2) от концентрации ( $m_1$ ). Пересечение отрезков на линиях 1 и 2, принятое за ККМ, дает значения  $m_1 \approx 90$  ммоль/кг. Оно заметно меньше, чем у  $C_{12}E_4$ . Известно, что добавление воды к обратным мицеллам всегда приводит к понижению ККМ [6, 17]. Таким образом, наши экспериментальные данные подтверждают и эту закономерность. Тут может возникнуть вопрос, правомерно ли делать такой вывод, если концентрация нильского красного в этом сравнении не одна и та же (50.1 и 26.5 мкмоль/кг). Как уже было отмечено выше, солюбилизация нильского красного приводит к снижению ККМ ПАВ, а потому, если бы эффекта воды не было, ККМ для Brij 30 была бы, наоборот, выше, чем для  $C_{12}E_4$ . Таким образом, именно влияние воды приводит к наблюдаемому результату.

Таким образом, исследование системы  $n$ -гептан- $C_{12}E_4$ -нильский красный методом спектроскопии поглощения показало возможность формирования обратных мицелл без заметного добавления воды. Наблюдаемое различие в спек-

тральном поведении нильского красного в гептане в присутствии  $C_{12}E_4$  и Brij 30 может быть связано с влиянием воды, присутствующей в препаратах в незначительном, но разном количестве, на процессы агрегации молекул ПАВ в гептане.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования ассоциации в гептане неионных ПАВ типа  $C_nE_m$  проводили на примере монододецилового эфира тетраэтиленгликоля  $C_{12}E_4$  (99%, Sigma Aldrich). Кроме того, исследовали и его коммерческий аналог – Brij 30 (Acros Organics) с содержанием основного вещества 98% и воды менее 1%. В качестве растворителя ПАВ использовали  $n$ -гептан (99.8%, Sigma Aldrich,  $d$  0.6795 г/см<sup>3</sup>), который использовали без дальнейшей очистки. В качестве зонда, чувствительного к изменениям в микроокружении при локализации в обратных мицеллах ПАВ, использовали сольватохромный краситель: 9-диэтиламино-5*H*-бензо[ $\alpha$ ]феноксазин-он-5 (нильский красный, 99%, Acros Organics).

Главной методикой в исследованиях являлась спектрофотометрия – измерение оптической плотности  $A$  раствора в зависимости от длины световой волны  $\lambda$  и наблюдение за характерными длинами волн при изменении концентрации  $C_{12}E_4$  в отсутствие или в присутствии нильского красного. Для выявления характерной длины волны и коэффициента экстинкции мономеров нильского красного в  $n$ -гептане предварительно были зарегистрированы спектры поглощения растворов красителя в интервале концентраций  $m_2$  6–50.1 мкмоль/кг. Поскольку плотность гептана отличается от единицы, то приготовленные растворы весовым способом удобнее было выражать в моль/кг, как это представлено в работе [2], а не в моль/л, где в расчетах концентрации нужно было учитывать значение плотности растворителя.

Измерения спектров поглощения растворов  $C_{12}E_4$  в  $n$ -гептане проводили в интервале концентраций ПАВ  $m_1$  30–305 ммоль/кг. В системах  $C_{12}E_4$ -нильский красный-гептан и Brij 30-нильский красный-гептан концентрации нильского красного были постоянными и составляли 50.1 и 26.5 мкмоль/кг соответственно, а содержание ПАВ изменялось в диапазоне 20–500 ммоль/кг.

Растворы  $C_{12}E_4$  в гептане в присутствии нильского красного ( $m_2 = \text{const}$ ) с изменяющимися кон-

центрациями ПАВ ( $m_1$ ) готовили путем разбавления исходного раствора ( $m_1$  243.7 ммоль/кг и  $m_2$  50.1 мкмоль/кг) раствором нильского красного ( $c_2$  50.1 мкмоль/кг) в гептане без ПАВ, что обеспечивало постоянство в содержании нильского красного в системах с ПАВ переменной концентрации. В случае Brij 30 исходный раствор содержал ПАВ в количестве  $m_1$  337.5 ммоль/кг, нильского красного –  $m_2$  26.5 мкмоль/кг. Разбавление же осуществлялось раствором нильского красного в гептане при  $m_2$  26.5 мкмоль/кг.

В процессе приготовления и подготовки растворов к измерениям следили за минимальным временем их контакта с воздухом (использовали сосуды и кюветы с плотно закрывающимися крышками, периодически измеряли их массу), чтобы минимизировать погрешности в расчетах значений НПАВ из-за летучести растворителя.

Спектры поглощения систем регистрировали при комнатной температуре (25°C), используя спектрофотометр Unicо UV-2800 и кварцевые кюветы с длиной оптического пути  $l$  0.1 и 1 см (в зависимости от концентрации раствора) и плотно закрывающимися крышками по методике, описанной в работе [40].

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мовчан Тамара Григорьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6249-6732>

Русанов Анатолий Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8972-1220>

Плотникова Елена Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3265-3917>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме Физико-химические проблемы создания эффективных нано- и супрамолекулярных систем (регистрационный номер темы 122011300052-1) при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00641).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.И. Русанов является главным редактором Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова А.В., Корецкий А.Ф., Соколовская Н.А. // Коллоид. ж. 1976. Т. 38. № 4. С. 726.
2. Ravey J.C., Buzier M., Picot J.C. // J. Colloid Interface Sci. 1984. Vol. 97. N 1. P. 9. doi 10.1016/0021-9797(84)90269-8
3. Correa N.M., Silber J.J., Riter R.E., Levinger N.E. // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 4569. doi 10.1021/cr200254q
4. Smith G.N., Brown P., Rogers S.E., Eastoe J. // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 3252. doi 10.1021/la400117s
5. Kurtanidze M., Butkhuzi T., Rukhadze M., Kokiashvili N., Bezarashvili G., Marcus J., Werner K., Sigua K. // Colloids Surf. (A). 2017. Vol. 519. P. 98. doi 10.1016/j.colsurfa.2016.05.024
6. Eicke H.-F., Christen H. // Helv. Chim. Acta. 1978. Vol. 61. P. 2258. doi 10.1002/hlca.19780610631
7. Ruckenstein E., Nagarajan R. // J. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. P. 1349. doi 10.1021/j100448a013
8. Nagarajan R., Ruckenstein E. // Langmuir. 1991. Vol. 7. P. 2934. doi 10.1021/la00060a012
9. Chowdhary J., Ladanyi B.M. // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. P. 15029. doi 10.1021/jp906915q
10. Fathi H., Kelly J.P., Vasquez V.R., Graeve O.A. // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 9267. doi 10.1021/la300586f
11. Lemyre J.-L., Lamarre S., Beaupré A., and Ritcey A.M. // Langmuir. 2010. Vol. 26. N 13. P. 10524. doi 10.1021/la100541m
12. Bradley-Shaw J.L., Camp P.J., Dowding P.J., Lewtas K. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 11. P. 4321. doi 10.1021/acs.jpcc.5b00213
13. Khoshnood A., Firoozabadi A. // Langmuir. 2015. Vol. 31. N 22. P. 5982. doi 10.1021/la504658u
14. Smith G.N., Brown P., James C., Rogers S.E., Eastoe J. // Colloids Surf. (A). 2016. Vol. 494. P. 194. doi 10.1016/j.colsurfa.2016.01.020
15. Eskici G., Axelsen P.H. // J. Phys. Chem. (B). 2016. Vol. 120. P. 11337. doi 10.1021/acs.jpcc.6b06420
16. Urano R., Pantelopulos G.A., Straub J.E. // J. Phys. Chem. (B). 2019. Vol. 123. N 11. P. 2546. doi 10.1021/acs.jpcc.8b07847
17. Русанов А.И. // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 5. С. 604; Rusanov A.I. // Colloid J. 2020. Vol. 82. N 5. P. 560. doi 10.1134/S1061933X20050130
18. Волков Н.А., Щёкин А.К., Посысов М.В., Ерошкин Ю.А., Аджемян Л.Ц. // Тезисы докл. междунауч. конф. «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии». Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. С. 418.
19. Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Ерошкин Ю.А., Волков Н.А. // Коллоид. ж. 2022. Т. 84. № 1. С. 114. doi 10.31857/S0023291222010128
20. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992.
21. Rusanov A.I. Micellization in Surfactant Solutions. Chemistry Reviews. Reading: Harwood Academic Publ., 1996. Vol. 22. Pt 1.

22. *Rusanov A.I., Щёкин А.К.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Лань, 2016.
23. *Hungerford G., Castanheira E.M.S., Real Oliveira E.C.D., da Graça Miguel M., Burrows H.D.* // *J. Phys. Chem. (B)*. 2002. Vol. 106. N 16. P. 4061. doi 10.1021/jp013047v
24. *Stuart M.C.A., van de Pas J.C., Engberts J.B.F.N.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2005. Vol. 18. P. 929. doi 10.1002/roc.919
25. *Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В.* // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 425. С. 60; *Rusanov A.I., Movchan T.G., Plotnikova E.V.* // *Doklady Phys. Chem.* 2020. Vol. 495. P. 181. doi 10.1134/S0012501620120027
26. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. ж. 2021. Т. 83. № 3. С. 335; *Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V.* // *Colloid. J.* 2021. Vol. 83. P. 356. doi 10.1134/S1061933X21030121
27. *Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В.* // Коллоид. ж. 2021. Т. 83. № 4. С. 443; *Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V.* // *Colloid. J.* 2021. Vol. 83. P. 468. doi 10.1134/S1061933X21040062
28. *Rusanov A.I.* // *Colloids Surf. (A)*. 2021. Vol. 629. P. 127453. doi 10.1016/j.colsurfa.2021.127453
29. *Ray A., Das S., Chattopadhyay N.* // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. P. 15. doi 10.1021/acsomega.8b02503
30. *Datta A., Mandal D., Pal S. K., Bhattacharyya K.* // *J. Phys. Chem. (B)*. 1997. Vol. 101. P. 10221. doi 10.1021/jp971576m
31. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия: 1973. 248 с.
32. *Greenspan P., Fowler S.D.* // *J. Lipid Res.* 1985. Vol. 26. P. 781.
33. *Dutta A.K., Kamada K., Ohta K.* // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 1996. Vol. 93. P. 57. doi 10.1016/1010-6030(95)04140-0
34. *Алексеева В.И., Закирина А.М., Ибраев Н.Х., Маринина Л.Е., Савина Л.П.* // *ЖФХ*. 2005. Т. 79. С. 497; *Alekseeva V.I., Marinina L.E., Savvina L.P., Zikirina A.M., Ibraev N.Kh.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2005. Vol. 79. N 3. P. 415.
35. *Гайнанова Г.А., Валеева Ф.Г., Кушназарова Р.А., Бекмухаметова А.М., Захаров С.В., Миргородская А.Б., Захарова Л.Я.* // *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 7. С. 1159; *Gaynanova G.A., Valeeva F.G., Kushnazarova R.A., Bekmukhametova A.M., Zakharov S.V., Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2018. Vol. 92. N 7 P. 1400. doi 10.1134/S0036024418070129
36. *Rehman A., Usman M., Bokhari T.H., Abd Ur Rahman H.M., Mansha A., Siddiq M., Rasheed A., Un Nisa M.* // *Colloids Surf. (A)*. 2020. Vol. 586. P. 124241. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.124241
37. *Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В., Усъяров О.Г.* // Коллоид. ж. 2013. Т. 75. № 3. С. 351; *Movchan T.G., Plotnikova E.V., Us'yarov, O.G.* // *Colloid. J.* 2013. Vol. 75. P. 319. doi 10.1134/S1061933X13030137
38. *Greksáková O., Oremusová J., Vojteková M., Kopecký F.* // *Chem. Pap.* 1994. Vol. 48. N 5. P. 300.
39. *Mohr A., Talbiersky P., Korth H.-G., Sustmann R., Boese R., Blaser D., Rehage H.* // *J. Phys. Chem. (B)*. 2007. Vol. 111. N 45. P. 12985. doi 10.1021/jp0731497
40. *Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В., Соболева И.В., Русанов А.И.* // Коллоид. ж. 2017. Т. 79. № 3. С. 313; *Movchan T.G., Plotnikova E.V., Soboleva I.V., Rusanov A.I.* // *Colloid. J.* 2017. Vol. 79. P. 368. doi 10.1134/S1061933X17030115

## Reverse Micelles and Protomicelles of Tetraethylene Glycol Monododecyl Ether in Systems with Heptane and Nile Red

T. G. Movchan<sup>a,\*</sup>, A. I. Rusanov<sup>a,b</sup>, and E. V. Plotnikova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

<sup>b</sup> *Mendeleev Center, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

\*e-mail: [movchan\\_tamara@mail.ru](mailto:movchan_tamara@mail.ru)

Received February 16, 2022; revised February 26, 2022; accepted February 28, 2022

The processes of micellization in the systems tetraethylene glycol monododecyl ether (C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>)–heptane (1) and C<sub>12</sub>E<sub>4</sub>–nile red–heptane (2) have been studied by electron absorption spectroscopy. In system 1, reverse micelles of small size appear, which makes it difficult to find the critical micelle concentration (CMC). In this regard, a method for determining CMC based on spectroscopic data was tested. The same was done for system 2, where the appearance of nile red as a C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> nano-adsorbent leads to the formation of protomicelles below the CMC. The CMC itself in system 2 turns out to be lower than the CMC in system 1, which corresponds to the predictions of the theory. The role of water in the formation of reverse micelles was studied using a commercial analogue of C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> preparation Brij 30 (with a water content of 1%). The results obtained are consistent with theoretical predictions.

**Keywords:** tetraethylene glycol monododecyl ether, Brij 30, nile red, *n*-heptane, absorption spectra, reverse micelles, protomicelles