

Химия

УДК 541.182+661.185

Н. Г. АРУТЮНЯН

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ–АМИНОКИСЛОТА–ВОДА

Изучены изменения удельной электропроводности, поверхностного натяжения, относительной вязкости и плотности систем додецилсульфат натрия–аминокислота (серин, фенилаланин, аспарагиновая кислота)–вода в зависимости от мольной доли аминокислот. Установлено, что вследствие взаимодействий между частицами (молекулы, ионы, мицеллы) указанной системы изменяются ее физико-химические свойства, характер которых определяется природой аминокислот. Методом УФ-спектроскопии показано, что аминокислоты влияют на степень ориентации молекул (ионов) поверхностно-активного вещества в домицеллярной системе.

Изучение межмолекулярных взаимодействий в системах поверхностно-активное вещество (ПАВ)–аминокислота–вода является актуальной задачей, и в настоящее время в научном мире уделяется большое внимание этому вопросу [1–3]. В работе [4] нами были изучены некоторые физико-химические свойства систем ПАВ–аланин–вода при концентрациях ПАВ домицеллярной и мицеллярной.

В этой работе представлены данные, полученные при изучении физико-химических свойств систем додецилсульфат натрия (ДДСН)–аминокислота (серин, фенилаланин, аспарагиновая кислота)–вода, причем выбранные аминокислоты сильно отличаются друг от друга строением и свойствами.

Методы исследований. Поверхностное натяжение (γ), удельная электропроводность (κ), относительная вязкость (η) и плотность (ρ) растворов изученных систем определялись методами, описанными в [5, 6]. В качестве ПАВ применялись ДДСН со степенью чистоты >98%. Аминокислоты синтезированы в институте НПО «Биотехнология» РА (чистота образцов выше 99%). Исследования проводились при $T=303 \pm 0,05$ (K).

При УФ-спектроскопических исследованиях в качестве ПАВ использовалась четвертичная аммониевая соль (ЧАС), ее формула: $[Cl - C_6H_4 - OCH_2 - CH = CH - CH_2N(CH_3)_2 - CH_2COOC_9H_{17}]Cl$. Чистые образцы ЧАС (99%) были предоставлены нам кафедрой химии Ереванского государственного педагогического университета. Исследования проводились на спектрофотометре Specord 50.

Результаты и их обсуждения. Рассмотрим изменения физико-химических свойств изучаемых систем при домицеллярной концентрации ДДСН ($KKM=8 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Полученные результаты приведены на рис. 1 и в таблице, из которых видно, что в случаях серина (сер) и фенилаланина (фал) изменения κ , η , и ρ не отклоняются от аддитивности, что указывает на слабое взаимодействие между молекулами ДДСН и этих аминокислот. В случае же аспарагиновой кислоты (асп) получаются экстремальные значения. Как известно [7], подобные отклонения являются следствием сравнительно сильных межмолекулярных взаимодействий. Максимальное отклонение получается примерно при 0,5 мольной доли аспарагиновой кислоты, что говорит об образовании комплекса состава 1:1.

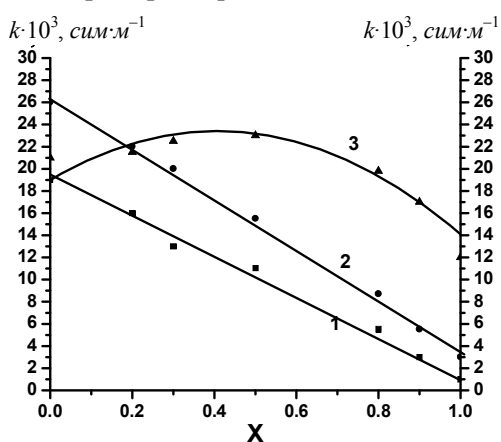


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности системы ДДСН–аминокислота–вода от мольной доли аминокислоты в домицеллярных растворах: 1– сер, 2– фал, 3 – асп; $T=303$ К; $[сер]=[асп]=[ДДСН]=1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[фал]=[ДДСН]=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В следующей серии опытов концентрация ДДСН была больше ККМ ($16 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и равна исходной концентрации аминокислот. В мицеллярном интервале концентрации ДДСН взаимодействие молекул аминокислот с мицеллой проявляется в большей степени. В этом случае более существенны электростатические взаимодействия, так как поверхностный слой мицелл имеет отрицательный заряд. Возможны также адсорбция и солубилизация молекул аминокислот мицеллой. Изотермы физико-химических параметров приведены на рис. 2, а значения κ – в таблице.

Значения физико-химических параметров для систем ДДСН–аминокислота–вода в домицеллярных растворах ($[сер]=[фен]=[асп]=[ДДСН]=1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – 1 и мицеллярных ($[сер]=[фен]=[асп]=[ДДСН]=16 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – 2. $T=303$ К, X – мольная доля аминокислот.

X	1									2		
	$\gamma, мН \cdot м^{-1}$			η			$\rho, г \cdot см^{-3}$			$\kappa \cdot 10^3, сим \cdot м^{-1}$		
	сер	фал	асп	сер	фал	асп	сер	фал	асп	сер	фал	асп
0,0	46	46	46	1,014	1,014	1,014	0,995760	0,995760	0,995760	135	135	135
0,2	51	50	48	1,013	1,012	1,005	0,995748	0,995756	0,995775	120	121	134
0,3	53	51	50	1,012	1,011	1,002	0,995745	0,995755	0,995780	115	116	130
0,5	58	56	53	1,007	1,008	0,991	0,995735	0,995750	0,995790	90	91	120
0,6	63	60	58	1,004	1,006	0,997	0,995730	0,995747	0,995789	77	78	110
0,8	67	64	63	1,003	1,005	1,007	0,995720	0,995742	0,995781	40	40	90
1,0	73	73	73	1,002	1,000	1,023	0,995710	0,995740	0,995770	4	3	62

При рассмотрении полученных данных надо учитывать, что начиная с мольной доли аминокислоты 0,5 мицеллярная система переходит в домицеллярную. Изотермы (рис. 2) и значения κ (таблица) четко отражают этот переход. После мицеллярного интервала уменьшение электропроводности

происходит более интенсивно. Отклонение значений γ (рис. 2, б) от аддитивности в мицеллярной системе значительно больше, чем в домицеллярной. Изотермы вязкости и плотности носят более сложный характер.

На изотермах вязкости также четко выражены мицеллярные и домицеллярные интервалы, хотя закономерность изменения η для изученных аминокислот неадекватна (рис. 2, а). При меньших концентрациях серина наблюдается некоторое увеличение η , что, по-видимому, связано с его адсорбцией на поверхности мицелл с образованием более крупных агрегатов.

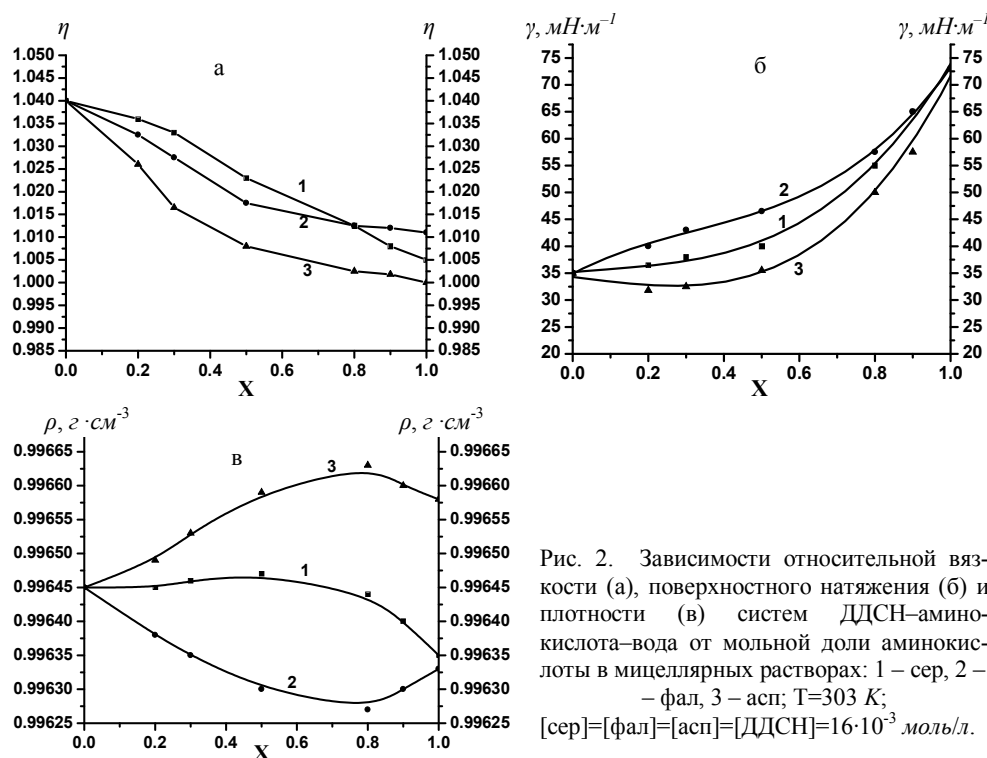


Рис. 2. Зависимости относительной вязкости (а), поверхностного натяжения (б) и плотности (в) систем ДДСН–аминокислота–вода от мольной доли аминокислоты в мицеллярных растворах: 1 – сер, 2 – фал, 3 – асп; $T=303\text{ K}$; $[\text{сер}]=[\text{фал}]=[\text{асп}]=[\text{ДДСН}]=16 \cdot 10^{-3}\text{ моль/л}$.

Уменьшение η с увеличением мольной доли аминокислот, по всей вероятности, связано с уменьшением размеров мицелл. Изотермы ρ также разделяются на мицеллярные и домицеллярные области (рис. 2, в). Рост доли аспарагиновой кислоты, по-видимому, приводит к компактизации мицелл, вследствие чего ρ увеличивается. Однако полученные данные указывают на то, что связывание происходит сильнее в домицеллярной области. Компактизация мицелл происходит, по-видимому, и в случае серина, что приводит к некоторому увеличению ρ в мицеллярной области. В дальнейшем с ростом мольной доли серина ρ уменьшается. В случае фенилаланина, по-видимому, превалирует декомпактизация мицелл, приводящая к уменьшению ρ .

О взаимодействиях между компонентами в системе ПАВ–аминокислота–вода полезную информацию дают УФ-спектроскопические исследо-

вания. Так как у ДДСН отсутствует хромофорная группа, то объектом исследования была выбрана уже упомянутая ЧАС. Известно [8], что в мицеллах резонансное взаимодействие молекул ПАВ отражается на спектрах электронного поглощения. Это дает возможность с помощью спектров выявить изменения, происходящие в системе ПАВ–добавка–вода. Спектры чистых ЧАС, аминокислот и их смесей имеют одинаковый вид, поэтому представлены только спектры поглощения ЧАС, аспарагиновой кислоты и их смеси (рис. 3). Из них следует, что существуют две области максимального поглощения: сильная при $\lambda_1 = 226 \text{ нм}$ и слабая при $\lambda_2 = 278 \text{ нм}$. Наличие мицелл приводит только к увеличению интенсивности максимального поглощения. Сильная область поглощения соответствует переходу $\pi \rightarrow \pi^*$, а слабая – $n \rightarrow \pi^*$ [8]. Мицеллярная система более структурирована, и в мицеллах молекулы ПАВ более ориентированы, чем в домицеллярной области.

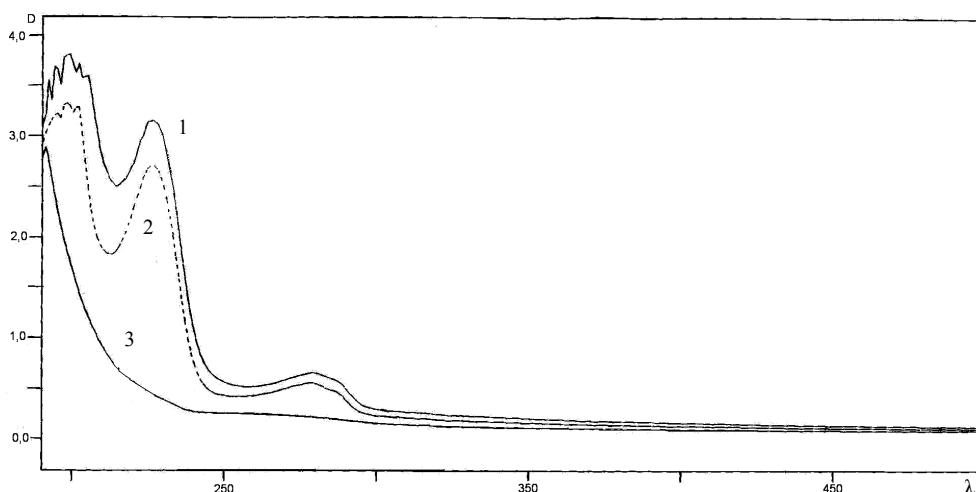


Рис. 3. Спектры электронного поглощения: 1 – система ЧАС–асп; 2 – ЧАС; 3 – асп.
 $[\text{ЧАС}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $[\text{асп}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Это приводит к облегчению электронных переходов. Так как электронное поглощение в системе вода–ПАВ в основном обусловлено резонансным переводом энергии возбуждения, то оно очень чувствительно к подвижности и расположению молекул ПАВ, а также к изменению межмолекулярных расстояний. Обычно с увеличением ориентированности молекул ПАВ увеличивается интенсивность поглощения [8]. Это видно в спектрах домицеллярных и мицеллярных растворов ПАВ.

В дальнейшем мы изучали влияние аминокислот на систему ПАВ–вода. Анализ полученных спектров поглощения показывает, что под действием серина и аспарагиновой кислоты интенсивность поглощения домицеллярных растворов увеличивается (оптическая плотность D в случае серина увеличивается на 3 единицы, а в случае аспарагиновой кислоты – на 5 единиц (рис. 3)), а для фенилаланина, наоборот, D уменьшается примерно на 10 единиц. Полученная информация говорит о том, что серин и аспарагиновая кис-

лота увеличивают ориентированность молекул ЧАС. Это, по видимому, обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей. В случае аспарагиновой кислоты возможны также электростатические взаимодействия.

Внедрение молекул неполярного фенилаланина в домицеллярные ансамбли за счет гидрофобных взаимодействий приводит, по всей вероятности, к увеличению расстояний между молекулами ЧАС. Интересно, что мицеллы, являющиеся организованными частицами, практически нечувствительны к существующим взаимодействиям (в мицеллярных системах D практически не изменяется). По-видимому, эти взаимодействия носят слабый характер.

Таким образом, взаимодействия между частицами (молекулы, ионы, мицеллы) систем ДДСН–аминокислота–вода приводят к изменениям их физико-химических свойств, характер которых определяется природой аминокислоты.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 05.04.2007

ЛИТЕРАТУРА

1. Singh Sr.K., Kundu A., Kishore N. – J. Chem. Thermodynamics, 2004, v. 36, p. 16.
2. Badarayani R., Kumar A. – J. Chem. Thermodynamics, 2004, v. 36, p. 49.
3. Lark B.S., Patyar P., Vanipal T.S. and Kishore N. – J. Chem. Eng., 2004, v. 49, p. 553.
4. Арутюнян Н.Г., Казарян Г.С., Мкртчян С.Л., Геворгян К.А., Григорян В.В., Григорян Г.В., Арутюнян Р.С. – Информационные технологии и управления, 2004, № 3, с. 77.
5. Практикум по коллоидной химии (под ред. Р.Э. Неймана). М.: Высшая школа, 1972.
6. Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Симонян Г.С., Апоян С.А., Григорян В.В., Григорян М.В., Бейлерян Н.М. – Ж. физ. хим., 2002, № 5, с. 846.
7. Фялков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973.
8. Багдасарян В.В. – Информационные технологии и управления, 2002, № 2, с. 118.

Ն. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԴՈԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖԱՏ–ԱՄԻՆԱԹԹՈՒ–ՉՈՒՐ
ՀԱՍՏԱԿԱՐԳԻ ՖԻԶԻԿԱԶԻՄԻՍԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված են նատրիումի դոդեցիլսուլֆատ (ՆԴՍ)–ամինաթթու (սերին, ֆենիլալանին, ասպարազինաթթու)–չուր համակարգի տեսակարար էլեկտրահաղորդականության, մակերևութային լարվածության, հարաբերական մածուցիկության և խտության փոփոխությունները՝ կախված ամինաթթվի մոլային բաժնից: Յույց է տրված, որ նշված համակարգում մասնիկների (մոլեկուլներ, իոններ, միցելներ) միջև փոխազդեցությունները հանգեցնում են

համակարգի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխման, ինչը պայմանավորված է ամինաթթվի բնույթով: ՈւՄ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ցույց է տրված, որ ամինաթթուները ազդում են մակերևութային ակտիվ նյութի մոլեկուլի (իոնի) կողմնորոշման աստիճանի վրա մինչնիցելային համակարգում:

N.G. HARUTYUNYAN

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SODIUM
DODECYLSULFATE–AMINO ACID–WATER SYSTEM

Summary

Changes of conductivity, surface tension, relative viscosity and density of sodium dodecylsulfate (SDS)–amino acid (serine, phenylalanine, aspartic acid)–water system have been studied by dependence of mol fraction of amino acid. It has been shown that interactions between particles (molecule, ion, micelle) in indicated system reduced changes in physico-chemical properties due to nature of amino acid. It has been shown that amino acids influence on degree of orientation of surfactants molecules (ions) by method of UV spectroscopy.