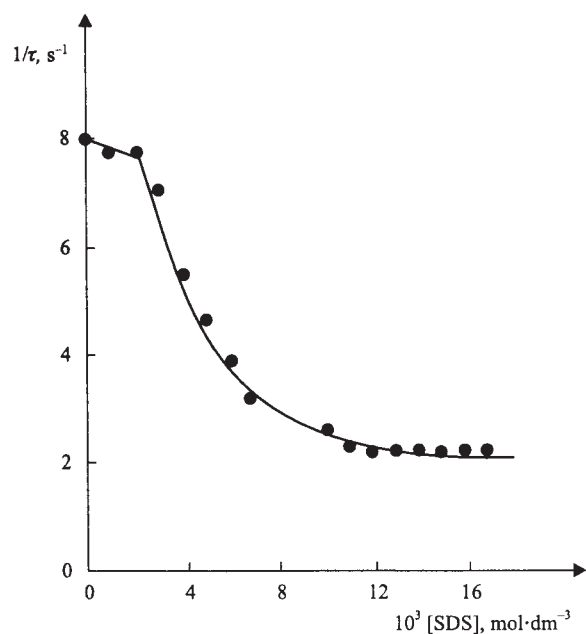


W przypadku reakcji chemicznej mówimy o czasie relaksacji reakcji chemicznej, a x_0 określamy amplitudą reakcji chemicznej. Odwrotność czasu relaksacji chemicznej jest parametrem charakteryzującym kinetykę reakcji. Jest to wielkość charakterystyczna dla danego procesu. Dla reakcji chemicznej pierwszego rzędu odwrotność czasu relaksacji jest równoważna stałej szybkości reakcji.

$$\frac{1}{\tau} = k' + k\pi_f ([Me^{m+}] + [L^{l-}]) \quad (16.2)$$

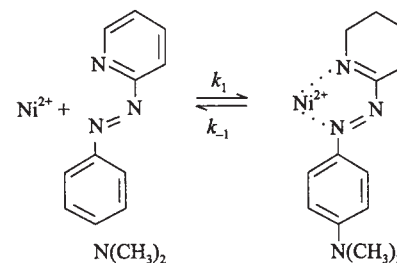
gdzie: τ jest czasem relaksacji reakcji chemicznej, w którym zmiana stężenia jest zredukowana do $1/e$ wartości stężenia początkowego, $\pi_f = f_m f_l / f_{m-1}$ uwzględnia współczynniki aktywności, $k' = k_{-1}$, $k = k_1 K_{os}$, K_{os} – stała trwałości kompleksu zewnątrzsferowego.

Rysunek 16.2 wyraźnie wskazuje na efekt inhibitowania. Jeżeli mureksyd zastąpimy innym związkiem kompleksującym, np. pirydyno-2-azo-*p*-dimetyloaniliną (PADA), wówczas reakcja tworzenia kompleksu



Rys. 16.2. Zależność odwrotności czasu relaksacji od stężenia SDS dla reakcji jonów niklu z mureksydem w temp. 25°C: ● wartości doświadczalne. (—) krzywa obliczona ze wzoru (16.2)^{35b)}

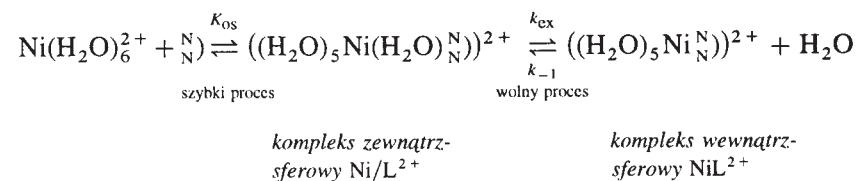
jest przyspieszana. Jest to reakcja między jonami niklu i obojętną cząsteczką pirydyno-2-azo-*p*-dimetyloaniliny (PADA).



Rys. 16.3. Reakcja między jonami niklu i obojętną cząsteczką pirydyno-2-azo-*p*-dimetyloaniliny (PADA)

Kinetyka i mechanizm tej reakcji były szczegółowo zbadane w wodnym roztworze w nieobecności surfaktantów w warunkach reakcji pseudo-pierwszego-rzędu, tzn. $[\text{Ni}^{2+}] \gg [\text{PADA}]$. Oznacza to, że stężenie jednego z substratów jest bardzo duże a jego zmiany podczas reakcji – bardzo małe i dlatego są do pominięcia; wówczas odwrotność czasu relaksacji reakcji chemicznej $\tau^{-1} = k_{obs}$, tzn. równa się stałej szybkości reakcji chemicznej (obserwowanej) $\tau^{-1} = k_{obs} = k_1 [\text{Ni}^{2+}] + k_{-1}$.

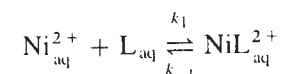
Reakcje między jonami Ni^{2+} i ligandem L można przedstawić zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Eigena-Wilkinsa



gdzie: $\overset{\text{N}}{\text{N}}$ oznacza atomy azotu liganda PADA.

Przejście $\text{Ni}/\text{L}^{2+} \rightleftharpoons \text{NiL}^{2+}$ zachodzi przez kompleks jednofunkcyjny, tzn. że jeden atom azotu ligandu wiąże się z jonem niklu i jest to etap, który określa szybkość reakcji, ponieważ jak zauważono, szybkość tego etapu nie zależy od stężenia ligandu L. Wartość k_{ex} otrzymano także w niezależnym doświadczeniu w badaniach wymiany cząsteczek wody za pomocą metody jądrowego rezonansu paramagnetycznego, (NMR); K_{os} – jest stałą równowagi tworzenia kompleksu zewnątrzsferowego.

Stan równowagi można przedstawić następująco:

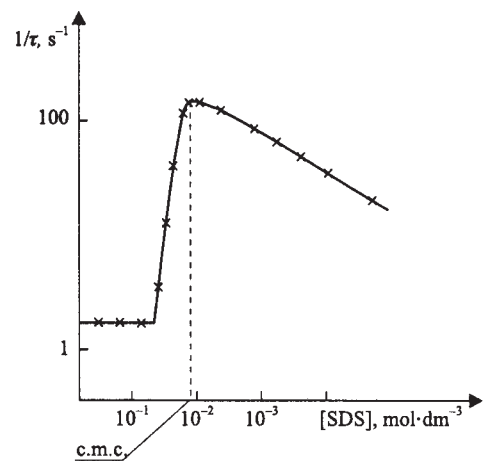


K_{os} można wyliczyć z równania

$$K_{os} = (4\pi N_A a^2/2) \exp(-\Delta G_{int}/RT) m^2 \cdot mol^{-1}$$

gdzie: a – odległość maksymalnego zbliżenia między substratami na powierzchni miceli, ΔG_{int} – entalpia swobodna kompleksacji, $k_1 = K_{os} k_{cx}$; k_{cx} oznacza stałą szybkości wymiany pierwszej cząsteczki wody wewnętrznej sfery hydratacyjnej jonu metalu (Ni^{2+}) na skutek wchodzenia w bezpośredni kontakt z cząsteczką ligandu. Zamknięcie pierścienia jon nikiu-ligand jest bardzo szybkim etapem reakcji. A więc etapem określającym szybkość reakcji kompleksowania jest etap dehydratacji uwodnionego jonu nikiu^{33,34}. Z przykładu tego wynika, że badanie kinetyki reakcji chemicznej umożliwia wyodrębnianie poszczególnych etapów reakcji chemicznej, tzn. poznanie mechanizmu reakcji chemicznej.

Reakcję chemiczną przebadaną w roztworze wodnym przenosimy do roztworu micelnego. W roztworze tym reakcja jest znacznie szybsza, ok. ponad 100-krotnie^{35a}). Na rysunku 16.4 przedstawiono zależność odwrotności czasu relaksacji $1/\tau = k_{obs}$ w funkcji stężenia SDS dla reakcji jonów nikiu z PADA^{35a}).



Rys. 16.4. Zależność odwrotności czasu relaksacji $1/\tau = k_{obs}$ w funkcji stężenia [SDS] dla reakcji jonów nikiu z PADA wg³³⁾

Jak łatwo zauważyć, poniżej stężenia c.m.c. szybkość reakcji nie ulega zmianie i jest równa jej szybkości w wodzie. Ze wzrostem stężenia SDS zwiększa się wartość k_{obs} w miarę zbliżania się stężenia SDS do wartości c.m.c. Dalszy wzrost stężenia SDS powoduje zmniejszanie wartości k_{obs} . Na podstawie wyników kinetyki tworzenia kompleksu niklowego z PADA można wyjaśnić wpływ powierzchni micelarniej na szybkość reakcji zwanej reakcją powierzchniową. Substraty reakcji są silnie przyciągane przez granice faz micela/woda; jony nikiu są przyciągane elektrostatycznie, gdyż anionowa micela SDS jest powierzchnią ujemnie naładowaną i przyciąga kationy nikiu natomiast PADA jako cząsteczka niejonowa o silnych właściwościach hydrofobowych jest wciągana przez mikroobszar wnętrza miceli. W rezultacie następuje zwiększenie „lokalnego” stężenia substratów reakcji i jej przyspieszenie. Gdyby cząsteczka ligandu była obdarzona silnymi właściwościami hydrofilowymi lub miała ładunek ujemny, wówczas wystąpiłoby rozdzielanie substratów reakcji i zmniejszenie jej szybkości, jak to potwierdzono doświadczalnie w reakcji z mureksydem.

Wpływ micel na szybkość reakcji chemicznej (zwany efektem micelnym) może być także wywołany zmianą energii aktywacji lub mechanizmu w roztworze micelnym. W przypadku tworzenia się kompleksu Ni^{2+} – PADA energia aktywacji i stała szybkości utraty cząsteczki wody hydratacyjnej jonów Ni^{2+} w roztworze wodnym i roztworze micelnym są w przybliżeniu podobne; należy więc przyjąć, że mamy tu do czynienia tylko z efektem powierzchni (efektem stężeniowym), będącym wynikiem oddziaływań elektrostatycznych i hydrofobowych³⁶⁾. Część krzywej opadająca po przekroczeniu wartości c.m.c. jest wynikiem zwiększenia powierzchni micelarniej, ponieważ gdy rośnie stężenie SDS – następuje zwiększenie powierzchni micelarniej i powierzchniowego rozcieńczenia substratów reakcji a w rezultacie obniżenie jej szybkości. Mimo różnej hydrofobowości różnych cząsteczek ligandów nie dostrzeżono różnicy w szybkości reakcji kompleksacji i dlatego sądzi się, że rozpuszczone substraty są przede wszystkim obecne na granicy micela/woda, jednakże bardziej hydrofobowe ligandy mogą obniżać szybkość reakcji, jeśli będą przebywały głównie w hydrofobowej części miceli, tzn. w rdzeniu miceli. Omówiona tu reakcja chemiczna jest przykładem reakcji między jonami i obojętnymi cząsteczkami.

³⁶⁾ Fletcher P.D.I., Robinson B.H.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1983. **79**, s. 1959.

³³⁾ Robinson B.H., Whitee N.C.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1979. **75**, s. 119.

³⁴⁾ Reinsborough V.C., Robinson B.H.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1979. **75**, s. 2395.

^{35a)} Holzwarth J., Knoche W., Robinson B.H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978. **82**, s. 1001.

^{35b)} Knoche W., Rees N.H.: *J. Chem. Ed.* 1984. **61**, s. 724.

Przykładem reakcji związków cząsteczkowych w obszarze powierzchniowym micel może być np. reakcja hydratacji aldehydów alifatycznych. Dostatecznie długie łańcuchy węglowodorowe cząsteczek aldehydów są umiejscowione w rdzeniu micel, a grupy polarne aldehydowe —CHO— w obszarze powierzchniowym. Cząsteczki heksanal, heptanal i oktanal, ze względu na bardzo nieznaczną rozpuszczalność w wodzie, rozpuszczają się w wodnym roztworze dodecylosiarczanu sodowego lub bromku dodecylotrimetyloamoniowego po przekroczeniu wartości c.m.c. i są umiejscowione przede wszystkim w micelach; (patrz rys. 15.4; cząsteczki aldehydu oznaczono $\wedge\wedge\wedge\wedge(+ -)$).

W roztworze micel anionowych (np. SDS) reakcja jest przyspieszona, a w roztworze micel kationowych szybkość maleje. Ten wynik eksperymentalny tłumaczy się wzrostem stężenia jonów wodorowych w obszarze powierzchniowym w przypadku micel SDS ujemnie naładowanych. Wzrost stężenia jonów wodorowych w obszarze powierzchniowym jest wynikiem elektrostatycznego przyciągania przez ujemny ładunek powierzchniowy micel jonów wodorowych. Zwiększenie stężenia jonów wodorowych w obszarze reakcji hydratacji powoduje jej przyspieszenie, gdyż rośnie stała szybkości reakcji zgodnie ze wzorem^{37a)}

$$\frac{1}{\tau} = k_H [H^+] (1 + Q_H) \quad (16.3)$$

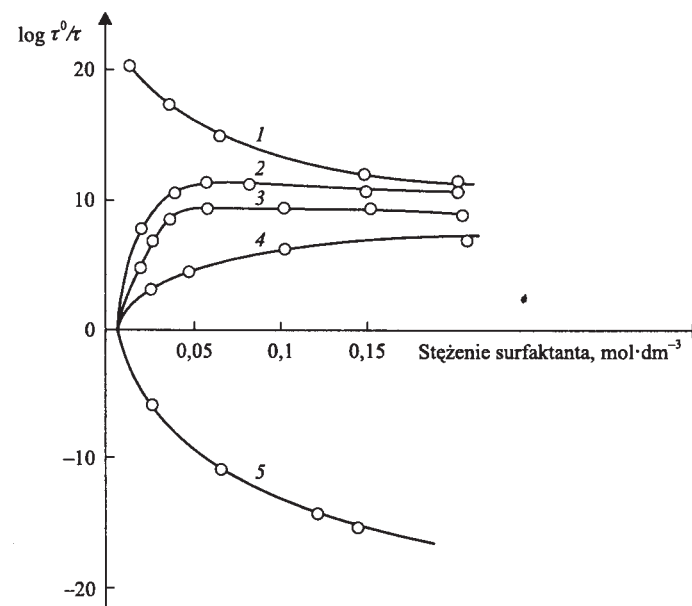
gdzie: τ – czas relaksacji reakcji chemicznej, k_H – stała szybkości reakcji hydratacji, $[H^+]$ – stężenie jonów wodorowych, $Q_H = [D]/[C]$ jest stosunkiem stężeń formy diolowej D i ketonowej C ; Q_H wyznacza się w łatwy sposób spektrofotometrycznie.

Wzór (16.3) obowiązuje także w roztworach micelarnych i dlatego można wyznaczyć stężenie jonów wodorowych w trudno dostępnych mikroobszarach micelarnych pod warunkiem, że chemiczna sonda molekularna (cząsteczka aldehydu ulegająca hydratacji) znajduje się w tym obszarze. W doświadczeniu wyznaczamy τ , Q_H i k_H . Przeprowadzając reakcję hydratacji w roztworze micel kationowych powinniśmy zaobserwować efekt zmniejszenia szybkości reakcji chemicznej. I tak jest rzeczy-

^{37a)} Buschmann H.J., Dutkiewicz E., Knoche W.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1982. **86**, s. 129.

^{37b)} Hanke V.R., Knoche W., Dutkiewicz E.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1987. **83**, s. 2847.

wicie, ponieważ jony wodorowe są elektrostatycznie odpychane przez dodatnio naładowane micelle kationowe. Stężenie jonów wodorowych w otoczeniu reakcji hydratacji maleje i także maleje stała szybkości reakcji. Ilustracją wpływu rodzaju ładunku micel na szybkość reakcji chemicznej jest rys. 16.5.



Rys. 16.5. Zależność logarytmu odwrotności czasu relaksacji hydratacji aldehydów τ od stężenia SDS i CTAB w temp. 25°C (stężenie aldehydu wynosi 0,01 mol·dm⁻³, a stężenie HCl 3·10⁻⁴ mol·dm⁻³); τ^0 – czas relaksacji w roztworze aldehydu bez surfaktanta, 1 – oktanal, 2 – heksanal, 3 – butanal, 4 – propanal w roztworach SDS, 5 – oktanal w roztworze CTAB^{37b)}

Wrażliwość reakcji chemicznej na właściwości fizyczne i chemiczne może być wykorzystana do badania mikroobszarów, do których trudno dotrzeć metodami konwencjonalnymi pod warunkiem, że substraty reakcji uda się umiejscowić w obszarze mikrofazowym. Stosując kinetykę reakcji hydratacji aldehydów można było oznaczyć lokalne stężenie jonów wodorowych w fazie powierzchniowej micel, aktywność (termodynamiczną) wody i względną przenikalność elektryczną powierzchniowego submikroobszaru. Aktywność termodynamiczna wody w obszarze powierzchniowym micel wynosi $a_w = 0,85 \pm 0,05$. Dla czystej wody objętościowej

$a_w = 1$, a efektywna przenikalność elektryczna $\varepsilon_{\text{ef, H}_2\text{O}} = 56 \pm 4$ dla SDS, a dla CTAB $\varepsilon_{\text{ef, H}_2\text{O}} = 35 \pm 2$ ³⁸⁾. Dla czystej wody, jak wiadomo, względna przenikalność elektryczna wynosi $\varepsilon_r = 78$. Za pomocą odpowiednich sond molekularnych można wyznaczać potencjał powierzchniowy miceli (patrz p. 5.4).

16.2. Luminescencja

Luminescencja jest zjawiskiem emisji promieniowania elektromagnetycznego przez elektronowo wzbudzoną cząsteczkę, atom lub jon i przejścia ich do stanu o niższej energii. Wzbudzenie wywołuje przeniesienie energii przez promieniowanie elektromagnetyczne (absorpcja kwantu), pole elektryczne, magnetyczne, pobudzenie termiczne, akustyczne i in. W zależności od drogi przejścia ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego (o niższej energii) wyróżniamy *fluorescencję*, *fosforescencję* i *chemiluminescencję* (będącą odmianą fluorescencji), w której stan wzbudzenia zachodzi w wyniku reakcji chemicznej.

Określmy pokrótce podstawowe pojęcia luminescencji. Przez fluorescencję rozumiemy proces przejścia ze stanu elektronowego o jednakowej krotności – przejście $S_1 \rightarrow S_0$. Fosforescencja to emisja energii promieniowania ze stanu tripletowego T do stanu podstawowego $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow S_0$. W stanie tripletowym atomy lub cząsteczki mają niesparowane elektrony i przejście do stanu podstawowego jest wzbronione; dlatego wzbudzony atom, jon lub cząsteczka przebywa przez dłuższy czas w elektronowym stanie wzbudzonym zanim, łamiąc multipletową regułę wyboru, wypromieniuje foton i powróci do stanu podstawowego. Zjawiska luminescencji są często badane w fazie gazowej lub fazie ciekłej w roztworach. Badanie procesów luminescencji można więc prowadzić w układach micelarnych, w micelach, micelach odwróconych i mikroemulsjach (patrz rozdz. 17). Procesy luminescencji są bardzo wrażliwe na właściwości ośrodka; może wystąpić wzrost luminescencji, obniżenie (wygaszanie) i na tej podstawie można wnosić o właściwościach i strukturze badanego roztworu. Za pomocą cząsteczki-sondy o właściwościach luminescencyjnych można wyznaczyć c.m.c., wielkość micel, kształt, strukturę, stopień agregacji, mikrolepkość, polarność mikroobszaru, potencjał powierzchniowy micel,

³⁸⁾ Dutkiewicz E.: *Wiadomości Chem.* 1990. **44**, s. 497.

aktywność powierzchniową, lokalną przenikalność elektryczną. Przy zastosowaniu sondy molekularnej możliwe są badania właściwości mikroobszarów i porównanie ich z właściwościami obszarów makroskopowych. Niektóre micelle (także micelle odwrócone – patrz rozdz. 17.1) mogą przejawiać właściwości układów biologicznych i dlatego są wykorzystywane jako układy modelowe w badaniach procesów zachodzących w komórkach organizmów żywych.

16.3. Wyznaczanie c.m.c. i liczby agregacji

Podstawą metody luminescencyjnej jest zmiana charakterystyki wzbudzenia i emisji sondy molekularnej. Zmiana emisji może się przejawiać zmianą wydajności kwantowej, czasu luminescencji, przesunięciem spektralnym. Zmiany te występują, jeżeli po utworzeniu się micel, tzn. po przekroczeniu c.m.c. fluorescencyjna sonda molekularna zostanie umiejscowiona w miceli.

Zjawisko wygaszania fluorescencji zostało po raz pierwszy wykorzystane przez Turro i Yekta³⁹⁾ w celu wyznaczenia liczby agregacji micelarnej. W metodzie tej cząsteczka-wygaszacz [cząsteczką-wygaszaczem (ang. *quencher*) nazywamy cząsteczkę mającą zdolność obniżania intensywności fluorescencji] i cząsteczka-fluorofor znajdują się wyłącznie w micelach. Rozkład wygaszacza i fluoroforu, tzn. fluorescencyjnej sondy molekularnej jest zgodny ze statystyką Poissona, wg której prawdopodobieństwo znalezienia n cząsteczek-sond w miceli równa się

$$P(n) = \frac{\langle N \rangle^n e^{-\langle N \rangle}}{n!} \quad (16.4)$$

gdzie $\langle N \rangle = [\text{sond.molek.}]/[\text{micel}]$. Oczywiście $\langle N \rangle$ nie może przekroczyć wartości powodującej zaburzenie struktury micelarnej roztworu.

Liczbę agregacji N można wyliczyć ze wzoru

$$\ln I/I_0 = \frac{[S] - \text{c.m.c.}}{[Q]N} \quad (16.5)$$

gdzie: I – intensywność fluorescencji w obecności wygaszacza, I_0 – intensywność fluorescencji w nieobecności wygaszacza, $[S]$ – stężenie surfaktantów, N – liczba agregacji, $[Q]$ – stężenie wygaszacza.

³⁹⁾ Turro N.J., Yekta A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1951. **78**, s. 5951.

Posługując się wykresem zależności $\ln I/I_0$ vs. $([S] - \text{c.m.c.})$ można wyznaczyć N z odwrotności współczynnika nachylenia prostej.

Są jeszcze inne metody wyznaczania liczby agregacji, m.in. metoda oparta na dynamicznym wygaszaniu fluorescencji czasowo-rozdzielczej, za pomocą której można wyznaczać liczbę agregacji większych micel ($N > 120$). Wartości N wyznaczone tą metodą nie zależą od kształtu miceli, oddziaływań międzymicelarnych czy stężenia wygaszacza, natomiast zależą od stopnia dyspersyjności. Wyznaczona wartość liczby agregacji N jest więc wartością średnią, jeżeli układ jest polidispersyjny.

W literaturze można spotkać jeszcze inne metody fluorescencyjne wyznaczania liczby agregacji.

16.4. Mikrolepkość

Mikrolepkość jest właściwością dotyczącą wnętrza miceli. Mikrolepkość wpływa na spektralną charakterystykę sondy molekularnej. Odgrywa także dużą rolę w zjawiskach dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej. Najwięcej informacji o mikrolepkości można uzyskać z badań pomiarów dyfuzji rotacyjnej, a to dlatego, że dyfuzję rotacyjną charakteryzują trzy stopnie swobody D_x , D_y i D_z , w przeciwieństwie do dyfuzji translacyjnej, gdzie mamy do czynienia z jednym stopniem swobody. Szczegółowe badania dyfuzji rotacyjnej z zastosowaniem sondy molekularnej przeprowadzili Chou i współprac.⁴⁰⁾ Współczynnik dyfuzji rotacyjnej D , będący średnią wartości D_x , D_y , D_z , zależy od lepkości, którą to zależność wyraża wzór

$$D = \frac{6\eta v}{kT} fc \quad (16.6)$$

gdzie: η – lepkość, v – hydrodynamiczna objętość, kT – energia cieplna, f – czynnik określający strukturę cząstki, c – parametr wyrażający oddziaływanie między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną.

⁴⁰⁾ Chou S.H., Wirth M.J.: *J. Chem. Phys.* 1989. **93**, s. 7694; Wirth M.J., Chou S.H., Piasecki D.A.: *Anal. Chem.* 1991. **63**, s. 146.

D wyznacza się fluorymetrycznie (metodą fluorescencji czasowo-rozdzielczej) w cieczy odniesienia (porównawczej), a następnie w roztworze micelarnym. Pomiar polega na określeniu stosunku intensywności emisji ekscimer*/monomer, który jest miarą mikrolepkości.

16.5. Przenoszenie energii

Parametrem określającym wymiar cząstki jest średnica, którą można wyznaczyć z przenoszenia energii rezonansowej między akceptorem a wzbudzonym donorem sensybilizującym fluorescencję akceptora. Zjawisko to może mieć miejsce w miceli, pomiary przenoszenia energii wykonuje się za pomocą odpowiedniej aparatury umożliwiającej obserwację procesów ultraszybkich o czasie trwania od nanosekund (10^{-9} s) do femtosekund (10^{-15} s). W sferycznych micelach SDS szybkość przenoszenia energii określa stała k

$$k = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R_{da}} \right)^6 \quad (16.7)$$

gdzie: τ_0 – czas fluorescencji w nieobecności akceptora (wygaszacza), R_0 – (promień Förster'a) odległość, przy której wydajność energii przeniesionej wynosi 50%, R_{da} – odległość między donorem i akceptorem.

16.6. Fosforescencja

Fosforescencja polega na konwersji radiacyjnej wzbudzonego stanu tripletowego i przejścia do stanu podstawowego (S_0). Roztwory micelarne wydawnie ułatwiają emisję fosforescencyjną, a to dlatego, że eliminują w znacznym stopniu dezaktywację zderzeniową wzbudzonych cząsteczek oraz przez rozdzielenie cząsteczki wygaszacza i cząsteczki wzbudzonej zmniejszają prawdopodobieństwo zderzeń wygaszających. Surfaktanty, w których jony sodowe zastąpiono jonami ciężkimi talu wykazują w zjawisku fosforescencji tzw. efekt atomu ciężkiego. Atom (jon) ciężki znajdujący

[* ekscimer – dimer trwały tylko w stanie wzbudzonym]

się blisko sondy fosforescencyjnej, umiejscowionej w miceli, ułatwia przejście $T \rightarrow S_0$ i w rezultacie następuje wzrost fosforescencji. Inne ciężkie jony, takie jak Cu^{2+} , Ag^+ , Eu^{3+} , Co^{2+} i in. mają właściwości wygaszania fosforescencji.

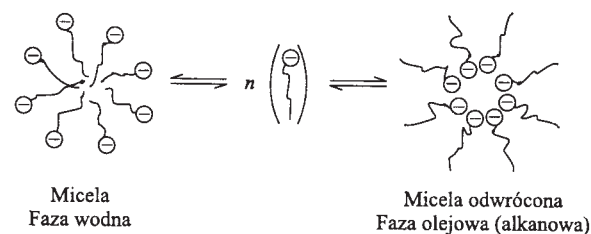
Badania luminescencyjne umożliwiają także określanie lokalizacji sondy molekularnej we wnętrzu miceli, na jej powierzchni bądź w fazie objętościowej (rozpraszającej).

17. Procesy chemiczne i fizyczne w mikroemulsjach typu W/O

17.1. Micele odwrócone – mikroemulsje

Micele powstają nie tylko w wodzie. Cząsteczki surfaktantów związków powierzchniowo czynnych, rozpuszczone w niepolarnych rozpuszczalnikach, ulegają także asocjacji, tworząc micele zwane micelami odwróconymi. Określenie to pochodzi stąd, iż orientacja łańcuchów węglowodorowych i grup polarnych jest odwrotna niż orientacja łańcuchów węglowodorowych surfaktantów w miceli w roztworze wodnym.

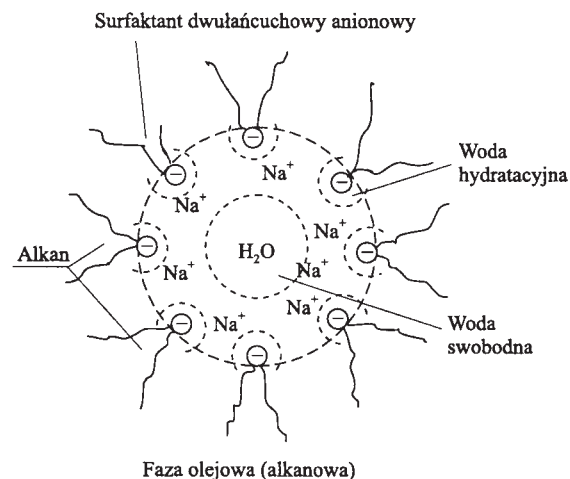
Asocjację związków powierzchniowo czynnych w zależności od polarności rozpuszczalnika przedstawiono na rys. 17.1.



Rys. 17.1. Powstawanie micel i micel odwróconych w rozpuszczalnikach o różnej polarności

Na rysunku pokazano tworzenie się micel i micel odwróconych z monomeru związków powierzchniowo czynnych w polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach. W micelach odwróconych grupy polarne są skierowane do środka miceli, a łańcuchy węglowodorowe w stronę fazy apolarnej, np. alkanowej. Najczęściej stosuje się węglowodory o liczbie atomów węgla 6–12. Dodatek wody lub innego polarnego rozpuszczalnika stabilizuje taki układ. Woda ulega dyspersji i występuje w postaci kropelek otoczonych

cząsteczkami związku powierzchniowo czynnego w taki sposób, że grupy polarne znajdują się w fazie wodnej, a łańcuchy węglowodorowe pozostają w fazie alkanowej, zwanej także fazą olejową. W ten sposób powstaje mikroemulsja typu W/O. Jeżeli surfaktantem jest sól, np. sodowa kwasu organicznego, to ulega ona dysocjacji elektrolitycznej. Aniony ładują ujemnie mikrogranicę faz olej/woda (obszar powierzchniowy), a jony sodowe hydratowane znajdują się we wnętrzu kropli i ulegają elektrostatycznemu przyciąganiu. Elektrostatyczne przyciąganie między ładunkami ujemnymi a kationami tworzy podwójną warstwę elektryczną.



Rys. 17.2. Schemat budowy kropli mikroemulsji typu W/O

Stężenie elektrolitu we wnętrzu kropli jest bardzo wysokie i może wynosić od jednego do kilkunastu mol · dm⁻³, w zależności od stosunku molowego wody do surfaktanta $R = [H_2O]/[S]$. Na rysunku 17.2 przedstawiono schematycznie budowę kropli mikroemulsji typu W/O. Wartość R określa promień dyspergowanej kropli wody. Dla układów, w których zastosowano bis(2-etyloheksylo)bursztynianosulfonian sodowy (AOT) jako surfaktant, promień kropli jest określony zależnością

$$r = 0,175R + 1,5 \quad (17.1)$$

Dyspergowana woda bardzo ułatwia tworzenie się micel odwróconych.

17.2. Kinetyka wymiany substratów między kroplami wody

Mikroemulsje typu W/O są bardzo interesującymi i obiecującymi układami do badań różnych procesów chemicznych i fizycznych w bardzo małych obszarach (objętościach), kroplach średnicy rzędu nm. Często w języku potocznym mikroemulsje typu W/O nazywa się micelami odwróconymi; jest to oczywiście określenie nieściśle. Rdzeń miceli można traktować jako zamkniętą, odrębną mikroprzestrzeń, w której występują odmienne właściwości w porównaniu z fazą homogeniczną w skali makro. W rdzeniu występuje inna lepkość wody, polarność i rozkład pola elektrycznego, inna dynamika molekularna. Struktura i właściwości rdzenia mogą wpływać na orientację i konformację cząsteczek (substratów) rozpuszczonych w rdzeniu (kropli wody) miceli odwróconej. Wszystkie te i inne czynniki mają znaczący wpływ na kinetykę i mechanizm procesów chemicznych i fizycznych zaprogramowanych przez eksperymentatora. Sądzi się, że układy micelarne spełniają niektóre funkcje zbliżone do funkcji komórek biologicznych. Jeżeli między substratem A i B zachodzi reakcja dająca produkt C, to taką reakcję można także przeprowadzić w rdzeniu mikroemulsji, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 17.3, na którym pokazano mikroemulsję z substratem A i substratem B, proces zderzenia i proces wymiany substratów prowadzący do powstania produktu C. **O** oznacza pusty rdzeń pozbawiony związków chemicznych, substratów lub produktów. Okręgi dookoła symboli A, B i C oznaczają związki chemiczne umiejscowione w kroplach wodnych mikroemulsji.



Rys. 17.3. Schemat reakcji chemicznej w mikroemulsji typu W/O

Symbol k_{cx} oznacza stałą szybkości reakcji drugiego rzędu przeniesienia A i B do wspólnej (powiększonej) kropli, zaś k_{chem} jest stałą reakcji chemicznej. Eksperyment przeprowadzamy w ten sposób, że najpierw przygotowujemy oddzielnie mikroemulsje z substratem A i substratem B. Następnie mieszamy techniką wstrzymanego przepływu (ang. *stopped flow*) i obserwujemy odpowiednio dobraną metodą bieg reakcji w czasie.

Mikroemulsje są bardzo dobrym i niekiedy praktycznym środowiskiem preparatyki monodispersyjnych cząstek koloidalnych. Zastosowanie

mikroemulsji typu W/O do preparatyki monodispersyjnych cząstek koloidalnych metali zostało zapoczątkowane przez F. Gault'a i S. Friberga w połowie lat 70. Od tego czasu otrzymano szereg monodispersyjnych cząstek koloidalnych różnych metali⁴¹⁾. Cząstki koloidalne metali otrzymuje się w reakcji redukcji soli (lub kwasów) rozpuszczonych w wodnym rdzeniu mikroemulsji za pomocą wodoru, hydrazyny, solwatowanego elektronu lub borowodoru sodu. Natomiast chlorki, tlenki, siarczany lub siarczki otrzymujemy w reakcji wytrącania rozpuszczalnych soli metali i związków chemicznych. Otrzymane w ten sposób cząstki koloidalne są najczęściej sferyczne lub w formie dysku, jeśli współwytrącanie prowadziemy w micelach „pęcherzykowatych” (vesicles). W literaturze specjalistycznej są także informacje o preparatyce w monowarstwach powierzchniowych⁴²⁾. Stosując opisaną preparatykę można także otrzymać cząstki dwuskładnikowe.

17.3. Preparatyka cząstek koloidalnych o określonej średnicy

Wyróżnia się dwie zasadnicze metody. W jednej z nich substrat, z którego ma powstać cząstka koloidalna, rozpuszczamy w mikroemulsji składającej się z surfaktanta, rozpuszczalnika organicznego (hydrofobowego) i określonej ilości wody, od której zależy średnica rdzenia wodnego rozpuszczającego określoną ilość substratu (patrz wzór (17.1)). Następnie silnie mieszając mikroemulsję wkraplamy czynnik redukcyjny. W wyniku reakcji wewnątrz wodnego rdzenia tworzą się najpierw zarodki, a z nich cząstki koloidalne.

Druga metoda polega na przygotowaniu mikroemulsji z substratem, zwanym prekursorem cząstki koloidalnej i drugiej mikroemulsji o takim samym składzie, lecz zawierającej zamiast prekursora czynnik redukcyjny lub elektrolit, którego jeden z jonów wytrąca się wzajemnie z jonem prekursora. Te dwie mikroemulsje miesza się razem i po wymieszaniu zaczyna się bieg reakcji.

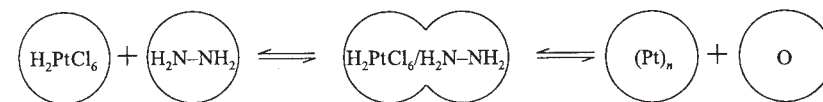
Według metody pierwszej otrzymano monodispersyjne cząstki $(\text{Ni}_2\text{B})_n$ i $(\text{Co}_2\text{B})_n$, wkraplając wodny roztwór NaBH_4 do mikroemulsji

⁴¹⁾ Nagy J.B.: *Colloids Surfaces*. 1989. 35, s. 201.

⁴²⁾ Zhao X.K., Yuon Y., Fendler J.H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, s. 1248.

zawierającej sole niklu lub kobaltu, w temp. 0°C. Pod koniec reakcji nadmiar NaBH_4 ulega hydrolizie⁴³⁾. Monodispersyjne cząstki $(\text{Pt})_n$ otrzymano również w metodzie pierwszej, redukując mikroemulsję – zawierającą K_2PtCl_4 – wodnym roztworem hydrazyny. Skład mikroemulsji był następujący: bromek acetylotrimetyloamoniowy (30% mas.), heksanol (50%) i woda (20%).

Otrzymanie cząstek platyny wg metody drugiej można przedstawić zgodnie ze schematem na rys. 17.4.

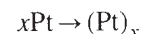


Rys. 17.4. Schemat preparatyki monodispersyjnych cząstek koloidalnych platyny

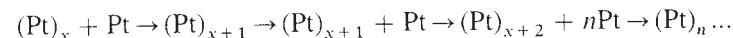
Podczas zderzenia dwóch kropli, z których każda zawiera reagujące substraty, następuje wymiana substratów, które natychmiast reagują ze sobą. W wyniku tej reakcji powstaje cząstka metalicznej platyny. W metodzie makroskopowej homogenicznej ta reakcja redukcji jonu chloroplatynowego hydrazyną prowadzi do tworzenia hydrozolu platyny, z tym że tworzą się polidispersyjne cząstki koloidalne.

Metodą mikroemulsji otrzymano monodispersyjne cząstki chlorku srebrowego w reakcji między jonami srebrowymi i jonami chlorkowymi rozpuszczonymi w dwóch mikroemulsjach i wiele innych cząstek koloidalnych.

Wiele czynników wpływa na monodispersyjność powstających cząstek koloidalnych. W procesie powstawania cząstek wyróżniamy etap powstawania zarodków i etap ich wzrostu do wymiarów cząstki koloidalnej – etap I powstawania zarodków



– etap II (wzrostu) powstawania cząstki



⁴³⁾ Nagy J.B., Claerboef'a A.: *Surfactants in Solutions*. Vol. 11. Ed. K.L. Mittal i D.O. Shah. Plenum Press. New York. 1991.

Na początku reakcji rdzeń wodny mikroemulsji musi zawierać dostateczną liczbę jonów, aby mógł powstać zarodek. W tym etapie kropla wody otoczona surfaktantami działa jak klatka reakcyjna, jak mikroreaktor (mikrozlewka, mikrokolba). Należy pamiętać, że micela odwrócona jest układem dynamicznym. Rdzeń wodny, jak i jego otoczenie, tzn. cząsteczki surfaktantów ulegają ciągłej reorganizacji. Stąd duża łatwość przenoszenia jonów i wzrost zarodków. Ponieważ proces wzrostu jest znacznie szybszy niż proces nukleacji, więc w procesie wzrostu nie tworzą się nowe zarodki. Wszystkie zarodki tworzą się w tym samym czasie, a wzrost zarodka do wielkości cząstki koloidalnej odbywa się z określoną szybkością i dlatego powstają cząstki monodispersyjne. Wielkość cząstki zależy od liczby zarodków powstałych w początkowym stadium redukcji i od liczby rdzeni wodnych zawierających dostateczną liczbę jonów zdolnych utworzyć stabilne zarodki, które dodatkowo są stabilizowane cząsteczkami surfaktantów, podobnie jak cząstki koloidalne.

Jak się wydaje (wg Nagy), jednym z najważniejszych warunków otrzymania monodispersyjnych cząstek w mikroemulsjach jest możliwość separacji (rozdzielania) procesu powstawania zarodków o określonej wielkości od procesu wzrostu: zarodek \rightarrow cząstka koloidalna. O wielkości zarodka decyduje początkowy skład mikroemulsji. W większości przypadków wielkość cząstek jest większa niż wielkość rdzenia wodnego. Najczęściej szybkość wymiany między wodnymi rdzeniami jest większa niż szybkość wzrostu cząstki koloidalnej, ale nie zawsze tak jest. W przypadku preparatyki cząstek (CdS)_n w mikroemulsji AOT/heptan/woda, końcowa wielkość cząstki jest podobna do wielkości (średnicy) wewnętrznego wodnego rdzenia, a to dlatego, że etapem ograniczającym tworzenie się cząsteczek jest etap (szybkość) wymiany reagujących składników pomiędzy rdzeniami⁴⁴⁾. Badano również reakcje enzymatyczne w mikroemulsjach. Wyniki tych badań wskazują, że aktywność enzymów w kropli mikroemulsji jest inna niż w makrofazie.

⁴⁴⁾ Khan-Lodhi A. i in.: *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloid Systems*. Bloor D.M., Wyn-Jones E. Editors, s. 373, NATO ASI Series C324. Kluwer Academic Press, Dordrecht 1990.

17.4. Luminescencja w micelach odwróconych i mikroemulsjach

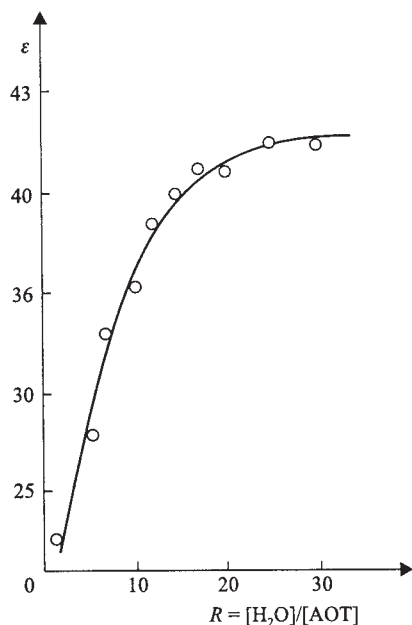
Luminescencję stosuje się powszechnie w badaniach fizykochemicznych właściwości układów micelarnych. W tym celu należy wprowadzić sondę fluorescencyjną do obszaru rdzenia lub do obszaru powierzchniowego, w zależności od tego jaki obszar zamierzamy badać. Spektroskopię fluorescencyjną zastosowano m.in. do określenia polarności wodnego rdzenia miceli odwróconej⁴⁵⁾. Określenie polarności rdzenia wodnego (kropli) polega na wprowadzeniu sondy molekularnej rozpuszczalnej w wodzie przez jej rozpuszczenie w rdzeniu fazy wodnej i wyznaczeniu widma emisyjnego. ANS (1-anilino-8-naftalenosulfonian amonu) jako sonda molekularna wykazuje wraz z obniżeniem polarności batochromowe przesunięcie emisyjnego maksimum (w kierunku fal dłuższych). W roztworze mikroemulsji z zastosowaniem AOT, maksimum widma emisyjnego ANS pojawia się przy 481 nm i odpowiada efektywnej przenikalności elektrycznej $\epsilon_{ef} = 37,7$. Dla czystej wody, dla której $\epsilon = 78$, maksimum emisyjne obserwujemy przy 515 nm. Na podstawie tego eksperymentu stwierdza się, że przenikalność elektryczna wody maleje, gdy przechodzimy od obszarów makro do mikro, w których powierzchniowe cząsteczki zaczynają dominować, nadając swoje właściwości mikroobszarom. Efekt ten tłumaczy się tym, że w miarę obniżania stosunku $R = [H_2O]/[S]$ maleje polarność (obniża się przenikalność elektryczna). Dzieje się tak dlatego, że zmniejsza się ilość wody wolnej na rzecz wody związanej w otoczkach hydratacyjnych, w których woda traci polaryzowalność dipolową, co prowadzi do obniżenia przenikalności elektrycznej wody zawartej w rdzeniu. Wartości przenikalności elektrycznej rdzenia micel odwróconych H₂O/AOT/alkan otrzymano z porównania fluorescencji w mieszaninie dioksan-woda, stosując jako sondę fluorescencyjną 2-(*p*-dimetyloaminofenyl)-3,3 dimetyl-3, -indol⁴⁶⁾.

Wartość efektywnej przenikalności elektrycznej ϵ_{ef} wody, wyznaczoną metodą sondy fluorescencyjnej, potwierdzono inną niezależną metodą, w której wykorzystuje się relację między aktywnością termodynamiczną wody a_w a przenikalnością elektryczną wody; relację tę otrzymuje się pośrednio. Najpierw mierzy się zależność aktywności wody od składu

⁴⁵⁾ Blyshak L.A. i in.: *J. Colloid Interface Sci.* 1990. **36**, s. 509.

⁴⁶⁾ Bellete M., Dusocheer G.J.: *J. Colloid Interface Sci.* 1990. **134**, s. 569.

cieczy oraz zależność przenikalności od składu cieczy i z tych dwóch zależności tworzy się trzecią zależność $\epsilon_{\text{ef}} = f(a_w)$. Z wykresu tej funkcji odczytuje się ϵ_{ef} dla wyznaczonej wartości a_w . Zależność efektywnej przenikalności wodnego rdzenia mikroemulsji typu W/O od parametru R przedstawiono na rys. 17.5⁴⁷⁾.



Rys. 17.5. Zależność efektywnej względnej przenikalności elektrycznej od parametru $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ ⁴⁷⁾

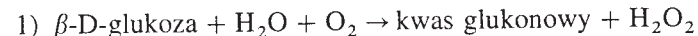
Z zależności tej widać, jak zmienia się wartość przenikalności elektrycznej wody w miarę wzrostu ilości wody w mikroobjętości. Rośnie wówczas ilość wody wolnej, nieuwikłanej w proces hydratacji.

17.5. Chemiluminescencja w mikroemulsjach typu W/O

Zjawisko chemiluminescencji polega na emisji promieniowania elektromagnetycznego (światła) podczas przebiegu reakcji chemicznej. Zjawisko chemiluminescencji towarzyszące niektórym reakcjom biochemicznym

⁴⁷⁾ Dutkiewicz E.: *Wiad. Chem.* 1990. **44**, s. 497.

w mikroemulsjach jest często wykorzystywane w analizie ilościowej. Za pomocą reakcji luminolu w micelach odwróconych można było oznaczyć glukozę w ilościach $> 2,7 \cdot 10^{-8}$ M. Reakcja ta przebiega wg schematu:



Powstała woda utleniona reaguje z luminolem i tworzy się aminoftalan w stanie wzbudzonym, który przechodząc do stanu podstawowego emituje kwanty zgodnie z procesem:



Emisja kwantów $h\nu$ jest obserwowanym promieniowaniem chemiluminescencyjnym.

Przebieg powyższych reakcji w micelach odwróconych bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB) podwyższa siedmiokrotnie intensywność emisji promieniowania w porównaniu z intensywnością chemiluminescencji w fazie objętościowej. Nadal brakuje pełnego wyjaśnienia mechanizmów reakcji w mikroobjętościach micelarnych.

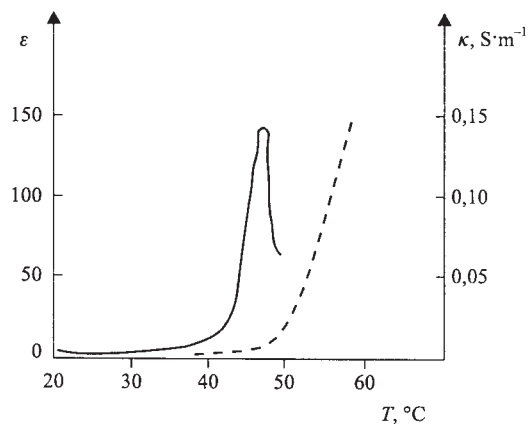
17.6. Zjawiska krytyczne. Perkolacja w mikroemulsjach

Układy micelarne są przedmiotem zainteresowań różnych dziedzin chemii fizycznej. Można stwierdzić, że niemal wszelkie zjawiska obserwowane w makroukładach można zaobserwować w mikroukładach, ponieważ każdy układ makro jest zbiorem mikroukładów. Warto tu wspomnieć o zjawiskach przemian fazowych i zjawiskach krytycznych.

Układy micelarne typu O/W czy W/O są układami termodynamicznie trwałymi w określonych warunkach T , p i składu. Również i dla tych układów obowiązuje reguła faz Gibbsa i diagram Gibbsa. Jeżeli zmienimy skład lub np. temperaturę mikroemulsji typu W/O, to w określonej temperaturze wystąpi przejście do makroskopowego rozdziału faz. Podczas tego przejścia niektóre właściwości fizyczne mikroemulsji ulegają dramatycznym zmianom. Na przykład mierząc przewodnictwo elektryczne w zależności od temperatury dla układu $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{alkan}$ można zaobserwować, po przekroczeniu tzw. temperatury krytycznej, nagły wzrost przewodnictwa

* oznacza cząsteczkę w stanie wzbudzonym.

elektrycznego i to o kilka rzędów wielkości⁴⁸⁾. Te zmiany są przypisywane tzw. *perkolacji*, polegającej na tworzeniu się bardzo wielkich klasterów, których liczba bardzo szybko się zwiększa po przekroczeniu rozpoczęcia procesu perkolacji, powodując wzrost przewodnictwa elektrycznego. Można w stałej temperaturze zmienić ułamek objętościowy fazy rozproszonej (wody) i zaobserwować podobne zjawisko. Oprócz zmian przewodnictwa obserwuje się także wzrost względnej przenikalności elektrycznej oraz lepkości. Na rysunku 17.6⁴⁸⁾ przedstawiono zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ i przewodnictwa elektrycznego κ dla układu H₂O/AOT/izooktan (liczba agregacji $n = 27$) od temperatury.



Rys. 17.6. Zależność względnej przenikalności elektrycznej ϵ (—) i przewodnictwa elektrycznego κ (-----) od temperatury dla układu [H₂O]/[AOT]/izooktan (liczba agregacji $n = 27$)⁴⁸⁾

W procesie tworzenia się klasterów w roztworach mikroemulsji prowadzącym do zjawiska perkolacji zasadniczą rolę odgrywają oddziaływania między kropelkami otoczonymi surfaktantami, jako następstwo oddziaływań międzymicelarnych. Badania wykazały, że (dla układów H₂O/AOT/alkan) początek perkolacji występuje przy niższych temperaturach, ponieważ rośnie oddziaływanie międzymicelarne, które najogólniej można sprowadzić do sił kohezyjnych. Zaobserwowano również, że jakiegokolwiek zmiany właściwości fizycznych i chemicznych na granicy

micela/alkan wpływają na początek perkolacji, np. zmiany prowadzące do zwiększenia przenikalności przez otoczkę surfaktantów otaczających kroplę prowadzą do zmian oddziaływań między kroplami i wywołują przejście perkolacyjne. Przenikalność przez pory membran biologicznych można zwiększyć dodając określonych substancji i w ten sposób umożliwić rozpuszczalność leków, np. antybiotyków w komórkach biologicznych. W rozdziale o koloidach asocjacyjnych podkreślano podobieństwo układów micelarnych do układów biologicznych. Przykładem tego podobieństwa może być duża wrażliwość organizmów żywych na nieznaczne podwyższenie temperatury (stan podwyższonej temperatury – stan podgorączkowy).

Micelle ułatwiają przebieg reakcji fotochemicznych. Badaniem reakcji fotochemicznych zajmuje się *fotokemii micelarna*⁴⁹⁾. Występuje tu *efekt klatkowy*. Substraty fotoreakcji znajdujące się we wnętrzu miceli, pod wpływem światła mogą utworzyć rodniki, które („zamknięte” w miceli) mogą znacznie łatwiej reagować, tworząc odpowiedni produkt. Micelle mogą także wywierać korzystny wpływ na orientację substratów reakcji przyspieszając ją i podnosząc wydajność reakcji chemicznej. Wydajność fotoreakcji może wzrosnąć w micelach od kilku do ponad 90%.

Oprócz wspomnianej fotokemii micelarniej należy wymienić *elektrochemię micelarną*⁵⁰⁾. Roztwory micelarne, jak również mikroemulsje wywierają wpływ na reakcje elektrochemiczne, ich kinetykę i mechanizm. Wpływ ten jest wynikiem wielu czynników. Micelle mogą utrudniać dyfuzję elektroaktywnych substratów do elektrody, stabilizować produkty pośrednie (np. rodniki), a także uczestniczyć w przenoszeniu elektronów. Metodami elektrochemicznymi również można wyznaczyć c.m.c.

Przegląd fizycznych i chemicznych procesów w roztworach micelarnych i micelach odwróconych wskazuje na duże i różnorodne możliwości badania procesów agregacji molekularnej, właściwości struktury cieczy mikroustrukturyzowanej, badania mikroobszarów, oddziaływań międzymicelarnych i wewnątrzmicelarnych. I dlatego układy micelarne łączą pokrewne dziedziny, takie jak chemię, biologię, fizykę, farmację, nauki rolnicze, medycynę, ekologię i in.

⁴⁹⁾ Mattay J.: *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 1986, **36**, s. 318.

⁵⁰⁾ Rusling J.F.: *Electroanalytical Chemistry*, Ed. Allen J. Bard, 1994, Vol. 18, *Electrochemistry in Micelles, Microemulsions and Related Microheterogeneous Fluids*.

⁴⁸⁾ Cazabat A.M., Langevin D.: *J. Phys.* 1988, **92**, s. 1946.