

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მანონი კურტანიძე

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

ქიმიის დეპარტამენტი

შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა ულტრაიისფერი-
ხილული სპექტროსკოპული მეთოდით

ს ა დ ო ქ ტ ო რ ო დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

წარმოდგენილი ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელები:

სადოქტორო პროგრამის კოორდინატორი:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,

პროფესორი, საქართველოს

მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი

შოთა სამსონია

სამეცნიერო ხელმძღვანელი:

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,

ასოცირებული პროფესორი

მარინა რუხაძე

თბილისი

2019

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Manoni Kurtanidze

Faculty of Exact and Natural Sciences

Chemistry Department

Thesis on the Theme:

**Study of the Microenvironment of Reverse Microemulsions
with UV-visible Spectroscopic Method**

Presented to Obtain Academic Degree of Doctor of Chemistry

Coordinator of Doctoral Program:

Doctor of Chemical Sciences, Professor,

Full Member of the Georgian National Academy of Sciences

Shota Samsonia

Scientific Supervisor:

Doctor of Chemical Sciences,

Associate Professor

Marina Rukhadze

Tbilisi

2019

ანოტაცია

შესწავლილია ანიონური ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის და არაიონური ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით. შესწავლილია აგრეთვე შერეული შებრუნებული მიკროემულსიების სტრუქტურა ბიოლოგიური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნატრიუმის ქლატით მოდიფიცირების პირობებში.

გამოკვლეულია ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების კონცენტრაციის გავლენა ოპტიკური სინჯის აბსორბციულ ელექტრონულ სპექტრებზე. სპექტრულ ცვლილებებს იწვევს ო-ნიტროანილინის შეკავშირება შებრუნებული მიცელების პოლარულ თავურ ჯგუფებთან, რის გამოც ბატოქრომულ გადანაცვლებას აქვს ადგილი ჰექსანში გადაღებულ სპექტრებთან შედარებით. განსაზღვრულია ოპტიკური სინჯის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების კონსტანტები K_b კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური ბუნების დანამატების თანაობისას შებრუნებული მიცელების წყლის წვეთებში.

Summary

The microenvironment of water droplets of ionic sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate and nonionic polyoxyethylene (4) lauryl ether reverse micelles was studied with an UV-visible spectroscopic method by using of o-nitroaniline as molecular probe. The structure of mixed reverse microemulsions in the presence of biosurfactant sodium cholate was also investigated. Binding of o-nitroaniline to the polar head groups of reverse micelles causes spectral changes, i.e. bathochromic shift take place if compare with spectra of optical probe in hexane. Influence of concentration of surfactant on the absorption electronic spectra of molecular probe was investigated. The binding constant K_b of optical probe o-nitroaniline to the reverse micelles was determined in the presence of kosmotropic and chaotropic ionic and nonionic additives in the water droplets of reverse micelles.

შინაარსი	83
1. შესავალი	7
2. ლიტერატურის მიმოხილვა	11
2.1. მიკროემულსიების ზოგადი მიმოხილვა	11
2.2. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მოლეკულები და შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა.....	13
2.2.1. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურული ასპექტები	13
2.2.2. შერეული მიკროემულსიები.....	16
2.2.3. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები	19
2.3. მიცელების გულში ჩაჭერილი წყალი	20
2.3.1. ორგანული გამხსნელები, როგორც მიცელის „შემაწებელი“ აგენტები.....	23
2.4. შებრუნებული მიკროემულსიების შესწავლის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები.	26
2.4.1. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდით	26
2.4.2. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდით.....	29
2.4.3. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის კვლევის კონდუქტომეტრიული მეთოდი	33
2.4.4. ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია	36
2.4.4.1. ნიტროანილინები როგორც ოპტიკური სინჯები	40
2.5. ჰოფმაისტერის სერია (ლიოტროპული რიგი).....	49
3. ექსპერიმენტული ნაწილი	53
3.1. გამოყენებული რეაქტივები, აპარატურა, შესრულების ტექნიკა.....	53
3.2. მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების გამოსათვლელი ფორმულები	54
4. შედეგები და განსჯა.....	58
4.1. იონური ზანი-ის AOT-ის უწყლო და წყლიანი მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა.....	58

4.1.1. კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე.....	61
4.1.2. კოსმოტროპული და ქაოტროპული არაიონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე.....	67
4.1.3. კათიონების გავლენის შესწავლა AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე	74
4.2. Brij-30-ის უწყლო და წყლიანი შებრუნებული მიკროემულსიის შესწავლა	77
4.2.1. Brij-30-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე იონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა.....	78
4.2.2. Brij-30-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე იონური ნივთიერებების pH-ის გავლენის შესწავლა	85
4.3. შერეული მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა	89
4.3.1. AOT და Brij-30-ის უწყლო და წყლიანი შერეული სისტემების მიკროგარემოს შესწავლა	89
4.3.1.1. AOT-ის და Brij-30-ის შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა იონური ნივთიერებების თანაობისას.....	91
4.3.2. AOT-ის და Brij-30-ის შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა არაიონური ნივთიერებების თანაობისას	94
4.3.3. Brij-30-ისა და AOT-ის უწყლო და წყლიანი შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა	95
4.3.4. Brij-30-ისა და AOT-ის შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე იონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა	97
4.3.5. ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირებული AOT-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა	99
4.3.5.1. ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირებული Brij-30-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა	103
5. დასკვნები	105
6. გამოყენებული ლიტერატურა	108

შესავალი

აქტუალობა. მიკროემულსიური სისტემები ბიოლოგიური მემბრანების საუკეთესო ხელოვნურ მოდელს წარმოადგენს მათი სტრუქტურის მსგავსების გამო. პირდაპირი მიკროემულსიების გარდა, მემბრანული სტრუქტურების ანალოგიურ სურათს ქმნის შებრუნებული მიცელები. შებრუნებულ მიცელებში მიმდინარე ბიოლოგიური პროცესები კარგად იმეორებს მათ მიმდინარეობას მემბრანულ გარემოში, მათ გულში სოლუბილიზირებული წყალი კი ბიოლოგიურ სისტემებში ჩაჭერილი წყლის საუკეთესო მოდელად გვევლინება. აქედან გამომდინარე, შებრუნებული მიცელების გულში მყოფი წყლის თვისებების კვლევა განსაკუთრებული აქტუალობით გამოირჩევა.

მნიშვნელოვანია მიკროემულსიების ძირითად მახასიათებლებზე იონური და არაიონური დანამატების გავლენა, წყლის სტრუქტურაზე მათი განსხვავებული მოქმედების გამო, კერძოდ, შებრუნებული მიცელების წყლის წვეთებში კოსმოტროპული და ქაოტროპული ბუნების იონური და არაიონური დანამატების შეტანა ცვლის ფაზათა გამყოფ ზედაპირთან მიმდებარე პერიფერიული წყლის სტრუქტურას. ამასთან, ჰოფმაისტერის რიგის კოსმოტროპული (სტრუქტურის მომაწესრიგებელი) და ქაოტროპული (სტრუქტურის დამარღვეველი) იონების გავლენა განსხვავებულია.

შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს ულტრაიისფერი-ხილული სპექტრომეტრიის მეთოდით კვლევა ოპტიკური სინჯების გამოყენებით ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების იონურ ცენტრთან ახლოს მდებარე წყლის აგრეგატების თვისებების შესწავლის უნიკალურ შესაძლებლობას იძლევა. ეს ნიშნავს, რომ დამატებითი ინფორმაცია შეიძლება იქნას მიღებული შებრუნებული მიცელის პოლარული გულის ბუნების შესახებ.

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ანიონური ტიპის ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) და ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის (Brij-30) შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესწავლა განსხვავებული ბუნების იონური და არაიონური დანამატების პირობებში ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიული მეთოდით ოპტიკურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის გამოყენებით. ამ მიზნის მისაღწევად დასახული იქნა შემდეგი ამოცანები: ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების კონცენტრაციის გავლენის შესწავლა ოპტიკური სინჯის აბსორბციულ ელექტრონულ სპექტრებში ცვლილებებზე; ორთო-ნიტროანილინის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების კონსტანტების განსაზღვრა; აღნიშნულ მუდმივებზე კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური და არაიონური ბუნების დანამატების გავლენის შესწავლა.

წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანი იყო აგრეთვე შერეული შებრუნებული მიკროემულსიური სისტემების სტრუქტურის შესწავლა.

სამეცნიერო სიახლე. ჩატარებული კვლევა განეკუთვნება ფუნდამენტური კვლევების კატეგორიას.

შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოზე იონური და არაიონური ბუნების დანამატების გავლენის შესწავლის შედეგად გამოვლინდა ის კანონზომიერებები, რომლებიც განსაზღვრავს წყლის სტრუქტურას წყალი/ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ფაზათა შორის ზედაპირთან ანუ ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების პოლარულ ჯგუფებთან.

კვლევებმა საშუალება მოგვცა შეგვეფასებინა ორთო-ნიტროანილინის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების კონსტანტები კოსმოტროპული და ქაოტროპული ბუნების იონების და არაიონური დანამატების თანაობისას.

ნაშრომის თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა. თეორიული მნიშვნელობა მოიცავს მცირე ზომის ღრმულებში ჩაჭერილი წყლის უნიკალური

სტრუქტურის და თვისებების შესწავლის სფეროს, ბიომემბრანების სტრუქტურის ხელოვნური დუბლირების და ხელოვნური მემბრანების მოდელების თვისებების შესწავლის საინტერესო მიმართულებებს.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება უკავშირდება მიკროემულსიების, როგორც კოლოიდური ქიმიის ერთ-ერთი უნიკალური სისტემის შესწავლის სფეროს; შესწავლილი მიკროემულსიების შესაძლო გამოყენებას, როგორც ორგანიზმში წამლების გადამტანები და როგორც წყალში ხსნადი ნივთიერებების შერჩევითი მასოლუბილიზირებელი სისტემები.

ნაშრომი მოცემულია 123 ნაბეჭდ გვერდზე, მოიცავს 56 ნახაზს. გამოყენებულია 186 დასახელების ლიტერატურული წყარო.

თემასთან დაკავშირებით გამოქვეყნებულია 8 სამეცნიერო ნაშრომი, აქედან 5 იმპაქტ-ფაქტორიან ჟურნალში. მათშორის დისერტაციის ირგვლივ გამოქვეყნებულია 3 სამეცნიერო ნაშრომის სახით, ამასთან 1 შრომა იმპაქტ-ფაქტორიან ჟურნალში:

1. M. Kurtanidze, M. Eliashvili, G. Bezarashvili, M. Rukhadze. „INVESTIGATION OF INFLUENCE OF SALT ADDITIVES ON THE BINDING PROCESS OF MOLECULAR PROBE TO AOT REVERSE MICELLES“. Georgia Chemical Journal. 18, N1, Pages 81-84, 2018.
2. M. Kurtanidze, S. Kadagishvili, G. Bezarashvili, M. Rukhadze. „STUDY OF INFLUENCE OF ADDITIVES OF SOME HALIDES ON THE MICROENVIRONMENT OF BRIJ-30 REVERSE MICELLES WITH AN UV-VISIBLE SPECTROSCOPIC METHOD“. Georgia Chemical Journal. 18, N1, Pages 94-98, 2018.
3. M. Kurtanidze, T. Butkhuzi, M. Rukhadze, N. Kokiashvili, G. BezaraSvili, J. Marcus, W. Kunz, K. Sigua. „Study of structural changes of water confined in Brij-30 reverse micelles: Revealing influence of ionic additives“ Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects. Volume 519, Pages 98-105, 2017.

სადისერტაციო ნაშრომში მიღებული შედეგები წარმოდგენილი იყო 4 საერთაშორისო კონფერენციაზე:

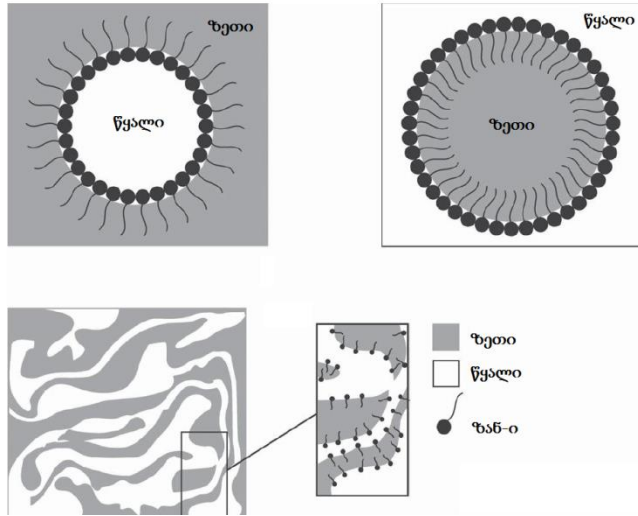
1. World Congress on Chemistry, Study of Structure of Nonionic Reverse Micelles Modified with Sodium Cholate, 15-17 ნოემბერი, 2018 წელი, რომი, იტალია.
2. 21st International Symposium on Surfactants in Solution (sis 2016), Investigation of the Microenvironment of Brij 30 Reverse Micelles by Ultraviolet-visible Spectroscopy on the Basis of Molecular Probe. 5-11 ივნისი, 2016 წელი, ჯინანი, ჩინეთი.
3. Colloids 2014, Study of structural changes of water confined in the AOT and Brij-30 reverse micelles by UV-visible spectroscopy, 7-9 ივლისი, 2014 წელი, ლონდონი, დიდი ბრიტანეთი.
4. 14th European Student Colloid Conference, Investigation of influence of kosmotropic and chaotropic additives on the binding of O-Nitroaniline to reverse micelles of AOT in n-Hexane, 9-13 ივნისი, 2013 წელი, პოტსდამი, გერმანია

2. ლიტერატურის მიმოხილვა

2.1. მიკროემულსიების ზოგადი მიმოხილვა

მიკროემულსიები მინიმუმ სამი კომპონენტისგან შემდგარი, თერმოდინამიკურად სტაბილური, გამჭვირვალე სისტემებია. მიკროემულსიების შემადგენელი კომპონენტებია ზეთის ფაზა, წყლის ფაზა და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება (ზან). ზოგიერთ შემთხვევაში ემატება მეოთხე კომპონენტი, თანა-ზანი [1]. მიკროემულსიები არიან თხევადი სისტემები და იქცევიან როგორც ნიუტონის სითხეები და არ გამოირჩევიან მაღალი სიმკვრივით [2, 3].

კომპონენტებს შორის თანაფარდობაზე დამოკიდებულებით, განასხვავებენ პირდაპირ, ანუ ნორმალურ და შებრუნებულ მიკროემულსიებს. მიკროემულსიების მიკროსტრუქტურის ცვლილებას ზეთი-წყალში მიკროემულსიიდან, სადაც ზეთის წვეთები დისპერგირებულია წყლის ფაზაში (ნორმალური მიკროემულსია), წყალი-ზეთში მიკროემულსიამდე, სადაც წყლის წვეთები დისპერგირებულია ზეთის ფაზაში (შებრუნებული მიკროემულსია), განაპირობებს მიკროემულსიების შემადგენელ კომპონენტებს შორის თანაფარდობა. გარდა ამისა არსებობს სამფაზიანი, შუალედური მიკროემულსიური სისტემები (წყალი/ზეთი და ზეთი/წყალი), რომელშიც წონასწორობაშია მცირედ ჭარბი ზეთი და მცირედ ჭარბი წყალი [4-6].



ნახაზი 2.1. განსხვავებული ტიპის მიკროემულსიური სისტემების დიაგრამა: 1) წყალი/ზეთი მიკროემულსია, 2) ზეთი/წყალი მიკროემულსია და 3) ურთიერთუწყვეტი მიკროემულსია

პრაქტიკულად, ძირითადი განსხვავება ემულსიასა და მიკროემულსიას შორის მდგომარეობს მათი ჩამოყალიბების პროცესში. ემულსიებს აქვთ შედარებით მაღალი ზედაპირული დაჭიმულობა, კინეტიკურად არასტაბილური სისტემებია და საბოლოოდ იყოფიან ფაზებად, მაშინ როცა მიკროემულსიები თერმოდინამიკურად სტაბილური სისტემებია [7, 8]. სხვა მნიშვნელოვანი განსხვავება არის მათი გარეგანი სახე. მიკროემულსიებისგან განსხვავებით, ემულსიები არიან შემღვრეული გაუმჭვირვალე სისტემები. გარდა ამისა ისინი განსხვავდებიან მომზადების მეთოდებითაც, ემულსიებს მოსამზადებლად სჭირდებათ დიდი ენერჯია [9]. მაშინ, როდესაც მიკროემულსიები ფორმირდებიან სპონტანურად, საშუალოდ 10 დან 140 ნმ მდე დიამეტრის წყვეთების სახით [10]. თუმცა, მიკროემულსიები შეიძლება იყოს ასიმეტრიული ფორმის, ხშირად მიიღება წაგრძელებული ელიფსოიდის ფორმებიც. [11]. მათი ნაწილაკების ზომა გაცილებით მცირეა, ვიდრე ხილული სინათლის ტალღის სიგრძე, მიკროემულსიები გამჭვირვალეა და მათ სტრუქტურაზე დაკვირვება შეუძლებელია ოპტიკური მიკროსკოპით [12].

2.2. ზან-ის მოლეკულები და შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა

2.2.1. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურული ასპექტები. შებრუნებული მიცელები არიან ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მოლეკულების აგრეგატები, რომელთა პოლარული ჯგუფები თავმოყრილია აგრეგატის გულში, ხოლო მათი ჰიდროფობიური ნაწილები გაშლილი და განაწილებულია არაპოლარულ გამხსნელში. გამხსნელისა და მასში წარმოქმნილი მიცელების ურთიერთქმედებების რაციონალურად ასახსნელად, აუცილებელია შებრუნებული მიცელების ძირითადი თვისებების გაგება. ეს თემა უკვე ვრცლადაა განხილული წიგნებსა [13-15] და მიმოხილვებში [16, 17].

არაპოლარულ გამხსნელში ზან-ების ასოციაციების ამფიფილებს შორის დომინირებს დიპოლ-დიპოლური და იონ-წყვილური ურთიერთქმედებები, რაც სრულიად განსხვავებულია წყალში მიცელიზაციის პროცესისგან. ამ განსხვავებას ხაზს უსვამს პროცესის თერმოდინამიკაც. ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) პოლარულ გამხსნელში მიცელიზაციის ენტროპია არის დადებითი, მაშინ, როცა შებრუნებული მიცელების ფორმირებისას ენტროპია უარყოფითია [18, 19]. ორგანულ გამხსნელში აგრეგაციული დამოკიდებულება არის კომპლექსური ფენომენი. ზან-ის აგრეგატების ფორმები და ზომები დამოკიდებულია ზან-ის ტიპიზე და კონცენტრაციაზე, ასევე მის თავურ ჯგუფთან მდგომი იონის ბუნებასა [20-22] და გამხსნელზე [13]. გარდა ამისა, ორგანულ გამხსნელში ზან-ის სოლუბილიზაციასა და აგრეგაციაზე მკვეთრად მოქმედებს მესამე კომპონენტის თანადასწრება.

თვითოეულ აგრეგატში, მონომერების რიცხვი არის მცირე წყლის საერთოდ არ არსებობისას, ან წყლისა და ზან-ის მოლეკულას შორის, მოლური თანაფარდობის ძალიან დაბალი მნიშვნელობისას, W ($W=[\text{წყალი}]/[\text{ზან}]$) წყლიან მიცელასთან შედარებით [23].

შებრუნებული მიცელების ფორმირება შესაძლებელია, როგორც სოლუბილიზირებული წყლის არსებობის, ასევე მისი არ არსებობის შემთხვევაში [24].

თუმცა, როდესაც გარემო არის სრულიად უწყლო, ასეთ შემთხვევაში არ არის კარგად განსაზღვრული კრიტიკული მიცელაწარმოქმნის კონცენტრაცია (CMC) და ფორმირდებიან ძალიან პატარა და პოლიდისპერსული აგრეგატები [24-26].

ზულაუფი და ერიკი [25] ვარაუდობენ, რომ წყალი თამაშობს „შემაწებელი“ აგენტის როლს, და მისი არსებობა არის მიცელიზაციის წინაპირობა პოლარულ გარემოში. წყლის არსებობა აძლევს საშუალებას წარმოიქმნან დიდი ზომის აგრეგატები მაღალი კოოპერატიულობით. ეს კონცეფცია გახდა გამოწვევა ნეუმანისთვის [26-29], რომელმაც დაადასტურა, რომ ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) ფოსფატით (NaDEHP), რომლის სტრუქტურაც მსგავსია AOT-ის სტრუქტურისა, ადვილად ყალიბდება გიგანტური ჩხირისებური მიცელები ნ-ჰექსანში და წყალმა შეიძლება იმოქმედოს ორგვარად, ანტი მიცელიზაციურ და შებრუნებული მიცელის წარმომქმნელ აგენტად. ნებისმიერ შემთხვევაში, სხვა ავტორების აზრით, წონასწორობაში მყოფი ფაზები და NaDEHP სისტემაში ფორმირებული მიკროემულსიის სტრუქტურა განსხვავებულია AOT-ის შემთხვევაში ფორმირებულისა [30-34]. წყლის დანამატის ორმაგი ეფექტი ასევე გამოკვლეულია სხვა ზან-ების გამოყენებით. უწყლოდ ფორმირებისას, ნახშირწყალბადებში (ორგანულ გამხსნელში) ამონიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) ფოსფატის ფორმები გაშლილია 33 ნმ-ზე გრძელ ჩხირისებრ შებრუნებულ მიკროემულსიად, რაც იწვევს სხნარის სიბლანტის გაზრდას. წყლის დამატებისთანავე, მიცელები იწყებენ სიგრძეში შემცირებას, ვიდრე არ ფორმირდება სფერული ფორმის მიკროემულსია ($W \approx 4$). წყლის შემდგომი დანამატით, იზრდება წვეთების ზომა, ბირთვის რადიუსთან ერთად [35]. ზოგიერთ სამუშაოში წყალი განიხილება როგორც შებრუნებული მიცელის აუცილებელი კომპონენტი და არა როგორც სოლუბილიზატი [36].

ისრაელაშვილის [37] მოწოდებული ვერსიით, ზან-ის მოლეკულური ჩალაგების პარამეტრი განმსაზღვრელია დიდი ზან-ის აგრეგატების ფორმაციაში. ზან-ის მოლეკულა შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც გეომეტრიული წაკვეთილი კონუსი, რომლის ზომები განსაზღვრულია შესაბამისად ჰიდროფობური და

ჰიდროფილური ნაწილის ურთიერთქმედებით. კერძოდ, ითვლება, რომ ზან-ის ჩალაგების პარამეტრი (θ) განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:

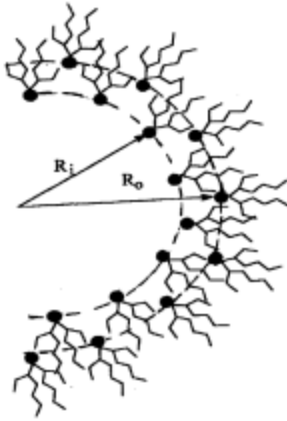
$$\theta = v/\sigma_l$$

სადაც v არის ზან-ის მოლეკულის მოცულობა, σ - თითოეული პოლარული თავის ფართობი და l - ჰიდროფობური ნაწილის სიგრძე. ზან-ის ჩალაგების პარამეტრი იძლევა კარგ წარმოდგენას იმისა, თუ როგორი მოხაზულობა აქვს აგრეგატს, რომელიც ფორმირდება სპონტანურად [37]. კერძოდ, შებრუნებული მიცელა, ან წყალი/ზეთში მიკროემულსია, ფორმირდება ზან-ებით, რომელთაც გააჩნიათ ჩალაგების პარამეტრის მაღალი მნიშვნელობა. ამიტომ ითვლება, რომ ნორმალური ჩხირისებური მიცელები ფორმირდებიან როდესაც: $2 < \theta < 3$, ხოლო სფერული მიცელები ფორმირდებიან როდესაც: $\theta > 3$ [38].

შებრუნებული მიცელები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც იზოლირებული სფერული აგრეგატები. ამ მიცელებს შეუძლიათ მნიშვნელოვანი რაოდენობით წყლის ან სხვა პოლარული გამხსნელის სოლუბილიზაცია [39-45]. მაგ., AOT-ის შებრუნებულ მიცელებს შეუძლიათ გახსნან თავის გულში დიდი მოცულობით წყალი ($W=40-60$), სოლუბილიზირებული წყლის რაოდენობა დამოკიდებულია არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელზე და ტემპერატურაზე [46]. ზან-ის კონცენტრაციის ცვლილებისას (მუდმივი W -ს პირობებში) იცვლება მხოლოდ შებრუნებული მიცელების რიცხვი, მათი თვისებების შეცვლის გარეშე. თუმცა, ცნობილია, რომ W -ს დაბალ მნიშვნელობაზე, ზან-ის (კერძოდ AOT-ის) კონცენტრაციის ზრდამ შეიძლება შეამციროს შებრუნებული მიცელების ზომები [47]. მაღალ კონცენტრაციაზე მიცელები წარმოქმნიან კლასტერებს. ამ პროცესს წინ უძღვის მიცელებს შორის კონტაქტი, მანამ სანამ არ მოხდება პერკოლაცია. ასევე, კერის ეფექტური ტექნიკის გამოყენებით, დადასტურებულია, რომ წვეთების ფორმა იცვლება უმეტესად სფერულიდან წაგრძელებულ ელიფსოიდამდე, როდესაც წყლის მოცულობა იზრდება [48]. ჭარბმა წყალმა, ან სისტემის გათბობა-გაციებამ შეიძლება მიგვიყვანოს ფაზების გაყოფამდე.

ზან-ის პოლარულ თავებს განიხილავენ, როგორც მთლიანად იონიზებულ ან ნაწილობრივ დისოცირებულად, რის გამოც შებრუნებული მიცელის გული ელექტრონულად ნეიტრალურია. ზან-ის კუდი, თავი და თავურ ჯგუფთან მდგომი იონი მოცემულ W -ს მნიშვნელობაზე, განსაზღვრავს აგრეგატის თვისებებს. მაგალითად AOT-ში, ტეტრაპროპილამონიუმიდან გადაადგილებულ Na^+ მივყავართ ცილინდრულ ფორმამდე როდესაც $W < 4$, სანამ W -ს უფრო მაღალ მნიშვნელობას არ მიაღწევს და სფერული ფორმის მიცელები არ ჩამოყალიბდება [49]. შებრუნებულ მიცელების გულში მყოფი წყლის წვეთები თითქმის სფერულია და გამოირჩევიან დაბალი პოლიდისპერსიულობით. W -ს დაბალი მნიშვნელობისას, სისტემები ძირითადად მოხსენიებულია, როგორც შებრუნებული მიცელები, ხოლო ტერმინს წყალი/ზეთში მიკროემულსიებს იყენებენ W -ს მაღალი მნიშვნელობისას. თუმცა მეცნიერების ნაწილი ასეთ დაყოფას არ აღიარებს [50,51].

ნახაზზე 2.1 მოცემულია ზედმეტად გამარტივებული სურათი, რომელშიც ზან-ის ყველა მოლეკულის თავი განთავსებულია თანაბარ სფერულ გარსზე, მსგავს სიტუაციას ადგილი აქვს მხოლოდ W -ს მაღალი მნიშვნელობის დროს. ჩვეულებრივ შემთხვევაშიც კი, მიღებულია, რომ ზან-ის თავები განლაგებულნი არიან არათანაბარ სფერულ გარსზე და გააჩნიათ შიდა R_i და გარე R_o რადიუსი [52, 53]. ეს გარსი მოიცავს შიდა ზედაპირს (ნახაზი 2.2). იონებს და წყალს შეუძლიათ შეაღწიოს ამ ფენის R_o -მდე. ზან-ის თავურ ჯგუფთან ბმული იონის განაწილება ზედაპირსა და წყლიან გულს შორის განსაზღვრულია NMR-ით[54].



ნახაზი 2.2. შებრუნებული მიკროემულსიის სავარაუდო შიდაზედაპირის სქემატური დიაგრამა

W-სთან ერთად ზან-ის თავი, σ , ოდნავ იზრდება და იკვეთება დაახლოებით წრფივი დამოკიდებულება წყლიან გულის რადიუსსა (R_w) და W-ს შორის. მსგავსი შედეგია მიღებული ვისკოზიმეტრული და დინამიკური სინათლის განბნევის ტექნიკის გამოყენებით [55, 56]. ეს შედეგები თანხვედრაშია მიცელის აგრეგატების მარტივ სფერულ მოდელთან. გამარტივებულ მოდელზე დამყარებული მარტივი გეომეტრიული მოსაზრებებით, რომლებშიც შიდა ზედაპირის მთელი ფართობი არის პროპორციული ზან-ის კონცენტრაციისა და საერთო შიდამიცელარული მოცულობა პროპორციულია სოლუბილიზირებული წყლისა, პროგნოზირდება შემდეგი: (1) აგრეგაციის რიცხვი უნდა გაიზარდოს W-ს ზრდასთან ერთად და (2) წყლიანი გულის რადიუსი პროპორციული უნდა იყოს W-სი.

2.2.2. შერეული მიკროემულსიები. როდესაც ორ განსხვავებულ ზან-ს იყენებენ მიკროემულსიის მოსამზადებლად ასეთ სისტემებს უწოდებენ შერეულ მიცელებს. შერევის დროს ზან-ების ქცევა განსხვავებულია ამავე ზანების ქცევისგან ინდივიდუალურად აგრეგაციის პროცესში. შერეული მიკროემულსიები არ არის იდეალური სისტემები. რაც დასტურდება მათი მიცელა წარმოქმნის კრიტიკული

კონცენტრაციების (CMC) განსაზღვრით. ორი ზანისგან მიღებული სისტემის CMC არ იცვლება წრფივად სისტემის შემადგენლობასთან ერთად.

შერეული მიცელური სისტემების თვისებები დამოკიდებულია ძირითადად პოლარული თავური ჯგუფების ურთიერთკავშირზე. შერეული სისტემები, რომლებიც მომზადებულია იდენტური პოლარული თავური ჯგუფების და განსხვავებული სიგრძის არაპოლარული ჯაჭვის მქონე ზან-ებისგან ახლოს არის იდეალურთან. ძლიერი გადახრები დაიკვირვება იონური და არაიონური ზან-ების ან კათიონურ-ანიონური ზან-ების შერევისას. კათიონური და ანიონური ზანების შერევა ხშირად (თუმცა არა ყოველთვის) უხსნადი ნალექის წარმოქმნით სრულდება.

შერეული მიცელების სტრუქტურა განსხვავებულია კლასიკური მიცელების სტრუქტურისგან. დაბალ კონცენტრაციებზე ფორმირდება ჩხირისებრი მიცელები. ასეთ სისტემებში მარილის დანამატის შეტანისას მკვეთრი ჩხირისებრი ფორმა განიცდის პროგრესს და შედარებით მოქნილი ხდება. ამ მოქნილი, ჩხირისებრი მიცელების ზომა ჯერ იზრდება, შემდეგ კი მცირდება კონცენტრაციასთან ერთად, ძლიერი შიგამიცელური განზიდვის გამო, რაც ვეზიკულას მიცელაში გადასვლის ანალოგიური პროცესია კონცენტრაციის ზრდისას. შედარებით მაღალ კონცენტრაციაზე მათი სტრუქტურა გადადის დისკის მსგავს სტრუქტურაში.

არაიონური და იონური ზან-ების საფუძველზე მომზადებული შერეული მიცელები ჯერ კიდევ არ არის სათანადოდ გამოკვლეული მიუხედავად იმისა, რომ ამ ტიპის მიცელებს ინდუსტრიაში გამოყენების ფართო არეალი გაჩნიათ [58].

2.2.3. **ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები (ზან).** ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, ანუ როგორც მას ორმაგი ბუნების გამო უწოდებენ- ამფიფილები, წარმოადგენენ მინიმუმ ორი ნაწილისგან შემდგარ მოლეკულებს, რომელთა ერთი ნაწილი ხსნადია პოლარულ გამხსნელებში, ხოლო მეორე ნაწილი უხსნადი [59]. ზან-ის მოლეკულის თავურჯგუფად მოიხსენიებენ მის პოლარულ ნაწილს, ხოლო არაპოლარულ ნაწილს- როგორც მოლეკულის კუდს. ზან-ის მოლეკულას, მისი ორი ურთიერთსაწინააღმდეგო სოლუბილიზაციის უნარი აგრეგატების წარმოქმნის უნიკალურ შესაძლებლობას ანიჭებს. როდესაც ზან-ის მოლეკულა კონტაქტშია ორ ფაზასთან განსხვავებული ჰიდროფილური და ლიპოფილური თვისებებით, წარმოიქმნება აგრეგატები, რომელშიც ზან-ის ჰიდროფილური და ლიპოფილური ნაწილები მიმართულია შესაბამისად პოლარული ან არაპოლარული გარემოსკენ. ასეთ აგრეგატების წარმოქმნის გამო ხდება ზეთის სოლუბილიზაცია წყლის ფაზაში ან პირიქით წყლის სოლუბილიზაცია ზეთის ფაზაში [60].

ზან-ის მოლეკულებს განასხვავებენ მის თავურჯგუფების პოლარული ბუნების მიხედვით, კერძოდ: არაიონურ, ანიონურ, კატიონურ და ამფოტერულ ზან-ებად [61-63]. ზან-ის მოლეკულების თავურ ჯგუფებს შეიძლება წარმოადგენდნენ: კარბოქსილატები, სულფატები, ფოსფატები, სულფონატები, მეოთხეულ ამინები, პოლიეთერები და სხვა. ნორმალური ან შებრუნებული მიცელების წარმოქმნა დამოკიდებულია ზან-ის მოლეკულის ჰიდროფილურ-ლიპოფილურ ბალანსზე (HLB-ს რიცხვი) [64]. ზან-ის დაბალი HLB რიცხვი (3-6) მიუთითებს მოლეკულის დაბალ ჰიდროფილურობაზე, ასეთი ზან-ები წარმოქმნიან შებრუნებულ მიკროემულსიებს, ხოლო მაღალი HLB რიცხვის (8-18) სისტემები ნორმალურ მიკროემულსიებს [8].

2.3. მიცელების გულში ჩაჭერილი წყალი

მიცელური აგრეგატების მიერ ორგანული და არაორგანული სუბსტრატების, სოლუბილიზაცია ან ასოციაცია, დეტერგენტის ხსნარების ძირითადი თვისებაა. რომელიც, მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ბიოლოგიურ და ინდუსტრიულ პროცესებში.

ჩვეულებრივ უხსნადი ან მცირედხსნადი ნივთიერების ხსნადობის გაზრდას მიცელების თანაობისას სოლუბილიზაცია ეწოდება. თავდაპირველად ტერმინი იხმარებოდა წყლიანი მიცელური ხსნარებისთვის, მაგრამ დღეისთვის უფრო ფართო მასშტაბები შეიძინა. სოლუბილიზაციასთან არის დაკავშირებული მონელების და უჯრედის მემბრანის მკვებავი ნივთიერებებით გაჟღენთვის პროცესები, რის გამოც სოლუბილიზაცია, ბიოლოგების და ბიოქიმიკოსების ინტერესს იწვევს [65]. ფიზიკურ ქიმიაში, სოლუბილიზაცია არის დაკავშირებული მოლეკულათშორისი ძალების კვლევებთან. ისეთი ქიმიური ურთიერთქმედების შესაძლებლობა, როგორცაა მაგალითად, ჰიდრატაციის პროცესი, მას ასევე საინტერესოს ხდის ნავთობ ქიმიაში, დეტერგენტების და კოსმეტიკურ ინდუსტრიაშიც.

როდესაც ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების აგრეგატები იმყოფებიან არაპოლარულ გამხსნელში, მათი პოლარული ან დამუხტული ჯგუფები ლოკალიზებულია აგრეგატის გულში, ხოლო ნახშირწყალბადური ნაწილი მოთავსებულია გამხსნელში [66]. ამდენად წყალი ადვილად სოლუბილიზდება აგრეგატის პოლარულ გულში და ქმნის წყლის ჯიბეს, რომელიც ხასიათდება W -თი ($W=[H_2O]/[ზან]$) [67]. სოლუბილიზირებული წყალი ავლენს განსაკუთრებულ თვისებებს. ზან-ებს შორის, რომელთაც შეუძლიათ აგრეგატების ფორმირება, ნატრიუმის 1.4-ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატი (AOT) არის ერთ-ერთი ყველაზე გავრცელებული, რადგან AOT-ისგან წარმოქმნილ აგრეგატებს წყლის დიდი მოცულობით სოლუბილიზაციის უნარი გააჩნიათ ($W=40-60$) [68].

წყლის დაბალი შემცველობისას, როდესაც $W < 15$, სისტემას უწოდებენ მიცელას, მაშინ როდესაც, ტერმინი წყალი/ზეთში მიკროემულსია გამოიყენება უფრო

მაღალი W-ს მნიშვნელობისას. შებრუნებული მიცელის წყლიან გულში წყალი სტრუქტურირებულია დაახლოებით $W=10$ -მდე AOT-ის პოლარული თავების და Na^+ საპირისპირო იონების ურთიერთქმედების გამო [69, 70]. შებრუნებულ მიცელაში ჩაჭერილი წყლის მოლეკულების თვისებები დამოკიდებულია W-ს მნიშვნელობასა [40, 71] და ზან-ის თავური ჯგუფების ბუნებაზე [71, 72]. მცირე რაოდენობით წყლის არსებობისას, წყლის ყველა მოლეკულა დაკავშირებულია ზან-ის თავურ ჯგუფებთან და თავურ ჯგუფთან ბმულ იონთან, შესაბამისად, განსხვავებული წყალი ვერ დაიკვირვება. AOT -ისთვის, სხვადასხვა ტექნიკის საშუალებით დადგენილია, რომ ზან-ის თავების და თავურ ჯგუფთან მდგომი იონის ურთიერთქმედების პირობებში, წყალი ძლიერად სტრუქტურირებულია $W = 10$ -მდე [71-75]. როდესაც $W > 20$ -ზე უკვე თავისუფალი („ნორმალური“) წყალი დომინირებს, ხოლო როდესაც $10 < W < 20$ შუალედური მდგომარეობაა [75-79]. თავისუფალი წყლის არსებობისას [80] W-ს მაღალ მნიშვნელობაზე, კინეტიკური და სპექტროსკოპული მონაცემები თანხვედრაშია იმასთან დაკავშირებით, რომ მსგავსი ურთიერთქმედებები ხდება მიცელის გულში არსებულ წყლის წვეთში (ჩაჭერილ წყალში) და თავისუფალ წყალში. ეს მსგავსება დადგენილია მრავალი კვლევით [81-85].

აგრეგატის გულში მოხვედრისას, წყლის ყველა მოლეკულა მიისწრაფის, რომ თავდაპირველად მოხდეს ზან-ის თავური ჯგუფების ჰიდრატაცია, ამის შემდეგ, დანარჩენი წყლის მოლეკულები წარმოქმნიან წყლის ჯიბეს, ამ ჯიბეში მოთავსებულ წყალს აქვს თავისუფალი წყლის მსგავსი თვისებები. ეს მოდელი დაფუძნებულია უელსის [86,87] და ზინსლის [88] შემოთავაზებულ მოდელზე. ეს მოდელი აღიარებს ორი და მეტი ტიპის წყლის არსებობას [89].

წყლიანი გულისა და თავისუფალი წყლის თვისებებს შორის მსგავსება არ ვრცელდება იმ თვისებებზე, რომლებიც დაკავშირებულია გამხსნელის ორგანიზაციასთან. აკუსტიკურმა (ბგერითი) და დენსიმეტრულმა კვლევებმა AOT ან არაიონურ ($C_{12}E_4$) ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების შებრუნებულ მიცელაში აჩვენა, რომ W-ს ყველაზე მაღალი მნიშვნელობისთვის მიღებული კუმშვადობის

პარამეტრი განსხვავებულია იმ მონაცემისგან, რასაც იძლევა მოცულობითი წყალი, რომელიც ასახავს ჩაჭერილი წყლის სპეციფიკურ თვისებებს [90]. ანალოგიურად, წყლის დიელექტრიკული თვისებები გამოკვლეული AOT/ნ-ჰექტანის მიცელაში ტერაჰერცული სპექტროსკოპიის გამოყენებით, აჩვენებს, რომ დიელექტრიკული რელაქსაციის ამპლიტუდა არსებითად მცირეა, ვიდრე ეს დაიკვირვება მოცულობით წყალში [91]. ეს განსხვავება მიაკუთვნეს მცირე ზომის ღრმულებში ჩაჭერის ეფექტს, რაც ხელს უშლის ფართო დიაპაზონიანი კოლექტიური მოდელის არსებობას, რასაც ადგილი აქვს მოცულობით სითხეში.

წყალი/AOT/იზოოქტანი შებრუნებულ მიცელაში წყლის ძვრადობა შესწავლილია პოლარული გამხსნელის დინამიკის კვლევით ულტრაჩქარი ფლუორესცენციული მოეთოდით [92]. ამ ტექნიკის გამოყენებით დამტკიცდა რომ, წყლის ურთიერთკავშირი ზან-ის თავურ ჯგუფებთან სპობს „მოცულობითი“ გამხსნელის მსგავს დინამიკას, განსაკუთრებით, როდესაც $W < 5$, როდესაც წყალი არსებითად გადაცივებულია. W -ს უფრო მაღალ მნიშვნელობაზე წყლის ძვრადობა იზრდება, მაგრამ დინამიკა ისევ ნელი რჩება, განსხვავებით იმ სისტემებისგან, რომელშიც დასტურდება მოცულობითი წყლის არსებობა, რაც მიუთითებს, რომ გამხსნელის ძვრადობას შებრუნებულ მიცელურ გარემოცვაში განაპირობებს ზან-ის ფაზათაშორისი ზედაპირი. დადასტურებულია [77, 93, 94], რომ ასეთ აუზებში წყლის რელაქსაციის დრო არის 2-სა და 10 ნანოსეკუნდს შორის, რომელიც დაახლოებით ათასჯერ ნელია, ვიდრე ეს ფიქსირდება მოცულობით წყალში [95].

DAP/წყალი/ბენზოლი (ან ნახშირბადის ტეტრაჰლორიდი) შებრუნებულ მიცელებში ^{13}C ქიმიური წანაცვლება და სპინ-მესრული რელაქსაციის დროის გაზომვამ სოლუბილიზირებული ^{13}C გლიცინისთვის [96] აჩვენა, რომ გლიცინის მოლეკულების უმრავლესობა არ არის შეკავშირებული ზან-ის თავებთან და სოლვატირებულია წყლის მოლეკულებით. შედარებით მცირე ზომის წყლის აუზში, წყლის მოლეკულების სიმკვრივე, რომლებიც აკრავს გლიცინს, შეესაბამება 78%-იან გლიცერინის წყალხსნარის სიმკვრივეს. წყლის აუზის გაზრდის შედეგად მცირდება

მიკროსიმკვრივე. ცვლილება არის მინიმალური, როდესაც $W > 6$ და მნიშვნელობა თითქმის დამოუკიდებელია გარე გამხსნელზე [97]. აღსანიშნავია, რომ წყლის აუზის მიკროსიბლანტე საგრძნობლად მცირდება როდესაც W იზრდება.

2.3.1. ორგანული გამხსნელები, როგორც მიცელის „შემაწებელი“ აგენტები

გარდა წყლისა, ზოგიერთ, მაღალი დიელექტრიკული მუდმივისა და ნახშირწყალბადურ გამხსნელებში სოლუბილიზაციის დაბალი უნარის მქონე, პოლარულ ორგანულ გამხსნელს შეუძლია შებრუნებულ მიცელაში ინკაპსულირება [98]. ასეთი ორგანული გამხსნელებია მაგალითად: ფორმამიდი (FA), დიმეთილფორმამიდი (DMF); დიმეთილაცეტამიდი (DMA); ეთილენ გლიკოლი (EG); პროპილენ გლიკოლი (PG) და გლიცეროლი (GY). ასეთ სისტემებს უწოდებენ უწყლო მიკროემულსიებს და აღწერილია მთელი რიგი უპირატესობები წყლიან შებრუნებულ მიკროემულსიებთან შედარებით, როგორცაა მაგალითად დილს-ალდერის რეაქცია [41]. ცნობილია, რომ ამ გახმხსნელების შემცველ AOT/ნ-ჰეპტანის საფუძველზე მომზადებულ შებრუნებულ მიცელებს გააჩნიათ სფერული ფორმა. უფრო მეტიც, სანამ მიცელები წყლის ან ორგანული გამხსნელის არ არსებობის პირობებში ფორმირდება, მათი ჰიდროდინამიკური რადიუსი დაახლოებით 1.5 ნმ-ია [99], წყლის გულიან მიცელებთან შედარებით, პოლარული გამხსნელის გულიანი მიცელები უფრო სწრაფად ფორმირდებიან და მათი ზომები მსგავსია როდესაც $W_0=10$ (წყლიანი სისტემები) და როდესაც $W_s = [\text{პოლარული გამხსნელი}]/[\text{ზან}] \sim 2$ (უწყლო სისტემები) [43, 100]. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ შებრუნებული მიცელის ზომა დამოკიდებულია W_s -ზე [42, 92]. სინათლის დინამიკური გაზნევის ექსპერიმენტმა აჩვენა [101], რომ GY,

წყალი, EG, DMF, DMA ან FA/AOT/ნ-ჰექსანის შებრუნებული მიცელების წვეთის ზომა დამოკიდებულია სხვადასხვა გამხსნელისა და ზან-ის ურთიერთქმედებაზე და არა მათ მოლურ მოცულობაზე, V_m . ამ ურთიერთქმედებამ შეიძლება მნიშვნელოვნად იმოქმედოს ზან-ის ეფექტურ a მნიშვნელობაზე. მიცელების ზომები თანაბარია, როდესაც წყალბადური ბმების დორნორული უნარის მქონე გამხსნელია გამოყენებული და არის უფრო დიდი, ვიდრე ისეთი გამხსნელის გამოყენებისას, რომელსაც არ აქვს წყალბადური ბმების დონორული უნარი.

FT-IR-ის გამოყენებით [102] დაიკვირვება ცვლილებები AOT-ის C=O, სიმეტრიული და ასიმეტრიული SO_3^- ვიბრაციულ რხევებზე, მიცელაში არსებულ, პოლარული გამხსნელის მოცულობის ზრდისას. შედეგებიდან ჩანს, რომ GY ურთიერთქმედებს წყალბადური ბმით SO_3^- ჯგუფთან, გადაადგილებს გამყოფი ზედაპირიდან Na^+ იონს, რომელიც რჩება მიცელის პოლარული ბირთვში. PG და EG ურთიერთქმედებენ წყალბადური ბმით შიდა ზედაპირის ზეთის ფაზაში შეღწეულ AOT-ის C=O ჯგუფთან. ამდენად, ისინი სუსტად ურთიერთქმედებენ Na^+ , რომელიც ახლოს არის AOT-ის სულფონატურ ჯგუფთან. FA ინკაფსულირდება AOT-ის შებრუნებულ მიკროემულსიაში, ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით ძლიერად ურთიერთქმედებს ზან-ის Na^+ იონთან, რომლის ჩაჭერა ხდება FA-ს სტრუქტურაში არსებული წყალბადური ბმებით [103]. DMF და DMA ინკაფსულირდებიან შებრუნებული მიცელის გულში, არ ურთიერთქმედებენ არც C=O და არც SO_3^- ჯგუფთან, მაგრამ მათი სუსტად ასოცირებული სტრუქტურა დარღვეულია Na^+ იონთან ურთიერთობის გამო. არსებობს ვარაუდი, რომ DMF და DMA შეიძლება წარმოქმნიდნენ კომპლექსს Na^+ იონთან კარბონილური და ნიტრო ჯგუფებით. ინკაფსულირებული პოლარული გამხსნელს სტრუქტურა მკვეთრად დარღვეულია პოლარული გამხსნელი-ზან-ის ძლიერი ურთიერთკავშირის გამო. AOT-ის SO_3^- ჯგუფებთან წყლისა და GY-ს წყალბადური ბმებით შეკავშირების გამო ხდება ზან-ის თავურ ჯგუფთან მდგომი იონის (Na^+) გადანაცვლება [102]. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ GY ურთიერთქმედების სიძლიერე წყალთან შედარებით უფრო მაღალია [104,

105]. მეორეს მხრივ, EG აღწევს ზან-ის ლიპოფილურ მხარეს და ურთიერთქმედებს ძირითადად AOT-ის C=O ჯგუფებთან. ასევე, EG სუსტად ურთიერთქმედებს Na⁺ ზან-ის თავურ ჯგუფთან მდგომი იონთან, რომელიც, როგორც ჩანს, უფრო ახლოსაა AOT-ის სულფონატურ ჯგუფთან, როგორც W_s = 0-ის შემთხვევაში [102]. FA არის „განსაკუთრებული“ გამხსნელი, ის ინკაფსულირდება AOT-ის მიცელის მიერ, ძლიერად უკავშირდება თავურ ჯგუფთან მდგომ იონს (Na⁺) და ზან-ის სულფო ჯგუფი ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით აძლიერებს FA-ში არსებულ წყალბადური ბმების ბადეს [103].

2.4. შებრუნებული მიკროემულსიების შესწავლის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები

2.4.1. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა

ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდით

შებრუნებული მიცელების სტრუქტურა და მიცელებში ჩაჭერილი წყლის თერმოდინამიკური და სპექტროსკოპიული თვისებები მრავალი ექსპერიმენტული ტექნიკის გამოყენებით არის შესწავლილი. შებრუნებულ მიცელების სტრუქტურის კვლევის კიდევ ერთ მნიშვნელოვან მეთოდს წარმოადგენს ინფრაწითელი (IR) სპექტროსკოპია. მეთოდი საკმაოდ მგრძობიარეა, ახასიათებს შერჩევითობა ფუნქციური ჯგუფების მიმართ. განსხვავებულ გარემოში არსებული წყლის მოლეკულებს გააჩნიათ განსხვავებული ვიბრაციული ენერგიები. შესაბამისად ეს მეთოდი ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის შესწავლის საშუალებას იძლევა.

IR სპექტროსკოპიული მეთოდით, ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა მრავალი მეცნიერის მიერ არის გამოკვლეული. ზოგიერთი მეცნიერის მიერ მიკროემულსიებში შესწავლილია ორი ტიპის წყლის არსებობა [20, 106-154], ზოგიერთ შრომაში - სამი ტიპის წყალი [78, 107, 108], ზოგიერთ კვლევაში კი ოთხი ტიპის წყლის არსებობა არის განხილული [109-113]. მიკროემულსიაში ჩაჭერილი წყლის IR სპექტრი მნიშვნელოვნად განსხვავდება სუფთა წყლის სპექტრისაგან. წყლის მდგომარეობის დასახასიათებლად შერჩეულია O-H ბმის შთანთქმის უბანი, რომელიც მდებარეობს $3800-3000 \text{ სმ}^{-1}$ ტალღური რიცხვის ფარგლებში [78, 106, 107].

AOT-ის მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი კვლევა ეკუთვნის ჯეინს და მის ჯგუფს [107], მან ერთ-ერთმა პირველმა განიხილა მიცელაში სამი ტიპის წყლის არსებობა. მათ შეისწავლეს AOT/იზოოქტანი/წყალი სისტემა, სადაც მიცელაში ჩაჭერილი წყალი არსებობს სამ სხვადასხვა მდგომარეობაში, ბმული, თავისუფალი და ზან-ის ფენაში გასული წყალი. სხვადასხვა მდგომარეობაში წყლის მოლეკულების შთანთქმის ზოლები გადაფარავს ერთმანეთს და მიიღება ფართო და ასიმეტრიული პიკი [106].

წყლის O-H ბმის შთანთქმის პიკის საერთო ფართობი იზრდება W-ს გაზრდით, რაც გამომდინარეობს ბერის კანონიდან. რადგან წყალი წარმოდგენილია სამი სხვადასხვა სახით, მიზანშეწონილია მივიჩნიოთ, რომ სრული პიკის ფართობი წარმოადგენს სხვადასხვა ტიპის წყლის შესაბამისი პიკების ფართობების ჯამს, ხოლო თითოეული ტიპის წყლის წილი შესაბამისად იქნება მისი ფართობი შეფარდებული საერთო ფართობთან, ხოლო სამივე ტიპის წყლის შემცველობის ჯამი ერთის ტოლია [107].

მიკროემულსიურ სისტემაში შეტანილი წყალი ახდენს AOT-ის თავური ჯგუფების ჰიდრატირებას, იზრდება ბმული წყლის რაოდენობა და მცირდება თავისუფალი წყალი. ეს მდგომარეობა მრავალი ავტორის მიერ აღწერილია როგორც „გაბერილი მიცელური“ უბანი [114-116].

ოთხი სახის წყლის შემცველ მოდელში [109-113] განსხვავება მდგომარეობს იმაში, რომ ბმულ წყალში განიხილება ორი სხვადასხვა ტიპის წყალი, წყალი, რომელიც ბმულია სულფონატის ჯგუფებთან და წყალი, რომელიც ბმულია ნატრიუმის საწინააღმდეგო იონთან. იონური ზან-ების გარდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით ასევე შესწავლილია არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებით წარმოქმნილი შებრუნებული მიცელების გულში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა. ბრუბახის [117] ჯგუფის მიერ შესწავლილია ფთორირებული არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება - $F_8C_{11}DMP$, სადაც DMP - არის დიმორფოლინოფოსფატი.

ახლო-ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით შესწავლილია ჩაჭერილი წყლის მდგომარეობა 1800-2100 ნმ უბანში [118]. გამოკვლეულია სისტემა წყალი/AOT/Brij-30/n-ჰექსანი, როცა $W=6$. მიღებული სპექტრი დაშლილია სამ ქვეპიკად. ყველაზე მაღალი ტალღური რიცხვის შესაბამისი ზოლი, ეკუთვნის ზან-ის ფენაში გასულ წყალს (კვაზი მონომერულ წყალს), რომლითაც ჰიდრატირებულია $C_{12}E_4$. ამ კომპონენტის რაოდენობა იზრდება სისტემაში ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის (Brij-30) შემცველობის ზრდით ზან-ების ნარევიში. თუმცა

თავისუფალი წყალი უფრო მეტია დეკალინის სისტემაში, ვიდრე ჰეპტანში. ნაზარიოს ჯგუფის [119] მიერ აღწერილია Brij-30-ის მსგავსი, $C_{10}E_4$ ზან-ის, AOT-ის მიცელებში განაწილების ორი შესაძლებლობა. $C_{10}E_4$ -ის პოლარული თავები მიმართულია წყლის აუზისკენ, ან მიმართულია ზან-ის თავური ჯგუფებისკენ. გეზიკის ჯგუფის

კვლევებმა [97] კი დაადგინა, რომ იონური ზან-ის განაწილება დამოკიდებულია გამხსნელად გამოყენებულ ნახშირწყალბადაზე. დეკალინი კარგად ვერ აღწევს AOT-ის ზედაპირში, ამიტომ რჩება ადგილი Brij-ის მოლეკულებისთვის. ხოლო ნახშირწყალბადი კარგად შეღწევადი უნარით, როგორც არის ჰეპტანი, არ ტოვებს საკმარის ადგილს Brij-სთვის და ამიტომ $C_{12}E_4$ მიმართულია წყლისკენ.

მიტრას ჯგუფის მიერ [120] შესწავლილია AOT/Brij-30-ის იზოოქტანში, შერეულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის მიკროსტრუქტურა FTIR სპექტროსკოპიით. სისტემის O-H პიკი დაშლილია ორ ქვეპიკად, რომელთა მაქსიმუმები არის ~ 3500 cm^{-1} და ~ 3300 cm^{-1} , რომლებიც შეესაბამება ბმულ და თავისუფალ წყალს. შესწავლილი იყო W=2.5 სისტემა. AOT/იზოოქტანის შებრუნებულ მიცელებში ~ 3500 cm^{-1} -ის შესაბამისი პიკის ფართობი მეტია, ვიდრე 3300 cm^{-1} შესაბამისი პიკის ფართობი, რაც ასახავს იმ ფაქტს, რომ ბმული წყლის რაოდენობა მეტია თავისუფალი წყლის რაოდენობაზე. ჰიდრატირების ასეთ დაბალ დონეზე, წყლის მოლეკულების უმეტესობა დაკავშირებულია AOT-ის პოლარულ თავებთან. Brij-30-ის მოლური წილის გაზრდით სისტემაში, პიკი ~ 3300 cm^{-1} -ზე ძლიერდება ~ 3500 cm^{-1} -ის ხარჯზე. როცა $X_{\text{Brij-30}} = 0.6$, სისტემაში ორივე ტიპის წყლის რაოდენობა თითქმის თანაბარია. რადგან წყლის რაოდენობა ფიქსირებულია, სავარაუდოა, რომ წყლის მოლეკულები ნაკლებად ურთიერთქმედებენ არაპოლარულ თავურ ჯგუფებთან, ვიდრე AOT-ის თავურ ჯგუფებთან.

2.4.2. შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურის კვლევა ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდით

მიცელური და თხევადი კრისტალური სისტემების შესწავლისთვის ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსული სპექტროსკოპიული მეთოდის (NMR) გამოყენება 1970-იანი წლებიდან დაიწყო. ამ მეთოდის მრავალმხრივ გამოყენების სფეროს განაპირობებს ის, რომ მისი გამოყენებით ატომურ დონეზე შესაძლებელია ინფორმაციის მიღება. კერძოდ, NMR მეთოდით მიღებული პარამეტრები იძლევა ინფორმაციას სხვადასხვა ფაზებსა და სისტემებში მოლეკულური წყობის, მათი დინამიკისა და მოლეკულათაშორისი ურთიერთქმედებების შესახებ. მიცელურ სისტემებში NMR იშვიათად გამოიყენება მოლეკულების იდენტიფიკაციისათვის. მიუხედავად იმისა, რომ NMR-ში ბირთვის ქიმიური წანაცვლება განისაზღვრება ნაერთის ქიმიური სტრუქტურიდან გამომდინარე, ხოლო ისეთი ფაქტორები, როგორცაა მაგალითად: წყალბადური ბმა; არომატული ბირთვების სიახლოვე; კონფორმაციული ცვლილებები და გამხსნელის პოლარობა, წანაცვლების მნიშვნელობაზე სუსტ გავლენას ახდენს, ჩვეულებრივ, ეს სუსტი ფაქტორები იძლევა ინფორმაციას მიცელურ სისტემებში კონკრეტული მოლეკულების ან ჯგუფების მდებარეობაზე, მათ აგრეგაციასა და მოლეკულებსა და/ან იონებს შორის ურთიერთქმედებაზე [121].

გარდა ქიმიური წანაცვლებისა, NMR მეთოდით შეიძლება განისაზღვროს სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტები, ზოლის სიგანე და ბირთვულ-სპინური რელაქსაცია. მნიშვნელოვანი მეთოდია მრავალგანზომილებიანი NMR, რომლის დახმარებით შესაძლებელია განისაზღვროს მიცელაწარმოქმნის კრიტიკული კონცენტრაცია, მიცელური აგრეგატების ფორმა და ზომა, სოლუბილიზაცია და სხვა თვისებები [121].

შებრუნებულ მიცელებში მოლეკულური ურთიერთქმედებისა და სტრუქტურული ცვლილებების შესასწავლად დღესდღეისობით ფართოდ გამოიყენება მაღალი რეზოლუციის ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{23}Na და უახლესი ^{51}V NMR

სპექტროსკოპია. რამოდენიმე ჯგუფის [53, 67, 122] მიერ არის შესწავლილი ^1H NMR მეთოდით, პროტონის ქიმიური წანაცვლება. დადგენილია, რომ W-ს მაღალ მნიშვნელობაზე, δ-ს მნიშვნელობა უახლოვდება 4.8 ppm-ს, რაც სუფთა წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლების ტოლია. ამასთან, δ-ს დაბალი მნიშვნელობა მიუთითებს სუსტი წყალბადური ბმის არსებობაზე ჩაჭერილ წყალში.

NMR სპექტროსკოპიული მეთოდით შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის შესწავლის ერთ-ერთი პირველი შრომა ეკუთვნის ვონგის ჯგუფს. მათ შეისწავლეს შებრუნებული მიცელების გულში არსებული წყლის ფაზა და დაადგინეს, რომ ასეთ სისტემაში აგრეგატის გულში არსებული წყლის თვისებები მნიშვნელოვნად განსხვავდება სუფთა (თავისუფალი) წყლის თვისებებისაგან. მიცელის შიგნით წყლის რაოდენობის ზრდა გავლენას ახდენს ^1H რელაქსაციის სიჩქარეზე და ადასტურებს, რომ წყალი მისი მცირე შემცველობისას არის უძრავი და მისი ძვრადობა იზრდება წყლის შემცველობის ზრდით [123].

NMR სპექტროსკოპიული მეთოდით მაიტრას ჯგუფმა შეისწავლა იონური ზან-ის - AOT-ის შებრუნებულ მიცელაში ჩაჭერილი წყლის სტრუქტურა [124]. მათი კვლევის მიხედვით, AOT-ის შებრუნებულ მიცელაში ჩაჭერილი წყლის პროტონის ქიმიური წანაცვლება წყლის სხვადასხვა მდგომარეობების (თავისუფალი და ბმული) ქიმიური წანაცვლებების ჯამს წარმოადგენს. თავისუფალი წყლის პროტონის რეზონანსები მიმართულია დაბალი სიხშირის ველისკენ და უახლოვდება ჩვეულებრივი (სუფთა) წყლის მაჩვენებელს (4.8 ppm), მაშინ როცა ბმული წყლის მოლეკულების ქიმიური წანაცვლებები ძირითადად მიმართულია მაღალი სიხშირის ველისკენ. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ კვლევაში უგულებელყოფილია ზან-ის ფენაში გასული წყლის რაოდენობა. მათი მოწოდებული თეორიის თანახმად, შეიძლება ჩაითვალოს, რომ ბმული წყალი შედგება უარყოფითად დამუხტული ზან-ის ფენასთან, წყალბადური ბმებით დაკავშირებული წყლის მოლეკულებისგან, რომლებიც თავის მხრივ მიმართულია ნატრიუმის იონებისკენ და არიან ორმაგი შრის გარემოში. თუ გაიზრდება მიცელის ზომები, დისოცირებული ნატრიუმის იონები

გადავლენ თავისუფალი წყლის უბანში, რაც შესაბამისად ბმული წყლის ფენის სისქეს შეამცირებს. პროტონის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობების გამოყენებით, მიტრას ჯგუფმა გამოთვალა ორი სისტემის წყალი/AOT/ციკლოჰექსანი და წყალი/AOT/იზოოქტანის წყლის წვეთების ზომების სხვადასხვა პარამეტრი, რაც კარგად ემთხვევა აქამდე ცნობილ ლიტერატურული მონაცემებს.

^1H NMR მეთოდით შესწავლილია AOT-ის მოლეკულაში, თავურ ჯგუფთან ბმული იონის ბუნების გავლენა სოლუბილიზირებული წყლის თვისებებზე [125], რომლის თანახმადაც მიკროემულსიის მახასიათებლები მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული საწინააღმდეგო იონზე. მიცელურ სისტემაზე წყლის დამატება გავლენას ახდენს მხოლოდ წყლის პროტონის ქიმიურ წანაცვლებაზე. წყლის პროტონის მაგნიტური რეზონანსი გამოსახულია ერთი პიკით, რომელიც სხვადასხვა მდგომარეობაში არსებული წყლის პროტონების სწრაფი მიმოცვლის მაჩვენებელია. საწინააღმდეგო იონის ჰიდრატაციის მნიშვნელობის შესასწავლად, გამოკვლეული იყო AOT-ის ალუმინის მარილი. გამოვლინდა, რომ ამ სისტემაში ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა საწინააღმდეგო AOT-ის შემთხვევაში მიღებული შედეგისა და დაბალი სიხშირის ველიდან მაღალი სიხშირის ველისკენ არის მამართული [126]. მცირე რადიუსის და მაღალი მუხტის მქონე იონები ახდენენ წყლის მოლეკულების ძლიერ პოლარიზაციას, რის შედეგადაც წყალბადის ატომების ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივე მნიშვნელოვნად მცირდება, რასაც მოყვება მაგნიტური რეზონანსის წანაცვლება დაბალი ველისკენ, წყლის დაბალი შემცველობის დროს [127]. შებრუნებულ მიცელაზე წყლის დამატება, იწვევს სისტემის განზავებას, შესაბამისად, ალუმინის იონთან ბმული წყლის ფრაქცია მცირდება და წყლის შემცველობის ზრდასთან ერთად, ქიმიური წანაცვლების საშუალო მნიშვნელობა ინაცვლებს მაღალი სიხშირის ველისკენ. ანიონის და საწინააღმდეგო იონის მიერ ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობაზე წყლის ჰიდრატაციის ეფექტი შემდეგნაირად აიხსნება: (i) მიცელის წყლის წვეთში არსებულ თავისუფალ წყალში, წყალბადური ბმების შემდგომი რღვევით, ანიონური ზან-ის

თავურჯგუფის ჰიდრატირებისას, იზრდება წყლის მოლეკულების წყალბადატომების ელექტრული მუხტის სიმკვრივე. ძლიერად ჰიდრატირებულ თავურჯგუფებთან ბმული წყლის პიკის ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობა წანაცვლებულია უფრო მაღალი სიხშირის ველისკენ, თავისუფალ წყალთან შედარებით. (ii) მიცელის გულში მდებარე საწინააღმდეგო იონები ახდენენ წყლის მოლეკულების პოლარიზაციას და ამცირებენ ელექტრონულ სიმკვრივეს პროტონის გარშემო. ამ ეფექტის გამო პროტონი გადანაცვლებულია დაბალი სიხშირის ველისკენ, ხოლო δ ღებულობს მაღალ რიცხვით მნიშვნელობას. ჰიდრატირების ზღვარს ზევით სისტემაში წყლის დამატება ზრდის თავისუფალი წყლის კომპონენტს, რასაც მოყვება ქიმიური წანაცვლების მნიშვნელობის მიახლოება თავისუფალი წყლის მნიშვნელობასთან.

შესწავლილია ზემოთ აღნიშნული ზან-ების შერეულ შებრუნებულ მიცელებში სოლუბილიზირებული წყლის თვისებები [108]. გამოვლინდა რომ შებრუნებულ მიცელებში ჩაჭერილი წყლის მახასიათებლები დამოკიდებულია წყლის შემცველობაზე და ზან-ის თავურ ჯგუფზე.

განსხვავებით იონურ ზან-ებისა, შრომები არაიონური ზან-ებზე გაცილებით მწირია. NMR-ის თვით-დიფუზიის და პროტონის რელაქსაციური კვლევებით არის შესწავლილი არაიონური პოლიოქსიეთილენური ზან-ები [128]. იონურ სისტემებთან შედარებით, სისტემა უფრო რთულია და მიცელები იცვლება ტემპერატურის, კონცენტრაციისა და პოლარული თავური ჯგუფების ზომების მიხედვით. აღნიშნული კვლევით გამოვლინდა, რომ სფერული ფორმის მიცელების წარმოქმნა პირდაპირ პროპორციულ კავშირშია ეთილენის ოქსიდის ჯაჭვის სიგრძესთან. გარდა ამისა, რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა, ეთილენური ოქსიდისა და წყლის ურთიერთქმედება ნაკლებად ხდება და უპირატესობა ენიჭება ეთილენის ოქსიდს - ეთილენის ოქსიდის ურთიერთქმედებას. მაღალ ტემპერატურაზე ეთილენური ოქსიდის ჯაჭვებს შორის განზიდვა სუსტდება, მიცელის ზედაპირზე პოლარული

ჯგუფების ფართობი მცირდება და უპირატესად დიდი ზომის აგრეგატების წარმოქმნას აქვს ადგილი ენტროპიის ეფექტის გამო [129].

ფურიეს ტრანსფორმის პულს-გრადიენტის სპინური ^1H NMR ტექნიკის გამოყენებით, შესწავლილი იყო წყალი/არაიონური ზან/ნახშირწყალბადური მიკროემულსიური სისტემის სტრუქტურა მოლეკულური თვით-დიფუზიური კოეფიციენტის გაზომვით ლიპოფილურ-ჰიდროფილური ბალანსის (HLB) პირობებში. სისტემის სტრუქტურა მნიშვნელოვნად იცვლება ტემპერატურის მცირე ცვლილებითაც კი. დაბალ ტემპერატურაზე შეიძლება არსებობდეს ზეთი წყალში სტრუქტურა, მაშინ როცა მაღალ ტემპერატურაზე სტრუქტურა შეიძლება იყოს წყალი-ზეთში ტიპის. HLB ტემპერატურაზე სისტემის მიკროსტრუქტურა არის ურთიერთუწყვეტი წყალი-ზეთის თანაფარდობის ფართო ზღვრებში. მიკროემულსიის სტრუქტურა შედგება ფენებისგან, სადაც ერთმანეთს ცვლის წყლის და ნახშირწყალბადის ფენები, რომლებიც ერთმანეთისგან გამოყოფილია ზან-ის მონოშრით. სტრუქტურა დინამიური და მოქნილია, შესაბამისად, ზან-ის ფენები ასოცირდება და დისოცირდება ძალიან სწრაფად [130].

2.4.3. შებრუნებული მიცელების სტრუქტურის კვლევის კონდუქტომეტრიული მეთოდი.

მიკროემულსიურ ნაწილაკებს შორის დაჯახებები ხშირად მიცელის მონოშრის მთლიანობაზე ახდენს გავლენას. სწორედ ამიტომ მიკროემულსიების ელექტრული გამტარობის შესწავლა (კონდუქტომეტრია) მიკროემულსიების კვლევის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მეთოდს წარმოადგენს. ელექტრული გამტარობა განსაკუთრებულად მგრძნობიარეა წვეთების აგრეგაციის მიმართ [131]. წყალი-ზეთში მიკროემულსიაში წვეთის მოცულობითი წილის ზრდით ელგამტარობის მკვეთრ ზრდას პერკოლაცია ეწოდება [132]. მიკროემულსიების დინამიურ ბუნებაზე დაფუძნებული თეორიული

მოდელის მიხედვით, არსებობს ორი ფსევდოფაზა. პირველი, სადაც მუხტის ტრანსპორტირება მიკროემულსიური წვეთების დიფუზიით ხდება და მეორე - სადაც ცვლილება ხდება შებრუნებულ მიცელურ კლასტერებში თავად მუხტის მატარებელის დიფუზიის შედეგად. პერკოლაციის ასახსნელად მოწოდებულია სტატიკური და დინამიური პერკოლაციის ცნება. დინამიური პერკოლაციის მოდელში მთელი პროცესი მოიცავს ორი წვეთის დიფუზიურ ურთიერთქმედებას, რომელსაც ახლავს წყვილის წარმოქმნა, ხოლო სტატიკური პერკოლაცია დაკავშირებულია ურთიერთუწყვეტ მიკროემულსიასთან. დადგენილია, რომ მიკროემულსიურ სისტემაში წყლის შემცველობის ზრდით, გამტარობა იზრდება, წვეთები ერთიანდება კლასტერებად და ხდება იონების დიფუზია ან წვეთების შემცველობის მიმოცვლა. წვეთების კლასტერებად გაერთიანება იწვევს მიკროემულსიებში გამტარობის პერკოლაციას [131]. ელექტრული გამტარობის პერკოლაციაზე, გარდა მიკროემულსიის შედგენილობის და ტემპერატურისა, AOT-ის შებრუნებულ მიცელებში ელექტრული გამტარობის პერკოლაციაზე გავლენას ახდენს მასში სხვადასხვა ტიპის და რაოდენობის არაიონური ზან-ების დამატება, გამხსნელის ბუნება და სხვადასხვა დანამატი [133-137].

შებრუნებული მიცელების ელექტრულ გამტარობაზე გავლენას ახდენს ზან-ის მონომრის სტრუქტურა. AOT-ის და Brij-30-ს საფუძველზე მიღებული შერეული მიცელებისათვის, გამტარობის მაქსიმუმი მცირდება AOT-ის შემცველობის შემცირებით. ეს გამოწვეულია იონური ზან-ის რაოდენობის შემცირებისას, ნატრიუმის იონების რაოდენობის შემცირებით [134]. სისტემაში სხვადასხვა ბუნების არაიონური ზან-ების დამატებით იცვლება სოლუბილიზაციის ტევადობა, კერძოდ დიდი თავური ჯგუფების არაიონური ზან-ების დამატებისა (Brij-30; Brij-35; Brij-56; Brij-58, Brij-76; Brij-78) ამცირებს W-ს იმ მნიშვნელობას, რომელზეც ხდება ფაზების გაყოფა. ხოლო, იგივე სისტემაზე პატარა თავური ჯგუფების შემცველი Brij-ების დამატებისას (Brij-52 და Brij-72) სოლუბილიზაციის ტევადობა იზრდება [133].

პერკოლაციის ფენომენის შესწავლის მიზნით, მიტრას და პოლის მიერ [135-137], გამოკვლეულია სხვადასხვა შედგენილობის შერეული მიცელები. გამხსნელად გამოიყენეს იზოპროპილ მირისტატი (IPM), რომელიც სხვა გამხსნელებთან შედარებით ხასიათდება მაღალი სიბლანტით. აღმოჩნდა, რომ AOT/IPM/წყალი სისტემა არაპერკოლირებადია. თუმცა სისტემაზე არაიონური ზან-ის დამატება (Brij-56 და Brij-58) მუდმივ ტემპერატურულ პირობებში (303 K) იწვევს W-თი ინდუცირებული გამტარობის პერკოლაციას. ზღვრული პერკოლაცია (W_p) დამატებული არაიონური ზან-ის ტიპზე, მის მოლურ წილზე და თავური ჯგუფების კონფიგურაციაზეა დამოკიდებული. ზღვრული პერკოლაცია (W_p) მცირდება შერეული ზანების სრული კონცენტრაციის გაზრდით. შებრუნებულ მიცელურ სისტემებში წვეთების რიცხვი იზრდება ზან-ის კონცენტრაციის მკვეთრი ზრდით, შედეგად ადგილი აქვს პერკოლაციის დაჩქარებას. აღსანიშნავია, რომ შერეული ზანების სისტემებისთვის, მუდმივ ტემპერატურაზე, ზღვრული პერკოლაცია იზრდება ელექტროლიტის (NaCl) დამატებისას [128].

გამტარობაზე ტემპერატურის გავლენით გამოიკვეთა სამი უბანი ესეხია: პრე-პერკოლაცია, პერკოლაცია და პოსტ-პერკოლაცია. პრე-პერკოლაციის და პოსტ-პერკოლაციის უბანში გამტარობის აქტივაციის ენერგია არის დაბალი. აღმოჩნდა, რომ პერკოლაციის აქტივაციის ენერგია (E_p) პოლიოქსიეთილენურ ჯაჭვებზეა დამოკიდებული. მოკლე ჯაჭვების მქონე არაიონურ ზან-ებს დაბალი აქტივაციის ენერგია ახასიათებთ, ხოლო მათგან განსხვავებით, აქტივაციის მაღალი ენერგია გააჩნიათ დიდი რაოდენობით პოლიოქსიეთილენური ჯგუფების შემცველ ზან-ებს (მაგ., Brij-35).

სისტემაში სხვადასხვა ბუნების დანამატების შეტანა გავლენას ახდენს W_p -ს და T_p -ს მნიშვნელობაზე. მიკროემულსიურ სისტემაში ტოლუოლის, შარდოვანას, ნატრიუმის ქოლატის, ქოლესტერილ აცეტატის, ქოლესტერილ ბენზოატის, პოლიბუტადიენის, საქაროზას ესტერების ან/და ფორმამიდის დანამატების შეტანა T_p -ს მნიშვნელობას ამცირებს. ხოლო ნატრიუმის ქლორიდის ან ეთილენგლიკოლის

შეტანა ზრდის Tp-ს AOT/Brij-56-ისა და AOT/Brij-58-ის საფუძველზე მომზადებული სისტემისათვის [136].

2.4.4. ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპია. შებრუნებული მიცელების გულის მიკროგარემოს კვლევა შესაძლებელია ულტრაიისფერ-ხილული სპექტროსკოპული მეთოდით, ოპტიკური სინჯების გამოყენებით. მეთოდი უნიკალურ შესაძლებლობას იძლევა ზან-ის იონურ ცენტრთან ახლოს წყლის აგრეგატის სტრუქტურის შესასწავლად. ოპტიკური სინჯის შერჩევის ერთ-ერთი მთავარი პირობაა, რომ ის არ უნდა არღვევდეს სისტემას, უნდა ლოკალიზდებოდეს აგრეგატის გულში და უნდა იყოს მგრძობიარე სისტემაში მიმდინარე ცვლილებების მიმართ [138].

AOT-ის და Brij-30-ის შებრუნებული მიცელების მიკროგარემოს შესასწავლად წარმატებით არის გამოყენებული სხვადასხვა ოპტიკური სინჯი, მაგალითად: ამინები [139], მეთილნარინჯი (MO), მეთილენის ლურჯი (MB) [140-142], 1-მეთილ-8-ოქსიქინოლინ ბეტაინი (QB) [138, 143, 144] პირანინი (POH) [82], აკრიდინ ნარინჯი AO [143], სინთეზური კაროტენოიდები: ეთილ 6'-აპო-β-კაროტენ -6'- ოატი, 6'-აპო-β-კაროტენ -6'- ოლი და 6'-აპო-β-კაროტენ -6'- ოიკის მჟავა [145], ფენოლები [162] და ნიტროანილინები (o-NA, pNA, mNA,) [146-150].

უი-ხილული სპექტრომეტრული მეთოდით კვლევა მოლეკულური სინჯის აკრიდინ ნარინჯის AO საშუალებით მნიშვნელოვან ინფორმაციას იძლევა მიკროემულსიების დასახასიათებლად [143]. კვლევის თანახმად AO-ის აბსორბციული სპექტრი წყალში [151], როდესაც $\text{pH} < 10$ (კათიონური ფორმა, AOH^+), აჩვენებს ორ ჯგუფს, 468 და 490 ნმ-ზე, რომლებიც შეიძლება ეკუთვნოდეს დიმერს ან მონომერს, სპეციფიურობის შესაბამისად. როდესაც $\text{pH} < 10$ (საბაზისო ფორმა) მხოლოდ მონომერის ჯგუფია წარმოდგენილი. ამგვარად, მხოლოდ AOH^+ -ია სპეციფიური, რათა განიცადოს დიმერიზაციის პროცესი. წყლის გულიან შებრუნებულმა მიცელურმა სისტემამ, შეიძლება განიცადოს კიდევ ოთხი ტიპის

პროცესი: 1) განაწილება ორგანულ ფაზასა და მიცელარულ ზედაპირს შორის; 2) პროტონირება AOH^+ ; 3) AOH^+ -ის დიმერიზაცია და 4) გადასვლა დიმერიდან მონომერში. AO-ის AOT-ში სპექტრი აჩვენებს თავდაპირველად, n-ჰექტანში მყოფი თავდაპირველი ჯგუფების გაუჩინერებას (λ_{max} 417 ნმ) და დიმერული ჯგუფის გაჩენას 462 ნმ-ზე. მონომერული ჯგუფი ჩნდება $[\text{AOT}] > 3.4 \times 10^{-4} \text{M}$ -ზე. ადგილი აქვს იზოსბესტიკურ განლაგებას 427 და 467 ნმ-ზე. ფლუორესცენტული სპექტრი აჩვენებს დიმერის ჯგუფს 644 ნმ-ზე AOT-ის მცირე კონცენტრაციაზე და მონომერულ ჯგუფს 544 ნმ-ზე. სხვა ჯგუფებზე, უწყლო მიკროემულსიაში, AOH^+ არ აღმოჩნდა და მხოლოდ AO-ის ორ ფსევდოფაზას შორის განაწილება დაიკვირვება [152].

QB- როგორც ოპტიკური სინჯი გამოყენებული სხვადასხვა ბუნების ზან-ების შებრუნებულ მიცელებში მიკროგარემოს შესასწავლად. მისი შთანთქმის სპექტრის საშუალებით, სუფთა გამხსნელში განსხვავებული გახსნილი ნივთიერებისა და გამხსნელის ურთიერთქმედების ახსნა გახდა შესაძლებელი კამლეტის და ტაფტის სოლვატოქრომული შედარების მეთოდით [153]. QB ცვიტერიონური ბუნების გამო მკაცრად ჰიდროფილურია. ამის გამო მდებარეობს აგრეგატის წყლიან გულში და ძალიან მგრძნობიარეა სისტემის მიკროპოლარობის მიმართ. ამის გამო შეირჩა QB, როგორც ოპტიკური AOT/ბენზენი მიკროემულსიის შიგა ზედაპირის მიკროპოლარობის, აგრეგაციისა და მიკროპოლარობაზე წყლის მოცულობის ეფექტის შესასწავლად [143].

სილბერის ჯგუფმა ოპრიკურ სინჯად QB-ის გამოყენებით განსაზღვრეს, რომ შებრუნებული მიცელის მიკროგარემოს პოლარობაზე მიუთითებს ხილულ უბანში მდებარე შთანთქმის ზოლი (B1), ხოლო ზოლი (B2) ულტრაიისფერ უბანში წყალბადური ბმის ურთიერთქმედების მაჩვენებელია. B2 ზოლის ინტენსიურობა მცირდება, წყალბადური ბმის წარმოქმნის გაძლიერებასთან ერთად B1 ზოლთან შედარებით. რადგან გარემოს წყალბადური ბმის დონორული თვისებების მიმართ B2 ზოლი უფრო მეტადაა მგრძნობიარე. შესაბამისად, სინჯის მიკროგარემოს თვისებების განსაზღვრის მიზნით, B2 და B1 ზოლების შთანთქმის თანაფარდობა,

შთანთქმის ზოლების წანაცვლებასთან ერთად აქვთ გამოყენებული. აღნიშნული ოპტიკური სინჯით შესწავლილია ანიონური ზან-ების Brij-30-ისა და $C_{12}E_5$ -ის მიცელები სხვადასხვა არაპოლარულ გამხსნელში, ასევე გამოკვლეულია ბენზილ- n -ჰექსადეცილ დიმეთილ ამონიუმის ქლორიდის (BHDC) კატიონური შებრუნებული მიცელები ბენზოლში და შედარებულია ანიონური ზან-ის AOT-ის ბენზოლში და ჰექსანში წარმოქმნილ სისტემებთან. გამოკვლეულია შთანთქმის ზონების წანაცვლებები და ამ ზონების აბსორბციების თანაფარდობა, როგორც ზან-ის კონცენტრაციის და W -ს ფუნქცია. აღმოჩნდა, რომ როდესაც $W=0$, ფაზათაშორისი პოლარობა, AOT/ჰექსანში და AOT/ბენზოლში ერთნაირია და განსხვავდება BHDC/ბენზოლში სისტემის პოლარობისგან, რომელიც მეტად უმნიშვნელოა. თუმცა BHDC/ბენზოლში სისტემის პოლარობა საკმაოდ მცირეა. ზან-ის პოლარული თავების სრული ჰიდრატაციისას ($W>10$), ანიონური და კატიონური ზან-ები ავლენენ მსგავს თვისებებს. ხოლო, არაიონური ზან-ები ალიფატურ ნახშირწყალბადებში ავლენენ განსხვავებულ თვისებებს. მათი მიკროპოლარობა უფრო მაღალია სისტემებში, სადაც $W=0$, ვიდრე იონური ზან-ის სისტემაში, რაც მაჩვენებელია იმისა, რომ QB-სა და ამ ზან-ების თავისუფალ OH ჯგუფებს შორის წყალბადური ბმის წარმოქმნა არის გადამწყვეტი ფაქტორი, რაც გავლენას ახდენს მიკროგარემოზე. მიუხედავად ამისა, ყველა შესწავლილ სისტემაში შესაძლო მაქსიმალურ W -ზე, QB-ს პოლარობა ვერ აღწევს სუფთა წყლის პოლარობას, ანუ ვერ აღწევს მოცულობითი წყლის ფაზას, რომელიც ჭარბობს მიცელის გულში [138].

გამომდინარე იქიდან, რომ POH დამუხტულია უარყოფითად და ძლიერ ჰიდროფილურია განთავსდება აგრეგატის გულში არსებული წყლის წვეთში. ამ ფაქტორის გათვალისწინებით არის გამოყენებული, როგორც ოპტიკური სინჯი AOT-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის შესასწავლად. მნიშვნელოვანია გარემოება, რომ POH ლოკალიზდება აგრეგატის წყლის წვეთში ისეთ პირობებში, როცა შებრუნებული მიცელის რადიუსი, ძლივს აღემატება სინჯის ეფექტურ

რადიუსს (POH-ის რადიუსი არის 30 ანგსტრემი). ეს დაშვება დადასტურებულია რამდენიმე ექსპერიმენტით [82].

MO-სა და MB-ს აბსორბციული სპექტრების დახმარებით გამოკვლეულია TX-100/ნ-ჰექსანოლი/ ციკლოჰექსანი/ წყალი სისტემის მიკროგარემო. მიუხედავად იმისა, რომ MO-ს სოლვატოქრომული ქცევა გამოყენებული იყო პოლარული გულის მიკროპოლარობის შესასწავლად, ძლიერი ურთიერთქმედება MB-სა და TX-100-ს შორის და მისი მგრძობელობა პოლარულ გულში არსებული წყლის მიმართ გამოყენებულია პოლარული გულის მიკროგარემოს გამოსაკვლევად. TX-100-ის შებრუნებულ მიკროემულსიაში განსხვავებული მოცულობებით შეტანილი წყლის პირობებში მიღებული MO-სა და MB-ს აბსორბციული სპექტრული მონაცემების საშუალებით დადასტურებულია სამი ტიპის წყლის არსებობა აგრეგატის პოლარულ გულში, ესენია: პირველადი ბმული წყალი, მეორეული ბმული წყალი და წყლიანი გულის ცენტრში მდებარე თავისუფალი წყალი. აღმოჩნდა, რომ MB შებრუნებული მიკროემულსიის გულში იმყოფება ორი, წონასწორობაში არსებულ ბმული და თავისუფალი ფორმის სახით, აგრეგატში არსებული მეორეული ბმული წყალი და თავისუფალი წყალი იწვევს წონასწორობს გადანაცვლებას MB-ს ბმულიდან თავისუფალ ფორმაში. უწყლო მიცელაზე წყლის დანამატი პირველ რიგში ახდენს TX-100-ის EO ჯაჭვის ჰიდრატაციას და წარმოადგენს პირველად ბმულ წყალს, რაც გამოიხატება MO-ს λ_{max} -ის თითქმის წრფივ ზრდაში წყლის მოცულობის ზრდით. მეორადი ბმული წყლის შრე ჩნდება, როდესაც W -ს მნიშვნელობა მიაღწევს 1.8-ს. ამის შემდეგ, ხდება MO-ს λ_{max} -ის ზრდის შენელება მანამ, სანამ თავისუფალი/ბმული ფორმების ფარდობის მნიშვნელობა არ გაიზრდება. თავისუფალი წყლის გულის ფორმაცია იწყება, როდესაც W -ს მნიშვნელობა მიაღწევს 5.3. ამის შემდეგ წყლის დამატება ვეღარ ახდენს გავლენას MO-ს ან MB-ს λ_{max} -ის ცვლილებაზე და თავისუფალი/ბმული ფორმების თანაფარდობა სტაბილური რჩება [142].

2.4.4.1. ნიტროანილინები როგორც ოპტიკური სინჯები

ხსნარისთვის, ორგანიზებულ ჩანართებსა და გამხსნელს შორის განაწილებაზე პასუხისმგებელ მთავარ მამოძრავებელ ძალად ითვლება ჰიდროფობური ეფექტი და წყალბადური ბმებით ურთიერთკავშირი [154]. თუმცა სხვა ეფექტებიც, როგორცაა ქიმიური და ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებები, უნდა იყოს გათვალისწინებული, როდესაც დამუხტულ [155] ან ცვიტერიონურ მოლეკულაზეა ლაპარაკი [156].

ამ სუპრამოლეკულარულ სისტემებში, შეტანილი ოპტიკური სინჯი შეიძლება ლოკალიზებული იყოს მიკროგარემოს სხვადასხვა ნაწილში, კერძოდ ორგანულ გამხსნელში, წყლის გულში ან მიცელის ზედაპირზე. აგრეგატში მოლეკულური სინჯის ადგილმდებარეობის გაგებით, შეგვიძლია მივიღოთ ინფორმაცია ბიოლოგიურ სისტემებში მათი ადგილმდებარეობის შესახებ [46].

განვიხილოთ ნიტროანილინების სერიის: p-ნიტროანილინის (pNA); ორთო-ნიტროანილინის (oNA); 2,4-დინიტროანილინის (dNA), N,N-დიმეთილ-p-ნიტროანილინის (N,NpNA) და წყლის დანამატის, AOT /n-ჰექსანის საფუძველზე მომზადებულ შებრუნებულ მიცელასთან ურთიერთქმედება, ასევე გავანალიზოთ გამხსნელი-გახსნილი ნივთიერების ურთიერთქმედება ამავე სისტემაში და ვიმსჯელოთ არიან თუ არა ნიტროანილინები, კარგი არაწრფივი ოპტიკური სინჯები [155]. ამ მოლეკულის წყალბადური ბმების დონორული და აქცეპტორული თვისებები გავლენას ახდენენ აგრეგატების მიმართ მათი მდებარეობის ამოცნობაში [154].

ნიტროანილინები შესასწავლად ძალიან მოხერხებული ხსნადი ნივთიერებებია, რადგან მათი მიცელასთან შეკავშირების მუდმივები შეიძლება განისაზღვროს სპექტრომეტრულად აბსორბციის მონაცემის საშუალებით. მოლეკულებს შორის განსხვავება ორ სოლუბილიზირებულ გარემოში გვამლევს რაოდენობრივი შეფასების საშუალებას - თავისუფალ მდგომარეობაშია თუ შებმულია მიცელასთან. მეთოდი არის მარტივი და არ აწვდის სისტემას.

რათქმუნდა ეს შეიძლება გამოვიყენოთ მხოლოდ სისტემებისთვის, რომლებშიც სინჯის მიცელარულ ხსნარებთან შერევას თან ახლავს შესაბამისი სპექტრული ცვლილებები [156].

საყოვეთაოდ აღიარებული ფაქტია, რომ ხსნარის ელექტრული სპექტრი დამოკიდებულია გამხსნელის პოლარობაზე. შებრუნებულ მიცელებში ხსნარის პოლარობა დამოკიდებულია მიცელის გულში სოლუბილიზაციაზე. აქედან გამომდინარე, ამ ტიპის კვლევამ შეიძლება ინფორმაცია მოგვცეს განსხვავებული მონაკვეთების დასახასიათებლად, რომლებიც უზრუნველყოფენ განსხვავებულ, ცნობილ გარემოში სინჯის სპექტრულ ქცევას.

მიკროემულსიურ სისტემებში ოპტიკური სინჯი-გახსნილის ურთიერთკავშირის განხილვა ხდება ტრაფტის და კამლეტის სოლვატოქრომული შედარების მეთოდით [157] სუფთა გამხსნელებში. ინტერპრეტაციისთვის გამოყენებული სპექტრული ცვლილებები, უმთავრესად წყალბადური ბმების ურთიერთქმედებები და მიკროგარემოს პოლარობა-პოლარიზებულობის ეფექტი, როგორც სპეციფიური ურთიერთქმედების ფუნქცია.

გამხსნელის გავლენა ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესებზე, შესწავლილია გამხსნელის ემპირიული პარამეტრის მნიშვნელობით, რათა დადგინდეს, თუ რა ტიპის ურთიერთქმედებაა დომინანტური ამ ეფექტში. ყველაზე ფართოდ გავრცელებული მიდგომა, რომელიც ნათელს ხდის და რაოდენობრივად საზღვრავს სხვადასხვა ხსნარი-გამხსნელის ურთიერთქმედებას, არის კამლეტ-ტაფტის სოლვატოქრომული შედარების მეთოდი [157]. ამ მეთოდის მიხედვით მშთანქმელი ჯგუფების სიხშირე ν , შეიძლება თანხვედრაში მოვიყვანოთ შემდეგი განტოლებით

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta$$

სადაც π^* არის გამხსნელის პოლარობა/ პოლარიზებულობის ინდექსი, α და β საზღვრავს გამხსნელის უნარს შესაბამისად, დონორია თუ აქცეპტორი, ოპტიკურ სინჯსა და გამხსნელს შორის დამყარებულ წყალბადურ ბმებში. s , a და b კოეფიციენტები საზღვრავენ ν -ს დამოკიდებულებას აღნიშნული გამხსნელის

მგრძნობელობაზე. შესწავლილია pNA-ის [146], oNA-ისა [146, 158] და N,NpNA-ის [159] ქცევა სუფთა გამხსნელთან მიმართებაში. მიღებული შედეგები აღწერილია (2), (3) და (4) განტოლებებით.

$$v(pNA)^{24} = (31.17 \pm 0.04) - (3.25 \pm 0.03)\pi^* - (0.39 \pm 0.02)\alpha - (3.02 \pm 0.03)\beta \quad (2)$$

r=0.9936

$$v(oNA)^{24,25} = (26.57 \pm 0.03) - (1.75 \pm 0.06)\pi^* - (1.05 \pm 0.06)\beta \quad (3)$$

r=0.9987

$$v(N,NpNA)^{26} = (28.05 \pm 0.03) - (3.33 \pm 0.02)\pi^* - (0.56 \pm 0.03)\alpha \quad (4)$$

r=0.9923

როგორც აღმოჩნდა pNA-თვის ბატოქრომული გადანაცვლება დაიკვირვება, როდესაც π^* გაიზრდება, იმის მიხედვით, თუ სად უფრო დიდია დიპოლური მომენტი აგზნებულ ნაწილში ($\mu_{ex} = 13.28D$), თუ ძირითად ნაწილში ($\mu_g = 6.2D$) [146]. ხ-ს მნიშვნელობა გვიჩვენებს, რომ ჯგუფის ბატოქრომული გადანაცვლება ხდება წყალბადური ბმის აქცეპტორული თვისებით გამხსნელის NH ჯგუფის წყალბადური ბმის ძლიერი დონორული უნარის გამო.

ანალოგიურად oNA-სთვის, ბატოქრომული გადანაცვლება ხდება როდესაც π^* იზრდება, მიუხედავად იმისა, რომ უფრო მცირე დიაპაზონში ვიდრე pNA-ის შემთხვევაშია მოსალოდნელი, განსხვავება μ_{ex} და μ_g -ს შორის არის მცირე [146]. oNA-ისთვის და pNA-ისთვის ხ-ს მნიშვნელობების განსხვავება შეიძლება აიხსნას იმ ფაქტით, რომ oNA-ური ფორმის შიდამოლეკულურ წყალბადურ ბმაში მონაწილეობს მხოლოდ ერთი წყალბადი, ამიტომ ხ-ს მნიშვნელობა არის დაახლოებით ნახევარი pNA- თან შედარებით.

მიუხედავად იმისა, რომ N,NpNA-ში ვლინდება π^* პარამეტრის ძლიერი ეფექტი, მსგავსი, როგორც ეს pNA-შია, არ ფიქსირდება β პარამეტრთან კორელაცია, როგორც მოსალოდნელი იყო, რადგანაც არ გააჩნია NH ჯგუფი.

მეორე მხრივ, სენსიტიურობის კოეფიციენტი, α , მხოლოდ pNA-სა და N,NpNA -ისთვის გვიჩვენებს, გამხსნელის წყალბადური ბმის მცირე გავლენას α პარამეტრზე.

α-ს უარყოფითი მნიშვნელობა შეიძლება მიეწეროს წყალბადური ბმის წარმოქმნას გამხსნელსა და ნიტრო ჯგუფს შორის.

კამელის და ტრაფტის სოლვატოქრომული შედარების მეთოდით მიღებული π^* , α და β მნიშვნელობების კორელაცია ლიტერატურულ მონაცემებთან [166] მოცემულია მეხუთე გამოსახულებაში (5).

$$\nu(dNA) = (31.25 \pm 0.14) - (2.52 \pm 0.25)\pi^*(1.73 \pm 0.25)\beta \quad (5)$$

სადაც $r=0.981$ და ნდობის ინტერვალი შეადგენს 95%.

როგორც ჩანს, ის არის ნაკლებად მგრძობიარე გამხსნელის პოლარობისადმი, ვიდრე pNA და N,NpNA. მიუხედავად ამისა, ეს ნაერთი ქმნის შიდამოლეკულურ წყალბადურ ბმას NH და ორთო ნიტრო ჯგუფს შორის, ხ არის უფრო დიდი ვიდრე o-NA-ისთვის. ეს შეიძლება ადვილად აიხსნას იმის გათვალისწინებით, რომ dNA -ის დამატებით ნიტრო ჯგუფი პარა მდგომარეობაშია ამინო ჯგუფთან, რაც ზრდის მის წყალბადური ბმის დონორულ უნარს.

pNA-ის ინტენსივობა $\lambda_{max}=318$ ნმ-ზეა ($\log \epsilon = 4.02$) დამახასიათებელია ჰექსანში, რომელიც მცირდება AOT-ის კონცენტრაციის ზრდისას და ჩნდება ახალი პიკი $\lambda_{max} = 358$ ნმ. ეს პიკი შეიძლება ეკუთვნოდეს pNA -სა და AOT-ის პოლარულ თავებს შორის წარმოქმნილ წყალბადურ ბმას. როდესაც სისტემას არ აქვს დამატებული წყალი, მასში ფიქსირდება $W \approx 0.3$, რაც წარმოადგენს სისტემის შინაგან ტენიანობას. ეს წყალი იმდენად მჭიდროდ არის შეკავშირებული პოლარული თავების იონებთან, რომ არ შეიძლება იყოს ჩართული ნიტროანილინის შეკავშირებაში. ამ ფაქტს ამყარებს სისტემაზე წყლის დამატებით მიღებული შედეგი. მკაფიო იზოსბესტიკური წერტილი $\lambda = 334$ ნმ-ზე აჩვენებს, რომ მყარდება წონასწორობა pNA-ის თავისუფალ და ბმულ ფორმებს შორის. 0.1 მოლური AOT-ის კონცენტრაციის შემდეგ, აბსორბციის სპექტრები უცვლელი რჩება. ამ კონცენტრაციაზე შეიძლება ჩაითვალოს, რომ pNA სრულად არის შებმული მიცელასთან, $\log \epsilon = 4.26$ 358 ნმ-ისთვის. იგივე ტენდენცია ფიქსირდება ფენოლები AOT-იზოქტანში და ნაფტოლები AOT-ჰექტანში შესწავლისას. ასეთ შებრუნებული

მიცელურ სისტემებში, როგორც ჩანს, ოპტიკური სინჯები ლოკალიზებულია ზედაპირზე, სადაც AOT-ისთან დაკავშირებულნი არიან წყალბადური ბმით.

სრულად ბმული pNA –ისთვის ფიქსირდება 40 ნმ-იანი წითელი წანაცვლება pNA-ის საწყისი სპექტრის მიმართ ნ-ჰექსანში. თუ მხედველობაში მივიღებთ კვლევას სუფთა გამხსნელში, წითელი წანაცვლება შეიძლება ინტერპრეტირდეს, როგორც მიცელის მიმართ ყველაზე უფრო პოლარულ ნაწილში ორგანულ გამხსნელთან, ასევე ზან-ის პოლარულ თავებთან, წყალბადური ბმის არსებობის შესაძლებლობა, ამდენად, pNA-ში წყალბადური ბმის წარმომქმნელი აქტიური ჯგუფი NH_2 ჯგუფია.

მსგავს მახასიათებლებს აჩვენებს მიცელურ სისტემაში o-NA-ს სპექტრი, როგორც AOT-ის კონცენტრაციის ფუნქცია. ნ-ჰექსანში o-NA-ის $\lambda_{\text{max}}=376$ ნმ-ს ($\log \epsilon = 3.73$), ახალი ჯგუფი წარმოიქმნება o-NA-ის შეკავშირებით AOT-თან $\lambda_{\text{max}} = 398$ -ზე, როდესაც AOT-ის კონცენტრაცია მიაღწევს 0.1M-ს, $\log \epsilon=3.74$. 382 ნმ-ზე ფიქსირდება იზოსბესტიკური წერტილი. შეკავშირებისას ბატოქრომული გადანაცვლება ხდება (22 ნმ-ზე), როდესაც ორგანული გამხსნელიდან გადადის მიცელაში, მაგრამ ნაკლებად მკაფიოდ ვიდრე pNA-ის შემთხვევაში. ეს არის თანხვედრაში გამხსნელის თვისებებთან. სუფთა გამხსნელში კვლევისას აღმოჩნდა, რომ o-NA ავლენს ნაკლებ მგრძნობელობას პოლარობისა და გარემოს წყალბადური ბმის აქცეპტორული უნარისადმი.

ანალოგიურად, შთანთქმის სპექტრი ნ-ჰექსანში dNA-ისთვის გვიჩვენებს $\lambda_{\text{max}}=310$ ნმ ($\log E = 4.19$), AOT-ის დამატებისას ჩნდება dNA-თან სრულად ბმული ჯგუფი - $\lambda_{\text{max}} = 334$ ნმ-ზე ($\log c = 4.23$). იზოსბესტიკური წერტილი ფიქსირდება 323 ნმ-ზე. შეკავშირების მასშტაბის ცვლა თავისუფალი და შეკავშირებულ dNA-ის ფორმებს შორის ასახავს შუალედურ მდგომარეობას pNA-სა და o-NA-ს შორის.

მეორეს მხრივ, N,NpNA-ს სპექტრი ოდნავ იცვლება AOT-ის კონცენტრაციაზე. აქ არ ხდება იზოსბესტიკური წერტილის გაჩენა და მხოლოდ ბატოქრომული წანაცვლება დაიკვირვება. როგორც ჩანს, არ ხდება ფაზის გამოყოფა მიცელის ზედაპირსა და

ორგანულ გარემოს შორის. ამგვარად, NH ჯგუფის არ ქონის გამო, N,NpNa არის ტიპიური არა წყალბადური ბმის, დონორული პოლარობის მაჩვენებელი.

მას შემდეგ, რაც ნიტროანილინები არსებული NH ჯგუფით, შეკავშირდებიან AOT -თან, ჩვენ შეგვიძლია შევაფასოთ შეკავშირების მუდმივების (K_b) მნიშვნელობა ამ ასოციაციის მეშვეობით. K_b -ის გამოთვლა შეგვიძლია განტოლების (განტოლება 6) გამოიყენებით, იმ დაშვებით [160, 161], რომ თვითოეული მიცელის სუბსტრაქტის მოლეკულების საშუალო რაოდენობა არის დახასიათებული პუასონის განაწილების ფუნქციით: საერთო K_b უდრის nK_n , სადაც K_n არის მუდმივი ასოციაციის ყველა საფეხურისთვის.

$$\frac{[S_b]}{[S_f]} = K_b[AOT] \quad (6)$$

ტერმინები $[S_b]$ და $[S_f]$ აღნიშნავენ სოლუბოლიზატის ბმულ და თავისუფალი კონცენტრაციას. $[AOT]$ არის ზან-ის საერთო კონცენტრაცია და არა აგრეგატების რაოდენობა, რადგან არ ფიქსირდება კანონზომიერება $[S_i]/[S_t]$ -სა და $[AOT]$ -ის წილს შორის. ვინაიდან ნიტროანილინებს შეუძლიათ, სუფთა გამხსნელში [163, 164] მტკიცე წყალბადური ბმებით შეკავშირებული კომპლექსის ფორმირება, პროტონის მიღებით, შეკავშირება დაიკვირვება კრიტიკულ მიცელაწარმოქმნის კონცენტრაციამდე და K_b -ის გამოსათვლელად მეექვსე ფორმულის გამოყენება სრულიად გამართლებულია.

ნიტროანილინების AOT-ისთან შეკავშირების მნიშვნელობის რაციონალიზაციისთვის ორი ფაქტორია გასათვალისწინებელი [162]: I) ნიტროანილინების სოლუბილიზაცია სფუთა ორგანულ გამხსნელში უმეტესად არასპეციფიური ურთიერთქმედების გამო და II) ნიტროანილინების წყალბადური ბმის დონორული შესაძლებლობა ზან-ის პოლარულ თავებთან შეკავშირებისას.

უნდა აღინიშნოს, რომ oNA, pNA და dNA ნ-ჰექსანში სოლუბილიზაციის პირველადი ეფექტი განსაზღვრულია 25°C-ზე და მიჰყვება შემდეგ რიგს: dNA < pNa <

oNA. აქედან გამომდინარე, ორივე ფაქტორი, როგორც ჩანს, ხელს უწყობს შეკავშირების სიმტკიცის დაფიქსირებას.

ამდენად, მიუხედავად იმისა, რომ dNA-ს აქვს ერთი NH ჯგუფი, შეუძლია წყალბადური ბმის დამყარება oNA-ის მსგავსად. ამ ჯგუფს აქვს წყალბადური ბმების დამყარების უფრო მაღალი უნარი, რადგან ორი ნიტრო ჯგუფის წრეშია მოქცეული. უფრო მეტიც, ეს გახსნილი ნაწილაკები არიან ნაკლებ უნარიანი ნ-ჰექსანში. ამდენად, dNA-ს აქვს K_b -ის უფრო მაღალი მნიშვნელობა. ამ რიგის მიხედვით, K_b -ს oNA-ისთვის უფრო დაბალი მნიშვნელობა უნდა ჰქონოდა ვიდრე აღმოჩნდა. მეორე მხრივ, თუ შევადარებთ pNA-ს oNA-თან, პირველს აქვს წყალბადური ბმის უფრო მაღალი დონორული უნარი და ნაკლებად სოლუბილიზირდებოდა ნ-ჰექსანში, ვიდრე მეორეს, ამიტომ K_b -ს მნიშვნელობა pNA-ისთვის უფრო მაღალია ვიდრე oNA-ისთვის.

როდესაც წყალი ემატება AOT-ის ხსნარს ჰექსანში, სპექტრის ცვლილება დამოკიდებულია AOT-ის კონცენტრაციასა და წყლი/ზან-ის მოლურ თანაფარდობაზე (W). სპექტრული ცვლილება AOT-ის მზარდ კონცენტრაციასა და მზარდ W-ზე აჩვენებს მსგავს თვისებებს, ვიდრე, როდესაც $W=0$. ჯგუფების ინტენსივობა იმის გამო, რომ თავისუფალი ნიტროანილინი მცირდება და ახალი ჯგუფი წარმოიქმნება AOT-ის კონცენტრაციის ზრდისას, ბმები და თავისუფალი სუბსტრატის ჯგუფები იწვევენ λ_{max} -ის წანაცვლებას. როგორც აღმოჩნდა pNA-სა და dNA-ის K_b -ს მნიშვნელობები არ იცვლება წყლის დანამატისას, ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში. თუმცა, o-NA-ისთვის K_b მცირდება დაახლოებით 50 % - ით $W=0$ -დან 10-მდე გაზრდისას.

წყლის დამატებისას შეკავშირებული და თავისუფალი სუბსტრატების სპექტრული ცვლილების ხარისხობრივი ანალიზით, შეიძლება ნათელი მოეფინოს სინჯის ადგილმდებარეობას ამ სისტემაში. მოწოდებულია კვლევა pNA-ისა და oNA-ის გამოყენებით, რომელშიც თავისუფალი ნიტროანილინების წონასწორობისას მიცელურ სისტემაში, წანაცვლების გამოსავლენად გამოყენებულია AOT კონცენტრაციით 3×10^{-3} M. სუბსტრატის შეკავშირების სპექტრები გაანალიზებულია

0.15M AOT-ისთვის, სადაც შეკავშირება, როგორც ლიტერატურიდანაა ცნობილი პრაქტიკულად 100% შეადგენს[165].

კვლევა არ არის შესრულებული N,NpNA-ზე, რადგან, როგორც ავტორები განმარტავენ, ამ სინჯის გამოყენებისას არ ფიქსირდება წანაცვლება წყლის დამატებისას და dNA-ზე, რადგან ამ შემთხვევაში K_b მნიშვნელობები არის ისე მაღალი, რომ AOT-თან შეკავშირება დასრულებულია CMC-ს მნიშვნელობაზე [165].

როდესაც წყალი არის სოლუბილიზირებული, თავისუფალი ნიტროანილინების სპექტრული ცვლილებები ხასიათდება როგორც ნ-ჰექსანში, მათი λ_{max} pNA = 319 ნმ და λ_{max} oNA = 376 ნმ. ამდენად, ადგილი აქვს ჰიპსოქრომულ წანაცვლებას. ეფექტი უფრო მაღალია oNA-ის, ვიდრე pNA-ის შემთხვევაში. რადგან oNA-ს უფრო მეტი სოლუბილიზაციის უნარი აქვს ნ-ჰექსანში და უფრო სუსტ ბმებს ამყარებს ვიდრე pNA, ეს ხდის ამ სინჯს მეტად მიდრეკილს გადანაცვლდეს წყლის მიერ და განიდევნოს ორგანული გარემოსკენ. ეს ეფექტი თვალსაჩინოა, როდესაც $W \cong 10$, ამ დროს AOT-ის პოლარული თავები ჩართულია ჰიდრატაციის პროცესში.

სილბერის ჯგუფმა, ნიტროანილინების შეკავშირების მონაცემების გაანალიზებით დაადგინა, რომ მცირე ბატოქრომულ წანაცვლებას აქვს ადგილი pNA-ისთვის. რასაც მიაწერენ შიგაზედაპირის პოლარობის გაზრდას წყლის დამატებისას. ეს ეფექტი არ ვრცელდება oNA-ზე, რადგან არის ნაკლებად მგრძობიარე პოლარობის მიმართ, ვიდრე pNA. საინტერესო ფაქტია, რომ მაშინაც კი, როდესაც $W = 30$, o-NA-ს და pNA-ს შეკავშირებები არის ძალიან განსხვავებული წყლიანი მონაცემებისგან ($\lambda_{max} = 413.7$ nm და $\lambda_{max} = 380$ ნმ შესაბამისად), რომელიც ადასტურებს, რომ სინჯი მიდრეკილია ზედაპირთან შებმისკენ და არასდროს გვხვდება წყლის გულში არსებულ თავისუფალ წყალში. N.NpNA-ის მხოლოდ უმნიშვნელო ბატოქრომული წანაცვლება შეინიშნება AOT-ის კონცენტრაციის ზრდისას და არანაირი გავლენა არ შეიმჩნევა წყლის დანამატისას. ამ სისტემისთვის სხვა სინჯების გამოყენებისას მიცელური ზედაპირის პოლარობა იზრდება W-სთან ერთად. არ წარმოადგენს წყალბადური ბმების დონორს და არის მხოლოდ მცირედით ნაკლებ სენსიტიური

პოლარობის მიმართ, ვიდრე pNA. მეორეს მხრივ, მეტად სოლუბილიზირდება ნ-ჰექსანში ($7.6 \times 10^{-4} \text{ M}$), ვიდრე pNA. ამ თვისებების გათვალისწინებით და იმ ფაქტით, რომ წყლის დამატება არ ახდენს გავლენას, ვარაუდობენ, რომ N,NpNA იმყოფება მიცელის ორგანულ ნაწილში, წყლიანი გულისგან დაშორებული. წყლის დამატებისას არ იცვლება მისი გარემო და მხოლოდ ორგანული ფაზის პოლარობის ცვლილებისადმი მგრძობიარე, AOT-ის დამატებისას.

ფაქტი, რომ N,NpNA არ ურთიერთქმედებს AOT-სთან გამოყენებულია მიკროგარემოს π^* -ს გამოსათვლელად. ამასთან, რადგან AOT-ს პრაქტიკულად არ აქვს მჟავური წყალბადი, α -ს მნიშვნელობა ჩავთვილია პრაქტიკულად 0-ის ტოლად და მე-4 განტოლებიდან გამომდინარე:

$$\pi^* = \frac{28.05 - \nu}{3.33} \quad (9)$$

π^* -ის მნიშვნელობა N9 განტოლებიდან მიღებულია $\lambda = 359,7 \text{ ნმ-ზე}$, არის 0,075 და შესაბამისად ჰგავს ნ-დოდეკანის პოლარობას [166].

2.5. ჰოფმაისტერის სერია (ლიოტროპული რიგი)

სამეცნიერო წრეებში საუბრობდნენ იმაზე, რომ იონებს წყლის წყალბადური ბმის ბადის სტრუქტურაზე მნიშვნელოვანი გავლენის მოხდენა შეუძლიათ, თუმცა ჩემ მეცნიერ ფრანც ჰოფმაისტერამდე ამის გამოკვლევა ვერავინ შეძლო. 1888 წელს მან გამოაქვეყნა სერია, რომელიც წყალხსნარში არსებული ცილის თვისებებზე იონების ფარდობით გავლენას აფასებს და აღწერს იონების გავლენას წყლის სტრუქტურის ფორმირებაზე. მან აღმოაჩინა, რომ წყლის სტრუქტურის მომწესრიგებელი უნარის ზრდასთან ერთად იზრდება მარილების მიერ ცილების დალექვის უნარი. ჰოფმაისტერის რიგი განსაზღვრავს იონების ჰიდროფობურობის სიძლიერეს [167].

ჰოფმაისტერის სერიაში იონები დაყოფილია ორ ჯგუფად. ერთ ჯგუფში გაერთიანებული იონები წყლის წყალბადური ბმის ბადის შეცვლის თითქმის ერთნაირი უნარით ხასიათდებიან. ქლორიდ-იონი, რომელიც ჰოფმაისტერის რიგში ნეიტრალურადაა მიჩნეული ამ ორ ჯგუფს ერთმანეთისგან ყოფს. მის მარცხნივ განლაგებულ იონებს ეწოდებათ კოსმოტროპები, ხოლო მარჯვნივ მდებარე იონებს კი ქაოტროპები.

ტერმინი „კოსმოტროპი“ სისტემის შემქმნელს ნიშნავს. ამ ჯგუფში გაერთიანებული იონები გამოლექვის, ძლიერი ჰიდრატირებისა და წყლის სტრუქტურის მოწესრიგების მაღალი უნარით ხასიათდებიან, აქვთ მასტაბილიზირებელი და გამომარილების ეფექტები ცილების და მაკრომოლეკულების სტრუქტურაზე. სტრუქტურის დამრღვევები „ქაოტროპებად“ მოიხსენიებიან, არღვევენ წყლის სტრუქტურას და იწვევენ ცილების დესტაბილიზაციას.

ტერმინები კოსმოტროპები და ქაოტროპები ჰიდროფობურობისა და ჰიდროფილურობის თვალსაზრისით განისაზღვრა, კოსმოტროპებისა და ქაოტროპების ეფექტურობა შეიძლება განსხვავდებოდეს გარემოებების ან განსაზღვრის მეთოდების მიხედვით. მაგალითად, შარდოვანა ზოგჯერ კოსმოტროპის, ზოგჯერ ქაოტროპის თვისებებს ავლენს. გასათვალისწინებელია

ტემპერატურისა და წნევის გავლენაც. მაღალი წნევის (0.6 გპა) შემთხვევაში Na^+ , რომელიც კოსმოტროპადაა მიჩნეული, ქაოტროპის თვისებებით გვევლინება, რადგან ზეწოლა წყლის ბმების გაწყვეტას იწვევს [168]. თუ ავიღებთ სხვადასხვა კონცენტრაციის ერთი და იგივე ხსნარს, ის განსხვავებულ შედეგებს მოგვცემს, ანუ ცვლილებების სიდიდე დამოკიდებულია სისტემაში არსებული კოსმოტროპული თუ ქაოტროპული დანამატების რაოდენობაზე. კოსმოტროპები იწვევენ ზედაპირული ფართობის შემცირებას, მაშინ როცა ქაოტროპებს აქვთ საწინააღმდეგო ეფექტი. ზოგადად კი დანამატები, რომლებიც აკუმულირდებიან ზედაპირზე, იწვევენ ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებას.

როგორც ცნობილია, ჰიდროფობური ნივთიერებების წყალში ხსნადობა მცირე ზომის იონების გავლენით მცირდება, ხოლო დიდი იონები ხელს უწყობენ არაპოლარული ნივთიერებების ხსნადობას. აღსანიშნავია, რომ ჰოფმაისტერის სერია არ კორელირებს იონური მუხტის სიმკვრივესთან. მიუხედავად იმისა, რომ ლითიუმი უფრო მცირე ზომისაა, ვიდრე ნატრიუმი, მისი ჰოფმაისტერული ეფექტი უფრო სუსტია.

წყლის სტრუქტურაზე იონების ეფექტი შესაძლებელია აიხსნას, ერთის მხრივ, იონი-წყალი ურთიერთქმედებით, რაზეც გავლენას ახდენს იონური მუხტის სიმკვრივე და მეორეს მხრივ, წყალი-წყალი ურთიერთქმედებით, რაზეც გავლენას ახდენს წყალბადური ბმა. იონების მუხტი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ჰოფმაისტერის სერიაზე. დიდი მუხტის იონები მცირე სიმკვრივით ხასიათდებიან, მაგალითად ტეტრაფენილ ბორატის ანიონი. ისინი უფრო სუსტად ურთიერთქმედებენ წყალთან, ვიდრე წყალი საკუთარ თავთან და ქაოტროპებს მიეკუთვნებიან. ხოლო იონები მცირე მუხტითა და დიდი სიმკვრივით კოსმოტროპებში ერთიანდებიან (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , H^+ , OH^-), ისინი ამჟღავნებენ უფრო ძლიერ ურთიერთქმედებას წყალში არსებულ ბმებთან, ვიდრე წყალი-წყალთან [169].

რაც შეეხება ჰალოგენების განაწილებას ჰოფმაისტერის სერიაში, უნდა აღინიშნოს, რომ მათი კოსმოტროპული ეფექტი იონური ზომის ზრდასთან ერთად იზრდება F⁻, Cl⁻, Br⁻ და I⁻. [170].

კოსმოტროპებისა და ქაოტროპების კლასიფიკაციისთვის ხშირად გამოიყენება ჯონსი-დოლეს B დადებითი და B უარყოფითი კოეფიციენტი, რომელთაგან პირველით კოსმოტროპს აღნიშნავენ, მეორეთი კი ქაოტროპს.

კოსმოტროპები წყლის ზედაპირის ახლოს რჩებიან, ხოლო ქაოტროპები სიღრმეში იკარგებიან. საშუალოდ კატიონების გავლენა 1.06 Å, მაშინ, როცა ანიონების ეფექტურობა 1.78 Å-ს აღწევს. კოლინზმა ახსნა ისიც, რომ ანიონებს უფრო ძლიერი გავლენა აქვთ წყლის სტრუქტურის მოწესრიგებაზე, ვიდრე კატიონებს, რაც წყლის მოლეკულის ასიმეტრიულობით იხსნება. წყლის დიპოლის ორი ბოლო ცენტრიდან არ არის ტოლი მანძილით დაშორებული. უარყოფითი ბოლო უფრო ახლოს არის წყლის მოლეკულის ცენტრთან, ვიდრე დადებითი, რაც წყლის ზედაპირზე ანიონების უფრო ძლიერი მიზიდულობის მიზეზია, ისინი უფრო ძლიერ ელექტროსტატიკურ მიზიდულობას ამჟღავნებენ, ვიდრე კატიონები. სწორედ ეს ძლიერი ელექტრული ველი განაპირობებს მცირე იონების გარშემო წყლის დიპოლური მოლეკულების ჰიდრატულ შრეებად განლაგებას, რომელიც წყლის სტრუქტურისგან განსხვავებული აღნაგობის სისტემას გვაძლევს და მისი სიმკვრივე აღემატება წყლის სიმკვრივეს. სისტემის სიმკვრივის გაზრდა იონური ველის ელექტრული ეფექტის დამსახურებაა. ძირითადად, პირველი ჰიდრატირებული შრე იონების (იგულისხმება დიდი ერთ ვალენტური იონები) გარშემო ყალიბდება. მკვეთრად შესამჩნევი მეორე ჰიდრატული შრე კი წარმოიქმნება მაღალმუხტიანი იონების გარშემო. ჰიდრატირებული შრეების შესწავლის მიზნით გამოიყენება კომპიუტერული სიმულაციები. ერთ-ერთი ასეთი კვლევის მიხედვით მცირე ზომის კატიონები ახდენენ პირველი შრის ორიენტაციას ელექტროსტატიკური მექანიზმით და არღვევენ წყალბადურ ბმას პირველი შრის მოლეკულებს შორის. კატიონის ზომის ზრდით მცირდება იონის ელექტროსტატიკური ძალა წყალზე, რასაც ახლავს წყალი-წყალი წყალბადური ბმის

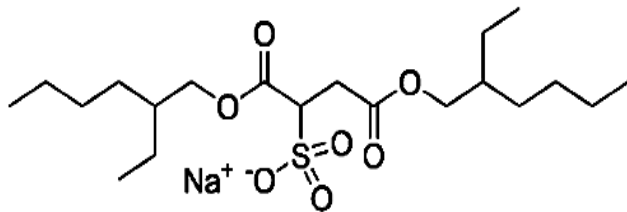
ურთიერთქმედება. მსგავსი გავლენა შეინიშნება ანიონის შემთხვევაშიც, მცირე ანიონების გარშემო წყლის სტრუქტურა კონტროლდება ელექტროსტატიკური მექანიზმით, მაშინ როცა წყლის სტრუქტურა დიდი ანიონების გარშემო კონტროლდება წყალბადური ბმით. დიდ ანიონებს აქვთ ისეთივე გავლენა წყლის სტრუქტურაზე, როგორც მცირე კატიონებს, რაც აიხსნება კოლინზის ჰიპოთეზით წყლის დიპოლში მუხტის ანიზოტროპული განაწილებით. მაგალითად, ფთორიდ-ანიონს და ლითიუმის კატიონს აქვთ ერთნაირი ეფექტი. მიუხედავად ფთორიდ-ანიონის დიდი ზომისა, წყლის დიპოლის ოპტიმალურ კონფიგურაციაში დადებითი ბოლო იგივე მანძილზეა ფთორიდ-ანიონის ცენტრიდან, როგორც დიპოლის უარყოფითი ბოლო დაცილებულია ლითიუმის იონის ცენტრიდან.

იონური ნივთიერებების გარდა კოსმოტროპული და ქაოტროპული ეფექტით არაიონური ნივთიერებებიც ხასიათდებიან. ეს უკანასკნელნი კარგად ჰიდრატირებადი მოლეკულები არიან აგრეგაციისადმი მცირე მისწრაფებით. მათ არ აქვთ მუხტი და წყალს ძლიერი წყალბადური ბმებით უკავშირდებიან, რაც ხსნარში მაკრომოლეკულების სტაბილიზაციას ზრდის. ისინი ცილების გარშემო წყლის დიფუზიას ამცირებენ. ქაოტროპები, წყლის წყალბადური ბმის ბადის დამრღვევები, მაკრომოლეკულებს მეტად სტრუქტურულ თავისუფლებას აძლევენ, ხელს უწყობენ ცილების გაფართოებას და დენატურაციას. არაიონური კოსმოტროპები არიან მასტაბილიზირებელი ნივთიერებები, ზრდიან წყლის მოწესრიგებულობის ხარისხს (მაგ., გლუკოზა, ტრეჰალოზა, ტრიმეთილამინ ნოქსიდი, გლიცინ ბეტაინი და სხვ.), მაშინ როცა ქაოტროპები წარმოქმნიან სუსტ წყალბადურ ბმას, ამცირებენ წყლის მოწესრიგებულობას, ზრდიან ზედაპირულ დაჭიმულობას და ახდენენ მაკრომოლეკულების დესტაბილიზაციას (მაგ. გუანიდინის ქლორიდი და შარდოვანა). გლუკოზა ავლენს მკვეთრად გამოხატულ კოსმოტროპულ მოქმედებას, აძლიერებს წყალბადურ ბადეს, ასევე ჰიდროფობურ ურთიერთქმედებას. შარდოვანა კი ასუსტებს წყალბადური ბმის ბადეს და ჰიდროფობურ ურთიერთქმედებებს [171].

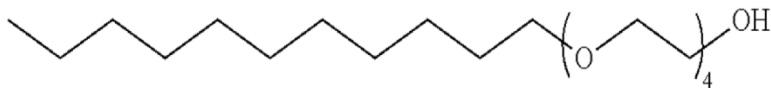
3. ექსპერიმენტული ნაწილი

3.1. გამოყენებული რეაქტივები, აპარატურა, შესრულების ტექნიკა

მიკროემულსიები მზადდებოდა ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის (AOT) (ნახ. 3.1), ტეტრაეთილენგლიკოლ მონო დოდეცილის ეთერის (Brij-30) (ნახ. 3.2) საფუძველზე. ზეთის ფაზად გამოიყენებოდა ნ-ჰექსანი (Hx). დანამატებად გამოიყენებოდა წყალი, ნატრიუმის აცეტატის, კალიუმის პერქლორატის, ნატრიუმის ქლორიდის, კალიუმის ქლორიდის, ლითიუმის ქლორიდის, ნატრიუმის ფთორიდის, კალიუმის იოდიდის, ნატრიუმის ბრომიდის, შარდოვანას, გლუკოზას, გალაქტოზას, ქლორალჰიდრატის, ნატრიუმის ქოლატის წყალხსნარები. AOT (98%) და Brij-30 შეძენილია Fluka-დან (Fluka, Biochemika, Switzerland) და გამოყენებულია შემდგომი გასუფთავების გარეშე. გამჭვირვალე ერთფაზიანი ხსნარები მიიღებოდა შესაბამისი კომპონენტების შერევით და ხელით ნჯღრევის პირობებში. უი-ხილული სპექტრები გადაღებულია სტაბილურ, ერთფაზიან სისტემებზე, ოთახის ტემპერატურაზე.

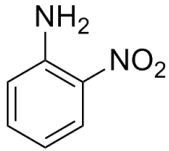


ნახაზი 3.1. AOT-ის სტრუქტურული ფორმულა



ნახაზი 3.2. Brij-30-ის სტრუქტურული ფორმულა

აბსორბციის სპექტრები გადაღებულია უი-ხილული სპექტრომეტრის Optizen POP საშუალებით, გამოყენებულია 1 სმ სისქის კიუვეტები. მოლეკულურ სინჯად გამოყენებულია ორთონიტროანილინი (o-NA) (ნახ. 3.3). o-NA შეირჩა, რადგან ის მცირე ზომის ორგანული ოპტიკური სინჯია, გავლენას არ ახდენს (არ აშფოთებს) შებრუნებულ მიკროემულსიაზე და მისი სპექტრული ცვლილებებით დეტალურადაა შესწავლილი AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიები [146, 155, 158].



ნახაზი 3.3. ორთო-ნიტროანილინის სტრუქტურული ფორმულა

3.2. მოლეკულური სინჯის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების გამოსათვლელი ფორმულები

ორთო-ნიტროანილინის AOT-ის საფუძველზე მომზადებულ შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების კონსტანტების გამოთვლა განვიხილოთ o-NA-ის და AOT-ის მაგალითიზე.

o-NA-ის AOT-ის პოლარულ თავურ ჯგუფებთან შეკავშირება განსაზღვრავს შთანთქმის მაქსიმუმების ცვლილებებს. განვიხილოთ ორთო-ნიტროანილინის და AOT-ის მაგალითი.



სადაც $(o\text{-NA})_f$ და $(o\text{-NA})_b$ შეესაბამებიან ამ ნაერთის თავისუფალ და „ბმულ“ ფორმებს. აღნიშნული წონასწორობის (შეკავშირების) მუდმივა შემდეგნაირად

ჩაიწერება (წონასწორულ კონცენტრაციათა დახმარებით):

$$K_b = \frac{[o-NA]_b}{[o-NA]_f[AOT]_0} \quad (1)$$

აქ $[AOT]_0$ წარმოადგენს ამ ნივთიერების საწყის ანალიზურ მოლურ კონცენტრაციას. ჩატარებული ექსპერიმენტის პირობებში $[O-NA]_0 \ll [AOT]_0$. ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალ და ბმულ ფორმათა კონცენტრაციების შეფასება ხდებოდა ლამბერტ-ბერის კანონის საფუძველზე იმის გათვალისწინებით, რომ ამ ფორმების სპექტროსკოპული შთანთქმის მაქსიმუმები (ულტრაიისფერ უბანში) ერთმანეთისგან განსხვავდება. თავისუფალი ფორმისთვის $\lambda_{max}=376$ ნმ-ს, ხოლო ბმული ფორმისთვის კი $\lambda_{max}=398$ ნმ-ს. ამ ორი ტალღის სიგრძისთვის შეიძლება დაიწეროს ორი წრფივი განტოლებისაგან შედგენილი სისტემა (იმის გათვალისწინებით, რომ მოცემული ტალღის სიგრძის მქონე გამოსხივებას ერთდროულად შთანთქავს ორთო-ნიტროანილინის ორივე ფორმა [172]):

$$\begin{cases} \varepsilon_f^{376} \times [o-NA]_f + \varepsilon_b^{376} \times [o-NA]_b = A_{376} \\ \varepsilon_f^{398} \times [o-NA]_f + \varepsilon_b^{398} \times [o-NA]_b = A_{398} \end{cases} \quad (2)$$

აქ A^{376} და A^{398} წარმოადგენს საკვლევი სისტემის ოპტიკურ სიმკვრივეებს, რომლებიც ისაზღვრებოდა სპექტრომეტრულად და შეესაბამება ტალღის სიგრძეებს 376 ნმ და 398 ნმ. ε_f და ε_b შესაბამისად წარმოადგენენ ექსტინქციის დაყვანილ კოეფიციენტებს ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი და ბმული ფორმებისთვის. მათი განსაზღვრა ხდებოდა 376 ნმ და 398 ნმ ტალღის სიგრძეებისთვის, წინასწარი ცდების საფუძველზე, როდესაც სისტემა არ შეიცავს AOT-ის ($[AOT]_0=0$), მაშინ ორთო-ნიტროანილინი მთლიანად იმყოფება თავისუფალ მდგომარეობაში. ასეთ პირობებში (2) გამოსახულებიდან ვღებულობთ:

$$\mathcal{E}_f^{376} = \frac{A^{376}([AOT]=0)}{[o-NA]_0} ; \quad \mathcal{E}_f^{398} = \frac{A^{398}([AOT]=0)}{[O-NA]_0} \quad (3)$$

[172] მონაცემების მიხედვით, სისტემაში ჭარბი AOT-ის შემცველობის პირობებში (როდესაც $[AOT]_0=0.1M$) ორთო-ნიტროანილინი თითქმის მთლიანად იმყოფება ბმულ მდგომარეობაში. ასეთი პირობებისთვის გვექნება:

$$\mathcal{E}_b^{376} = \frac{A^{376}([AOT]=0,1M)}{[o-NA]_0}; \quad \mathcal{E}_b^{398} = \frac{A^{398}([AOT]=0,1M)}{[o-NA]_0} \quad (4)$$

ცდების ძირითადი სერია ტარდებოდა AOT-ის მზარდი კონცენტრაციების პირობებში 0.0 M-დან 0.1M-მდე, ტალღის სიგრძეებისათვის 376 ნმ და 398 ნმ იზომებოდა სისტემის შესაბამისი ოპტიკური სიმკვრივეები A^{376} და A^{398} . ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი და ბმული ფორმების კონცენტრაციათა გამოთვლა ხორციელდებოდა (2) სისტემის ამოხსნის გზით; ამ მიზნით გამოიყენებოდა „მსაზღვრელთა“ (ანუ „დეტერმინანტების“) მეთოდი: [173].

$$[o-NA]_f = \frac{\Delta_f}{\Delta_0}; \quad [o-NA]_b = \frac{\Delta_b}{\Delta_0} \quad (5)$$

აქ Δ_0 წარმოადგენს ძირითად მსაზღვრელს (2) სისტემისათვის:

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} \mathcal{E}_f^{376} & \mathcal{E}_b^{376} \\ \mathcal{E}_f^{398} & \mathcal{E}_b^{398} \end{vmatrix} = \mathcal{E}_f^{376} \times \mathcal{E}_b^{398} - \mathcal{E}_f^{398} \times \mathcal{E}_b^{376} \quad (6)$$

Δ_f და Δ_b წარმოადგენენ დამხმარე მსაზღვრელებს:

$$\Delta_f = \begin{vmatrix} A^{376} & \varepsilon_b^{376} \\ A^{398} & \varepsilon_b^{398} \end{vmatrix} = A^{376} \times \varepsilon_b^{398} - A^{398} \times \varepsilon_b^{376} \quad (7)$$

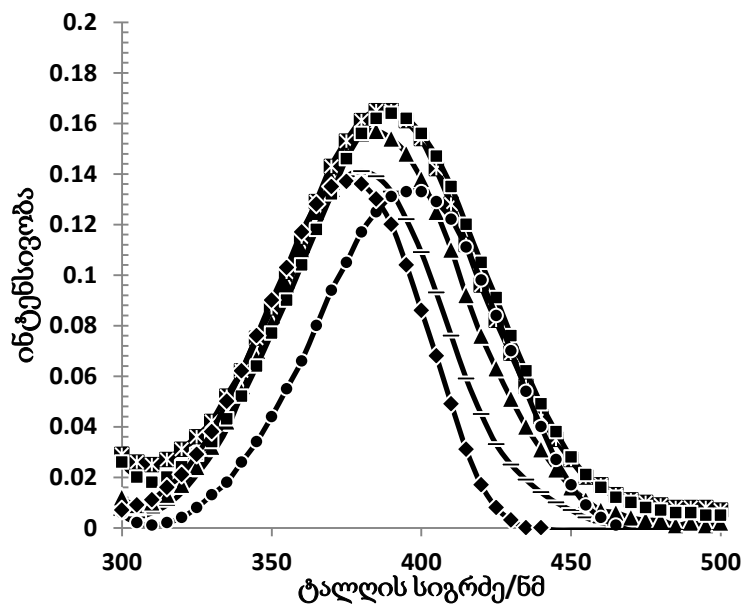
$$\Delta_b = \begin{vmatrix} \varepsilon_f^{376} & A^{376} \\ \varepsilon_f^{398} & A^{398} \end{vmatrix} = A^{398} \times \varepsilon_f^{376} - A^{376} \times \varepsilon_f^{398} \quad (8)$$

მიღებული მონაცემების საფუძველზე (1) გამოსახულების დახმარებით ისაზღვრებოდა ორთო-ნიტროანილინის შეკავშირების მუდმივა K_b .

4. შედეგები და განსჯა

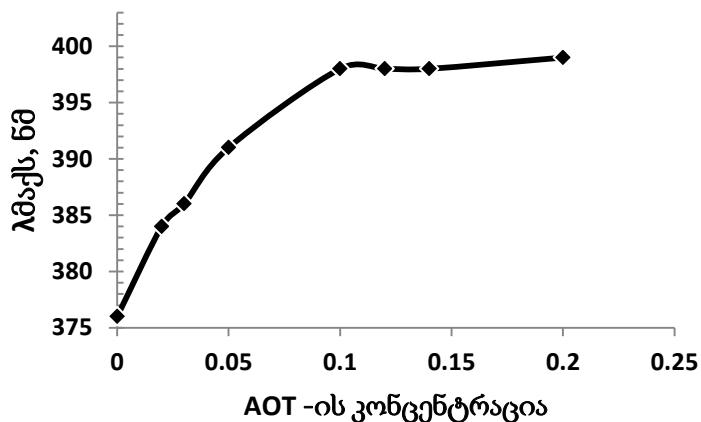
4.1. იონური ზანი-ის AOT-ის უწყლო და წყლიანი მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა

o-NA-ის აბსორბციის სპექტრი ჰექსანი/ AOT შებრუნებულ მიკროემულსიაში როგორც AOT -ის კონცენტრაციის ფუნქცია, როდესაც $W_0 = 0$, ნაჩვენებია ნახაზზე 4.1.1. აღსანიშნავია, რომ $W=0$ შეესაბამება სისტემას, რომელშიც არ არის შეტანილი წყალი და წარმოადგენს სისტემას შინაგანი ტენიანობით ($W \approx 0.3$) [165]. როდესაც AOT -ის კონცენტრაცია აღემატება 0.1M, შთანთქმის მაქსიმუმები უცვლელი რჩება. ორთონიტროანილინის ბატოქრომული წანაცვლების უკეთ შესაფასებლად ავაგეთ o-NA-ის შთანთქმის მაქსიმუმების AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდი (ნახ. 4.1.2).



ნახაზი 4.1.1 .

o-NA -ის შთანთქმის სპექტრი ჰექსანში (◆) 0.0M AOT, (-) 0.01M AOT, (▲) 0.02M AOT, (x) 0.03M AOT, (■) 0.05M AOT, (●) 0.1M AOT, როდესაც $W=0$, $[o-NA]=4.5 \cdot 10^{-5}M$



ნახაზი 4.1.2. o-NA-ის λ_{\max} -ის ცვლილება შებრუნებულ მიკროემულსიაში, როგორც AOT-ის კონცენტრაციის ფუნქცია.

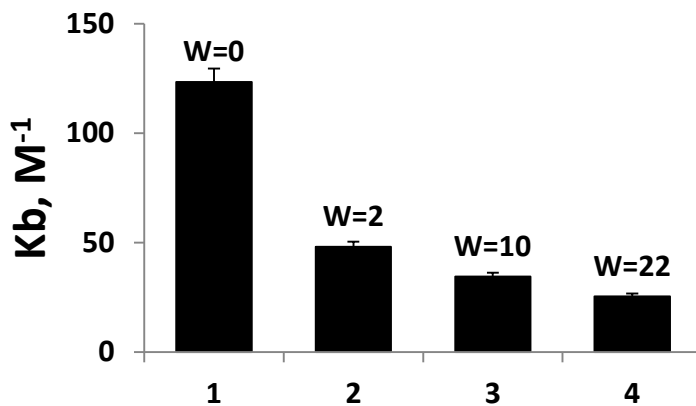
აქედან გამომდინარე, ამ კონცენტრაციაზე სინჯი მთლიანად შეკავშირებულია მიცელასთან. ბმული და თავისუფალი o-NA-ის კონცენტრაცია განსაზღვრულია განტოლებით AOT-ის შუალედური კონცენტრაციით.

o-NA-ის თავისუფალი და ბმული ფორმებისთვის ექსტინქციის დაყვანილი კოეფიციენტები განისაზღვრა 376 ნმ და 398 ნმ ტალღის სიგრძეებისთვის, წინასწარი ცდების საფუძველზე. o-NA-ის AOT-ის საფუძველზე მომზადებულ მიკროემულსიასთან შეკავშირების სიძლიერე შეფასებულია შეკავშირების კონსტანტებით (K_b). o-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების კონსტანტები გამოთვლილია o-NA-ის შთანთქმის მონაცემებით ორ ტალღის სიგრძეზე 376 ნმ-სა და 398 ნმ-ზე ჰექსანსა (0.0 M AOT) და 0.1 M AOT/ჰექსანში ზემოთ აღწერილი განტოლებით (1).

ნანორმულეებში ჩაჭერილი წყალი განსხვავდება ჩვეულებრივი მოცულობითი წყლისგან. მაგ. მიცელებში ჩაჭერილი ფერმენტები თავის ოპტიმალურ თვისებებს

ამჟღავნებენ, როდესაც მიცელა გარკვეულ ზომას მიაღწევს. ეს ნიშნავს, რომ ფერმენტების აქტივობა დამოკიდებულია W-ზე [173, 174]. მიკროემულსიის გულში წყალი არსებობს სულ მცირე ორი სტრუქტურის სახით. მიკროემულსიის შიგა ზედაპირთან ახლოს მყოფი წყლის სტრუქტურა განსხვავდება მიცელის წყლიანი ბირთვის გულში არსებული წყლის სტრუქტურისგან. ამასთან, ორივე ეს სტრუქტურა განსხვავებულია თავისუფალი, ქიმიურად სუფთა წყლის სტრუქტურისგან [174].

მიცელურ სისტემაში შეგვქონდა წყალი და ვაკვირდებოდით W-ს გავლენას o-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიკროემულსიებთან შეკავშირების მუდმივებზე. დიაგრამაზე (ნახ. 4.1.3) მოცემულია W-ს გავლენა o-NA-ის AOT-ისთან შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობაზე.

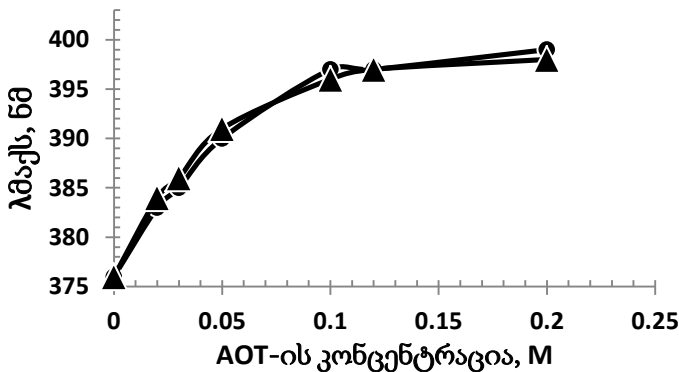


ნახაზი 4.1.3. ორთონიტროანილინის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა W-ს განსხვავებულ მნიშვნელობებზე: W=0 (1), W=2 (2), W=10 (3) და W=22 (4).

როგორც დიაგრამიდან ჩანს, წყლის დანამატის შეტანა მნიშვნელოვნად ამცირებს o-NA-ის AOT-ის მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს, რადგან კონკურენციას უწევს o-NA-ის AOT-ის პოლარულ თავებთან შეკავშირებაში.

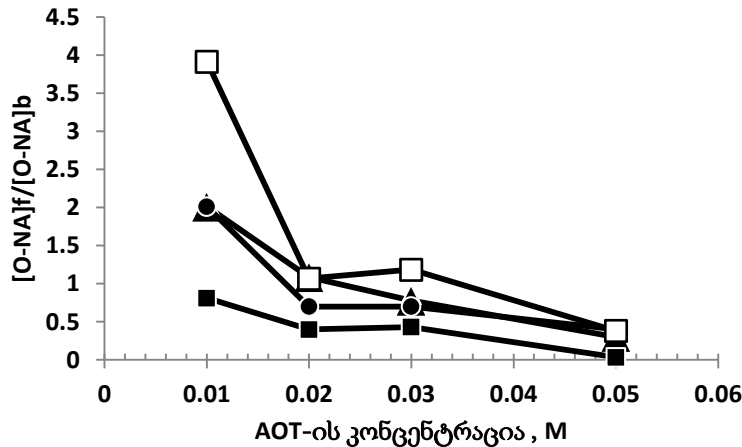
4.1.1. კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე

შებრუნებული მიცელის გულში არსებულ წყლის წვეთებში იონების შეტანა არის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანი, წყალი-იონის ურთიერთქმედების გავლენის გამო წყლის სტრუქტურაზე. კოსმოტროპული იონები უკავშირდებიან წყალს პირველ ჰიდრატულ შრეზე და აწესრიგებენ წყლის სტრუქტურას. ქაოტროპული იონები უკავშირდებიან წყლის მოლეკულებს მეორე ჰიდრატულ შრეზე და არღვევენ წყლის სტრუქტურას [176-178]. ამდენად საინტერესო იყო იონური ნივთიერებების წყალხსნარების შეტანა მიცელურ სისტემაში. იონური კოსმოტროპული და ქაოტროპული ნივთიერებების გავლენის შესწავლის მიზნით, მიკროემულსიაში დანამატის სახით შესატანად შევარჩიეთ კოსმოტროპული ნატრიუმის აცეტატის და ქაოტროპული კალიუმის პერქლორატის წყვილი. ვიღებდით აბსორბციულ სპექტრებს და ვაგებდით ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკებს (ნახ. 4.1.4).



ნახაზი 4.1.4. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე, სისტემაში (●) 0.05M ნატრიუმის აცეტატის და (▲) 0.05M კალიუმის პერქლორატის თანაობისას. W არ არის ფიქსირებული.

ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი/ბმული ფორმების შეფარდებების AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდები უწყლო, წყლიანი და კალიუმის პერქლორატის და ნატრიუმის აცეტატის წყალხსნარების დანამატების თანაობისას წარმოდგენილია ნახაზზე 4.1.5:

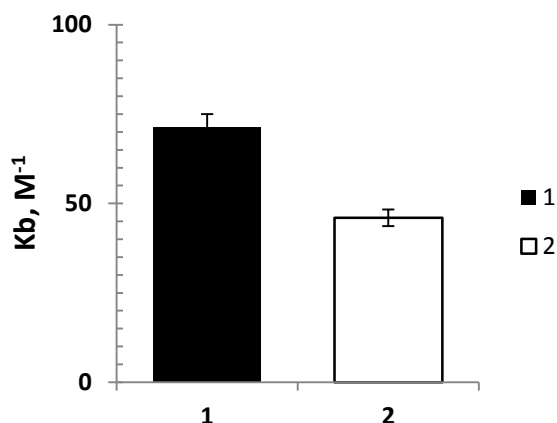


ნახაზი 4.1.5. ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი და ბმული ფორმების ფარდობის დამოკიდებულების გრაფიკი AOT-ის კონცენტრაციაზე. (■) - უწყლო მიცელის შემთხვევაში, (●) - 0.05M ნატრიუმის აცეტატის, (▲) - 0.05M კალიუმის პერქლორატის და (□) - დისტილატის თანაობისას. W არ არის ფიქსირებული.

როგორც გრაფიკიდან ჩანს, წყლის პირველი ულუფის შეტანისას თავისუფალ ფორმაში არსებული o-NA-ის კონცენტრაცია იზრდება, AOT-ის იგივე კონცენტრაციაზე პერქლორატ და აცეტატ-იონების შეტანისას თავისუფალი o-NA -ის კონცენტრაცია იზრდება უწყლო მიკროემულსიაში არსებულ თავისუფალი o-NA -ის კონცენტრაციასთან შედარებით, თუმცა არა იმდენად, როგორც ამას ადგილი აქვს წყლის შემთხვევაში. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ პირველი ულუფის შეტანით მათი ქაოტროპული და კოსმოტროპული ბუნების მიუხედავად, დიდი განსხვავება არ გამოვლინდა. ხოლო, რაც შეეხება o-NA -ის AOT-ის შებრუნებულ მიკროემულსიასთან შეკავშირების მუდმივებს, აღმოჩნდა, რომ კალიუმის

პერქლორატის დანამატთან შედარებით, ნატრიუმის აცეტატის შეტანისას K_b -ს აქვს უფრო მაღალი მნიშვნელობა (ნახ. 4.1.6).

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ მიცელური ქრომატოგრაფიული კვლევისას აღმოჩნდა, რომ შეკავების ფაქტორები აცეტატით მოდიფიცირებული ელუენტი ელუირებისას არის ნაკლები, ვიდრე პერქლორატ იონებით მოდიფიცირებული ელუენტი ელუირების შემთხვევაში [179].

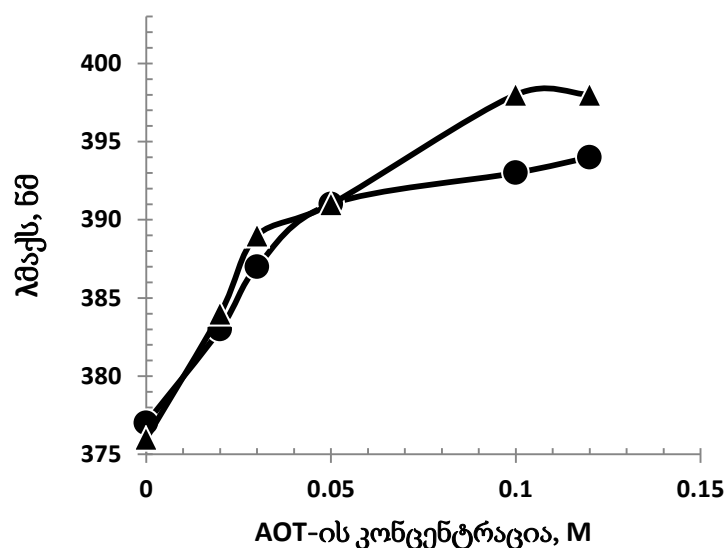


ნახაზი 4.1.6. ორთო-ნიტროანილინის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში ნატრიუმის აცეტატის 0.05M (■) და კალიუმის პერქლორატის 0.05M (□) თანაობისას .

აცეტატ-იონის თანაობისას AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან უფრო მაღალი ხარისხით შეკავშირება შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: კოსმოტროპული აცეტატ-იონი ხელს არ უშლის *o*-NA-ის შეკავშირებას AOT-ის პოლარულ ჯგუფებთან, რადგან ის ლოკალიზებულია მიცელაში არსებული წყლის წვეთის სიღრმეში და არა პერიფერიულ წყალში. მისგან განსხვავებით, ქაოტროპული პერქლორატ-იონები იმყოფება პერიფერიულ წყალში, ამიტომ ისინი ახლოს მიდიან AOT-ის პოლარულ თავებთან და ხელს უშლიან *o*-NA -ის AOT-ის პოლარულ ჯგუფებთან შეკავშირებას. სხვა სიტყვებით: პერქლორატ-იონები კონკურენციას უწევენ *o*-NA-ს AOT-ის

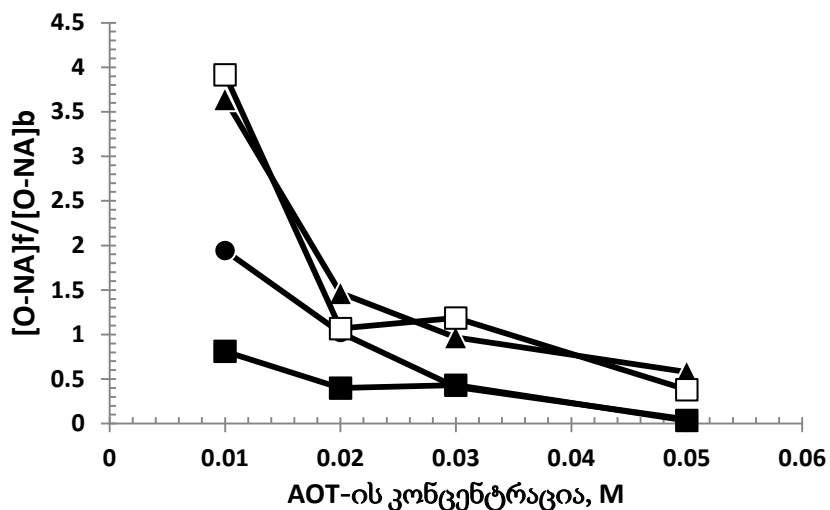
პოლარულ ჯგუფებთან შეკავშირებაში. ეს განაპირობებს შეკავშირების მუდმივების დაბალ მნიშვნელობას პერქლორატ-იონების თანაობისას [179].

კიდევ ერთ ქაოტროპულ და კოსმოტროპულ წყვილად შეირჩა ნატრიუმის ფთორიდი და კალიუმის იოდიდი. მსგავსად პერქლორატ და აცეტატ იონებით მოდიფიცირებული სისტემებისა, გადავიღეთ აბსორბციული შთანთქმის სპექტრები და ბატოქრომული წანაცვლების შესაფასებლად ავაგეთ o-NA-ის შთანთქმის მაქსიმუმების AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკი (ნახ. 4.1.7.).



ნახაზი 4.1.7. o-NA-ის λ_{max} -ის ვარიაცია შებრუნებულ მიკროემულსიაში, როგორც AOT-ის კონცენტრაციის ფუნქცია, 0.05M ნატრიუმის ფთორიდის (●) და 0.05 M კალიუმის იოდიდის (▲) თანაობისას.

თუ შევადარებთ: უწყლო, წყლიანი, კალიუმის იოდიდის და ნატრიუმის ფტორიდის წყალხსნარების დანამატებიან მიკროემულსიებში o-NA-ის თავისუფალი/ზმული ფორმების ფარდობის დამოკიდებულებას AOT-ის კონცენტრაციაზე მივიღებთ შემდეგი სახის მრუდებს (ნახ. 4.1.8):

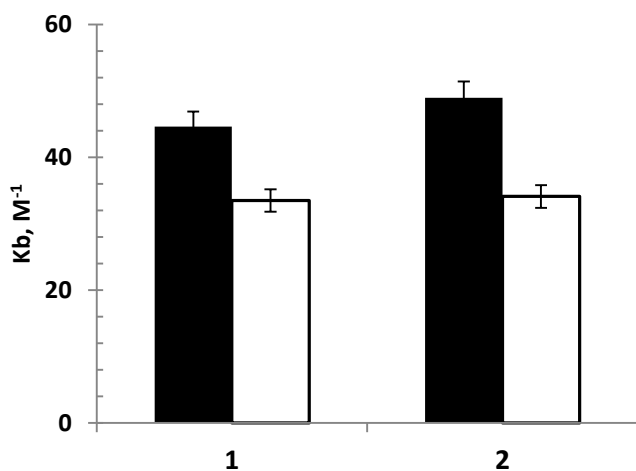


ნახაზი 4.1.8. ორთო-ნიტროანილინის თავისუფალი და ბმული ფორმების ფარდობის დამოკიდებულების გრაფიკი AOT-ის კონცენტრაციაზე, უწყლო მიცელის შემთხვევაში (■), 0.05M ნატრიუმის ფთორიდის (●), 0.05M კალიუმის იოდიდის (▲) და დისტილატის (□) თანაობისას.

წყლის პირველი ულუფის შეტანისას თავისუფალ ფორმაში არსებული o-NA -ის კონცენტრაცია იზრდება, იგივე კონცენტრაციაზე KI -ის შეტანა ვერ ცვლის სურათს, თავისუფალი o-NA-ის კონცენტრაცია ისევ მაღალია. სულ სხვა სურთია NaF-ის შეტანისას. იგივე კონცენტრაციაზე NaF-ის შეტანის შემთხვევაში ბმული o-NA -ის კონცენტრაცია იზრდება და უფრო ახლოს არის უწყლო სისტემებთან.

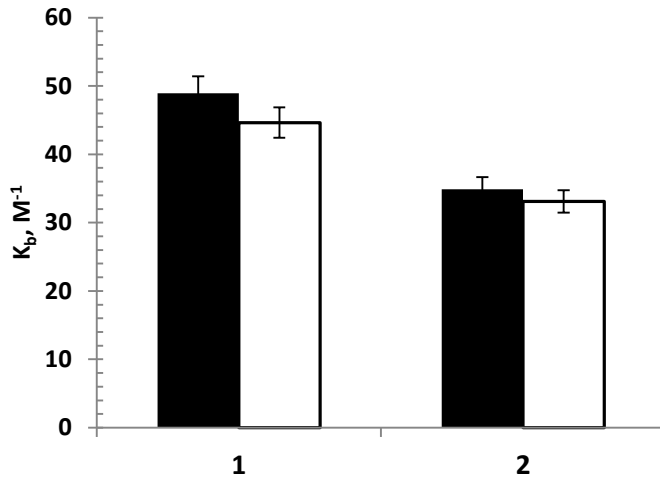
გარდა ნატრიუმის ფთორიდის და კალიუმის იოდიდის ბუნების გავლენისა, შევისწავლეთ ფთორიდ და იოდიდ იონების კონცენტრაციის გავლენა o-NA-ის შეკავშირებაზე შებრუნებულ მიკროემულსიასთან. o-NA-ის შეკავშირების კონსტანტები AOT-ის თავურ ჯგუფებთან მარილების ორივე კონცენტრაციაზე იოდიდ-იონის შემთხვევაში არის ნაკლები, ვიდრე ფთორიდ-იონის თანაობისას შებრუნებული მიცელების წყლის წვეთებში (ნახ. 4.1.9). ეს კიდევ ერთხელ ადასტურებს, რომ ქაოტროპული იოდიდ-იონები ხელს უშლის o-NA-ის მოლეკულების შეკავშირებას AOT-ის თავურ ჯგუფებთან, ამიტომ იოდიდის

თანაობისას შეკავშირების კონსტანტებს აქვთ დაბალი მნიშვნელობები, ვიდრე კოსმოტროპული ფთორიდ-იონის თანაობისას [180]



ნახაზი 4.1.9. o-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების კონსტანტები 1-0.005M ნატრიუმის ფთორიდის (■), 0.005M - კალიუმის იოდიდის (□) თანაობისას, 2-0.05M ნატრიუმის ფთორიდის (■) და 0.05M - კალიუმის იოდიდის (□) თანაობისას.

შევისწავლეთ ასევე კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონების კონცენტრაციის გავლენა o-NA-ის მიკროემულსიასთან შეკავშირების პროცესზე. აღმოჩნდა, რომ ფთორიდ და იოდიდ იონების კონცენტრაციის შემცირებით, მცირდება შეკავშირების მუდმივები, თუმცა ეს ეფექტი შედარებით მცირედ არის გამოხატული კოსმოტროპული იოდიდ-იონის შემთხვევაში (ნახ. 4.1.10).



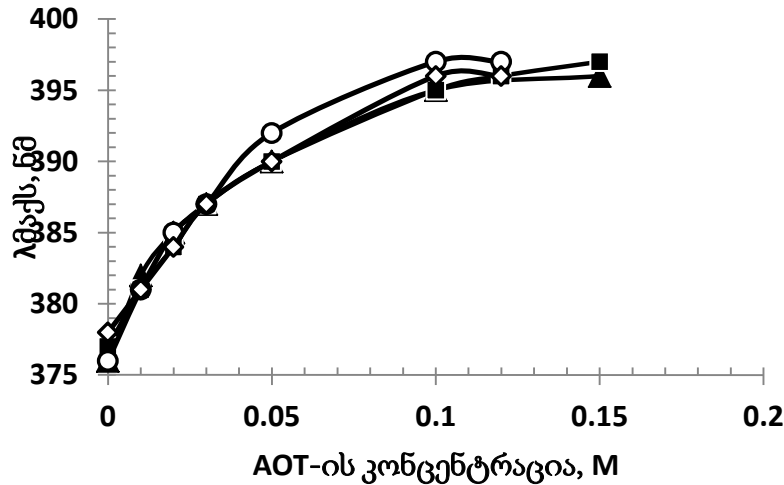
ნახაზი 4.1.10. o-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების კონსტანტები 1- 0.05M ნატრიუმის ფტორიდის (■) და 0.005M ნატრიუმის ფტორიდის (□) თანაობისას, 2- 0.05M - კალიუმის იოდიდის (■) და 0.005M - კალიუმის იოდიდის (□) თანაობისას.

4.1.2. კოსმოტროპული და ქაოტროპული არაიონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე

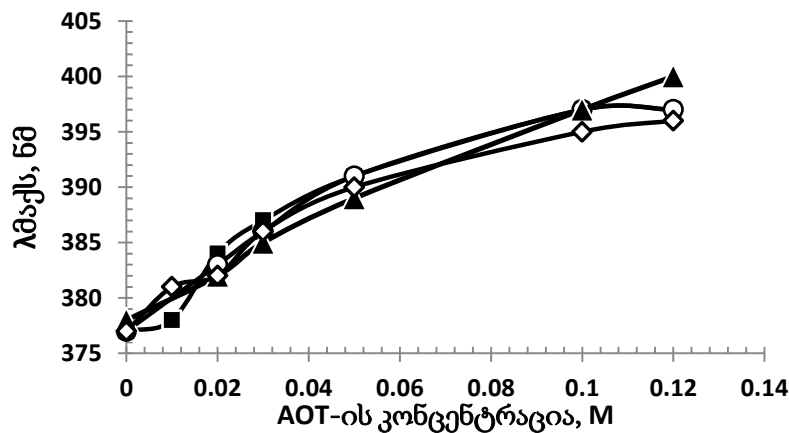
არაიონური დანამატის სახით შეირჩა გლუკოზის, გალაქტოზის, შარდოვანას და ქლორალჰიდრატის წყალხსნარები. წყალხსნარები მიკროემულსიაში შეგვქონდა ორი განსხვავებული კონცენტრაციით (0.025M და 0.05M). კვლევა მიმდინარეობდა ორი მიმართულებით: 1-დანამატის შეტანა ხდებოდა ისეთი მოცულობით, რომ წყალი/ზან-ის მოლური თანაფარდობა ყოფილიყო ორის ტოლი (ანუ ზან-ის კონცენტრაციის ზრდის პარალელურად იზრდებოდა დანამატის მოცულობა და მიცელების ზომა უცვლელი რჩებოდა, იმატებდა მხოლოდ მიცელების რიცხვი) და 2 -ზან-ის კონცენტრაციის ზრდის მიუხედავად დანამატის მოცულობა არ იცვლებოდა (ანუ ზან-ის კონცენტრაციის ზრდის პარალელურად მცირდებოდა მიცელების ზომები).

მიღებულ მიკროემულსიურ სისტემებში შეგვქონდა ოპტიკური სინჯი და ვილებდით სპექტრებს ულტრაიისფერ-ხილულ უბანში. აღნიშნული სპექტრების საფუძველზე,

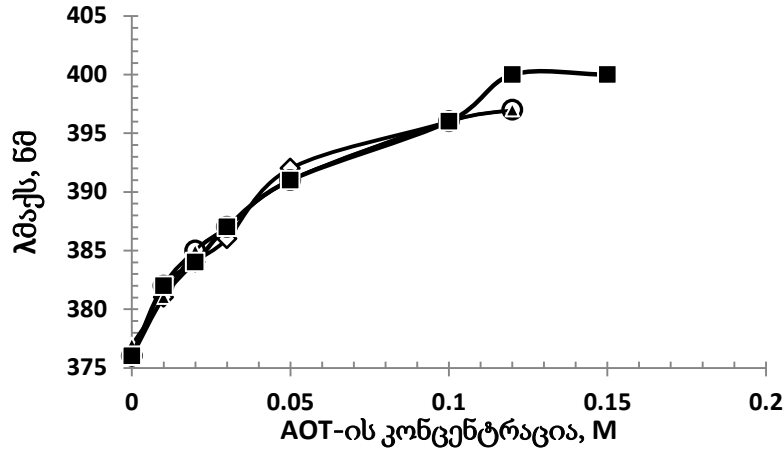
ბატოქრომული წანაცვლების უკეთ შესაფასებლად ვაგებდით o-NA-ის შთანთქმის მაქსიმუმების შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკებს (ნახ. 4.1.11-4.1.15).



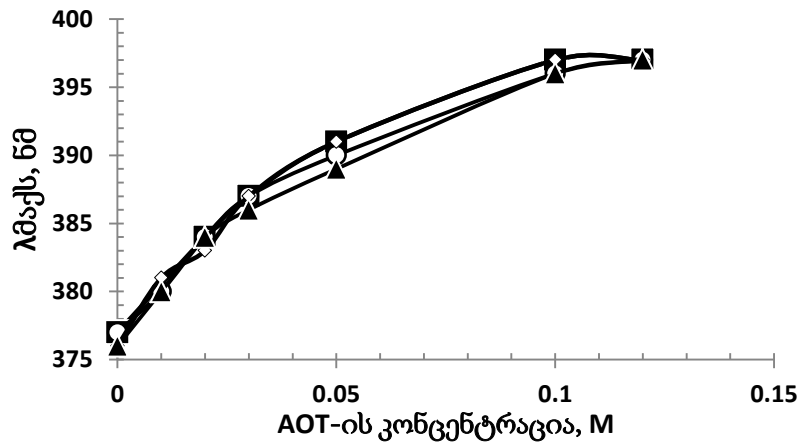
ნახაზი 4.1.11. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე (■) 0.05M ქლორალ ჰიდრატის და (◇)-0.05M გლუკოზას, (○) - 0.05M გალაქტოზას და (▲) 0.05M შარდოვანას თანაობისას. $W = 2$.



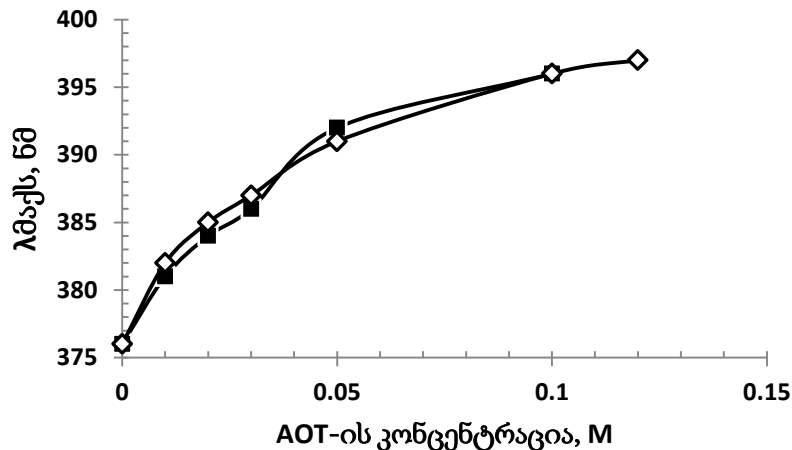
ნახაზი 4.1.12. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე (■) 0.05M ქლორალ ჰიდრატის და (◇)-0.05M გლუკოზას, (○) - 0.05M გალაქტოზას და (▲) 0.05M შარდოვანას თანაობისას. W - არ არის ფიქსირებული.



ნახაზი 4.1.13. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე (■) 0.025M ქლორალ ჰიდრატის და (◇)-0.025M გლუკოზას, (○) - 0.025M გალაქტოზას და (▲) 0.025M შარდოვანას თანაობისას. $W = 2$.



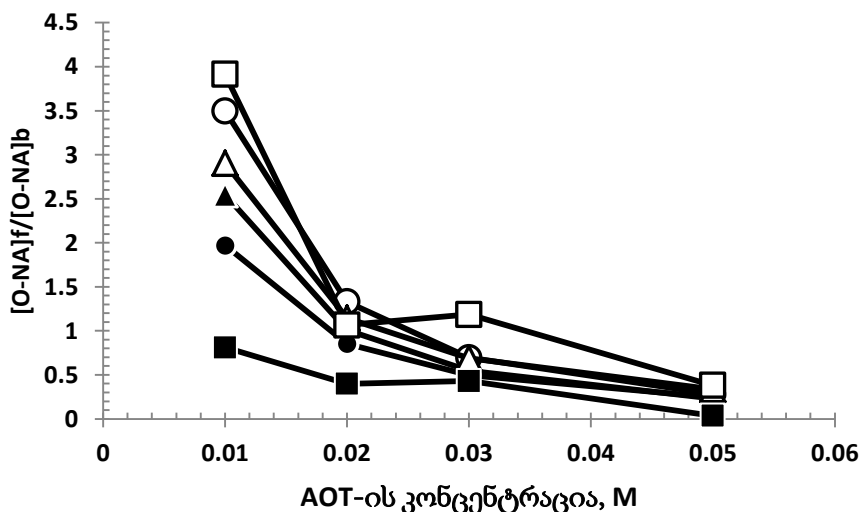
ნახაზი 4.1.14. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე (■) 0.025M ქლორალ ჰიდრატის და (◇)-0.025M გლუკოზას, (○) - 0.025M გალაქტოზას და (▲) 0.025M შარდოვანას თანაობისას. W - არ არის ფიქსირებული.



ნახაზი 4.1.15. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე (■) 0.05M ქლორალ ჰიდრატის და (◇) 0.05M გლუკოზის თანაობისას. $W = 10$.

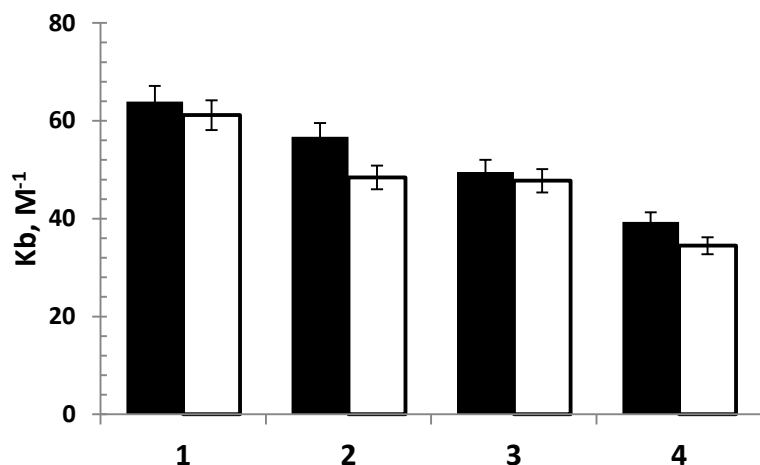
უწყლო მიკროემულსიაში o-NA ძლიერად უკავშირდება ზან-ის მონომერებს და შესაბამისად, საწყის კონცენტრაციებზე ბმულ ფორმაში არსებული o-NA-ის რაოდენობა არის უფრო მეტი, ვიდრე თავისუფალი ფორმების. მიკროემულსიაში წყლის პირველივე ულუფის შეტანისას თავისუფალ ფორმაში არსებული o-NA-ის რაოდენობა მატულობს წყალსა და o-NA-ს შორის კონკურენციის გამო. ნახაზზე 4.1.16. მოცემულია მიცელაში არსებული o-NA-ის თავისუფალი და ბმული ფორმების ფარდობის AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდები უწყლო მიცელის შემთხვევაში - (■), 0.025 M გლუკოზის (●), 0.025 M გალაქტოზის (▲), 0.025 M შარდოვანას (Δ) 0.025 M ქლორალ ჰიდრატის (O) და დისტილატის (□) თანაობისას (W არ არის ფიქსირებული). როგორც ნახაზიდან ჩანს, ქაოტროპული ქლორალჰიდრატისა და შარდოვანას წყალხსნარების პირველივე ულუფის შეტანისას მიკროემულსიურ სისტემაში იზრდება o-NA-ის თავისუფალი ფორმების რაოდენობა და უფრო ახლოსა დგას თავისი მნიშვნელობით წყლიანი სისტემის მონაცემებთან. რაც შეეხება კოსმოტროპულ გლუკოზისა და გალაქტოზის წყალხსნარების

დანამატებს, მათი გავლენითაც თავისუფალი o-NA-ის ფორმების რაოდენობა მატულობს, თუმცა არა ისეთი მნიშვნელობით, როგორც ადგილი აქვს ქაოტროპული ქლორალ ჰიდრატის და შარდოვანას წყალხსნარების შემთხვევაში და მათი მნიშვნელობები უფრო ახლოსაა უწყლო სისტემების მნიშვნელობებთან.



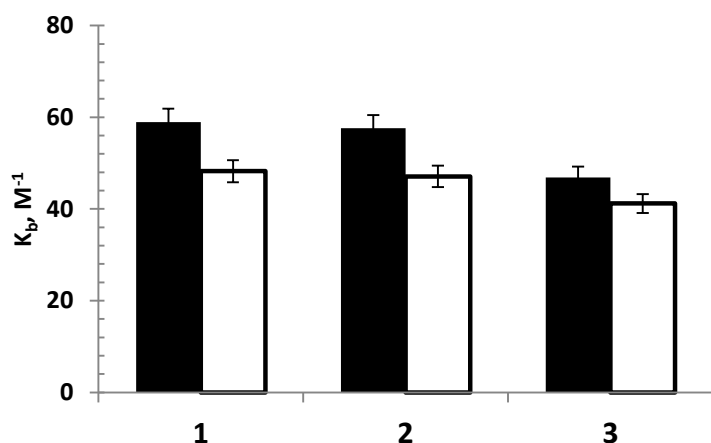
ნახაზი 4.1.16. მიცელაში არსებული o-NA-ის თავისუფალი და ბმული ფორმების ფარდობის AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდები უწყლო მიცელის შემთხვევაში - (■), 0.025 M გლუკოზას (●), 0.025 M გალაქტოზას (▲), 0.025 M შარდოვანას (Δ) 0.025 M ქლორალჰიდრატის (○) და დისტილატის (□) თანაობისას. (W არ არის ფიქსირებული)

ქაოტროპული და კოსმოტროპული არაიონური დანამატების გავლენის შესაფასებლად o-NA-ის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებზე, გამოვყავით ორი წყვილის სახით: 1 - კოსმოტროპული გლუკოზა და ქაოტროპული შარდოვანა და 2 - კოსმოტროპული გალაქტოზა და ქაოტროპული ქლორალჰიდრატი. ნახაზზე 4.1.17 და 4.1.18 ნაჩვენებია o-NA-ის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში გლუკოზის (■) და შარდოვანას თანაობისას, განსხვავებულ კონცენტრაციებსა და სხვადასხვა W-ზე.



ნახაზი 4.1.17. ორთო-ნიტროანილინის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში 0.025 M გლუკოზის (■) და 0.025 M შარდოვანას თანაობისას(□): 1- W=2; 2- W=7; 3- W=11; 4-W=22.

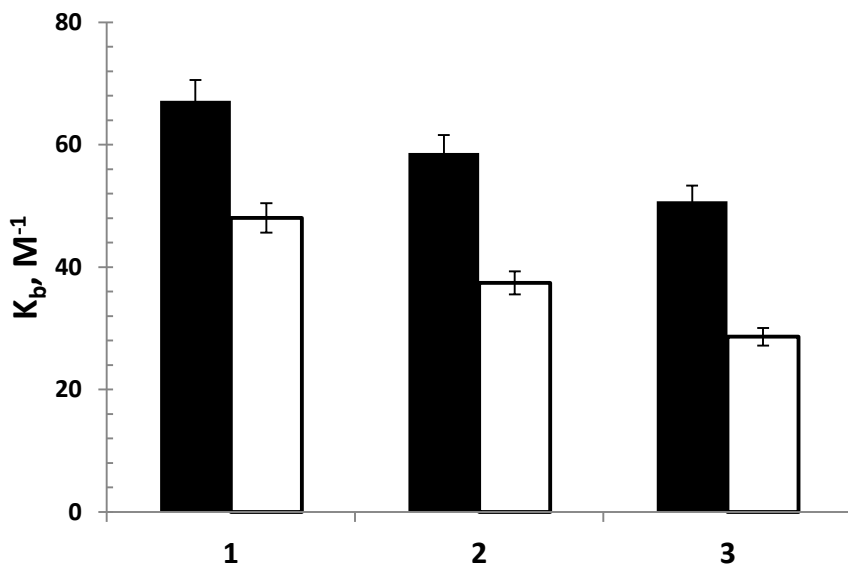
$[o\text{-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$



ნახაზი 4.1.18. ორთო-ნიტროანილინის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში 0.05 M გლუკოზის (■) და 0.05 M შარდოვანას თანაობისას (□), როდესაც: 1- W=2; 2- W=7; 3- W=11. $[o\text{-NA}] = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

ნახაზზე 4.1.19. მოცემულია o-NA-ის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში კოსმოტროპული

გალაქტოზასა და ქაოტროპული ქლორალჰიდრატის თანაობისას განსხვავებულ W-ებზე.



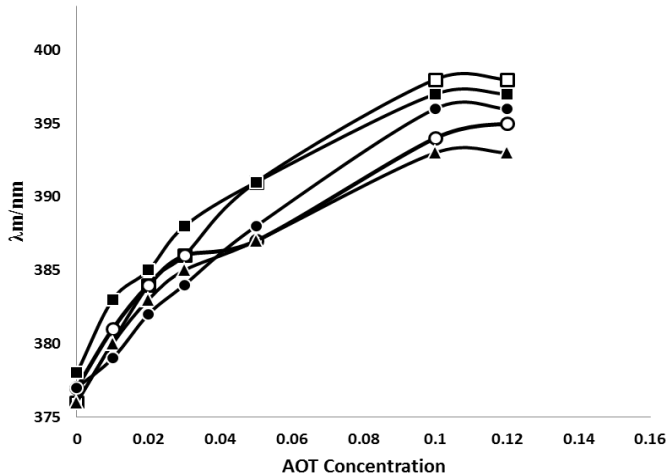
ნახაზი 4.1.19. ორთო-ნიტროანილინის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში 0.025 M გალაქტოზასა (■) და 0.025 M ქლორალ ჰიდრატის თანაობისას (□): 1- W=7; 2- W=11; 3-W=22. [o-NA]= $4.5 \cdot 10^{-5}M$

როგორც აღმოჩნდა, ორივე წყვილის შემთხვევაში o-NA-ის AOT-ის პოლარულ ჯგუფებთან შეკავშირების მნიშვნელობები არაიონური დანამატების თანაობისას კოსმოტროპული არაიონური ნივთიერებების შემთხვევაში არის უფრო მაღალი, ვიდრე ქაოტროპულის თანაობისას. ეს მანიშნებელია იმისა, რომ გლუკოზა და გალაქტოზა, შარდოვანასა და ქლორალ ჰიდრატისგან განსხვავებით ლოკალიზებულია მიცელის გულში არსებული წყლის წვეთის ცენტრში და ხელს არ უშლის o-NA-ის შეკავშირებას AOT-ის თავურ პოლარულ ჯგუფებთან. ხოლო, იმის გამო, რომ შარდოვანა და ქლორალ ჰიდრატი ლოკალიზდება ბმული წყლის ფრაქციაში, ახლოს მიდის AOT-ის თავურ ჯგუფებთან, შესაბამისად მცირდება ბმული წყალი, რის ხარჯზეც იზრდება თავისუფალი წყლის ფრაქცია [181]. შედეგი თანხვედრაშია ლიტერატულ მონაცემთანაც, რომლის მიხედვითაც შარდოვანას

მოლეკულები ძირითადად ლოკალიზებულნი არიან პერიფერიულ წყლებში, ანუ AOT-ის თავურ ჯგუფებთან ახლოს მყოფ წყლის ფრაქციაში [182].

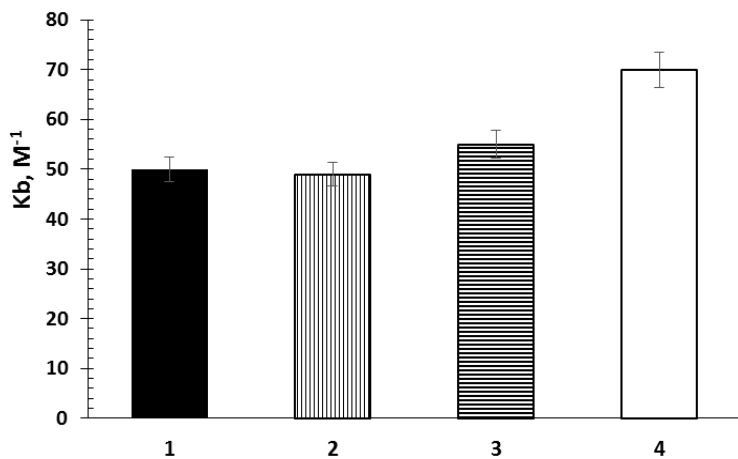
4.1.3. კათიონების გავლენის შესწავლა AOT-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე

მიზნად დავისახეთ, შეგვესწავლა AOT/ჰექსანის საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემო და გამოგვეკვლია მიცელის გულში არსებულ წყლის წვეთში შეტანილი კათიონების გავლენა o-NA-ს მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებზე. წყლის წვეთის სტრუქტურაზე კათიონების გავლენის გამოსაკვლევად შევარჩიედ ქლორიდ-ანიონი, როგორც ნეიტრალური ბუნების მქონე ჰოფმაისტერის სერიიდან და მათთან კომბინაციაში ლითიუმის, ნატრიუმის და კალიუმის კათიონები. შერჩეულ კათიონებში კოსმოტროპული ეფექტი იზრდება შემდეგ რიგში: Li^+ , Na^+ და K^+ . აღნიშნული ქლორიდები წყალხსნარის სახით შეგვექონდა ზან-ის მზარდი კონცენტრაციის სერიაში და ვაკვირდებოდით სპექტრულ ცვლილებებს. იმისათვის, რომ შეგვეფასებინა, თუ როგორია ბატოქრომული გადანაცვლება მარილების წყალხსნარების თანაობისას, ავაგეთ შთანთქმის მაქსიმუმების AOT-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდები (ნახ. 4.1.20). ნახაზიდან ჩანს, რომ 0.1 M AOT-ის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდისას შთანთქმის მაქსიმუმების ზრდა აღარ ხდება არც წყლის და არც მარილების წყალხსნარების თანაობისას, მრუდები გადის პლატოზე, რაც ნიშნავს, რომ o-NA მთლიანადაა შეკავშირებული შებრუნებული მიცელის თავურ ჯგუფებთან.



ნახაზი 4.1.20 ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე (□) - უწყლო მიკროემულსიის შემთხვევაში ($W=0$), (○) - წყლის, (■) - 0.05M ნატრიუმის ქლორიდის, (▲) - 0.05M ლითიუმის ქლორიდის და (●) - 0.05M კალიუმის ქლორიდის თანაობისას. $W=2$.

თუ შევადარებთ o-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს, დიაგრამა (ნახ.4.1.21) გვიჩვენებს, რომ შეკავშირების მუდმივები იზრდება წყლის წვეთებში Li^+ , Na^+ და K^+ იონების თანაობისას, რაც აიხსნება იმით, რომ რაც უფრო მეტად ავლენს იონი ქაოტროპულ უნარს, მით უფრო მეტად აკუმულირდება თავისუფალ წყალში და შედეგად არ ახდენს გავლენას თავურ ჯგუფებთან ბმულ წყალზე. ბმული წყალი კი ხელს უშლის ორთო-ნიტროანილინის შეუკავშირდეს AOT-ის თავურ ჯგუფებს.



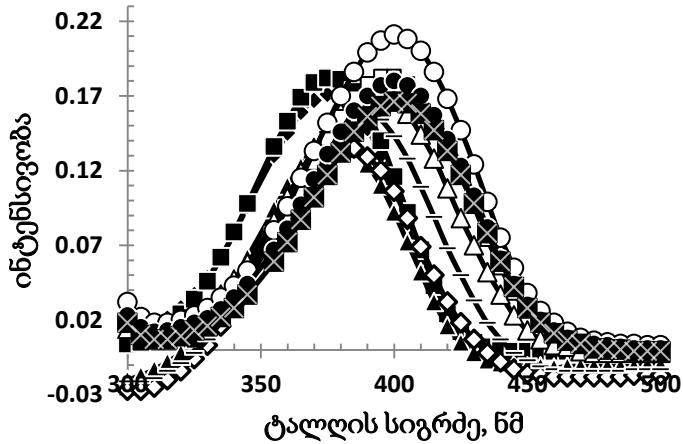
ნახაზი 4.1.21. ორთო-ნიტროანილინის (AOT/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში (1) - წყლის, (2) - 0.05M ლითიუმის ქლორიდის, (3) - 0.05M ნატრიუმის ქლორიდისა და (4) - 0.05M კალიუმის ქლორიდის თანაობისას. $W=2$.

შეკავში

რების კონსტანტები.

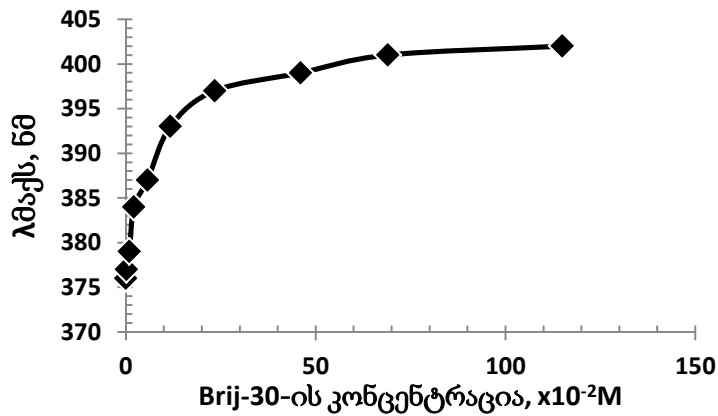
4.2. Brij-30-ის უწყლო და წყლიანი შებრუნებული მიკროემულსიის შესწავლა

აღნიშნულ ქვეთავში განხილულია არაიონური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების Brij-30-ის შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემოს შესწავლა. ვაკვირდებით Brij-30-ის კონცენტრაციის ზრდის გავლენით *o*-ნიტროანილინის სპექტრების ცვლილებას UV-უბანში. სპექტრულ ცვლილებებს იწვევს *o*-ნიტროანილინის შეკავშირება Brij-30-ის პოლიოქსიეთილენურ პოლარულ ბოლოებთან, რის გამოც ბატოქრომულ გადანაცვლებას აქვს ადგილი ჰექსანში გადაღებულ სპექტრებთან შედარებით. უწყლო მიკროემულსიაში *o*-NA-ის გადაღებული სპექტრები Brij-30-ის კონცენტრაციის ცვლილებისას მოცემულია ნახაზზე 4.2.1. იმისათვის, რომ შეგვეფასებინა, თუ როგორია გადანაცვლება, ავაგეთ შთანთქმის მაქსიმუმების Brij-30-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების მრუდი (ნახაზი 4.2.2). ნახაზიდან ჩანს, რომ 0.46×10^{-2} M Brij-30-ის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდისას შთანთქმის მაქსიმუმების ზრდა აღარ ხდება ანუ მრუდი გადის პლატოზე. ეს ნიშნავს რომ *o*-NA მთლიანადაა შეკავშირებული მიცელასთან.



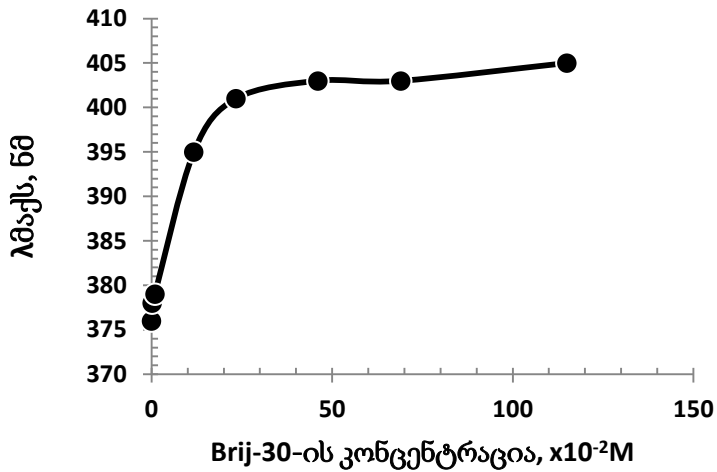
ნახაზი 4.2.1. ორთო-ნიტროანილინის აბსორბციის სპექტრი ჰექსანში Brij-30 -ის კონცენტრაციის ცვლილებისას, (◆) 0.0 M Brij-30, (■) 0.13x10⁻²M Brij-30; (▲) 0.91x10⁻²M Brij-30; (◇) 2.72 x10⁻²M Brij-30; (-) 5.7 x10⁻²M Brij-30; (Δ) 23.4x10⁻²M Brij-30; (□) 46 x10⁻²M Brij-30; (○) 69 x10⁻²M Brij-30; (●) 92 x10⁻²M Brij-30; (x) 115 x10⁻²M Brij-30;

[o-NA]=4.5·10⁻⁵M



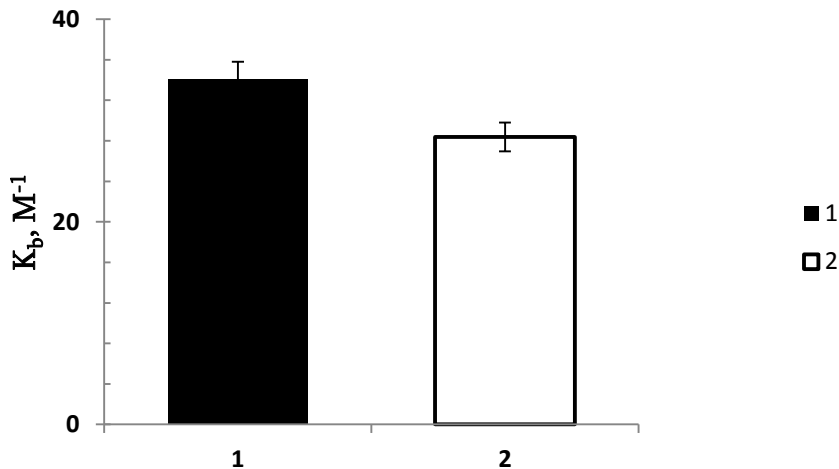
ნახაზი 4.2.2. o-NA-ის λ_{max}-ის ცვლილება შებრუბულ მიკროემულსიაში, როგორც Brij-30-ის კონცენტრაციის ფუნქცია. W=0.

ანალოგიურად იგებოდა მრუდები მიცელურ სისტემაში წყლის და იონური ნივთიერებების წყალხსნარების დანამატის შემთხვევაშიც (ნახაზი 4.2.3.).



ნახაზი 4.2.3. o-NA-ის λ_{max}-ის ცვლილებები შებრუნებულ მიკროემულსიაში, როგორც Brij-30-ის კონცენტრაციის ფუნქცია წყლის თანაობისას. W=1.

როგორც აღმოჩნდა, შებრუნებულ მიცელაში წყლის დანამატის შეტანა ხელს უშლის ორთო-ნიტროანილინის მიცელასთან შეკავშირებას, რაც შეკავშირების მუდმივების შემცირებაში გამოიხატება (ნახ. 4.2.4).



ნახაზი 4.2.4. ორთონიტროანილინის (Brij-30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა. W=0 (■1) და W=1 (□ 2) .

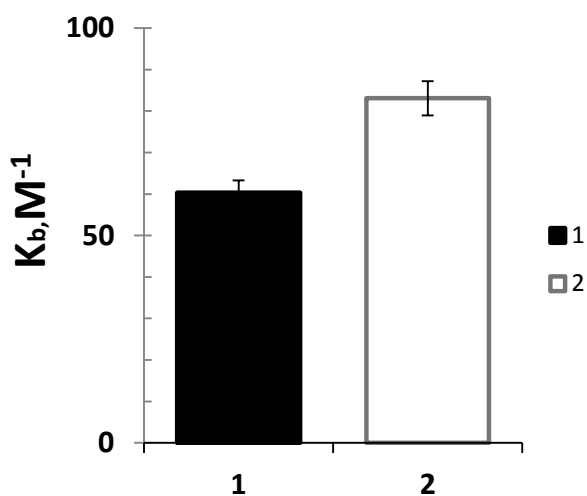
4.2.1. Brij-30-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე იონური ნივთიერებების წყალხსნარების გავლენის შესწავლა

Brij-30-ის შებრუნებულ მიკროემულსიურ სისტემაში შევიტანეთ ჩვენთვის საინტერესო იონები აცეტატი და პერქლორატი ბუნებრივი pH-ით. დავაკვირდით სპექტრულ ცვლილებებს.

ლიტერატურიდან არის ცნობილი, რომ შებრუნებული მიკროემულსიის ზომები მნიშვნელოვნად იცვლება ზან-ის კონცენტრაციის გაზრდით [184]. ზოგადად შებრუნებულ მიკროემულსიებში შემდეგი კანონზომიერებაა დაფიქსირებული: ა) შებრუნებული მიკროემულსიის ზომა იცვლება წყლის მოცულობის ცვლილებით ზან-ის მუდმივ კონცენტრაციაზე; ბ) წყლის მუდმივი მოცულობის პირობებში ზან-ის კონცენტრაციის ზრდა იწვევს შებრუნებული მიკროემულსიების ზომის შემცირებას გ) შებრუნებული მიკროემულსიების ზომები რჩება უცვლელი, როდესაც როგორც ზან-ის, ასევე წყლის კონცენტრაცია უცვლელი რჩება, ამ შემთხვევაში იცვლება მხოლოდ შებრუნებული მიცელების რიცხვი.

თუ შევადარებთ o-NA Brij-30-ის მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს (ნახ. 4.2.5), დავინახავთ, რომ პერქლორატის თანაობისას შეკავშირების მუდმივები უფრო მაღალი მნიშვნელობისაა, ვიდრე აცეტატის თანაობისას. ეს შედეგი შეიძლება განვმარტოთ შემდეგ მოსაზრებაზე დაყრდნობით: ინფრაწითელი სპექტრომეტრული მეთოდით მიღებულ შედეგებზე დაყრდნობით [185], პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან ბმული წყლის ფრაქცია ნაკლებია პერქლორატ იონის დანამატისას აცეტატ იონის დანამატთან შედარებით. აქედან გამომდინარე o-NA-ის შეკავშირება Brij-30-ის პოლარულ თავებთან უკეთესად ხდება და ეს განაპირობებს შეკავშირების მუდმივების მაღალ მნიშვნელობას პერქლორატ იონის დანამატის შემთხვევაში აცეტატ იონთან შედარებით. ამის საპირისპიროდ, ბმული წყლის ფრაქცია აცეტატ

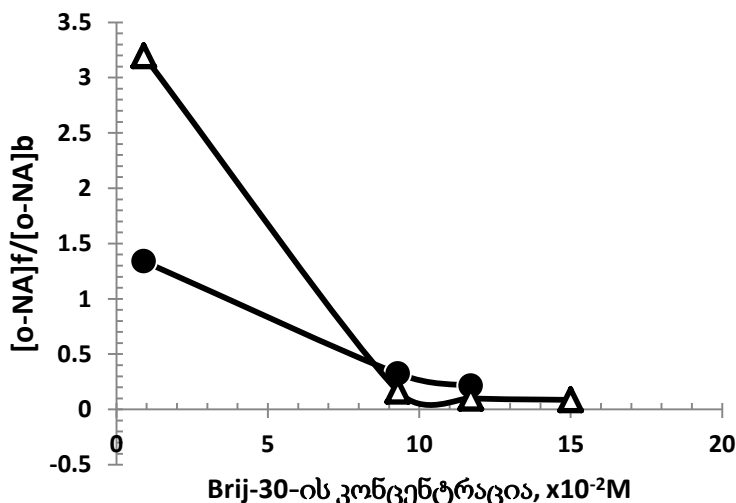
იონის დანამატის შემთხვევაში არის შედარებით მაღალი, ვიდრე პერქლორატ-იონის დანამატის თანაობისას, რაც აფერხებს o-NA-ის შეკავშირებას Brij-30-ის პოლარულ თავებთან შეკავშირების პროცესს და შედეგად, შეკავშირების მუდმივები არის დაბალი აცეტატ-იონის დანამატისას, ვიდრე პერქლორატ-იონის დანამატის თანაობისას [185].



ნახაზი 4.2.5. ორთონიტროანილინის (Brij-30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში ნატრიუმის აცეტატის 0.05M (■) და ნატრიუმის პერქლორატის 0.05M (□) თანაობისას. $W=1$. $[o-NA]=4.5 \cdot 10^{-5}M$

ეს ახსნა შეიძლება დამატებით დადასტურდეს o-NA-ის ბმული და თავისუფალი ფრაქციების მოლურ კონცენტრაციებზე დაყრდნობით. როგორც ნახაზიდან 4.2.6 ჩანს, თავისუფალი და ბმული o-NA-ის მოლური კონცენტრაციების ფარდობა ($[o-NA]_f/[o-NA]_b$) Brij-30-ის დაბალ კონცენტრაციაზე მაღალია, როდესაც შებრუნებული მიცელის წყლიან გულში შეტანილია აცეტატ იონი, პერქლორატ იონის დანამატთან შედარებით. რაც ნიშნავს, რომ o-NA-ის შეკავშირებას Brij-30-ის შებრუნებული მიცელის პოლიოქსიეთილენურ თავურ ჯგუფებთან ხელს უწყობს პერქლორატ-იონის დანამატის თანაობა, აცეტატის იონებთან შედარებით. რადგან პერქლორატ-

იონი ახლოს მიდის წყალი/ზან შიგა ზედაპირთან და არღვევს წყალი-Brij-30-ის პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებს შორის წყალბადურ ბმებს, რითაც აადვილებს o-NA-ის შეკავშირების პროცესს. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ Brij-30-ის მაღალ კონცენტრაციებზე თავისუფალი და ბმული o-NA-ის მოლური კონცენტრაციების ფარდობას შორის განსხვავება არ შეინიშნება.

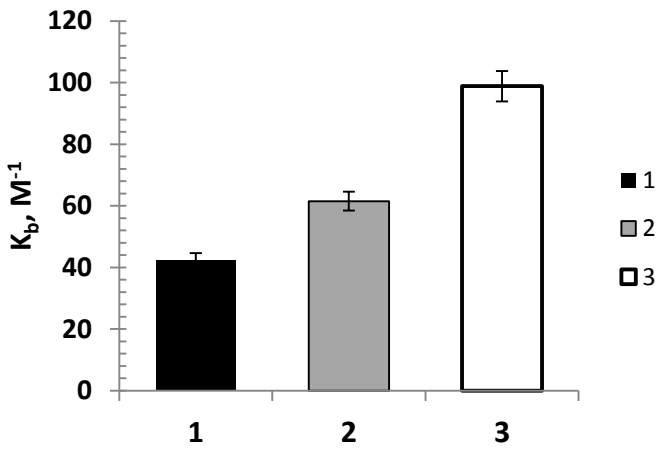


ნახაზი 4.2.6. მიცელაში არსებული o-NA-ის თავისუფალი და ბმული ფორმების ფარდობის Brij-30-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკი, (Δ)-ნატრიუმის აცეტატის და (●)-კალიუმის პერქლორატის თანაობისას.

მოცემული მსჯელობის განსამტკიცებლად, შევისწავლეთ ქაოტროპული ბრომიდ იონის, კოსმოტროპული ფთორიდ იონის და ნეიტრალური ქლორიდ იონის გავლენა o-NA-ის Brij-30-ის პოლარულ ჯგუფებთან შეკავშირების მუდმივებზე.

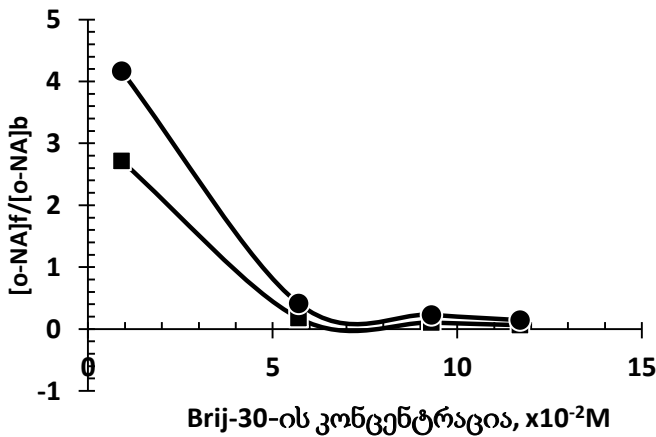
o-NA-ის Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივები მაღალია ბრომიდ იონის თანაობისას, ვიდრე ფთორიდ იონის შემთხვევაში (ნახ. 4.2.7). ქლორიდ იონის თანაობისას შეკავშირების მუდმივებს შუალედური მდგომარეობა უკავიათ. ეს შედეგი შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: ქაოტროპულ ბრომიდ იონს აქვს შედარებით დიდი იონური რადიუსი, შესაბამისად მცირედ არის

ჰიდრატირებული, ამის გამო ახლოს მიდის წყალი/ზან-ის გამყოფ ზედაპირთან, შეაღწევს ზან-ის პოლარულ შრეში და იწვევს წყალბადური ბმების რღვევას წყალსა და არაიონური ზან-ის Brij-30-ის პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებს შორის. აქედან გამომდინარე, o-NA-ის Brij-30-ის პოლარულ ჯგუფებთან შეკავშირება უკეთესად ხდება და შეკავშირების მუდმივები შესაბამისად მაღალია. კოსმოტროპული ფთორიდ იონები მათი მცირე რადიუსის გამო არიან ძლიერ ჰიდრატირებულნი, მისწრაფიან წყლის წვეთის ცენტრისკენ და არ ლოკალიზდებიან პერიფერიულ წყალში. ისინი ხელს არ უშლიან პოლიოქსიეთილენური ჯგუფების ჰიდრატირებას, აქედან გამომდინარე, o-NA-ის Brij-30-ის პოლარულ ჯგუფებთან ნაკლებია და შეკავშირების მუდმივები დაბალია, ვიდრე ბრომიდ იონების თანაობისას. ქლორიდ იონს უკავია შუალედური მდგომარეობა კოსმოტროპულ და ქაოტროპულ იონებს შორის. ამ თვალსაზრისით იგი ნეიტრალურ იონებად ითვლება.



ნახაზი 4.2.7. o-NA-ს (Brij-30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში ნატრიუმის ფთორიდის 0.05M (1), ნატრიუმის ქლორიდის 0.05M (2) და ნატრიუმის ბრომიდის 0.05M (3) თანაობისას. W=1. [o-NA]= $4.5 \cdot 10^{-5}M$

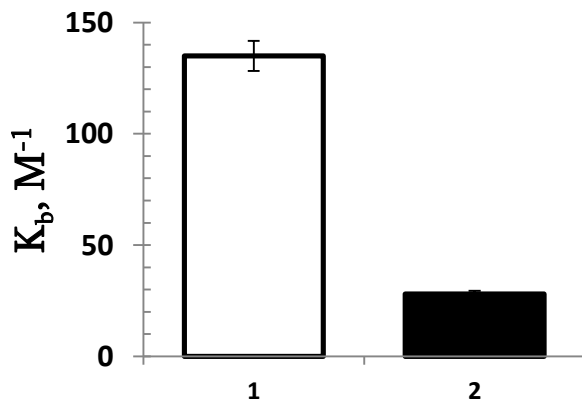
შემოთავაზებული ახსნა შეიძლება დამატებით დადასტურდეს o-NA-ის თავისუფალი და ბმული ფრაქციების მოლური კონცენტრაციების გათვალისწინებით. როგორც ნახაზზეა მოცემული (ნახ. 4.2.8), ზემოთ აღნიშნული კონცენტრაციების თანაფარდობა ($[o-NA]_{\text{free}}/[o-NA]_{\text{bound}}$) Brij-30-ის დაბალ კონცენტრაციაზე არის მაღალი წყლის წვეთში ფთორიდ იონის თანაობისას ვიდრე ბრომიდ იონის შემთხვევაში. ეს ნიშნავს, რომ o-NA-ს შეკავშირება Brij-30-ის პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებთან შემცირებულია ბრომიდ იონის თანაობისას ფთორიდ იონთან შედარებით. ეს შეიძლება აიხსნას ანალოგიურად, როგორც შეკავშირების მუდმივების შემთხვევაში, ეპოტროპული ბრომიდი იონები ახლოს მიდის წყალი/ზან-ის გამყოფ ზედაპირთან, არღვევს არაიონური ზან-ის Brij-30-ის ოქსიეთილენურ ჯგუფებთან შეკავშირებულ წულის სტრუქტურას, რითაც აიოლებს ამ ჯგუფებთან o-NA-ის შეკავშირებას. Brij-30-ის მაღალ კონცენტრაციებზე ეს განსხვავება ($[o-NA]_{\text{free}}/[o-NA]_{\text{bound}}$) ფრაქციებს შორის არ ფიქსირდება ორივე იონის შემთხვევაში.



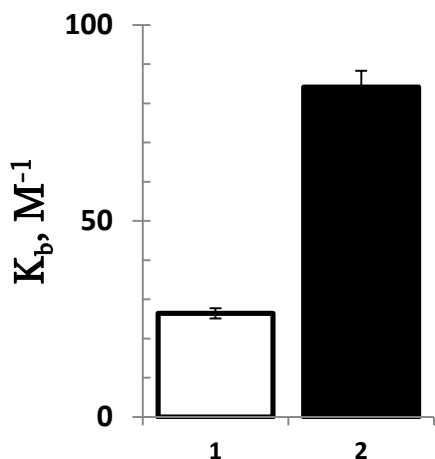
ნახაზი 4.2.8. მიცელაში არსებული o-NA-ის თავისუფალი და ბმული ფორმების ფარდობის Brij-30-ის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკი, (●)-ნატრიუმის ფთორიდის და (■)-ნატრიუმის ბრომიდის თანაობისას. $W=1$.

4.2.2. Brij-30-ის შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე იონური ნივთიერებების წყალხსნარების pH-ის გავლენის შესწავლა

განსაკუთრებით საინტერესო დამოკიდებულება გამოვლინდა K_b -ს და მარილების წყალხსნარების pH-ის მნიშვნელობებს შორის. ნახაზზე- 4.2.9 ნაჩვენებია ორთო-ნიტროანილინის (Brij30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა 0.05 M ნატრიუმის აცეტატის (\square) pH- 3.8 და 0.05 M ნატრიუმის აცეტატის (\blacksquare) pH=7.8 თანაობისას. კოსმოტროპული აცეტატის იონების თანაობისას შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები pH=3.8-ზე, უფრო მაღალია, ვიდრე შესაბამისი მნიშვნელობები, როცა pH=7.8.

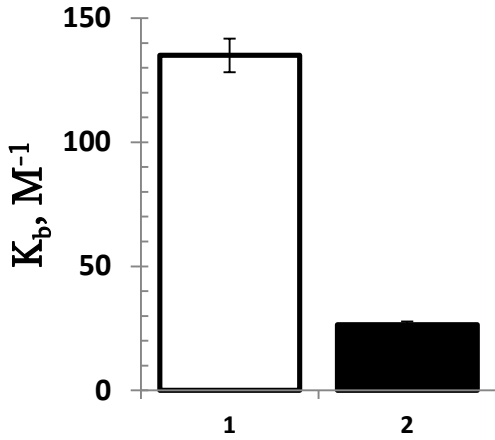


ნახაზი 4.2.9. ორთო-ნიტროანილინის (Brij30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა 0.05 M ნატრიუმის აცეტატის (\square) pH=3.8 და 0.05 M ნატრიუმის აცეტატის (\blacksquare) pH=7.8 თანაობისას. W=1.

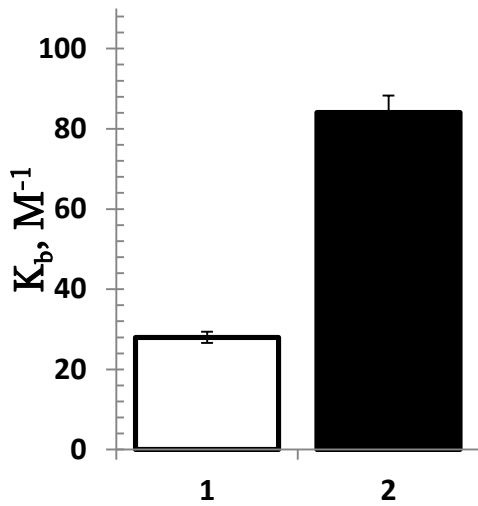


ნახაზი 4.2.10. ორთო-ნიტროანილინის (Brij-30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა 0.05 M კალიუმის პერქლორატისა (\square) pH=3.8 და 0.05 M კალიუმის პერქლორატის (\blacksquare) pH=7.8 თანაობისას. $W = 1$.

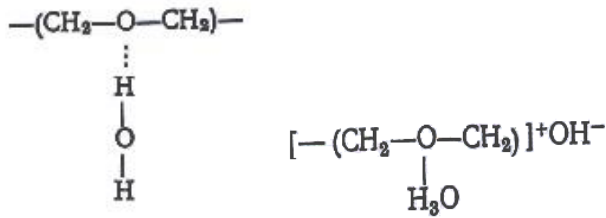
ორთო-ნიტროანილინის (Brij-30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა (ნახაზი 4.2.10.) 0.05M კალიუმის პერქლორატისა (\square) pH-3.8 და 0.05 M კალიუმის პერქლორატის (\blacksquare) pH-7.8 თანაობისას გვიჩვენებს, რომ პერქლორატ-იონის შემთხვევაში, აცეტატ-იონისგან განსხვავებით, შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები pH-7.8-ზე არის უფრო მაღალი, ვიდრე შესაბამისი მნიშვნელობები pH-3.8-ზე.



ნახაზი 4.2.11. ორთო-ნიტროანილინის (Brij-30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა 0.05 M ნატრიუმის აცეტატის (\square) pH=3.8 და 0.05 M კალიუმის პერქლორატის (\blacksquare) pH=3.8 თანაობისას. W=1



ნახაზი 4.2.12. ორთო-ნიტროანილინის (Brij30/Hx) შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა 0.05 M ნატრიუმის აცეტატის (\square) pH=7.8 და 0.05 M კალიუმის პერქლორატის (\blacksquare) pH=7.8 თანაობისას. W=1.



ნახაზი 4.2.13. წყლის წვეთების pH-ის გავლენა არაიონური ზან-ის ოქსიეთილენური ჯგუფების პროტონირებაზე [186].

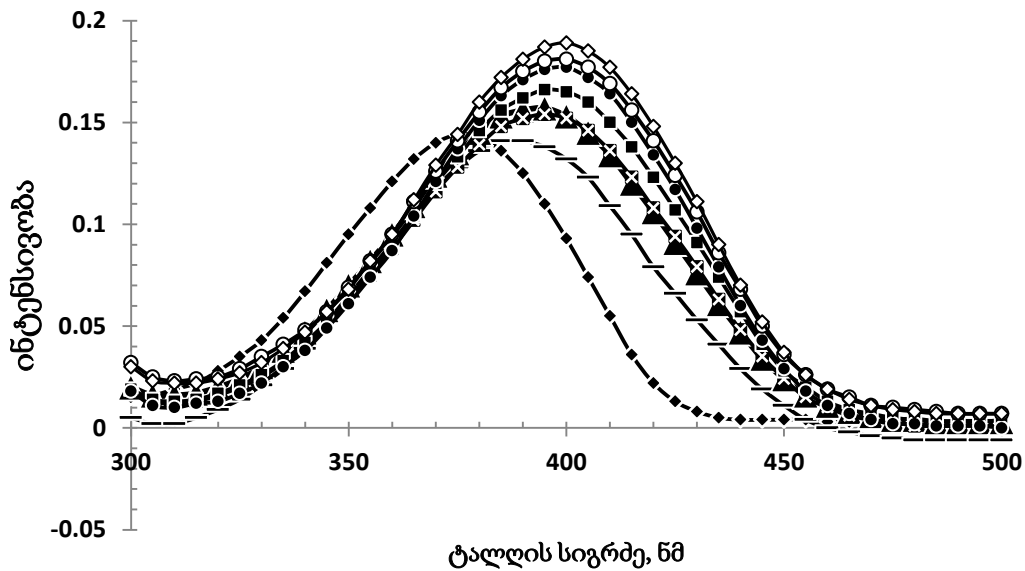
ჩვენ ვფიქრობთ, რომ ეს შეიძლება გამოწვეული იყოს არაიონური ზან-ის პოლარული პოლიოქსიეთილენური თავების პროტონიზაციით, დაბალ pH-ზე (ნახაზი 4.2.11). პროტონირებულ ოქსიეთილენურ ჯგუფებთან უფრო ახლოს მივა პერქლორატ იონი ღარიბი ჰიდრატული გარსით ქაოტროპული ბუნების გამო და ხელს შეუშლის ორთო ნიტროანილინს შეუკავშირდეს პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებს. შესაბამისად პერქლორატის შემთხვევაში დაბალ pH-ზე შეკავშირების მუდმივებს მცირე მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე აცეტატის იონების თანაობისას (ნახაზი 4.2.9). ამასთან, აცეტატ-იონები დაბალ pH-ზე იმყოფება მოლეკულურ მდგომარეობაში და ვერ უშლის ხელს o-NA-ის მოლეკულებს შეუკავშირდეს პოლიოქსიეთილენურ ჯგუფებს.

მაღალ pH-ზე წყლის წვეთებში ჩაძირული პოლიოქსიეთილენური ჯგუფები დეპროტონირებულია, ამის გამო პერქლორატ-იონი მხოლოდ პოლიოქსიეთილენური ჯგუფების ჰიდრატულ ფენას არღვევს, რითაც აადვილებს o-NA-ის შეკავშირებას ოქსიეთილენურ თავებთან, შესაბამისად, შეკავშირების მუდმივის მნიშვნელობა პერქლორატის თანაობისას აჭარბებს მის მნიშვნელობას აცეტატის შემთხვევაში (ნახაზი 4.2.10).

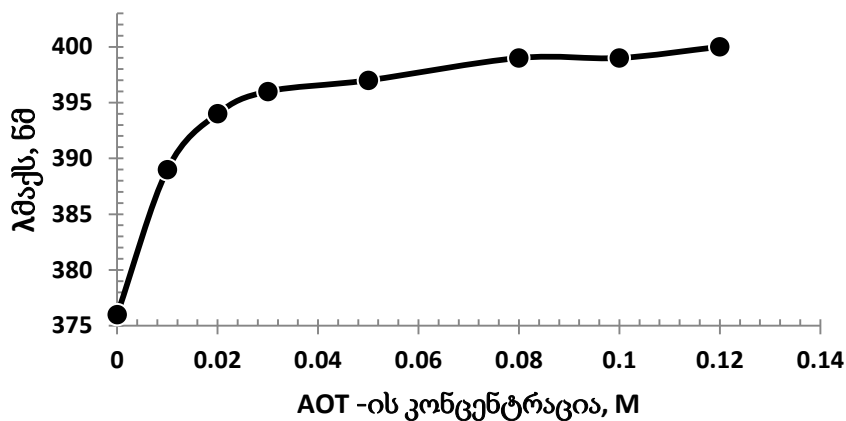
4.3. შერეული მიკროემულსიების სტრუქტურის შესწავლა

4.3.1. AOT და Brij-30-ის უწყლო და წყლიანი შერეული სისტემების მიკროგარემოს შესწავლა

მიკროემულსიები მზადდებოდა AOT-ის და Brij-30-ის ჰექსანში ხსნარების შერევით. ამასთან, Brij-30-ის კონცენტრაცია შეადგენდა 0.01M. მიღებული შერეული მიკროემულსიების მიკროპოლარობა შეისწავლებოდა o-NA-ის სპექტრული ცვლილებების საფუძველზე AOT-ის მზარდი კონცენტრაციების პირობებში (ნახაზი 4.3.1-4.3.2).

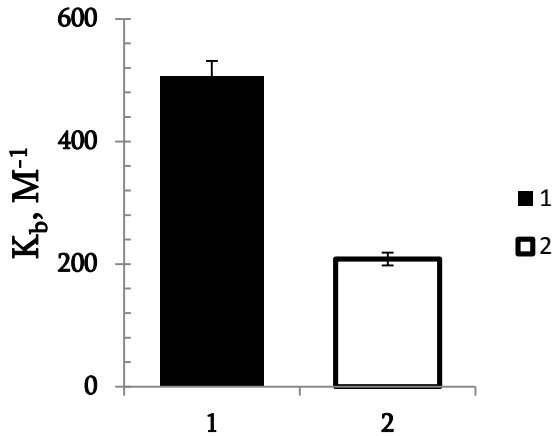


ნახაზი 4.3.1. o-NA -ის შთანთქმის სპექტრი ჰექსანში: (◆) 0.0M AOT+0.0M Brij-30, (---) 0.01M AOT, (▲) 0.02M AOT, (x)0.03M AOT, (■) 0.05M AOT, (●)0.1M AOT, (○)0.12 M AOT, (□) 0.15 M AOT. მიკროემულსიაში 0.01M Brij-30-ის თანაობისას, როდესაც $W=0$, $[o-NA]=4.5 \cdot 10^{-5}M$



ნახაზი 4.3.2. o-NA-ის λ_{\max} -ის ცვლილებები შებრუნებულ მიკროემულსიაში, როგორც AOT-ის კონცენტრაციის ფუნქცია მიკროემულსიაში 0.01M Brij-30-ის თანაობისას, $W=0$.

ისაზღვრებოდა o-NA-ის შერეულ (AOT+Brij-30) პოლარულ თავურჯგუფებთან შეკავშირების მუდმივები. მიკროემულსიაში წყლის დანამატის შეტანისას შეკავშირების მუდმივები მცირდება (ნახაზი 4.3.3), რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ წყალი კონკურენციას უწევს ორთო-ნიტროანილინს მიცელასთან შეკავშირებაში.



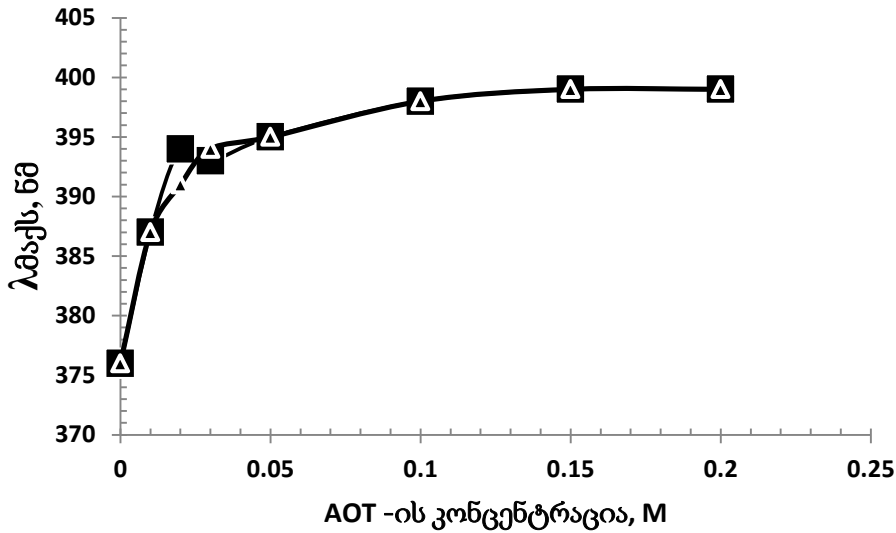
ნახაზი 4.3.3. ორთო-ნიტროანილინის (AOT+Brij-30) შერეულ შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა უწყლო მიკროემულსიის (■) და წყლიანი დანამატის (□) შემთხვევაში.

4.3. 1.1. AOT და Brij-30-ის შებრუნებული შერეული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა იონური ნივთიერებების თანაობისას

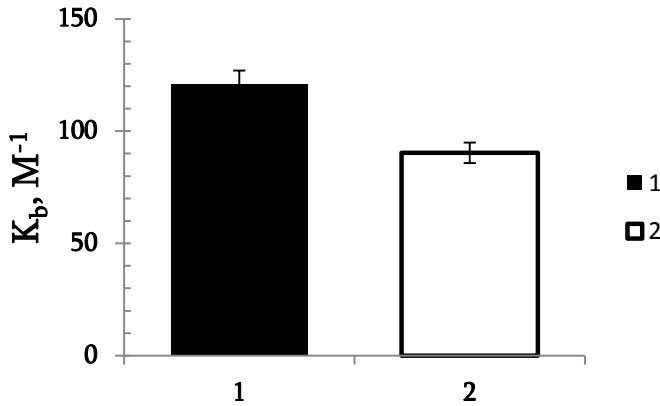
იონური ნივთიერებების წყალხსნარების შეტანისას ორთო-ნიტროანილინის მიკროემულსიასთან სრულად შეკავშირება ფიქსირდება AOT-ის კონცენტრაციაზე 0.1M, მსგავსად მხოლოდ AOT/Hx-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიისა (ნახაზი 4.3.4-4.3.5.).

ქაოტროპული და კოსმოტროპული მარილების წყალხსნარების, გავლენის შესწავლა ორთო-ნიტროანილინის მიკროემულსიასთან შეკავშირებაზე მიმდინარეობდა ორი გზით: 1) AOT-ის კონცენტრაციის ზრდის მიუხედავად, ყველა სისტემაში შეგვექონდა ერთი და იგივე მოცულობის წყალხსნარების დანამატი, ანუ AOT-ის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად სისტემაში იზრდებოდა მიცელების რიცხვი და 2) AOT-ის კონცენტრაციის ზრდის პარალელურად, იზრდებოდა შეტანილი წყალხსნარის მოცულობაც ისე, რომ $W=2$, ანუ AOT-ის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად

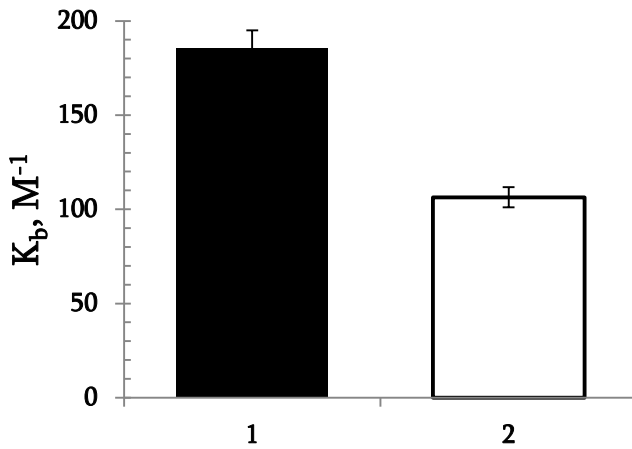
სისტემაში იზრდებოდა მიცელების წყლის წვეთების ზომა. შედეგები მოცემულია ნახაზებზე .



ნახაზი 4.3.4. o-NA-ის λ_{\max} -ის ვარიაცია შებრუნებულ მიკროემულსიაში, როგორც (AOT+Brij 30) -ის კონცენტრაციის ფუნქცია 0.05M ნატრიუმის აცეტატის (▲) და 0.05M კალიუმის პერქლორატის (■) თანაობისას, როდესაც $W=2$.



ნახაზი 4.3.5. ორთო-ნიტროანილინის (AOT+Brij-30) შერეულ შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში ნატრიუმის აცეტატის 0.05M (■) და კალიუმის პერქლორატის 0.05M (□) თანაობისას. W-არ არის ფიქსირებული.



ნახაზი 4.3.6. ორთო-ნიტროანილინის (AOT+Brij-30) შერეულ შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში ნატრიუმის აცეტატის 0.05M (■) და კალიუმის პერქლორატის 0.05M (□) თანაობისას. W=2.

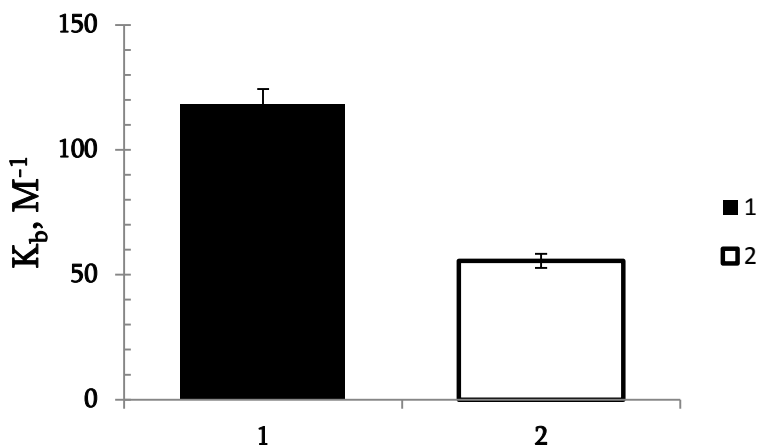
ორივე შემთხვევაში ორთო-ნიტროანილინის AOT+Brij-30-ის შებრუნებულ შერეულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები უფრო მაღალია კოსმოტროპული აცეტატის შემთხვევაში, ვიდრე ქაოტროპული პერქლორატის

თანაობისას, რაც მიუთითებს, რომ o-NA-ის AOT+Brij-30-ის შებრუნებულ შერეულ მიცელებთან შეკავშირებაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს იონების კოსმოტროპული თუ ქაოტროპული ბუნება. კერძოდ, კოსმოტროპული აცეტატი, ჰიდრატირდება და ვერ უშლის ხელს ოპტიკური სინჯის მიცელების თავურ ჯგუფებთან შეკავშირებას, იმ დროს, როცა ქაოტროპული პერქლორატი, ღარიბი ჰიდრატული შრის გამო ახლოს მიდის თავურ ჯგუფებთან, ლოკალიზდება პერიფერიულ წყალში, რის გამოც ხელს უშლის o-NA-ს შეუკავშირდეს თავურ ჯგუფებს. შესაბამისად, შეკავშირების მუდმივები (AOT+Brij-30) სისტემაში აცეტატის თანაობისას აჭარბებს მათ მნიშვნელობას კალიუმის პერქლორატის შემთხვევაში.

4.3.2. AOT-ის და Brij-30-ის შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა არაიონური ნივთიერებების თანაობისას

არაიონური ნივთიერებებიდან მიკროემულსიის დანამატებად შეირჩა გლუკოზის და შარდოვანას წყალხსნარები.

ორთო-ნიტროანილინის AOT+Brij-30-ის საფუძველზე მომზადებულ შერეულ შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები უფრო მაღალია გლუკოზის დანამატის შემთხვევაში, ვიდრე შარდოვანას დანამატის თანაობისას.

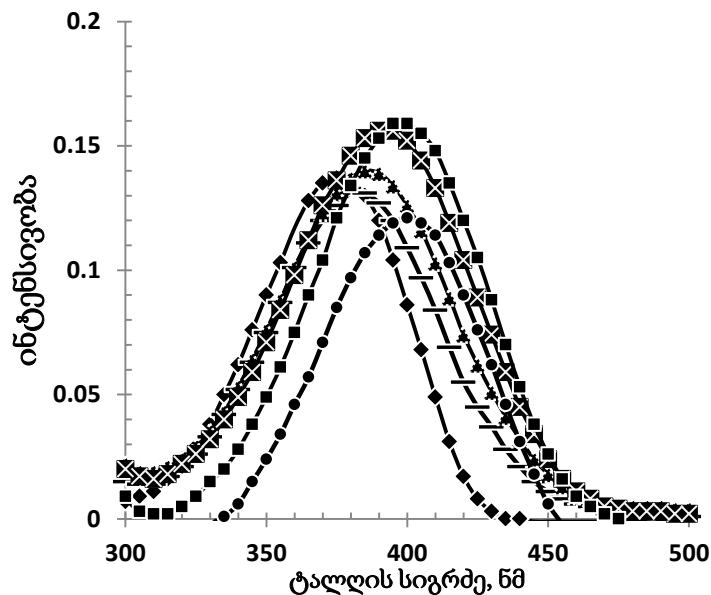


ნახაზი 4.3.7. ორთო-ნიტროანილინის (AOT+Brij-30) შერეულ შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში გლუკოზის 0.05M წყალხსნარისა (■) და შარდოვანას 0.05M წყალხსნარის (□) თანაობისას.

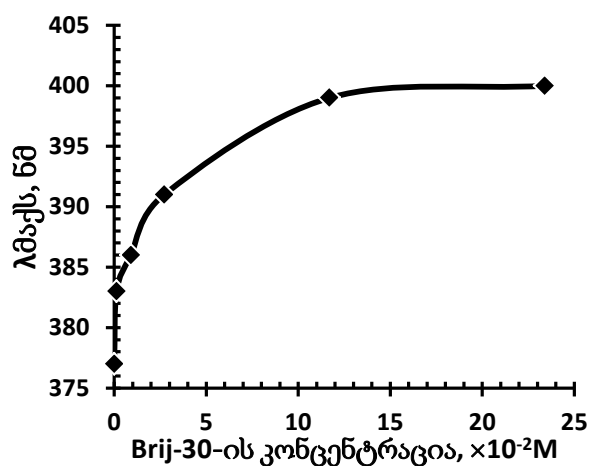
როგორც იონური კოსმოტროპებისა და ქაოტროპების შემთხვევაში, ასევე არაიონური კოსმოტროპი გლუკოზისა და ქაოტროპი შარდოვანას თანაობისას, o-NA-ის AOT+Brij-30-ის შებრუნებულ შერეულ მიცელებთან შეკავშირებაზე მნიშვნელოვანია აღნიშნული ნივთიერებების კოსმოტროპული თუ ქაოტროპული ბუნება. კერძოდ, შარდოვანა თავურ ჯგუფებთან ახლოს მიდის და ზღუდავს o-NA-ის შეკავშირებას ამ ჯგუფებთან.

4.3.3. Brij-30-ისა და AOT-ის უწყლო და წყლიანი შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა.

მიკროემულსიები მზადდებოდა Brij-30-ის და AOT -ის ჰექსანში ხსნარების შერევით. ამასთან, AOT-ის კონცენტრაცია შეადგენდა 0.01M. მიღებული შერეული მიკროემულსიების მიკროპოლარობა შეისწავლებოდა o-NA-ის სპექტრული ცვლილებების საფუძველზე Brij-30-ის მზარდი კონცენტრაციების პირობებში (ნახაზი 4.3.8-4.3.9).

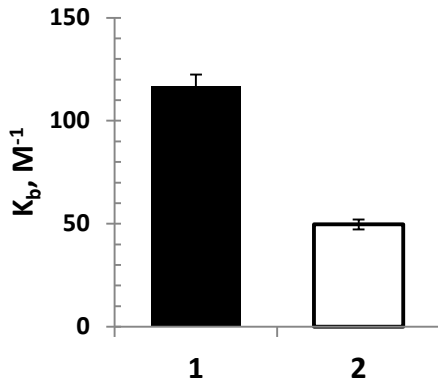


ნახაზი 4.3.8. o-NA -ის შთანთქმის სპექტრი ჰექსანში (◆)- 0.0 M Brij-30+ 0.0 M AOT, (--) - $1.3 \cdot 10^{-3}$ M Brij-30, (▲)- $9.1 \cdot 10^{-3}$ M Brij-30, (×)- $2.72 \cdot 10^{-2}$ M Brij-30, (■) - $11.7 \cdot 10^{-2}$ M Brij-30, (●)- $23.4 \cdot 10^{-2}$ M Brij-30. მიკროემულსიაში 0.01M AOT -ის თანაობისას, $W=0$, $[o-NA]=4.5 \cdot 10^{-5}$ M



ნახაზი 4.3.9. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შერეულ შებრუნებულ მიცელაში Brij-30 -ის კონცენტრაციაზე, მიკროემულსიაში 0.01M AOT -ის თანაობისას. W -არ არის ფიქსირებული.

ისაზღვრებოდა o-NA-ის შერეულ (Brij-30+AOT) სისტემებში პოლარულ თავურ ჯგუფებთან შეკავშირების მუდმივები. მიკროემულსიაში წყლის დანამატის შეტანისას შეკავშირების მუდმივები მცირდება (ნახაზი 4.3.10), რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ წყალი კონკურენციას უწევს o-NA-ის მიცელასთან შეკავშირებაში.

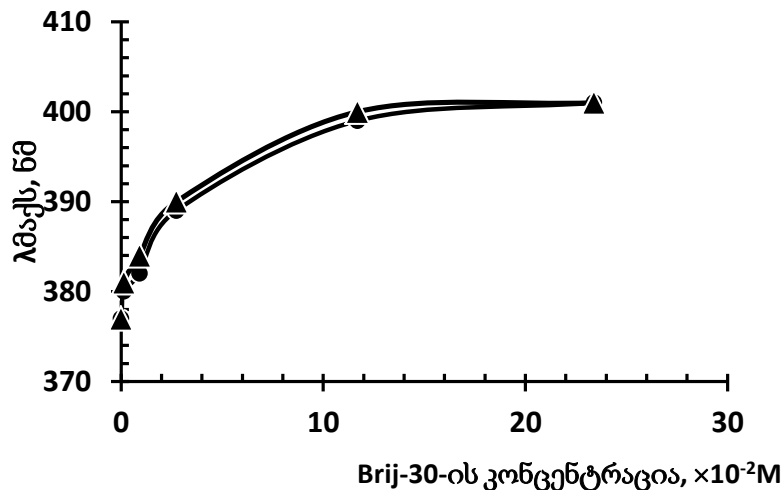


ნახაზი 4.3.10. ორთო-ნიტროანილინის (Brij-30+AOT) შერეულ შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა უწყლო მიკროემულსია (1) და წყლის თანაობისას, როდესაც $W=1$ (2).

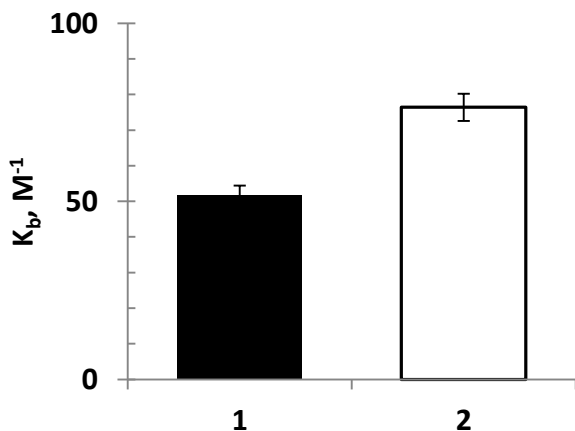
4.3.4. Brij-30-ისა და AOT-ის შერეული შებრუნებული მიკროემულსიის მიკროგარემოზე იონური ნივთიერებების გავლენის შესწავლა.

(Brij-30+AOT)-ის შერეულ შებრუნებულ მიკროემულსიურ სისტემაში შევიტანეთ ჩვენთვის საინტერესო აცეტატ და პერქლორატ-იონები ბუნებრივი pH-ით და ვაკვირდებოდით სპექტრულ ცვლილებებს.

(ნახაზი 4.3.11.)



ნახაზი 4.3.11. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შერეულ შებრუნებულ მიცელაში Brij-30 -ის კონცენტრაციაზე (●) 0.05M ნატრიუმის აცეტატის და (▲) 0.05M კალიუმის პერქლორატის თანაობისას, მიკროემულსიაში 0.01M AOT-ის ფიქსირებულ კონცენტრაციაზე. W -არ არის ფიქსირებული.



ნახაზი 4.3.12. ორთო-ნიტროანილინის (Brij-30+AOT) შერეულ შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა 0.05 M ნატრიუმის აცეტატისა (■) და 0.05 M კალიუმის პერქლორატის თანაობისას (□).

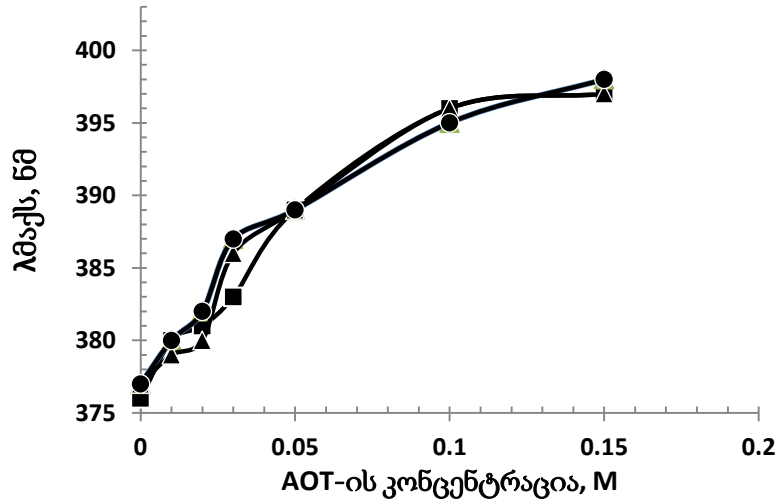
როგორც დიაგრამიდან ჩანს (ნახ. 4.3.12), o-NA-ის (Brij-30+AOT)-ის მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს პერქლორატის თანაობისას უფრო მაღალი მნიშვნელობა აქვთ, ვიდრე აცეტატის თანაობისას. ეს შედეგი შეიძლება განვმარტოთ შემდეგნაირად: ქაოტოპული პერქლორატი, ღარიბი ჰიდრატული შრის გამო ახლოს მიდის თავურ ჯგუფებთან, არღვევს პოლიოქსიეთილენური ჯგუფების წყლის მოლეკულებთან დამყარებულ წყალბადურ ბმებს, რაც აიოლებს o-NA-ის თავურ ჯგუფებთან შეკავშირებას. შესაბამისად, შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები პერქლორატის თანაობისას აჭარბებს აცეტატის შემთხვევაში მიღებულ მნიშვნელობებს (როგორც 4.2.2- თავშია განხილული).

4.3.5. ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირებული AOT-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა

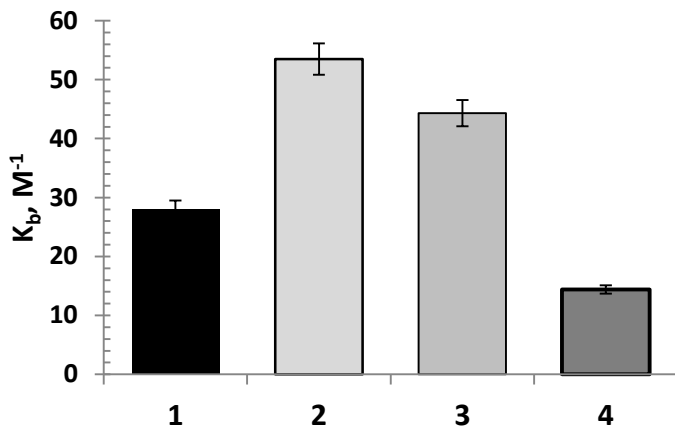
შებრუნებული მიკროემულსიები წარმატებით გამოიყენება, როგორც ბიოლოგიური მემბრანების ხელოვნური მოდელები. არაიონური ზან-ის საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიკროემულსიების იონური ზან-ით მოდიფიცირება აძლიერებს მის მსგავსებას ბუნებრივ უჯრედულ მემბრანასთან. როგორც ცნობილია, ნაღვლის მჟავები ბიოლოგიური ზან-ებია და მიცელურ სისტემებში გამოყენების ფართო სპექტრი გააჩნიათ. აქედან გამომდინარე, ნაღვლის მჟავას მარილის, როგორც მიცელის გულში შეტანილი დანამატის გავლენის შესწავლა განსაკუთრებული აქტუალობით გამოირჩევა. ანიონური ბიოლოგიური ზან-ის სახით დანამატად შეირჩა ნაღვლის მჟავას ნატრიუმიანი მარილი - ნატრიუმის ქოლატი (NaC).

AOT -ის მზარდი კონცენტრაციების სერიაში შევიტანეთ 5 mM, 10 mM და 50 mM ნატრიუმის ქოლატის წყალხსნარი, ვაკვირდებოდით o-NA-ის სპექტრულ

ცვლილებებს (ნახაზი 4.3.13) და ვითვლიდით *o*-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს (ნახაზი 4.3.14).



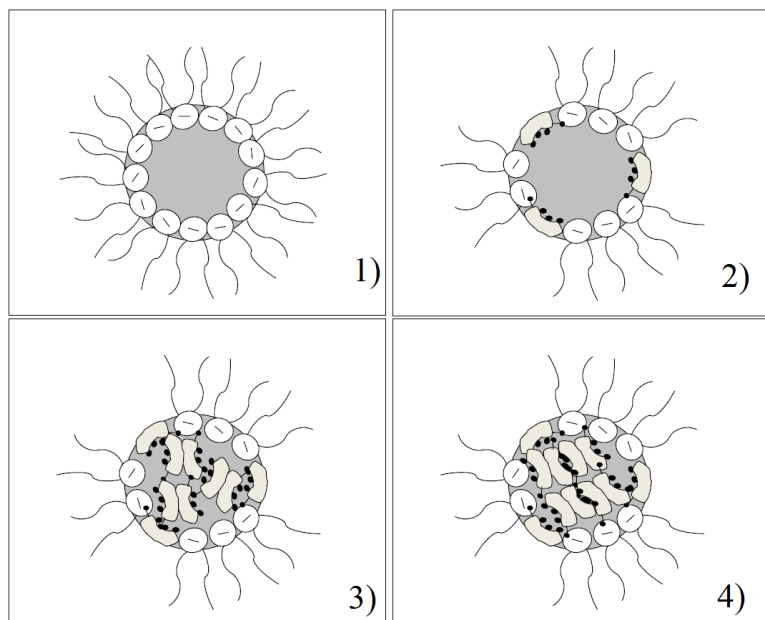
ნახაზი 4.3.13. ორთო-ნიტროანილინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში AOT-ის კონცენტრაციაზე, (▲)- 5mM ნატრიუმის ქოლატის, (●)- 10mM ნატრიუმის ქოლატისა და (■)- 50mM ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას.



ნახაზი 4.3.14. ორთონიტროანილინის AOT-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში 1- წყლის, 2- 5mM ნატრიუმის ქოლატის, 3- 10mM ნატრიუმის ქოლატისა და 4- 50mM ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას.

როგორც ნახაზიდან ჩანს, o-NA-ის შეკავშირების მუდმივას (ნახ. 4.3.14) აქვს უფრო მცირე მნიშვნელობა, როცა AOT-ის შებრუნებულ მიცელაში გვაქვს მხოლოდ სუფთა წყლის წვეთი. ხოლო, როცა შებრუნებული მიცელა მოდიფიცირებულია ნატრიუმის ქოლატის დანამატებით, შეკავშირების მუდმივას (K_s) მნიშვნელობა 5mM NaC-ის შეტანისას თითქმის 2-ჯერ იზრდება, თუმცა შემდგომ 10mM და 50mM NaC-ის ხსნარების შეტანისას კი მცირდება.

შედეგი შეიძლება ავხსნათ შემდეგნაირად: შებრუნებული მიკროემულსიის 10 mM ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირების შემთხვევაში ქოლატის აგრეგატები იმყოფებიან მიცელის გულში არსებულ წყალში. ხოლო 5 mM ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირების შემთხვევაში ქოლატის მონომერები ლოკალიზებულია წყალი/ზან-ის გამყოფ ზედაპირზე AOT-ის თავურ ჯგუფებს შორის და არ გადადიან როგორც მიცელური აგრეგატები მიკროემულსიის წყლის წვეთში (ნახაზი 4.3.15). შესაბამისად AOT-ის თავურ ჯგუფებს შორის NaC-ის მონომერების ჩანერგვის შედეგად AOT-ის თავური ჯგუფები o-NA-სთვის ადვილად მიღწევადი ხდება.



ნახაზი 4.3.15. AOT-ის შებრუნებული მიცელის სქემატური ნახაზი, როდესაც მოდიფიცირებულია 1) სუფთა წყლით, 2) 5mM NaC-ით, 3) 10 mM NaC-ით და 4) 50mM NaC-ით.

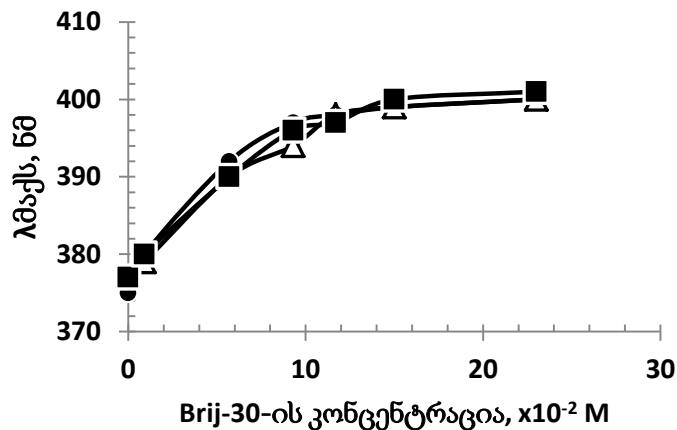
ამიტომ 5mM NaC-ით მოდიფიცირებისას შეკავშირების მუდმივა თითქმის 2-ჯერ იზრდება. მაგრამ შემდგომ უკვე 10 mM NaC-ის შეტანა ამცირებს შეკავშირების მუდმივას (K_b) წყლის გულში მიცელური აგრეგატების წარმოქმნის გამო, რაც ხელს უწყობს თავისუფალი წყლის შემცირებას ორი გზით: 1) თავისუფალი წყლის პერიფერიულ უბნებში გადასვლით და 2) ბმული წყლის ფრაქციის ზრდით. ნატრიუმის ქოლატის მიცელების ჰიდრატაცია და o-NA-ის ტრანსპორტი AOT-ის თავურ ჯგუფებთან წყლის საშუალებით ხდება. თავისუფალი წყლის შემცირების გამო კი ძნელდება o-NA-ის დიფუზია AOT-ის თავურ ჯგუფებთან. შესაბამისად შეკავშირების მუდმივა (K_b) მცირდება უკვე 10mM -ზე და კიდევ უფრო მეტად, თითქმის 3-ჯერ, 50mM NaC-ის კონცენტრაციაზე.

შეკავშირების მუდმივას ასეთი მკვეთრი შემცირება სავარაუდოდ დაკავშირებულია წყლის წვეთში ქოლატის პირველადი მიცელების (რომლებშიც მონომერები აგრეგირებულნი არიან ჰიდროფობური ურთიერთქმედებით) შემდგომი აგრეგაციით

მეორად მიცელებში (რომლებშიც ისინი ერთმანეთთან აგრეგირდება წყალბადური ბმებით), რაც კიდევ უფრო ართულებს o-NA-ის შეკავშირებას AOT-ის თავურ ჯგუფებთან.

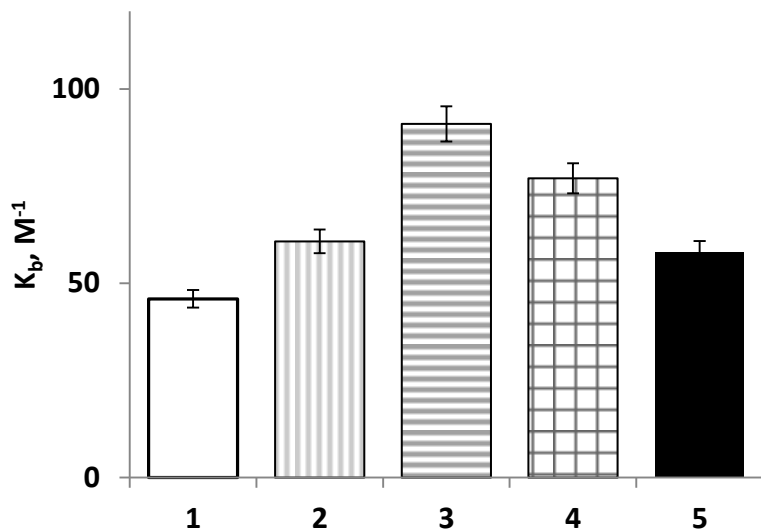
4.3.5.1. ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირებული Brij-30-ის საფუძველზე მომზადებული მიკროემულსიის მიკროგარემოს შესწავლა

Brij-30 -ის მზარდი კონცენტრაციების სერიაში შევიტანეთ 0.01 M, 0.05 M 0.1 M ნატრიუმის ქოლატის წყალხსნარი ისეთი რაოდენობით, რომ [წყალი]/[ზანის] თანაფარდობა ყოფილიყო 1-ის ტოლი, როგორც ამას ადგილი ჰქონდა წყლის შემთხვევაში. ნახაზებზე მოცემულია o-NA-ის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულების მრუდები შებრუნებულ მიცელაში Brij-30-ის კონცენტრაციაზე, 0.01 M, 0.05 M და 0.1 M ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას, როდესაც $W=1$.



ნახაზი 4.3.16. ორთო-ნიტროანლინის შთანთქმის მაქსიმუმების დამოკიდებულება შებრუნებულ მიცელაში Brij-30 -ის კონცენტრაციაზე, (●)- 10mM ნატრიუმის ქოლატის, (■)- 50mM ნატრიუმის ქოლატისა და (Δ)- 100mM ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას. $W=1$.

ექსპერიმენტიდან მიღებული სპექტრული მონაცემების საფუძველზე ხდებოდა o-NA-ის Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების შეფასება მიკროემულსიაში 0.01 M, 0.05 M და 0.1 M ნატრიუმის ქოლატის თანაობისას (ნახაზი 4.3.17).



ნახაზი 4.3.17. ორთო-ნიტროანილინის Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივების დიაგრამა მიკროემულსიაში წყლის (1), 0.005 M ნატრიუმის ქოლატის (2), 0.01 M ნატრიუმის ქოლატის (3), 0.05 M ნატრიუმის ქოლატის (4) 0.1 M ნატრიუმის ქოლატის (5) თანაობისას. $W=1$. $[o-NA]=4.5 \cdot 10^{-5} M$

როგორც დიაგრამიდან ჩანს (ნახ. 4.3.17), o-NA-ის Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივები სუფთა წყლიდან ნატრიუმის ქოლატზე (0.01 M) გადასვლისას თავდაპირველად იზრდება, ხოლო ნატრიუმის ქოლატის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდისას (0.05 და 0.1M) მცირდება, ანუ გაივლის ექსტრემუმს.

შედეგებმა აჩვენა, რომ როგორც Brij-30-ის შემთხვევაში, ასევე AOT-ის საფუძველზე მომზადებულ მიკროემულსიებში, ნატრიუმის ქოლატის დანამატის კონცენტრაციის ზრდა ამცირებს o-NA-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივებს. ზოგადად, ახსნა 4.3.3. თავში მოცემული განსჯის ანალოგიურია.

4. დასკვნები

1. შესწავლილია ნატრიუმის დიეთილჰექსილ სულფოსუქცინატის (AOT) შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემო ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიული მეთოდით მოლეკულურ სინჯად ორთო-ნიტროანილინის (o-NA) გამოყენებით. დადგენილია კოსმოტროპული და ქაოტროპული იონების გასხვავებული გავლენა o-NA-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირებაზე, კერძოდ, o-NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივების მნიშვნელობები უფრო მაღალია კოსმოტროპული აცეტატისა და ფთორიდის შემთხვევაში (0.05M აცეტატის შემთხვევაში $K_b=71.4 \text{ M}^{-1}$; 0.05M ფთორიდის შემთხვევაში $K_b=48.95 \text{ M}^{-1}$), ვიდრე ქაოტროპული პერქლორატისა და იოდიდის შემთხვევაში (0.05M პერქლორატის შემთხვევაში $K_b=46.0 \text{ M}^{-1}$; 0.05M იოდიდის შემთხვევაში $K_b=34.1 \text{ M}^{-1}$);).

2. დადგენილია, რომ წყლის პირველი ულუფის შეტანისას თავისუფალ ფორმაში არსებული o-NA -ის კონცენტრაცია იზრდება, იგივე კონცენტრაციაზე KI -ს შეტანა ვერ ცვლის სურათს, თავისუფალი o-NA-ის კონცენტრაცია ისევ მაღალია. NaF-ის პირველი ულუფის შეტანისას სისტემაში, AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან ბმული o-NA -ის კონცენტრაცია იზრდება და უფრო ახლოს არის უწყლო სისტემებთან.

3. მიღებულია, რომ o-NA-ს AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირების მუდმივებს შედარებით დაბალი მნიშვნელობები აქვს არაიონური ქაოტროპული შარდოვანას და ქლორალჰიდრატის შემთხვევაში, ვიდრე კოსმოტროპული გლუკოზისა და გალაქტოზის შემთხვევაში. შებრუნებული მიცელების წყლის გულში გლუკოზის კონცენტრაციის ზრდა (0.025M-დან 0.05M-მდე) ასუსტებს o-

NA-ის AOT-ის შებრუნებულ მიცელებთან შეკავშირებას ($K_b=64 \text{ M}^{-1}$ -დან $K_b=59 \text{ M}^{-1}$ -მდე).

4. გამოკვლეულია ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის (Brij-30) შებრუნებული მიცელების მიკროგარემო ულტრაიისფერი-ხილული სპექტროსკოპიის მეთოდით მოლეკულურ სინჯად o-NA-ს გამოყენებით. დადგენილია, რომ o-NA-ის Brij-30-ის შებრუნებულ მიცელასთან შეკავშირების მუდმივას მნიშვნელობა დამოკიდებულია მარილების ხსნარების pH-ზე, კერძოდ, 0.05 M აცეტატის შემთხვევაში, როდესაც $\text{pH}=3.8$, $K_b=135 \text{ M}^{-1}$; $\text{pH}=7.8$ $K_b=28 \text{ M}^{-1}$. 0.05 M პერქლორატის შემთხვევაში, როდესაც $\text{pH}=3.8$, $K_b=26.4 \text{ M}^{-1}$; $\text{pH}=7.8$ $K_b=84.1 \text{ M}^{-1}$.

5. შესწავლილია ნატრიუმის ქოლატით მოდიფიცირებული Brij-30-ისა და AOT-ის საფუძველზე მომზადებული შებრუნებული მიკროემულსიების მიკროგარემო. o-NA-ის შეკავშირების მუდმივები ნატრიუმის ქოლატის კონცენტრაციის ზრდის მიხედვით ექსტრემუმის გავლით იცვლება, რაც სავარაუდოდ ადასტურებს ლიტერატურაში არსებულ მოსაზრებას ნატრიუმის ქოლატის მონომერების მიერ პირველადი და მეორადი მიცელების წარმოქმნის შესახებ.

6. ნატრიუმის ბის (2-ეთილჰექსილ) სულფოსუქცინატის და ტეტრაეთილენგლიკოლ მონოდოდეცილის ეთერის ნაღვლის მჟავებთან შერეული შებრუნებული მიცელების შესწავლით მიღებული შედეგები საინტერესოა იმ თვალსაზრისით, რომ უჯრედული მემბრანა შეიცავს ქოლესტეროლს და შეტანილი ნაღვლის მჟავას დანამატით მეტი მსგავსება მიიღწევა ბუნებრივ ბიოლოგიურ მემბრანებთან. ამასთან, ნაღვლის მჟავების მარილები ავლენენ მრავალი საინტერესო ნივთიერებების, კერძოდ, ქოლესტერინის, წამლების, ბილირუბინის, ცხიმში ხსნადი ვიტამინების და ა.შ.

სოლუბილიზაციის უნარს, რაც ცოცხალი ორგანიზმებისთვის მათ მნიშვნელობაზე მეტყველებს. ამასთან, ისინი ორგანიზმებისთვის უსაფრთხოა.

6. გამოყენებული ლიტერატურა

- [1] Saito H., Shinoda K.: The solubilization of hydrocarbons in aqueous solutions of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 1967, 24, 1, 10-15;
- [2] Vandamme T.F.: Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges, *Progress in retinal and eye research.* 2002, 21(1), 15-34;
- [3]. Kumar K.S., Dhachinamoorthi D., Saravanan R.: Microemulsions as Carrier for Novel Drug Delivery: A Review. *IJPSRR.* 2011, 10(2), 37-45;
- [4]. Aboofazeli R, Lawrence M.J: Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. I.Pseudo-ternary phase diagrams of systems containing water- lecithin-alcohol-isopropyl myristate. *Int. J. Pharm.,* 1993, 93, 161-175;
- [5]. Hasse A, Keipert S.: Development and characterization of microemulsions for ocular application, *Eur. J. Pharm. Biopharm.,* 430(2010) 179-183;
- [6]. Kumar J.S., Sanjay D., Roopa K.: Microemulsions- Potential Carrier for Improved Drug Delivery, *Internationale Pharmaceutica Scientia.* 2011, 1(2), 25-31;
- [7]. Shinoda K. Lindman B.: Organised surfactant systems: Microemulsions. *Langmuir.* 1987, 3, 135–149;
- [8]. Moulik S.R., Rakshit A.K.: Physicochemistry and applications of microemulsions, *J.Surface Sci.Technol,* 2006, 22, 3-4, 159-186;
- [9]. Lawrence M.J., Rees G.D.: Microemulsion-based media as novel drug delivery systems, *Advanced Drug Delivery Reviews.* 2000, 45, 89–121;
- [10]. Derle D.V., Sagar B.S.H., Pimpale R.: Microemulsions as a vehicle for transdermal permeation of nimesulide. *Indian J pharm sci.,* 2006, 68, 624-625;
- [11]. Talegaonkar S., Farhan A.A., Ahmad J.: Microemulsions, A Novel Approach to Enhanced Drug Delivery., *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation.* 2008, 2, 238-257;
- [12]. Nadkar S., Lokhand Ch.: Current Trends in Novel Drug Delivery An OTC Perspective, *Pharma Times.* 2010, 42, 17-23;
- [13] Fendler J.H.: *Membrane Mimetic Chemistry*, 1982 Chapter 3, John Wiley, New York;

- [14] Luisi P.L., Straub B.E.: Reverse Micelles, Plenum Press, New York, 1984;
- [15] Pileni M.P.: Structure and Reactivity in Reverse Micelles, Elsevier, Amsterdam, 1989;
- [16] Vos K., Laane C., Visser A.J.W.G.: SPECTROSCOPY OF REVERSED MICELLES. PHOTOCHEM PHOTOBIOLOG. 1987, 45(6), 863-878;
- [17] De T.K., Maitra A.: Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents. ADV COLLOID INTERFAC. 1995, 59, 95-193;
- [18] Mukherjee K., Moulik S.P., Mukherjee D.C.: Thermodynamics of micellization of Aerosol OT in polar and nonpolar solvents. A calorimetric study. Langmuir, 1993, 9(7), 1727-730;
- [19] Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S.P.: Thermodynamics of Microemulsion Formation. J COLLOID INTERF SCI. 1997, 187(2), 327-333;
- [20] Camardo M., D'Angelo M., Mannaioli S., Onori G., Santucci A.: Effect of surfactant counterion on spectroscopic properties of water in oil microemulsions. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects. 1996, 119, 183-187;
- [21] Bardez E., Cao Vy N., Zemb Th.: Counterion-driven sphere to cylinder transition in reverse micelles: a small angle x-ray scattering and conductometric study. Langmuir. 1995, 11(9), 3374-3381;
- [22] Caboi F., Capuzzi G., Baglioni P., Monduzzi M.: Microstructure of Ca-AOT/water/decane w/o microemulsions. J. Phys Chem. B. 1997, 101, 10205-10212;
- [23] O'Connor C.J., in: Eicke H.F., Parfitt G.D. (Eds.): Interfacial Phenomena in Apolar Media. SURF SCI SERIES. 1987, vol 21;
- [24] Langevin D., in: Pileni M.P. (Ed.): Structure and Reactivity in Reversed Micelles, Elsevier, Amsterdam, 1989;
- [25] Zulauf M., Eicke H.-F.: Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. J. Phys. Chem. 1979, 83(4), 480-486;
- [26] Yu Z.J., Zhou N.F., Neuman R.D.: On the role of water in the formation of reversed micelles: an antimicellization agent. Langmuir. 1992, 8(8), 1885-1888;

- [27] Yuand Z.F., Neuman R.D.: Giant Rodlike Reversed Micelles. *J. Am. Chem. SOC.* 1994, 116(9), 4075-4076;
- [28] Yu Z.J., Neuman R.D.: Giant Rodlike Reversed Micelles Formed by Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane. *Langmuir.* 1994, 10(8), 2553-2558;
- [29] Yu Z.J., Neuman R.D.: Reversed Micellar Solution-to-Bicontinuous Microemulsion Transition in Sodium Bis(2-Ethylhexyl) Phosphate/n-Heptane/Water System. *Langmuir.* 1995, 11 (4) 1081-1086;
- [30] Shioi A., Harada M., Matsumoto K.: Phase equilibrium of sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate/water/n-heptane/sodium chloride microemulsion. *J. Phys. Chem.* 1991, 95 (19) 7495-7502;
- [31] Shioi A., Harada M., Tanabe M.: WTL: effects of organic solvents on the aggregates' geometry and Winsor II/III transition in the sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate system. *J. Phys. Chem.* 1993, 97 (31) 8281-8288;
- [32] Kurumada K., Shioi A., Harada M.: Microstructures of Concentrated Water-in-Oil Microemulsions in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate Systems. *J. Phys. Chem.* 1994, 98 (47), 12382-12389;
- [33] Kurumada K., Shioi A., Harada M.: Dynamical Behavior and Structure of Concentrated Water-in-Oil Microemulsions in the Bis(2-ethylhexyl)phosphate Systems. *J. Phys. Chem.* 1995, 99 (46) 16982-16990;
- [34] Feng K.I., Schelly Z.A.: Equilibrium Properties of Crystallites and Reverse Micelles of Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in Benzene. *J. Phys. Chem.* 1995, 99 (47), 17207-17211;
- [35] Steyler D.C., Sargeant D.L., Welsh G.E., Robinson B.H., Heenan R.H.: Ammonium Bis(ethylhexyl) Phosphate: A New Surfactant for Microemulsions. *Langmuir.* 1996, 12 (22), 5312-5318;
- [36] Khougaz K., Gao Z., Eisenberg A.: *Langmuir.* 1997, 13, 623.
- [37] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.: Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. SOC. Farady Trans. II.* 1976, 72, 1525;
- [38] Mitchell D.J., Ninham B.W.: *J. Chem. SOC. Faraday Trans.* 1981, 2 (77), 601;
- [39] Kitahara A.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980,12, 109;

- [40] El Seoud O.A.: Reversed micelles and water-in-oil microemulsions: formation and some relevant properties, in: W.L. Hinze (Ed.), *Organized Assemblies in Chemical Analysis*, vol. 1, JAI Press Inc, London, 1994;
- [41] Ray S., Moulik S.P.: Dynamics and Thermodynamics of Aerosol OT-Aided Nonaqueous Microemulsions. *Langmuir*. 1994, 10 (8), 2511-2515;
- [42] Fletcher P.D.I., Galal M.F., Robinson B.H.: Structural study of aerosol-OT-stabilised microemulsions of glycerol dispersed in n-heptane. *J. Chem. SOC. Faraday Trans. I*. 1984, 80, 3307-3314;
- [43] Riter R.E., Kimmel J.R., Undiks E.P., Levinger N.E.: Novel Reverse Micelles Partitioning Nonaqueous Polar Solvents in a Hydrocarbon Continuous Phase. *J. Phys. Chem. B*. 1997, 101 (41), 8292-8297;
- [44] Tessy E.I., Rakshit A.K.: The Physicochemical Properties of a Nonaqueous Microemulsion: Cyclohexane/Triton® X-100/Dimethylformamide at 40 °C. *Bull. Chem. SOC. Jpn*. 1995, 68 (8), 2137-2140;
- [45] Laia C.T., López-Cornejo P., Costa S.M.B. d'oliveira J., Martinho J.M.: Dynamic Light Scattering Study of AOT Microemulsions with Nonaqueous Polar Additives in an Oil Continuous Phase. *Langmuir*. 1998, 14 (13), 3531-3537;
- [46] Petit C., Lixon P., Pileni M.P.: Structural study of divalent metal bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate aggregates. *Langmuir*. 1991, 7 (11), 2620-2625;
- [47] Hirai M., Kawai-Hirai R., Yabuki S., Takizawa T., Hirai T., Dobayashi K., Amemiya Y., Oya M.: Aerosol-OT Reversed Micellar Formation at Low Water-Surfactant Ratio Studied by Synchrotron Radiation Small-Angle X-ray Scattering. *J. Phys. Chem.* 1995, 99 (17), 6652-6660;
- [48] Bisceglia M., Acosta E., Kurlat D., Ginzberg B.: Some aspects of droplets dispersed in a five-component w/o microemulsion. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 1996, 108 (2), 137-145;
- [49] Eastoe J., Robinson B.H., Heenan R.K.: Water-in-oil microemulsions formed by ammonium and tetrapropylammonium salts of Aerosol OT. *Langmuir*. 1993, 9 (11), 2820-2824;

- [50] Eicke H.F., Kubik R., Hammerich H.: On the temperature-dependent viscosity of the L_2 phase in water/ aerosol OT/isooctane (WO) thermodynamically stable emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 1982, 90 (1), 27-33;
- [51] Magid L.A., Daus K.A., Butler P.D., Quncy R.B.: Aggregation of sulfosuccinate surfactants in water. *J. Phys. Chem.* 1983, 87 (26), 5472-5478;
- [52] Leodidis E.B., Hatton T.A., in: M.P. Pileni (Ed.): *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*. Elsevier, Amsterdam, 1989, 270;
- [53] Maitra A.: Determination of size parameters of water-Aerosol OT-oil reverse micelles from their nuclear magnetic resonance data. *J. Phys. Chem.* 1984, 88 (21), 5122-5125;
- [54] Wong M., Thomas J.K., Gratzel M.: Fluorescence probing of inverted micelles. The state of solubilized water clusters in alkane/diisooctyl sulfosuccinate (aerosol OT) solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98 (9) 2391-2397;
- [55] Robinson B.H., Steyler D.C., Tack R.D.: Ion reactivity in reversed-micellar systems. Kinetics of reaction between micelles containing hydrated nickel (II) and murexide-containing micelles in the system aerosol-OT + water + heptanes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1979, 75, 481-496;
- [56] Robinson B.H., Toprakcioglu C., Dore J.C., Chieux P.: Small-angle neutron-scattering study of microemulsions stabilised by aerosol-OT. Part 1.—Solvent and concentration variation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1984, 80 (1), 13;
- [57] Silber J.J., Biasutti A., Abuinb E., Lissib E.: Interactions of small molecules with reverse micelles. *Adv. Coll. Interface Sci.* 1999, 82, 189-252;
- [58] Chevalier Y., Zemb Th.: The structure of micelles and microemulsions. *Rep. Prog. Phys.* 1990, 53, 279-371;
- [59] Holmberg K., Jönsson, B., Kronberg B., Lindman, B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. West Sussex, England, 2002, John Wiley & Sons, Ltd, p.547;
- [60] Najjar R.: *Microemulsions – An introduction to properties and applications*, Publ.InTech, Rijeka, Croatia, 2012, 262;
- [61] Tadros Th., F: *Applied Surfactants Principles and Applications*, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 645;

- [62] Rosen, M., J., Dahanayake, M.: Industrial utilization of surfactants: principles and practice, Urbana, Illinois, mcs Press, 2000, 176;
- [63] Os, N. M. van.: Nonionic Surfactants: Organic Chemistry, New York, CRC Press, Marcel Dekker, INC. 1998, 312;
- [64] Griffin, W. C.: Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, J. Cosmet. Chem., 1954, 5, 249-256;
- [65] Diamond J.M., Wright, E.M.: Biological membranes: the physical basis of ion and nonelectrolyte selectivity. Ann. Rev. Physiol., 1969, 31, 581-646;
- [66] Fendler J.H.: "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley Interscience, N. Y., 1982, Chap.3;
- [67] Wong M., Thomas J.K., Nowak T.: Structure and state of water in reversed micelles. 3. J. Amer. Chem. Soc. , 1977, 99, 4730-4736;
- [68] Bunton C.A., Septilveda L.: Hydrophobic and coulombic interactions in the micellar binding of phenols and phenoxide ions. J. Phys. Chem., 1979, 83, 680-683;
- [69] Baglioni P., Nakatnura H., Kevan L.: Electron spin echo modulation study of AOT reverse micelles. J. Phys. Chem. 1991, 95, 3856-3859;
- [70] Menger F.M., Donohue J.A., Williams R.F.: Catalysis in water pools. J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 286-288;
- [71] Li Q., Weng S., Wu J., Zhou N.: Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/*n*-Heptane and Water/NaDEHP/*n*-Heptane Systems. J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 3168-3174;
- [72] Temsamani M.B., Maeck M., El Hassani Y., Hunvitz H.D.: Fourier Transform Infrared Investigation of Water States in Aerosol-OT Reverse Micelles as a Function of Counterionic Nature. J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 3335- 3340;
- [73] Zulauf M., Eicke H.F.: Inverted micelles and microemulsions in the ternary system water/aerosol-OT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. J. Phys. Chem. 1979, 83, 480- 486;
- [74] Goto A., Yoshioka H., Manabe M., Goto R.: NMR Spectroscopic Study on the Dissolution of Water in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate/Toluene Solution. Langmuir 1995, 11, 4873- 4875;

- [75] Boned C., Peyrelasse J., Moha-Ouchane M.: Characterization of water dispersion in water/sodium ethylhexylsulfosuccinate microemulsions using differential scanning calorimetry. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 634-637;
- [76] Baglioni P., Nakamura H., Kevan L.: Electron spin echo modulation study of AOT reverse micelles. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 3856-3859;
- [77] Das S., Datta A., Bhattacharyya K.: Deuterium Isotope Effect on 4-Aminophthalimide in Neat Water and Reverse Micelles. *J. Phys. Chem. A.* 1997, 101, 3299-3304;
- [78] Onori G.P., Santucci A.: IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5430-5434;
- [79] D'Aprano A., Lizzio A., Liveri V.T., Aliotta F., Vasi C., Migliardo P.: Aggregation states of water in reversed AOT micelles: Raman evidence. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 4436-4439;
- [80] Marques M.F. F., Burrows H.D., Miguel M. G., de Lima A.P., Lopes Gil C., Duplgtre G.: Four-Component Analysis and Modeling of Positron Annihilation Lifetime Parameters in AOT/Water/Isooctane Microemulsions. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 7595-7602;
- [81] Rubio M.A., Lissi E.A.: Photooxidation of anthracene derivatives in AOT/heptane reversed micelles. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 128, 458- 463;
- [82] Politi M. J., Chaimovich H.: Water Activity in Reversed Sodium Bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Micelles. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 282-287;
- [83] Hasegawa M., Sugimura T., Suzaki Y., Shindo Y.: Microviscosity in Water Pool of Aerosol-OT Reversed Micelle Determined with Viscosity-Sensitive Fluorescence Probe, Auramine O, and Fluorescence Depolarization of Xanthene Dyes. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 2120-2124;
- [84] Borsarelli C.D., Braslavsky S.E.: Nature of the Water Structure inside the Pools of Reverse Micelles Sensed by Laser-Induced Optoacoustic Spectroscopy *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101, 6036-6042;
- [85]. Kotake Y., Janzen E.G.: Probing water pools in aerosol OT reversed micelles by the ESR spin-probe method. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 6357-6359;
- [86] Poon P., Wells M.A.: Physical studies of egg phosphatidylcholine in diethyl ether-water solutions. *Biochemistry.* 1974, 13, 4928-4936;

- [87] Wells M.A.: Nature of water inside phosphatidylcholine micelles in diethyl ether. *Biochemistry*. 1974, 13, 4937-4942;
- [88] Zinsli P.W.: Inhomogeneous interior of Aerosol OT microemulsions probed by fluorescence and polarization decay. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 3223-3231;
- [89] Maitra A., Jain T.K., Shervani Z.: Interfacial water structure in lecithin—oil—water reverse micelles. *Colloids Surf.* 1990, 47, 255-267;
- [90] Amararene A., Gindre M., Lehuerou J.Y., Nicot C., Urbach W., Waks M.: Water Confined in Reverse Micelles: Acoustic and Densimetric Studies. *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101, 10751-10756;
- [91] Mittleman D.M., Nuss M.C., Colvin V.L.: Raman spectroscopy of water in inverse micelles. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 275, 332-338;
- [92] Riter R.E., Willard D.M., Levinger N.E.: Water Immobilization at Surfactant Interfaces in Reverse Micelles. *J. Phys. Chem.* 1998, 102, 2705-2714;
- [93] Lundgren J.S., Heitz M.P., Bright F.: Dynamics of Acrylodan-Labeled Bovine and Human Serum Albumin Sequestered within Aerosol-OT Reverse Micelles. *Anal. Chem.* 1995, 67, 3775-3781;
- [94] Saarkar N., Das K., Datta A., Das S., Bhattacharya K.: Solvation Dynamics of Coumarin 480 in Reverse Micelles. Slow Relaxation of Water Molecules. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 10523-10527;
- [95] Datta A., Mandal D., Pal S.K., Bhattacharya K.: Intramolecular Charge Transfer Processes in Confined Systems. Nile Red in Reverse Micelles. *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101, 10221- 10225;
- [96] Tsujii K., Sunamoto J., Fendler J.H.: Microscopic Viscosity of the Interior Water Pool in Dodecylammonium Propionate Reversed Micelles. *Bull. Chem. SOC. Jpn.* 1983, 56, 2889-2893;
- [97] Gandin E., Lion Y., Van De Vorst A.: Diffusion-concentration product of oxygen within water pools of Aerosol OT-heptane reverse micelles. *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 280-284;
- [98] Martino A., Kaler E. W.: Phase behavior and microstructure of nonaqueous microemulsions. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 1627-1631;

- [99] Riter R.E., Undiks E. P., Kimmel J. R., Levinger N. E.: Formamide in Reverse Micelles: Restricted Environment Effects on Molecular Motion. *J. Phys. Chem B.* 1998, 102(41), 7931-7938;
- [100] Falcone R.D., Correa N.M., Biasutti M.A., Silber J.J.: Properties of AOT Aqueous and Nonaqueous Microemulsions Sensed by Optical Molecular Probes. *Langmuir.* 2000, 16(7), 3070-76;
- [101] Falcone R.D., Silber J.J., Correa N.M.: What are the factors that control non-aqueous/AOT/*n*-heptane reverse micelle sizes? A dynamic light scattering study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11(47), 11096-11100;
- [102] Durantini A.M., Falcone R.D., Silber J.J., Correa N.M.: Effect of the Constrained Environment on the Interactions between the Surfactant and Different Polar Solvents Encapsulated within AOT Reverse Micelles. *Chem. Phys. Chem.* 2009, 10, 2034-2040;
- [103] Correa N.N., Pires P.A.R., Silber J.J., El Seoud, O.: Real Structure of Formamide Entrapped by AOT Nonaqueous Reverse Micelles: FT-IR and ¹H NMR Studies. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109(44), 21209-21219;
- [104] Novaki L.P., Correa N.M., Silber J.J., El Seoud O.A.: FTIR and ¹H NMR Studies of the Solubilization of Pure and Aqueous 1,2-Ethandiol in the Reverse Aggregates of Aerosol-OT. *Langmuir.* 2000, 16 (13), 5573-5578;
- [105] El Seoud O.A., Correa N.M., Novaki L.P.: Solubilization of Pure and Aqueous 1,2,3-Propanetriol by Reverse Aggregates of Aerosol-OT in Isooctane Probed by FTIR and ¹H NMR Spectroscopy. *Langmuir* 2001, 17(16), 1847-1852;
- [106] MacDonald H., Bedwell B., Gulari E.: FTIR spectroscopy of microemulsion structure. *Langmuir* 1986, 2, 704-708;
- [107] Jain T. K., Varshney M., Maitra A.: Structural studies of Aerosol OT reverse micellar aggregates by FT-IR spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 21, 7409-7416;
- [108] Li Q., Li T., Wu J.: Comparative study on the structure of reverse micelles. 2. FT-IR, ¹H NMR, and electrical conductance of H₂O/AOT/NaDEHP/*n*-heptane systems. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9011-9016;
- [109] Gonzalez-Blanco C., Rodriguez L. J., Velazquez M. M.: Effect of addition of water-soluble polymers on structure of aerosol-OT water-in-oil microemulsions: A fourier transform infrared spectroscopy study. *Langmuir* 1997, 13, 7, 1938-1945;

- [110] Gonzalez-Blanco C., Rodriguez L. J.; Velazquez M. M.: Effect of solvent on the water properties of water/oil microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 211, 2, 380-386;
- [111] Li Q., Li T., Wu J., Zhou N.: Comparative Study on the Structure of Water in Reverse Micelles Stabilized with Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate or Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in *n*-Heptane, *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 229, 1, 298-302;
- [112] Zhou N., Li Q., Wu J., Chen J., Weng S., Xu G.: Spectroscopic Characterization of 83 Solubilized Water in Reversed Micelles and Microemulsions: Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in *n*-Heptane. *Langmuir* 2001, 17, 15, 4505-4509;
- [113] Zhou G.-W., Li G.Z., Chen W.J.: Fourier Transform Infrared Investigation on Water States and the Conformations of Aerosol-OT in Reverse Microemulsions. *Langmuir* 2002, 18, 12, 4566-4571;
- [114] Sjöblom E., Friberg S.J.: Light-scattering and electron microscopy determinations of association structures in W/O microemulsions, *Colloid Interface Sci.* 1978, 67, 1, 16-30;
- [115] Bellocq A.M., Gowche G.: Micellization study of two microemulsion systems by 117angle scattering. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, 78, 1, 275-278;
- [116] Lagues M., Sauterey C.: Percolation transition in water in oil microemulsions. Electrical conductivity measurements. *J. Phys.Chem.* 1980, 84, 26, 3503-3508;
- [117] Brubach J.B., Mermet A., Filabozzi A., Colavita P., Gerschel A., Roy P.: Infrared investigation of water encapsulated in non ionic reverse micelles. *J.Phys. IV France*, 2000, 10 215-218;
- [118] Gebicki J.L., Maciejewska M.: Is hydrated electron a good probe of the interior of reverse micelles?. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 67, 257–261;
- [119] Nazario, L.M.M., Hatton T.A., Crespo J.P.S.G.: Nonionic cosurfactants in AOT reversed micelles: effect on percolation, size, and solubilization site. *Langmuir* 1996, 12, 26, 6326–6335;
- [120] Mitra R.K., Sinha S.S., Verma P.K., Pal S.K. Modulation of Dynamics and Reactivity of Water in Reverse Micelles of Mixed Surfactants. *J.Phys.Chem. B* 2008, 112, 41, 12946-12953;
- [121] Wong T.C.: *Micellar Systems: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Encyclopedia of surface and Colloid Science. 2006. Taylor and Francis;

- [122] Maitra A.N., Patanjali P.K.: Effect of cholesterol solubilised in membranes on the interfacial water structure - a study by water proton NMR relaxation in reverse micelles. *Colloids Surf.* 1987, 27, 4, 271-276;
- [123] Vasilescu M., Caragheorgheopol A., Almgren., Brown W.A., Johannsson R., Structure and Dynamics of nonionic Polyoxyethylene Reverse Micelles by Time Resolved Fluorescence Quenching. *Langmuir* 1995, 11, 8, 2893-2898;
- [124] Watson J.D., Crick F.H.C.: Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid, *Nature* 1953, 171, 737-738;
- [125] Stahla M.L., Baruah B., Dustin M.J., Johnson M.D., Levinger N.E., Crans D.C.: ¹H NMR Studies of Aerosol-OT Reverse micelles with Alkali and Magnesium Counterions: Preparation and Analysis of MAOTs. *Langmuir*, 2008, 24, 12, 6027-6035;
- [126] Hertz G.: In "Water-A Comprehensive Treatise" (F.Frank, Ed), Plenum Press, New York, 1986, p.81;
- [127] Shoolery N.J., Adler B.J.: Nuclear Magnetic Resonance in Concentrated Aqueous Electrolytes. *J.Chem.Phys.* 1955, 23, 805;
- [128] Nisson P.G., Wennerstrom H., Lindman B. Structure of Micellar solutions of Nonionic Surfactants. Nuclear Magnetic Resonance Self-Diffusion and Proton Relaxation Studies of Poly(ethylene oxide) Alkyl Ethers. *J.Phys.Chem* 1983, 87, 8, 1377-1385;
- [129] Eastoe J., Robinson B.H., Steytler D.C. Young W.K.: Scattering Studies of Microemulsions in Low Density Alkanes. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1990, 86, 16, 2883-2889;
- [130] Olsson U., Shinoda K., Lindman B., Change of the structure of Microemulsions with the hydrophile-Lipophile Balance of Nonionic Surfactant as Revealed by NMR Self-Diffusion Studies. *J.Phys.Chem.* 1986, 90, 17, 4083-4088;
- [131] Lagues M.: Study of structure and electrical conductivity in microemulsions: Evidence for percolation mechanism and phase inversion. *J. Phys. (France) Lett.*, 1978, 39 (24), 487-491;
- [132] Chatterjee S., Mitra R.K., Paul B.K., Bhattacharya S.C. Interface of AOT/Brij mixed reverse micellar systems: Conductometric and spectroscopic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2006, 298, 935-941;

- [133] Li Q., Li T., Wu J.: Water Solubilization capacity and conductance behaviors of AOT and NaDEHP systems in the presence of additives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002, 197, 101-109;
- [134] Li Q., Li T., Wu J.: Electrical Conductivity of Water/Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate/n-Heptane and Water/Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate/n-Heptane Systems: The Influences of Water Content, Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid and Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 239, 522-527;
- [135] Mitra R.K., Paul B.K. Investigation on percolation in conductance of mixed reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005, 252, 243-259;
- [136] Paul B.K., Mitra R.K.: Percolation phenomenon in mixed reverse micelles: The effect of additives. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 295, 230-242;
- [137] Eicke H.F., Borkovec M., Daw-Gupta B.: Conductivity of water-in-oil microemulsions: A Quantitative Charge Fluctuation Model. *J.Phys.Chem.* 1989, 93, 314-317;
- [138] Correa, M.N., Biasutti M.A., Silber J.J.: Micropolarity of reverse micelles: Comparison between Anionic, cationic and nonionic reverse micelles. *Journal of colloid and interface science* 1996, 184, 570-578;
- [139] Zingaretti, L.; Correa, N. M.; Boscatto, L.; Chiacchiera, S. M.; Durantini, E. N.; Bertolotti, S. G.; Rivarola, C. R.; Silber, J. J.: Distribution of amines in water/AOT/n-hexane reverse micelles: influence of the amine chemical structure. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 286, 245-252;
- [140] Caldararu H., Caragheorgheopol A., Vasilescu M., Bandula R.: MOLECULAR PROBE TECHNIQUES IN THE STUDY OF COLLOIDAL SYSTEMS, *Chimie, Anul XII (serie noua)*, vol. I-II, 173-182;
- [141] Zhu D., Schelly Z.A.: Investigation of microenvironment in Triton X-100 reverse micelles in cyclohexane, using methyl orange as a probe. *Langmuir*, 1992, 8, 48-50;
- [142] Qi L., Ma J.: Investigation of microenvironment in nonionic reverse micelles using methyl orange and methylene blue as absorption probes, *Journal of colloid and interface science*. 1998, 197, 36-42;

- [143] Uedal M., Schelly Z. A.: Reverse Micelles of Aerosol-OT in Benzene. 4. Investigation of the Micropolarity Using 1-Methyl-8-oxyquinoliniumB etaine as a Probe. *Langmuir*, 1989, 5, 1005-1008;
- [144] Falcone R.D., Correa, M.N., Silber J.J. On the formation of new reverse micelles: A comparative study of benzene/surfactants/ionic liquids systems using UV-Visible Absorption spectroscopy and dynamic light scattering, *Langmuir*, 2009, 25, 18, 10426-10429
- [145] Correa M. N., Durantini E.N., Silber J.J.: Substituent Effects on Binding Constants of Carotenoids to *n*-Heptane/AOT Reverse Micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 240, 573–580;
- [146] BOGGETTI H., ANUNZIATA J. D., CATTANA R., SILBER J. J.: Solvatochromic study on nitroanilines. Preferential solvation vs dielectric enrichment in binary solvent mixtures. *Spectrochimica Acta*, 1994, 50(4), 719-726;
- [147] Correa N. M., Durantini E. N., Silber J. J.: Binding of Nitrodiphenylamines to Reverse Micelles of AOT in *n*-Hexane and Carbon Tetrachloride: Solvent and Substituent Effects. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 1998, 208, 96–103;
- [148] ATTANA R., SILBERA J.J., NUNZIATA J.: Dielectric enrichment in binary solvent mixtures. The intramolecular hydrogen bond in *N*-alkyl-substituted *o*-nitroanilines. Substituent effects. *CAN. J. Chem.* 1992, 70, 2677-2682;
- [149] Correa, M.N., Silber, J.J.: Binding of nitroanilines to reverse micelles of AOT *n*-hexane. *Journal of molecular liquids*, 1997, 72, 163-176;
- [150] Falcone R.D., Silber J.J., Biasutti M.A., Correa M.N.: Binding of *o*-nitroaniline to nonaqueous AOT reverse micelles. *Org. Chem. Argentina, ARKIVOC* 2011, 369-379;
- [151] Zanker V. Z.: *Phys. Chem.* 1952, 199, 225;
- [152] Falcone R.D., Correa N.M., Biasutti M.A., Silber J.J.: Comparison Between Aqueous and Nonaqueous AOT-Heptane Reverse Micelles Using Acridine Orange as Molecular Probe. *Molecules*. 2000, 5, 553;
- [153] Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W.J.: *J. Org. Chem.*, 1980, 9, 743;
- [154] Etter M.C.: Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 4601-4610;

- [155] Panunto T.W., Urbanczyck-Lipkowska Z., Johnson R., Etter M. C.: Hydrogen-bond formation in nitroanilines: the first step in designing acentric materials. *J. Amer. Chem.Sot.*, 1987, 109, 7786-7797;
- [156] Sepilveda L., Lissi E., Quina F.: Interactions of neutral molecules with ionic micelles. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 1986, 25, 1-57;
- [157] Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W.J.: Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 2877-2887;
- [158] Cattana R., Silber J.J., Anunziata J.D.: Dielectric enrichment in binary solvent mixtures. The intramolecular hydrogen bond in *N*-alkyl-substituted *o*-nitroanilines. Substituent effects. *Can. J. Chem.* 1992, 70, 2677-2682;
- [159] Reta M.. PhD Thesis. Universidad Nacional de Rio Cuarto. Argentina. 1995.
- [160] Yehta A., Aikawa M., Turro N.: Photoluminescence methods for evaluation of solubilization parameters and dynamics of micellar aggregates. Limiting cases which allow estimation of partition coefficients, aggregation numbers, entrance and exit rates. *J. Chem Phys. Lett.*, 1979, 63, 543-548;
- [161] Heatley F.: *J.Chem.Soc. Faraday Trans. I*, 83 (1987) 5 17;
- [162] Magid L. J., Kon-No K., Martin C.A.: Binding of phenols to inverted micelles and microemulsion aggregates. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85,1434-1439;
- [163] Taft R.W., Kamlet M. J.: *J. Am. Chem Sot.*, 98 (1976) 337;
- [164] Kamlet M.J., Kayser E.G., Jones M.E., Abboud J.L., Easter J.W., Taft R.W.: The solvatochromic comparison method. 4. Dilution studies. *J.Phys. Chem.*, 1978, 82, 2477-2483;
- [165] Correa N. M., Silber J.J.: BINDING OF NITROANILINES TO REVERSE MICELLES OF AOT n-HEXANE. *Journal of Molecular Liquids*. 1997, 72, 163-I 76;
- [166] Marcus Y.: The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. *Chem. Sot. Rev.* 1993, 22, 409-416;
- [167] http://www1.lsbu.ac.uk/water/hofmeister_series.html ;
- [168] Oparin R.D., Fedotova M.V., Trostin V.N.: RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURAL STATE OF WATER AND THE CHARACTER OF ION HYDRATION IN

CONCENTRATED 1:1 AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES IN EXTREME CONDITIONS. J. of Structural Chemistry. 2002, 43(3), 467-472;

[169] dos Santos A.P., Diehl A., Levin Y.: Surface tensions, surface potentials, and the Hofmeister series of electrolyte solutions. Langmuir. 2010, 26, 10778-10783;

[170] Li R., Jiang Z., Chen F., Yang H., Guan Y.: Hydrogen bonded structure of water and aqueous solutions of sodium halides: a Raman spectroscopic study, Journal of Molecular Structure. 2004, 707, 83-88;

[171] http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes_chaotropes.html#r621 ;

[172] Драго Р.: Физические методы в химии: т.1 М, "Мир", 1981. 422 с. ;

[173] Математический Энциклопедический Словарь (под рос). Ю.В.Прохорова.М. Советская энциклопедия",1988, 846, 319–320;

[174] Hoppert M., Mayer F.: Prokaryotes: reversed micelles, Am. Sci. 1999, 87 (6), 518–520;

[176] Kunz W., Neueder R., An attempt of a general overview, in: W. Kunz (Ed.), Specific Ion Effects, World Scientific, 2010, 1, 3–54;

[177] Structure and properties of water and water solutions, In: Oceanology, Chemistry of ocean, Vol.1, Chemistry of ocean waters, Chapter 1. Nauka, Moscow, 1979, 11-42;

[178] Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A.: How ions affect the structure of water, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12302–12311;

[179] Butkhuzi T., Chaladze R., Lominadze N., Rukhadze M., Gvaramia M., Kurtanidze M., Bezarashvili G., Sigua K.: Study of influence of ionic additives to AOT reverse microemulsions by liquid chromatography, IR and UV-visible spectroscopy. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects 2014, 442, 98-104;

[180] Butkhuzi T. G., Kurtanidze M. K., Rukhadze M. D.: Study of Influence of Ionic Additives on the Structural Changes of Water Nanocages Confined in the AOT Reverse Micelles. High-Performance Polymers for Engineering-Based Composites 2016;

[181] Butkhuzi T., Kurtanidze M., Chaladze R., Gvaramia M., Rukhadze M., Bezarashvili G., Sigua K., Pradhan P.: Investigation of influence of nonionic additives on structural changes of water droplets encapsulated in AOT reverse micelles by instrumental methods. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects 2014, 460, 123-129;

[182] Calvaruso G., Minore A., Liveri V.T.: FT-IR investigation of the urea state in AOT reversed micelles, *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 243, 227–232;

[183] Chaplin M.: *Water Structure and Science.*

http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes_chaotropes.html#ion;

[184] Shrestha L.K., Aramaki K.: Structure of nonionic surfactant micelles in organic solvents: a SAXS study, in: Th.F. Tadros (Ed.), *Self-organized Surfactant Structures*, Wiley-VCH, 2012, 2016, 17–57;

[185] Kurtanidze M., Butkhuzi T., Rukhadze M., Kokiashvili N., Bezarsvili G., Marcus J., Kunz W., Sigua K.: Study of structural changes of water confined in Brij-30 reverse micelles: Revealing influence of ionic additives *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2017, 519, 98-105;

[186] Грицкова И. А. , Панич Р. М. , Воюцкий С. С.: Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ, *Успехи химии*, 1965, 34 (11) 1989–2019.