

УДК 541.64

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ/АМФИФИЛ. I. КОРОТКИЙ АЛКИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

А.С. Павлов¹, Л.В. Жеренкова²

Тверской государственной университет

¹*Кафедра физической химии*

²*Кафедра общей физики*

С помощью метода PRISM исследованы структурные характеристики системы апротонная ионная жидкость/неионогенный амфифил для случая короткого алкильного заместителя. Основное внимание уделяется анализу характерных масштабов структурных неоднородностей смеси в стадии самосборки амфифильных молекул.

Ключевые слова: *ионная жидкость, амфифилы, теория интегральных уравнений, структурный фактор*

Амфифильные соединения, молекулы которых имеют как полярные, так и неполярные группировки, в водных и неводных растворах способны образовывать ассоциаты и самопроизвольно собираться в сложные супрамолекулярные структуры [1]. Лиофильная часть амфифила хорошо растворяется в растворителе, а лиофобная часть – нет. Если средой является вода, говорят о гидрофобной части амфифила, представляющего собой длинную углеводородную цепь, и гидрофильной части – полярной функциональной группе. Амфифильными свойствами обладают поверхностно-активные вещества (ПАВ), липиды, амфифильные блок-сополимеры.

Ионные жидкости (ИЖ) являются новым классом растворителей, состоящих только из ионов: объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Надмолекулярная структура ИЖ характеризуется высокой степенью самоорганизации и наличием трехмерной сетки из анионов и катионов [2–4]. Одно из уникальных свойств ИЖ состоит в том, что некоторые из этих органических солей являются средой для самоорганизации амфифилов [5]. Способность ИЖ поддерживать самосборку амфифильных соединений очень важна, так как лишь ограниченное число растворителей обладают таким свойством. ИЖ могут являться средой для самосборки амфифилов в мицеллы, везикулы и жидкие кристаллы, использоваться в качестве фазы растворителя в микроэмульсиях, при изготовлении наночастиц [6; 7].

Новые ИЖ создаются различными комбинациями катионов и анионов, что позволяет провести настройку необходимых свойств растворителей. И если раньше изменение свойств системы для самосборки амфифилов в заданную структуру ограничивалось модификацией амфифильных молекул, то использование ИЖ как среды для самосборки

позволяет еще и настройку необходимых свойств растворителя путем модификации ионов.

Для самосборки амфифилов используются как протонные, так и апротонные ИЖ. Основное различие этих двух классов состоит в том, что в протонных ИЖ формируется сетка водородных связей, как в воде, а в апротонных ИЖ такая сетка формироваться не может. Как следствие, основные свойства протонных ИЖ как растворителя во многом аналогичны воде.

Апротонные ИЖ, например на основе имидазольевого катиона, являются более многочисленным классом изучаемых в настоящее время органических солей. Однако лишь некоторые из них использовались в качестве среды для самосборки амфифилов [5].

В данной работе структурные свойства смеси имидазольевая ИЖ/неионный амфирил исследуются на основе теории интегральных уравнений или PRISM-метода (Polymer Reference Interaction Site Model).

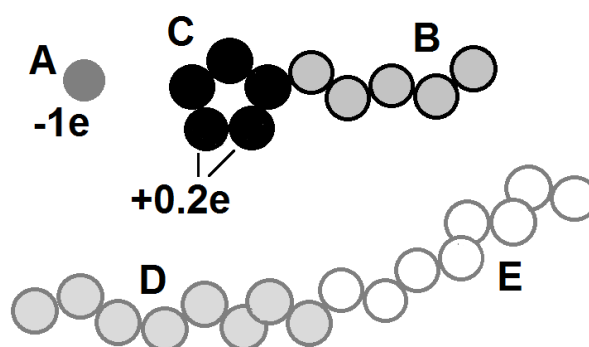


Рис. 1. Схематическое представление смеси: А – анионы; В – незаряженные мономеры катиона; С – катионные мономеры, несущие заряд; D и E – мономеры, из которых состоит амфирил

На рис. 1 показана модель смеси ИЖ/амфирил. Катион ионной жидкости состоит из заряженной головной группы (компонент С), каждый из пяти сферических мономеров которой несет заряд $+0.2e$ (e является элементарным зарядом), и незаряженного катионного хвоста (компонент В). В реальной гетероциклической структуре катиона заряд распределен неравномерно, однако сделанное нами упрощение позволяет рассматривать полярную группу катиона как один компонент. Анионы моделируются заряженными сферическими мономерами (компонент А) с зарядом $-1e$. Катионный хвост (алкильный заместитель) моделируется свободно-сочлененной цепью с N_B сферическими мономерами. Расчеты проводятся при двух длинах катионного хвоста $N_B = 3$ (в первой части работы) и 5 (во второй части работы). Амфифильная молекула представлена гауссовой цепью с двумя блоками химически разнородных мономеров (компоненты D и E) равной длины. Общая длина цепи со-

ставляет 16 мономеров. Мономеры всех компонентов имеют одинаковый диаметр σ , который используется как единица длины. Суммарная среднечисленная плотность системы ρ , равная числу частиц в объеме σ^3 , фиксирована и равна $0.9\sigma^{-3}$. Концентрация (среднечисленная плотность) амфифила $\rho_{am} = \rho_D + \rho_E$.

Парный потенциал взаимодействия $u_{\alpha\beta}$ между двумя произвольными силовыми центрами α и β , разделенными расстоянием r , записывается как сумма кулоновского и леннард–джонсовского потенциалов

$$u_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma, \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{diel}r} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r > \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь q – заряд силового центра, ϵ_{diel} – диэлектрическая проницаемость, равная единице.

Амфифильная молекула состоит из лиофильного блока D и лиофобного блока E. Для смесей ИЖ с амфифилом характерно наличие разнообразных множественных взаимодействий между блоками амфифильной молекулы и ионами растворителя. В работе предполагается, что блок D хорошо растворим в ИЖ за счет специфических взаимодействий с гетероциклической структурой катиона. Природа этого взаимодействия может быть связана с электростатическим взаимодействием полярной лиофильной группы амфифила с заряженной головной группой катиона (взаимодействие типа диполь – заряд) или с формированием водородных связей между ними. Для описания специфических взаимодействий в работе используется потенциал Леннард–Джонса с достаточно высоким значением энергетического параметра ϵ . Блок E амфифила, напротив, взаимодействует с ионами растворителя слабо. Между мономерами одного сорта взаимодействие сильнее, чем между различными мономерами.

Выбраны следующие значения приведенных энергетических параметров: $\epsilon_{A-A} = \epsilon_{A-D} = \epsilon_{B-B} = \epsilon_{C-C} = \epsilon_{E-E} = 1.2$, $\epsilon_{A-B} = \epsilon_{A-C} = \epsilon_{A-E} = \epsilon_{B-E} = \epsilon_{B-C} = \epsilon_{D-D} = 1.0$, $\epsilon_{D-E} = 0.8$. Рассматриваются два различных набора значений следующих параметров взаимодействия между блоками амфифила и ионами ИЖ:

M1 (модель 1): $\epsilon_{C-D} = 2.0$, $\epsilon_{C-E} = 0.8$, $\epsilon_{B-D} = 1.1$;

M2 (модель 2): $\epsilon_{C-D} = 1.5$, $\epsilon_{C-E} = 1.0$, $\epsilon_{B-D} = 1.3$.

Как видно из приведенных значений, в системе M1 степень селективности растворителя (ИЖ) выше, чем в системе M2. Взаимодействие лиофильного блока D с заряженной катионной группой в системе M2 слабее, чем в M1, но при этом немного сильнее с катионным хвостом, а

лиофобный блок E сильнее взаимодействует с заряженными катионными группами.

Так как в уравнение замыкания, которое приводится ниже, потенциал взаимодействия $u(r)$ и температура T^* входят в виде комбинации $u(r)/kT^*$, где k – постоянная Больцмана, а расстояние измеряется в единицах диаметра мономера σ , то в расчетах температура и энергетические параметры взаимодействия используются в приведенных единицах.

В наших расчетах приведенная температура T связана с обычной температурой T^* соотношением $T = kT^* 4\pi\epsilon_{diel} \epsilon_0 \sigma / q_A q_C$. Если предположить, что диаметр мономера в модели равен 3\AA , то температуре 296 K будет соответствовать приведенная температура $T = 1.0$. Поскольку степень огрубления модели допускает вариативность размера мономера, диапазон изменения приведенной температуры в расчетах существенно превышает диапазон температур, который мог бы рассматриваться для конкретного соединения с учетом интервала жидкого состояния раствора и области протекания органических реакций.

В рамках RISM теории решается следующее матричное интегральное уравнение [8]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} * \mathbf{C} * (\mathbf{W} + \mathbf{DH}), \quad (2)$$

где символ $*$ означает интегральную свертку, а матрицы \mathbf{H} , \mathbf{C} , \mathbf{W} и \mathbf{D} состоят из полных $h_{\alpha\beta}(r)$, прямых $c_{\alpha\beta}(r)$, внутримолекулярных $w_A(r)$, $w_B(r)$, $w_C(r)$, $w_D(r)$ и $w_E(r)$ корреляционных функций и приведенных плотностей ρ_A , ρ_B , ρ_C , ρ_D и ρ_E соответственно. Здесь и далее α и β обозначают компоненты системы. Матрицы \mathbf{W} и \mathbf{D} являются заданными, а \mathbf{H} и \mathbf{C} определяются из решения (2). Поскольку система уравнений (2) содержит две неизвестные функции, необходимо задать дополнительное соотношение между $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и потенциалом взаимодействия, или, другими словами, уравнение замыкания. В работе используется молекулярное замыкание Лариа–Ву–Чандлера (R-LWC) [9].

Структурные свойства системы изучаются путем анализа парциальных структурных факторов $S_{\alpha\beta}(q) = [\mathbf{E} - \hat{W}(q)\hat{C}(q)]^{-1}\hat{W}_{\alpha\beta}(q)$, которые пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюдаемой в эксперименте. Здесь \mathbf{E} является единичной диагональной матрицей. Символ “ $\hat{}$ ” используется как стандартное обозначение фурье-образов соответствующих функций.

Рассмотрим парциальные структурные факторы $S(q)$ смеси ИЖ/амфирил при $N_B = 3$ и $\rho_{am} = 0.1$ для системы M1 (рис. 2, а). Узкий высокий второй пик на структурных факторах заряженных катионных групп C и неполярных катионных хвостов B отражает ближнее упорядочение катионов ИЖ вследствие электростатического взаимодействия

заряженных кольцевых групп. Корреляционная длина, или *характерный масштаб упорядочения*, $D = 2\pi/q^*$, определяемый положением пика q^* , составляет 3.2σ и приблизительно совпадает с размером катионной гетероциклической структуры. Пространственное распределение анионов характеризуется доминирующим пиком, которому соответствует масштаб 2.2σ .

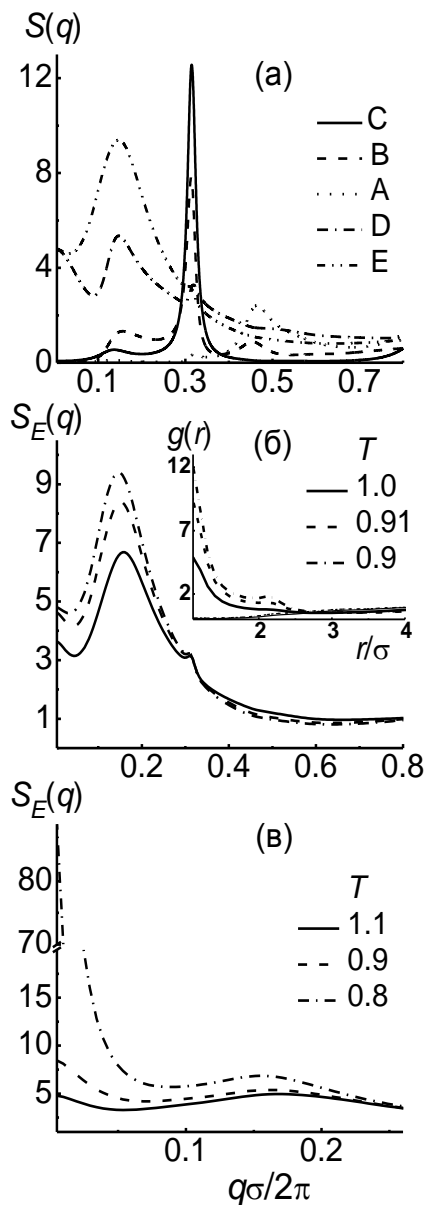


Рис. 2. Структурные факторы $S(q)$ при $N_B = 3$ и $\rho_{ам} = 0.1$ для всех компонентов системы M1 при $T = 0.9$ (а) и компонента E систем M1 (б) и M2 (в) при различных T . На вставке показаны парные корреляционные функции $g(r)$ компонентов D (тонкие линии) и E (толстые линии)

Небольшой по высоте первый пик на катионных структурных факторах отражает возникновение упорядочения с характерным масштабом $D = 7.3\sigma$ для заряженных катионных групп и 6.5σ для катионного хвоста. В чистых ИЖ наличие малоуглового пика на структурном

факторе связано с возникновением промежуточного (нанометрового) типа упорядочения, характерного для ионного растворителя, но обычно отсутствующего в случае молекулярных растворителей. Этот пик отражает формирование структурной гетерогенности с нанометровым пространственным масштабом [10]. Характерный масштаб промежуточного упорядочения чистой ИЖ приблизительно равен двойной длине катионного хвоста, что при $N_B = 3$ должно составлять $\approx 3.5\sigma$.

Однако для рассматриваемой системы ИЖ/амфирил первые пики на катионных структурных факторах соответствуют значительно большим характерным масштабам, приблизительно в два раза превышающим масштаб структурной гетерогенности чистой ИЖ. Одной из причин является понижение концентрации ионов растворителя с увеличением концентрации добавки. Но при относительно равномерном распределении растворенного вещества в ИЖ рост ρ_{am} не приводил бы к столь значительному изменению нанометрового масштаба упорядочения компонентов растворителя. При этом любое неравномерное распределение амфирильных молекул в растворителе, связанное с их самоорганизацией, должно отразиться на структурных факторах компонентов растворителя появлением новых, более крупных, масштабов упорядочения.

Как видно из рис. 2, а, структурные факторы блоков D и E амфирила имеют хорошо выраженные малоугловые пики, отражающие упорядочение с характерным масштабом 6.75σ , превышающим размер молекулы амфирила $N^{1/2} = 4\sigma$, где N – число мономеров в гауссовой цепи. Этот масштаб близок значениям характерных масштабов нанометрового упорядочения неполярных и полярных катионных групп, определяемых по положению первого пика на соответствующих структурных факторах. Заметим, что первый пик на структурном факторе заряженных катионных групп очень слабо выражен. Это связано с тем, что наличие амфирила, одна из группировок которого достаточно сильно взаимодействует с гетероциклической структурой катиона, затрудняет формирование полярных областей растворителя, характерных для чистой ИЖ.

На рис. 2 также показаны структурные факторы $S_E(q)$ слабо взаимодействующего с растворителем блока E амфирила при изменении температуры для систем M1 (б) и M2 (в). Поведение их структурных характеристик при понижении T принципиально различается. Увеличение интенсивности малоуглового пика и одновременный рост значений парных корреляционных функций $g_{EE}(r)$ ($g(r) = h(r) + 1$) при малых r указывают на ассоциацию лиофобных групп амфирила в системе M1. При этом функции $g_{DD}(r)$ при уменьшении температуры изменяются совсем слабо и демонстрируют хорошую растворимость блоков D. Проблемы сходимости численной процедуры решения интегральных уравнений не позволяют получить структурные характеристики при

дальнейшем понижении температуры. Тем не менее характер изменения структурных факторов при незначительном изменении температуры позволяет говорить о тенденции к микрофазному расслоению. При небольших ρ_{am} можно говорить о процессе мицеллообразования, когда блоки E амфифила формируют ядро мицеллы, а блоки D – ее корону. Однако расчет температуры спинодали не всегда представляется возможным из-за проблем сходимости.

Таким образом, понижение температуры в системе M1 приводит к формированию микросегрегирующей среды, или, другими словами, к самосборке амфифила с формированием в системе нанометрового масштаба упорядочения. Принципиально другая ситуация наблюдается в системе M2 (рис 2,в). При понижении температуры происходит быстрый рост $S_E(0)$, величины, прямо пропорциональной изотермической сжимаемости (аналогичное поведение функции $S_D(q)$ на рисунке не показано), что характеризует начало макрофазного разделения в системе. При данной концентрации амфифила понижение степени селективности растворителя уже не приводит к мицеллообразованию. Заметим, что наблюдение микрофазного разделения в системе M1 не означает, что макрофазное разделение в этой системе отсутствует. Оно может происходить при дальнейшем уменьшении температуры, но такой расчет лежит за рамками возможностей применяемого метода.

Рассмотрим структурные характеристики системы ИЖ/амфирил при значительно большей концентрации амфифила $\rho_{am} = 0.31$. На рис. 3 показаны структурные факторы $S(q)$ всех компонентов смеси амфифила и ИЖ с коротким алкильным заместителем $N_B = 3$. При такой высокой концентрации амфифила процессы ассоциации его лиофобных группировок начинаются при более высоких температурах. Функции $S(q)$ приводятся для начальной стадии самосборки при $T = 1.7$. Это значение приблизительно в два раза превышает температуру, соответствующую начальной стадии ассоциации амфифила при втрое меньшей концентрации амфифила $\rho_{am} = 0.1$ (рис. 2).

В первую очередь сравним характерные масштабы упорядочения при двух различных концентрациях амфифила для модели M1 (рис. 2,а и рис. 3,а). Проводить сравнение при одновременно различных концентрациях и температурах смеси имеет смысл потому, что при данных параметрах в системе начинаются процессы ассоциации амфифила. Этот процесс отражается в характере изменения структурных факторов компонента E с уменьшением T (вставка рис. 3а). Масштабы нанометрового упорядочения каждого компонента при различных ρ_{am} совпадают. Наблюдается лишь незначительное изменение значения D для компонента E, которое при $\rho_{am} = 0.31$ становится равной масштабу упорядочения заряженных катионных групп, а именно 7.3σ . Однако, несмотря на совпадение характерных масштабов упорядочения, в структуре этих смесей имеются значительные различия. При более высоком значении ρ_{am} вы-

сота второго пика, определяющего масштаб ближнего упорядочения, на структурном факторе катионных компонентов лишь незначительно превосходит высоту первого пика, соответствующего промежуточному (нанометровому) упорядочению. Это связано с уменьшением степени локального упорядочения ионов при повышении температуры. При этом нанометровое упорядочение лиофобных группировок амфифила становится более выраженным (большая высота и меньшая ширина пика).

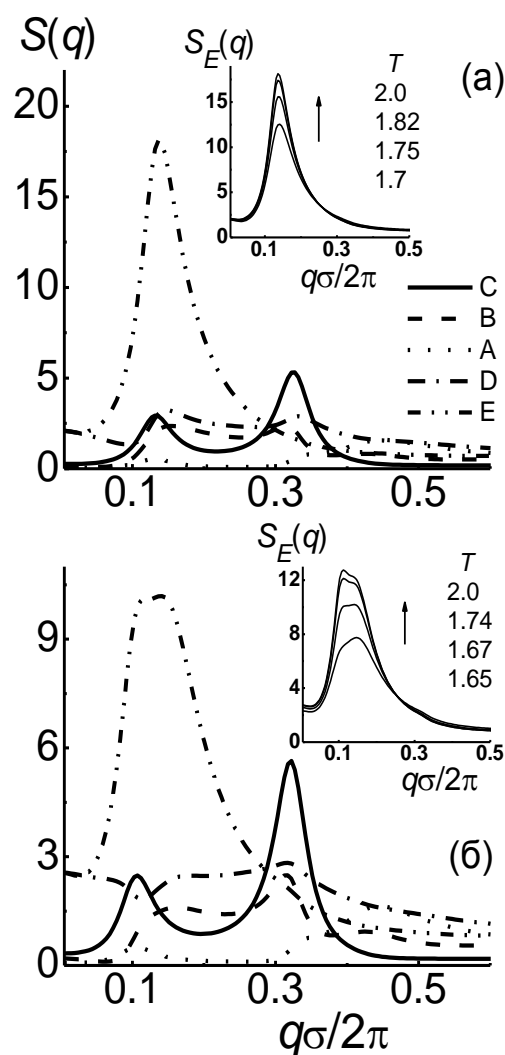


Рис. 3. Структурные факторы $S(q)$ при $N_B = 3$ и $\rho_{am} = 0.31$ для всех компонентов систем М1 (а) и М2 (б) при $T = 1.7$. На вставках показаны структурные факторы $S_E(q)$ при различных температурах T . Направление стрелки соответствует уменьшению T

Для системы М2 наблюдается сглаживание структурного фактора лиофильных группировок амфифила. Однако, в отличие от ранее рассмотренного случая $\rho_{am} = 0.1$ (рис. 2,в), структурный фактор лиофобного компонента Е демонстрирует хорошо выраженный малоугловой пик, высота которого быстро растет с уменьшением температуры

(вставка на рис. 3,б) при слабо меняющейся изотермической сжимаемости. Это указывает на тенденцию к микрофазному разделению, которая не наблюдалась при $\rho_{\text{ам}} = 0.1$. Заметим, что пик на функциях $S_E(q)$ для модели М2 является результатом слияния двух близлежащих пиков. При увеличении температуры, как видно из вставки на рис. 3б, происходит относительно большое смещение положения максимума структурного фактора в сторону меньших значений волнового числа. Это означает, что интенсивность первого из сливающихся пиков начинает превышать интенсивность второго. Характерный масштаб упорядочения изменяется при этом от 6.9σ до 7.9σ без дальнейшего смещения положения малоуглового пика с ростом T . Положение малоуглового пика должно определять среднее расстояние между пока еще небольшими агрегатами, состоящими из лиофобных группировок амфифила. Наличие близкого по положению и фактически сливающегося с соседом пика в системе М2 объясняется следующим образом. В модели М2 лиофобный блок амфифила взаимодействует с полярными и неполярными катионными группами одинаково, а лиофильный блок взаимодействует с заряженной катионной группой лишь немного сильнее, чем с катионным хвостом. Это означает, что самоорганизующиеся молекулы амфифила и ионы ИЖ смешиваются между собой сильнее, чем в случае системы М1, и могут возникать более сложные формы взаимной упаковки с формированием двух близких масштабов нанометрового упорядочения.

Интересно, что заряженные компоненты ИЖ демонстрируют упорядочение на несколько большем масштабе, чем лиофобные группы амфифила. А именно, первый пик на структурных факторах заряженных катионных групп и анионов соответствует корреляционной длине $D = 9.3\sigma$. Этот масштаб соответствует среднему расстоянию между полярными доменами, которые начинают формироваться в ИЖ и которые в случае чистой ИЖ при некоторых условиях могут образовывать связанную сетку ионных каналов. В рассматриваемой системе ИЖ/амфирил протекают два процесса: – с одной стороны, самосборка амфифильных молекул, с другой – формирование полярных доменов, состоящих из заряженных катионных групп и анионов ИЖ. Неполярные катионные хвосты и лиофильные группировки амфифила образуют низко упорядоченную (по крайней мере, в начальной фазе микрофазного расслоения) среду, в которой формируются небольшие агрегаты из лиофобных блоков Е. Напомним, что тенденция к микрофазному разделению проявляется в быстром росте интенсивности малоуглового пика при уменьшении температуры и дальнейшей расходимости численного решения уравнений, поэтому мы можем исследовать только тот процесс, который начинается раньше, то есть при более высокой температуре. При рассматриваемых концентрациях амфифила этим процессом является именно самосборка амфифильных молекул.

Итак, самосборка неионных амфифилов в имидазолиевой ИЖ с катионным хвостом длины $N_B = 3$ наблюдается для обеих систем, но в системе с меньшей степенью селективности формирование ассоциатов начинается при более высоких концентрациях амфифила.

Влияние длины катионного хвоста на структурные характеристики системы будет рассмотрено во второй части работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00283-а.

Список литературы

1. Hamley I.W. Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials. John Wiley & Sons, Ltd. 2007. 328 p.
2. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches / Ed. By Kokorin A. Croatia: InTech, 2011.
3. Canongia Lopes J.N.A., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V.110, № 7. P. 3330.
4. Russina O., Triolo A., Gontrani L., Caminiti R. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3, № 1. P. 27.
5. Greaves T. L., Drummond C. J. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37, № 8. P. 1709.
6. Chen L.G., Bermudez H. // Langmuir 2013. V. 29, № 9. P. 2805.
7. Mandal S., Ghosh S., Banerjee C., Kuchlyan J., Banik D., Sarkar N. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, № 2. P. 322.
8. Curro J.G., Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1987. T. 87, C. 1842.
9. Laria D., Wu D., Chandler D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95, № 10. P. 4444.
10. Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Комаров П.В. // Журн. физ. химии. 2013. T. 87, № 8. С. 1341.

STRUCTURAL ORGANIZATION OF AN IONIC LIQUID/AMPHIPHILE SYSTEM. I. SHORT ALCYL TAIL

A.S. Pavlov¹, L.V. Zherenkova²

Tver State University

¹Department of Physical Chemistry

²Department of General Physics

Using PRISM method the structural characteristics of aprotic ionic liquid/nonionic amphiphile system have been investigated for the case of short alkyl tail. Particular emphasis is placed on the analysis of the characteristic scales of structural heterogeneities of the mixture at the stage of amphiphile self-assembly.

Keywords: ionic liquid, amphiphiles, integral equation theory, structure factor

Об авторах:

ПАВЛОВ Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: as_pavlov@list.ru

ЖЕРЕНКОВА Любовь Витальевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: zherenkova@mail.ru