

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 532.74;544.77; 535.37

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Ирина Сергеевна Рыжкина¹, Кристина Александровна Муравцева¹, Ирина Сергеевна Докучаева², Лариса Алексеевна Костина¹, Ляйсан Ильсуровна Муртазина¹, Михаил Яковлевич Мельников³

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Ирина Сергеевна Рыжкина, ryzhkina@iopc.ru, irina.s.ryzhkina@mail.ru

Аннотация. Изучены самоорганизация, удельная электропроводность, УФ-спектры поглощения и флуоресценция водных растворов этилового спирта с концентрацией от 100 до 1 об.% Показано, что по мере снижения концентрации спирта в растворах происходят структурные перестройки, сопровождающиеся немонотонными изменениями природы, размера образующихся частиц и их процентного содержания. Найдено, что в интервале 60–30 об.% спирта содержание структур (домены) размером в сотни нанометров и отрицательным ζ -потенциалом становится максимальным. В этом интервале концентраций спирта установлена взаимосвязь немонотонных концентрационных изменений размера доменов, их ζ -потенциала, удельной электропроводности и интенсивности флуоресценции (I_{340}), указывающая на то, что водно-спиртовые растворы ведут себя как самоорганизованные дисперсные системы.

Ключевые слова: водно-этанольные системы, самоорганизация, дисперсная фаза, удельная электропроводность, УФ-спектры поглощения, флуоресценция

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-6-481-492

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Создание лекарственных препаратов нового поколения для лечения социально-значимых заболеваний и средств для их доставки в очаги поражения» (№ 125031303660-0), государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова «Кинетика и механизм фотохимических, криохимических и каталитических процессов и создание новых материалов и технологий на базе молекулярно-организованных систем» АААА-А21-121011590090-7.

Для цитирования: Рыжкина И.С., Муравцева К.А., Докучаева И.С., Костина Л.А., Муртазина Л.И., Мельников М.Я. Структура и свойства водно-этанольных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 6. С. 481–492.

ORIGINAL ARTICLE

STRUCTURE AND PROPERTIES OF WATER-ETHANOL SYSTEMS

Irina S. Ryzhkina¹, Kristina A. Muravtseva¹, Irina S. Dokuchaeva², Larisa A. Kostina¹, Lyaisan I. Murtazina¹, Mikhail Ya. Melnikov³

¹ Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
“Kazan Scientific Center,” Kazan, Russia

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

³ Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia

Corresponding Author: Irina S. Ryzhkina, irina.s.ryzhkina@mail.ru

Abstract. Self-organization, specific electrical conductivity, UV absorption spectra and fluorescence of aqueous solutions of ethyl alcohol with a concentration of 100 to 1% vol. alcohol were studied. It was shown that as the concentration of alcohol decreases structural rearrangements occur in solutions, accompanied by non-monotonous changes in the nature, the size of the formed particles, and their percentage content. It was found that structures with a size of hundreds of nm and a negative ζ -potential (domains) reach the highest content in the range of 60-30% vol. alcohol. In this range of alcohol concentration, a relationship between the non-monotonic concentration dependences of the size of domains, ζ -potential, the specific electrical conductivity, and fluorescence intensity (I_{340}) of systems was established, indicating that water-alcohol solutions behave as self-organized dispersed systems.

Keywords: water-ethanol systems, self-organization, dispersed phase, specific electrical conductivity, UV absorption spectra, fluorescence

Financial Support. This work was carried out in the framework of the state assignment «Creation of new generation drugs for the treatment of socially significant diseases and means for their delivery to the affected areas» (No. 125031303660-0), and AAAAA-A21-121011590090-7 on the topic “Kinetics and mechanism of photochemical, cryochemical, and catalytic processes, as well as the creation of new materials and technologies, based on molecular-organized systems.”

For citation: Ryzhkina I.S., Muravtseva K.A., Dokuchaeva I.S., Kostina L.A., Murtazina L.I., Melnikov M.Ya. Structure and Properties of Water-Ethanol Systems // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2025. T. 66. № 6. S. 481–492.

Теоретическая и практическая значимость водно-спиртовых сред на протяжении многих десятилетий привлекает внимание исследователей, занимающихся изучением структурных и физико-химических свойств жидкостей. Водно-этанольные растворы играют важную роль в биологических системах, многих физических и технологических процессах. Этанол как соразтворитель помогает улучшить растворимость лекарств, что повышает их биодоступность и эффективность [1, 2]. Установлено, что вкус и качество алкогольсодержащих напитков могут определяться не только составом содержащихся в них ингредиентов, но и природой супрамолекулярных кластеров, образованных водой и этанолом [3, 4].

Тем не менее при изучении водно-этанольных сред остается много нерешенных вопро-

сов, среди которых можно выделить выявление природы немоного изменения их физико-химических свойств [5–10] и механизмов образования различных структурных ассоциатов в зависимости от соотношения воды и этанола [11–19]. Молекулы этанола амфифильны по своей природе – гидрофильные гидроксильные группы способны взаимодействовать с молекулами воды посредством водородных связей (ВС), тогда как гидрофобные этильные группы склонны к самоассоциации с образованием структур типа мицелл [11]. Различными инструментальными и расчетными методами показано, что в результате гидрофобных эффектов, а также перестройки ВС в водно-этанольных растворах реализуются процессы, приводящие к формированию водных, этанольных и водно-этанольных кластеров [12–19]. В многокомпонентных систе-

мах на основе водно-этанольных растворов формирование супрамолекулярных комплексов связано с дополнительной конкуренцией между гидрофильными и гидрофобными группами каждого из компонентов (воды, этанола, растворенных веществ) [20–22].

Образование в водно-спиртовых растворах молекулярных кластеров подтверждается различными экспериментальными методами, такими как масс-спектрометрия [8, 16], спектроскопия КР [17, 23], ЯМР [15, 24] и дифракция нейтронов [7, 25]. Для изучения взаимодействия между молекулами этанола и воды используют рентгеновскую дифракцию [26], ИК-спектроскопию [13, 15, 27, 28], а также терагерцовую [29] и диэлектрическую спектроскопию [30, 31]. В качестве дополнения к этим методам все чаще применяют квантово-химические исследования смесей этанола и воды [32–36].

В последнее время одним из методов изучения особенностей поведения водно-этанольных растворов становится флуоресцентная спектроскопия [37–44]. На основе анализа УФ-спектров поглощения и флуоресценции [37] обнаружено, что смеси этанола и воды в интервале от 10 до 100 об.% спирта поглощают свет в области 220–300 нм и флуоресцируют при возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 236$ нм) в области 305–345 нм. С помощью флуоресцентной спектроскопии и двумерного корреляционного анализа показана возможность образования супрамолекулярных кластеров в водно-этанольных растворах при концентрации этанола 10–100 об.% [38]. Найдено [7, 17, 37, 38], что состав кластеров, состоящих из нескольких молекул воды и/или этанола, меняется по мере изменения концентрации компонентов, однако структура кластеров остается пока неясной.

В работах, выполненных главным образом методами динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС, ЭРС), а также анализа траектории наночастиц (АТН), атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, посвященных изучению свойств водных растворов органических веществ, в том числе и этанола, показано, что, как правило, в растворах образуются частицы двух типов – небольшие (размером около 1 нм) и масштабные, размер которых может лежать в интервале от десятков до тысяч нанометров [45–51]. Чаще всего размер таких структур занимает промежуточное положение в пределах сотен нанометров, вслед-

ствие чего их обычно называют мезоразмерными доменами (гр. *mesos*–средний). Результатом образования мезоразмерных доменов, их немонотонных концентрационных перестроек является согласованное изменение свойств водных систем многих биологически активных веществ (БАВ) [46, 48, 52–56].

В зависимости от природы веществ временная шкала образования таких структур меняется от нескольких минут до нескольких недель, а период сохранения стабильности – от нескольких дней до нескольких месяцев [48, 53]. Отмечается, что результаты анализа размера частиц чувствительны к чистоте растворенного вещества, следовательно, образованию доменов может способствовать межфазное разделение гидрофобных примесей, содержащихся в растворенном веществе [46, 52]. Изучение тройных систем, включающих воду, органический растворитель (этанол, *трет*-бутанол) и алканы различного строения, моделирующие в концентрациях около 10^{-2} – 10^{-3} М присутствие гидрофобных примесей в водных растворах органических веществ [46], показало, что в них спонтанно образуются отрицательно заряженные (ζ -потенциал до -120 мВ) стабильные коллоидные частицы размером от 30 до 300 нм.

Сопоставление литературных данных [37–44, 46, 48–56] указывает на целесообразность совместного использования методов ДРС, ЭРС и флуоресценции. Подобное исследование представляет собой подход, который, с одной стороны, позволяет напрямую обнаружить и охарактеризовать структуры, образующиеся в определенных интервалах концентраций этанола, а с другой, получить информацию о присущих им в этих интервалах концентраций свойствах.

В качестве объекта исследования с использованием апробированного ранее алгоритма для изучения разбавленных водных растворов БАВ [49–51] выбраны водные растворы широко применяемого этилового спирта из пищевого сырья марки «Альфа», знание свойств которых может быть полезным для понимания поведения более сложных систем на его основе, в том числе и для улучшения качества алкогольсодержащих напитков [3, 4, 43, 44, 57, 58].

Цель работы – изучение самоорганизации, удельной электропроводности, УФ-спектров поглощения и спектров флуоресценции водных растворов этилового спирта с концентрацией от 100 до 1 об.%; обнаружение интервалов концен-

трации спирта с наибольшим содержанием мезоразмерных доменов; установление взаимосвязи между размером и ζ -потенциалом доменов, удельной электропроводностью и интенсивностью наблюдаемой флуоресценции.

Экспериментальная часть

Для приготовления водно-спиртовых растворов использовали бидистиллированную воду и спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья марки «Альфа» (этиловый спирт) с содержанием основного вещества 96,38 об.% производства АО «Татспиртпром», РФ. В используемом спирте содержание всех нормируемых примесей было меньше, чем допускается по ГОСТ 5962–2013 [59]. Анализ содержания примесей в этиловом спирте проводили на газовом хроматографе Agilent 7890B (Agilent Technologies, США) по ГОСТ 0536-20133 [60]. Для подтверждения результатов количественного анализа и контроля правильности идентификации компонентов дополнительно использовали хромато-масс-спектрометрическую систему (Agilent Technologies, США), включающую масс-селективный детектор 5977A (MSD) и газовый хроматограф Agilent 7890B.

Содержание спирта в водных растворах варьировали от 1 до 100 об.%. Все измерения проводили при температуре $25 \pm 0,1$ °C. Растворы готовили на основе свежеприготовленной бидистиллированной воды, в которой с помощью анализатора Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments, Великобритания) фиксировали отсутствие частиц по аналогии с ранее описанным методом [49, 61]. Удельная электропроводность такой воды не превышала 1,5 мкСм/см, поверхностное натяжение составляло $71 \pm 0,5$ мН/м.

Самоорганизация систем изучена методами динамического (ДРС) и электрофоретического (ЭРС) рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments, Великобритания). Расчет значений размера (d) и процентного содержания частиц в единицах интенсивности, индекса полидисперсности (PDI) и ζ -потенциала дисперсной фазы входит в пакет программного обеспечения анализатора Zetasizer Nano ZSP [62].

Данные по удельной электропроводности (χ , мкСм/см) систем получены на кондуктометре inoLab Cond Level 1 (WTW, Германия). Статистическую обработку результатов проводили методом параметрической статистики с помощью программ Microsoft Excel при статистиче-

ской надежности 95%. Ошибки измерения параметров частиц составляли 2–20%.

УФ-спектры поглощения систем регистрировали на спектрофотометре UV/Vis Spectrophotometer Cary100 (Agilent, США) в кварцевых кюветах толщиной 1 см. УФ-спектры получены при температуре $25 \pm 0,1$ °C за вычетом базовой линии воды, используемой для приготовления растворов. Спектры воспроизведены многократно, различий в спектрах параллельно приготовленных образцов не обнаружено.

Спектры флуоресценции регистрировали на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse (Agilent, США) со скоростью сканирования 30 нм/мин, температуре $25 \pm 0,1$ °C.

Спектрофотометр UV/Vis Spectrophotometer Cary 100 и флуоресцентный спектрофотометр Cary Eclipse оснащены элементом Пельтье, который позволяет проводить измерения при заданной температуре с точностью $\pm 0,1$ °C.

На концентрационных зависимостях интенсивности флуоресценции (I) приведено стандартное отклонение, полученное путем обработки значений трех измерений образца. Расхождения между результатами параллельных экспериментов не превышали 20%. В качестве меры интенсивности флуоресценции использовали величину интенсивности в максимуме полосы испускания 340 нм.

Обсуждение результатов

Изучение методами ДРС и ЭРС выдержанных в течение суток водных растворов спирта в диапазоне концентраций от 100 до 1 об.% показало, что водно-спиртовые растворы практически во всем изученном концентрационном диапазоне представляют собой сложные системы, в которых по мере разбавления происходят значительные структурные перестройки, сопровождающиеся изменением размера (d) и ζ -потенциала образующихся частиц, их процентного содержания (N), а также индекса полидисперсности (PDI), характеризующего размерную однородность частиц и упорядоченность систем [46, 62].

В интервале 100–80 об.% спирта в нем присутствуют частицы размером в тысячи нанометров, а также превосходящие их по процентному содержанию частицы с размером в сотни нанометров. Частицы, образующиеся в интервале высоких концентраций спирта, в литературе интерпретированы как цепочечные сети из молекул этанола, которые перестраиваются в присутствии воды с образованием так называемых

«микросегрегированных доменов», содержащих в своем составе водные кластеры [36]. Отмечается, что ВС в водных кластерах более прочные, чем в обычной воде [36], т.е. вода в кластерах может быть поляризована аналогично воде в обращенных мицеллах [63] поверхностно-активных веществ (ПАВ). При больших концентрациях спирта 100–80 об.% проявляется размерная неоднородность частиц, что затрудняет корректную оценку их процентного содержания и размера. Начиная с концентрации 70 об.% спирта (рис. 1, *a*) и ниже, в растворе образуются частицы размером не только в тысячи и сотни нанометров, но и частицы размером около 1 нм. Частицы размером в сотни нанометров, ранее [46, 48–56] обнаруженные в водных растворах некоторых органических веществ, в том числе одноатомных алифатических спиртов [46, 52–56], в широком интервале концентраций растворенного вещества, отнесены к мезоразмерным доменам.

Частицы размером ~1 нм, так называемые «мицеллоподобные» структуры [48–51], выявляют, как правило, в водных растворах низкомолекулярных амфифильных соединений – ги-

дротропов, типичным представителем которых является этанол. Мицеллоподобные структуры представляют собой динамические образования, состоящие главным образом из молекул вещества (~60%), а также воды. Поскольку в водно-этанольных растворах показана возможность образования кластеров, содержащих небольшое число молекул воды и этанола [7, 17, 37, 38], то, вероятно, обнаруженные структуры размером ~1 нм являются такими кластерами, которые аналогично мицеллам ПАВ могут переорганизовываться в зависимости от соотношения этанола и воды [36].

В интервале от 60 до 30 об.% спирта наблюдается бимодальное распределение частиц с размером от ~1 нм до сотен нанометров (рис. 1, *б, в*), ζ -потенциал которых лежит в интервале от –3,8 до –7,7 мВ. Исключение составляет 50%-й спиртовый раствор (рис. 1, *д*), в котором формируются только домены.

В растворах с концентрациями спирта в интервале 20–10 об.% выявлено распределение частиц по размеру, аналогичное представленному на рис. 1, *a*. При концентрациях ниже 10 об.%

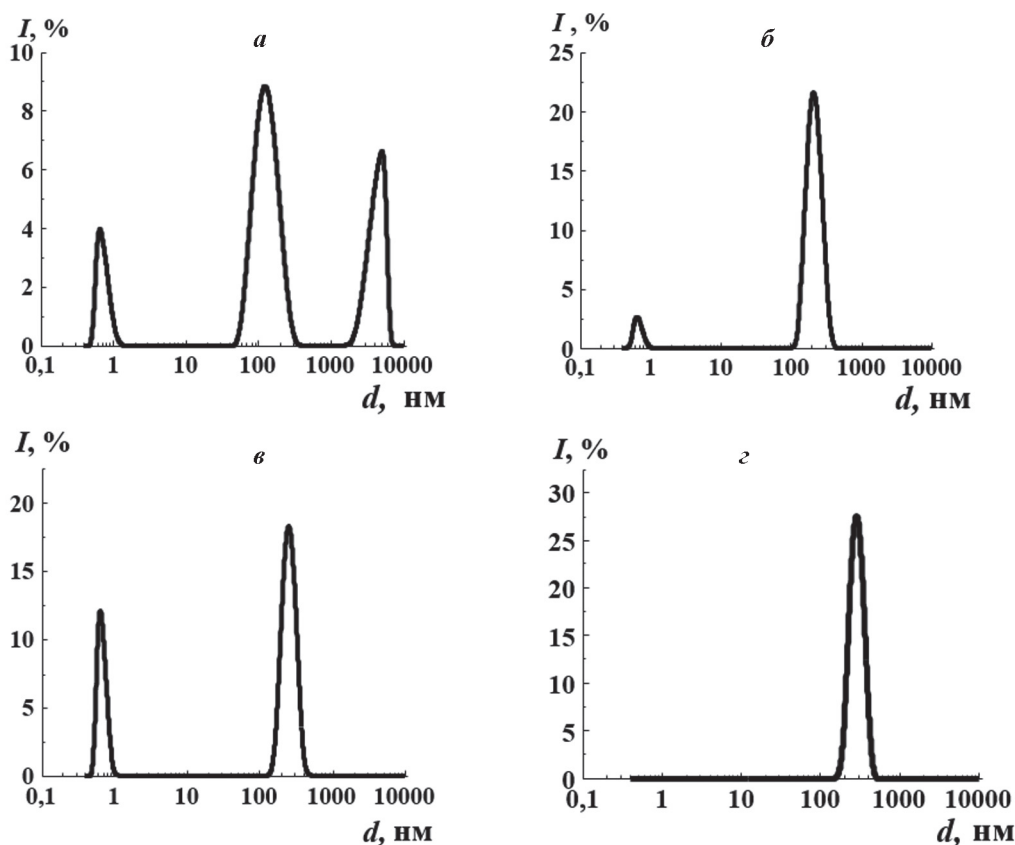


Рис. 1. Распределения размеров частиц по интенсивности в водно-этанольных растворах, содержащих 70 (*a*), 45 (*б*), 20 (*в*), 50 (*д*) об.% спирта

показаны увеличение модальности размерного распределения частиц и рост содержания частиц размером в тысячи нанометров.

Таким образом, по мере разбавления растворов спирта в них происходят структурные перестройки, наиболее очевидные при 70 и 20 об.% спирта, в ходе которых немонотонно изменяются такие характеристики, как размер и заряд частиц, а также соотношение частиц того или иного размера и их размерная однородность, оцениваемая с помощью величин диаметра (d) и ζ -потенциала частиц, процентного содержания частиц разного размера (N) и индекса полидисперсности (PDI) [46, 62].

Найдено, что в интервалах 100–80 и 10–1 об.% спирта PDI имеет величину около 0,8, что указывает на размерную неоднородность частиц и ограничивает возможность корректной оценки процентного содержания доменов и мицеллоподобных структур. В связи с этим дальнейшее рассмотрение перенесено нами на водно-спиртовые растворы в диапазоне 70–20 об.% спирта, в котором PDI лежит в интервале 0,7–0,15, методически позволяющем следить за происходящими перестройками системы с участием доменов и мицеллоподобных структур, контролируя их процентное содержание (рис. 2).

Рассмотрим концентрационные зависимости процентного содержания доменов (рис. 2, кри-

вая 1), образующихся в изученных растворах, и индекса полидисперсности систем (рис. 2, кривая 2). Как видно из рисунка 2 (кривая 1), зависимость содержания доменов от концентрации спирта носит выраженный немонотонный характер: сначала в интервале от 70 до 50 об.% по мере уменьшения концентрации спирта содержание доменов возрастает от 45 до 100%, а затем снижается до 60% и практически выходит на плато в интервале концентрации спирта от 40 до 20 об.%. Значение PDI (рис. 2, кривая 2) по мере снижения концентрации спирта в тех же самых концентрационных интервалах сначала уменьшается от 0,7 до 0,15 при 50 об.% спирта, а затем растет от 0,15 до 0,4 при 40–35 об.%, до 0,5 при 30 об.% и до 0,65 при 20 об.% спирта.

В более узком диапазоне (60–30 об.% спирта) PDI немонотонно изменяется от 0,5 до 0,15 с минимальным значением (рис. 2, кривая 2) при концентрации 50 об.%, где достигаются максимальное содержание (рис. 2, кривая 1) и размерная однородность доменов (рис. 1, d), что свидетельствует об устойчивости систем при этих значениях концентрации. При концентрации спирта 40–30 об.% содержание доменов незначительно падает, а PDI растет по сравнению с 50 об.%, однако эти изменения происходят в пределах значений, при которых установление размера и заряда доменов с помощью их ус-

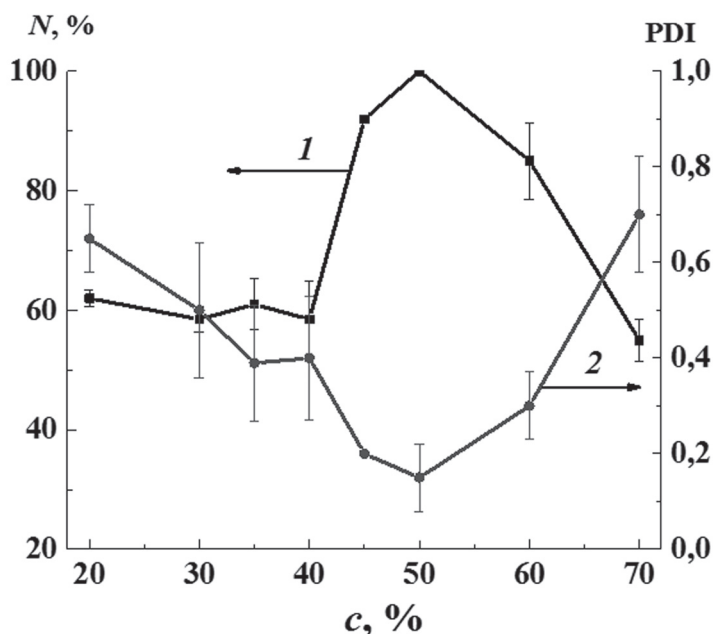


Рис. 2. Зависимость процентного содержания (N , %) частиц размером в сотни нанометров (доменов) (1) и индекса полидисперсности (PDI) (2) от концентрации (об.%) спирта

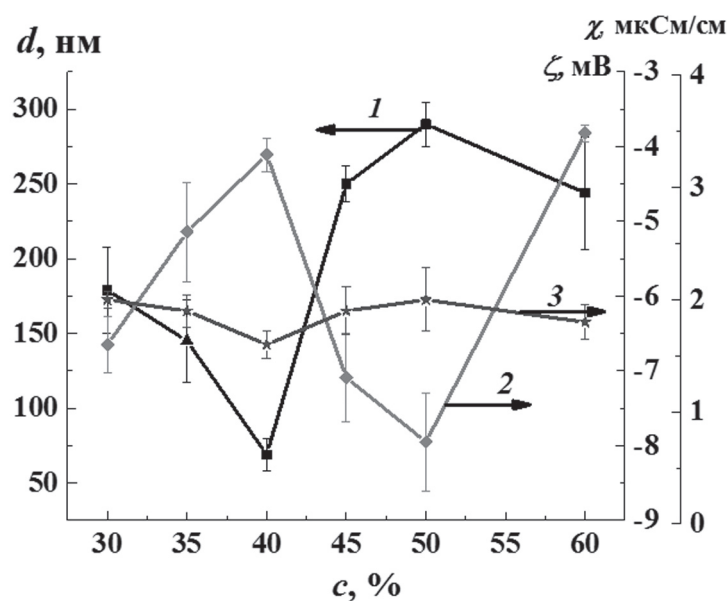


Рис. 3. Зависимость размера (d) (1), ζ -потенциала доменов (2) и удельной электропроводности (χ) растворов (3) от концентрации (об.%) спирта

редненного диаметра (d) и ζ -потенциала считается возможным [62], как и построение концентрационной зависимости параметров доменов (рис. 3, кривые 1, 2).

Концентрационная зависимость размера доменов, лежащих в интервале от 290 до 70 нм, носит немонотонный характер с максимумом при 50 об.% и минимумом при 40 об.% спирта (рис. 3, кривая 1). На рис. 3 (кривая 2) представлена зависимость ζ -потенциала доменов, отрицательное значение которого по мере разбавления немонотонно изменяется в интервале от $-7,7$ до $-3,8$ мВ. Увеличение размеров домена в интервале 60–50 и 40–30 об.% спирта и уменьшение в интервале 50–40 об.% сопровождается увеличением и уменьшением отрицательного ζ -потенциала. Согласованное поведение размера и ζ -потенциала частиц размером в сотни нанометров, образующихся в водно-спиртовых растворах в диапазоне концентраций от 60 до 30 об.%, позволяет характеризовать эти растворы как дисперсные системы, а формирующиеся в них отрицательно заряженные домены как дисперсную фазу [64].

Таким образом, наибольший размер и ζ -потенциал доменов достигается в интервале 60–45 об.% (рис. 3). При 40 об.% спирта происходит перестройка водно-спиртовой системы, наблюдается существенное изменение параметров доминирующей дисперсной фазы и снижение ее процентного содержания. Выявленная в

диапазоне концентраций от 60 до 30 об.% спирта трансформация дисперсной фазы (доменов) характерна для водных самоорганизованных дисперсных систем многих БАВ [49–51].

Во многих случаях при уменьшении концентрации БАВ и достижении пороговой концентрации (около 10^{-4} – 10^{-8} М) домены перестраиваются с образованием дисперсной фазы иной природы – наноассоциатов, у которых аналогично доменам по мере разбавления немонотонно меняются размер (до сотни нанометров) и отрицательный ζ -потенциал. Это находит свое отражение в согласованном изменении физико-химических, спектральных и биологических свойств систем [49–51]. Основное различие наноассоциатов и доменов заключается в способности последних формироваться как в присутствии, так и в отсутствие низкочастотных электромагнитных полей (ЭМП), в то время как для образования наноассоциатов низкочастотные ЭМП необходимы.

На рис. 3 (кривая 3) приведена зависимость удельной электропроводности (χ) от концентрации спирта в интервале от 60 до 30 об.%. Видно, что с уменьшением концентрации спирта значения χ изменяются немонотонно и согласованно со значениями ζ -потенциала доменов, достигая экстремумов при 50 и 40 об.% спирта. Это означает, что немонотонное изменение удельной электропроводности в интервале 60–30 об.% спирта может быть обусловлено образованием

и перестройкой отрицательно заряженных доменов аналогично тому, как это происходит в дисперсных системах, в которых образуются наноассоциаты [49–51].

В УФ-спектрах растворов с концентрацией в интервале 70–20 об.% спирта, полученных за вычетом базовой линии воды, используемой для их приготовления, имеет место поглощение в области 200–230 нм и (гораздо менее интенсивное) в области 260–280 нм, что характерно для спектров воды [45, 47, 65, 66], входящей в состав дисперсных фаз, образующихся в разбавленных водных системах БАВ [50, 51, 65]. Измерения УФ-спектров растворов по мере разбавления показывают наличие различий в интенсивности поглощения, носящих немонотонный характер. Наблюдаемые немонотонные изменения значений A_{225} по мере разбавления растворов спирта сходны с изменениями процентного содержания доменов и их размера (рис. 2, 3, кривые 1). Эти данные согласуются с результатами работ [45, 47, 50, 51, 65, 66], в которых показано, что наличие полос поглощения в области 215–230 и 260–280 нм в водных системах связано с образованием водно-молекулярной отрицательно заряженной дисперсной фазы размером в сотни нанометров.

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 230$ нм) растворов в интервале кон-

центраций 100–1 об.% спирта (спектры 1–12). Спектры представляют собой широкие полосы в диапазоне 290–425 нм, в которых можно выделить максимумы при 300 и 340 нм. Форма спектров в области изученных концентраций спирта аналогична спектрам высоко разбавленных водных дисперсных систем БАВ [50, 51].

Полоса с максимумом при 300 нм, как правило, присутствует в спектрах флуоресценции разбавленных водных дисперсных систем БАВ и идентична полосе флуоресценции бидистиллированной воды, полученной методом многократных десятичных разбавлений [50, 51]. Эта полоса становится доминирующей в спектрах флуоресценции разбавленных растворов БАВ, в которых методом ДРС выявлена неоднородность распределения частиц (высокий PDI).

Как видно из спектров на рис. 4, значение интенсивности полосы с максимумом при 340 нм (I_{340}) изменяется немонотонно по мере уменьшения концентрации спирта и увеличения концентрации воды. В интервале от 100 до 60–50 об.% спирта I_{340} незначительно растет (рис. 4, спектры 1–6), а затем (в интервале от 50 до 1 об.% спирта) немонотонно снижается почти в 40 раз (рис. 4, спектры 6–12).

Методом ДРС при больших концентрациях спирта 100–80 об.% нами выявлена неоднородность размерного распределения частиц, не ис-

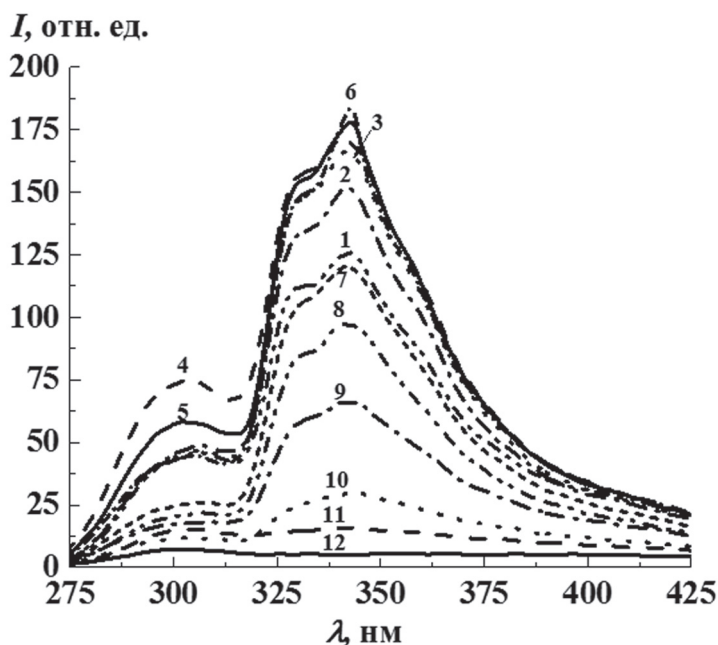


Рис. 4. Спектры флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 230$ нм) водно-этанольных растворов, содержащих 100 (1), 90 (2), 80 (3), 70 (4), 60 (5), 50 (6), 40 (7), 35 (8), 30 (9), 20 (10), 10 (11), 1 (12) об.% спирта

ключающая возможности образования этанольно-водных структур. В интервале 70–20 об.% спирта немонотонность изменения I_{340} , вероятно, связана с тем, что водно-спиртовой раствор представляет собой сложную самоорганизованную систему, в которой полоса с максимумом при $\lambda_{em} = 340$ нм обусловлена образованием и перестройкой доменов.

Из данных рис. 4 видно, что интенсивность полосы флуоресценции достигает максимума при 60–50 об.% спирта (спектры 5, 6), когда наблюдается наибольшее содержание доменов с максимальным размером и ζ -потенциалом (рис. 2, 3). При дальнейшем снижении концентрации спирта наиболее резкое уменьшение I_{340} происходит в интервале от 40 до 20 об.%, в котором размерная однородность доменов становится меньше и увеличивается содержание мицеллоподобных агрегатов.

Аналогия между поведением разбавленных дисперсных систем БАВ и изученных водно-спиртовых растворов прослеживается в выявленной для последних характерной особенности [50, 51, 65]. Ранее показано, что удобным маркером образования дисперсной фазы типа наноассоциатов может служить значение отношения (R) интенсивностей флуоресценции полос 340 (I_{340}) и 300 (I_{300}). В случае образования наноассоциатов значение R , как правило, больше единицы, т.е. в спектре упорядоченной системы полоса с максимумом при $\lambda_{em} = 340$ нм является доминирующей, а максимальное значение R равно приблизительно $1,6 \pm 0,4$ [50, 51, 65].

В случае водно-спиртовых растворов аналогично разбавленным системам БАВ наибольшие значения R , лежащие в интервале 3,1–4,9 ($R_{cp} = 4,0 \pm 0,9$), выявлены в спектрах упорядоченных систем ($PDI = 0,15–0,5$) в диапазоне 60–30 об.% спирта. Ниже и выше этого интервала концентраций спирта значение R уменьшается согласованно с ростом разупорядочения систем, т.е. с увеличением PDI . Так, в случае системы с 20 об.% спирта ($PDI = 0,65$) значение R равно 2,5, в системе с 70 об.% спирта ($PDI = 0,7$) $R = 2,3$, а в растворах с 10 об.% спирта ($PDI = 0,8$) $R = 1,1$. Таким образом, аналогично разбавленным водным растворам БАВ немонотонные изменения I_{340} и R в спектрах водно-спиртовых систем в установленном интервале образования доменов (70–20 об.% спирта) связаны со способностью систем к формированию однородной по размеру дисперсной фазы (доменов) и их перестройке по мере разбавления. Данные, полученные

при изучении флуоресценции водно-спиртовых систем в интервале 70–20 об.% спирта и разбавленных водных систем БАВ, в которых образуются дисперсные фазы типа доменов и наноассоциатов, подтверждают сделанные с помощью анализа траекторий наночастиц выводы [51] о том, что самоорганизация и свойства разбавленных водных систем являются сложными процессами, несвязанными напрямую с концентрацией растворенного вещества, а образование необычной дисперсной фазы (наноассоциатов и доменов размером в сотни нанометров) обусловлено, прежде всего, структурами воды. Перестройка доменов и наноассоциатов по мере разбавления сопровождается немонотонным изменением не только их параметров, но и их числа, что существенным образом отражается на свойствах системы в целом [51].

На рис. 5 приведена немонотонная зависимость интенсивности флуоресценции ($\lambda_{ex} = 230$ нм, $\lambda_{em} = 340$ нм) (I , кривая 1) и размера доменов (d , кривая 2) в интервале от 60 до 35 об.% спирта, в котором, как показано выше, происходят существенные перестройки дисперсной фазы и образование упорядоченных систем. Данные рис. 5 свидетельствуют о согласованном изменении параметров доменов (взаимосвязь d и ζ -потенциала продемонстрирована на рис. 2) и интенсивности флуоресценции. О наличии значимой взаимосвязи между I_{340} и размером доменов свидетельствует величина коэффициента корреляции, равная 0,80 ($p = 0,04$).

Таким образом, изучение самоорганизации, удельной электропроводности, УФ-спектров поглощения и флуоресценции ($\lambda_{ex} = 230$ нм) водных растворов спирта с концентраций спирта от 100 до 1 об.% показало, что в интервалах 100–80 и 10–1 об.% спирта растворы характеризуются высокой размерной неоднородностью частиц (PDI около 0,8). По мере снижения концентрации спирта в интервале от 70 до 20 об.% в растворах происходят структурные перестройки, в ходе которых немонотонно изменяется размерная однородность частиц и упорядоченность систем (PDI от 0,7 до 0,15), что позволило определить процентное содержание преобладающих в системах частиц (доменов) (рис. 1, 2).

В интервале концентраций спирта 60–30 об.% на основе данных ДРС о высоком содержании доменов и упорядоченности систем (PDI от 0,5 до 0,15) построены немонотонные концентрационные зависимости размера и ζ -потенциала (рис. 3) и установлена взаимосвязь параметров

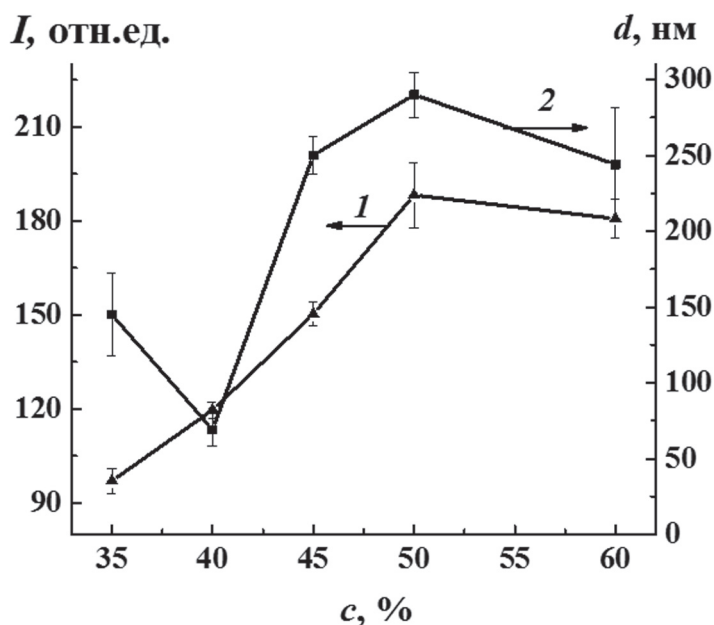


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции (I) ($\lambda_{\text{ex}} = 230$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 340$ нм) (1) и размеров доменов (d) (2) от концентрации (об.%) спирта

доменов. Полученный результат дает возможность рассматривать водно-спиртовые растворы в указанном интервале концентраций как самоорганизованные дисперсные системы, немонокотонные изменения свойств которых аналогично водным разбавленным дисперсным системам многих биологически активных веществ связаны с изменениями параметров дисперсной фазы размером в сотни нанометров – доменов или наноассоциатов [51]. Подтверждением этому является выявленная взаимосвязь немонотонных концентрационных зависимостей параметров доменов, удельной электропроводности систем (рис. 3), а также интенсивности флуоресценции в полосе с максимумом при 340 нм (I_{340}) (рис. 5).

Таким образом, найдено, что форма спектров флуоресценции ($\lambda_{\text{ex}} = 230$) водно-спиртовых растворов, содержащих полосу с максимумом при 340 нм, аналогична спектрам разбавленных водных дисперсных систем, в которых образуются наноассоциаты, содержащие структурированные молекулы воды [51]. Этот факт, а также немонотонные изменения I_{340} и значения отношения интенсивности флуоресценции полос при 340 и 300 нм, происходящие в соответствии с изменением PDI и содержанием доменов по мере уменьшения концентрации спирта в интервале 70–20 об.%, позволяют считать, что полоса с максимумом при 340 нм связана с образованием и перестройкой доменов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumari L., Choudhari Y., Patel P., Gupta G.D., Singh D., Rosenholm J.M., Bansal K.K., Kurmi B.D. // *Life*. 2023. Vol. 13. P. 1099.
- Smirnov V.I., Badelin V.G. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014. V. 88. P. 2087.
- Bai H.J., Li Y., Wu Y. // *J. Mol. Liq.* 2023. 123057.
- Li H.S., Bai H. J., Li Y., Wu Y. // *Supramolecular Materials*. 2025. 100094.
- Franks F.T., Ives D. J. G. // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. 1966. Vol. 20. P. 1.
- Onori G., Santucci A. // *J. Mol. Liq.* 1996. Vol. 69. P. 161.
- Dixit S., Crain J., Poon W.C., Finney J.L., Soper A.K. // *Nature*. 2002. Vol. 416. P. 829.
- Wakisaka A., Matsuura K. // *J. Mol. Liq.* 2006. Vol. 129. P. 25.
- Bulavin L.A., Gotsul'skii V.Y., Malomuzh N.P., Chechko V.E. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. Vol. 65. P. 851.
- Böhmer R., Gainaru C., Richert R. // *Physics Reports*. 2014. Vol. 545 (4). P. 125.
- Böhm F., Schwaab G., Havenith M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. P. 9981.
- Li R., D'Agostino C., McGregor J., Mantle M.D., Zeitler J.A., Gladden L.F. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. Vol. 118 (34). P. 10156.
- Nedić M., Wassermann T.N., Larsen R.W., Suhm M.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 14050.
- Yang D., Wang H. // *J. Cluster Sci.* 2013. Vol. 24. P. 485.

15. Mizuno K., Miyashita Y., Shindo Y., Ogawa H. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99 (10). P. 3225.
16. Nishi N., Takahashi S., Matsumoto M., Tanaka A., Muraya K., Takamuku T., Yamaguchi T. // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99 (1). P. 462.
17. Dolenko T.A., Burikov S.A., Dolenko S.A., Efitov A.O., Plastinin I.V., Yuzhakov V.I., Patsaeva S.V. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119 (44). P. 10806.
18. Skopinov S.A., Bodrova M.V., Jablon M.P.R., Pollack G.H., Blyakhman F.A. // *J. Sol. Chem.* 2017. Vol. 46. P. 626.
19. Pradhan T., Ghoshal P., Biswas R. // *J. Chem. Sci.* 2008. Vol. 120. P. 275.
20. Зуева О.С., Макарова А.О., Хайрутдинов Б.И. и др. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2021. № 6. С. 1185.
21. Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П. // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2020. № 7. С. 1316.
22. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ninham B.W., Chirikov S.N., Chaikov L.L., Penkov N.V., Kozlov V.A., Gudkov S.V. // *ACS omega.* 2020. Vol. 5 (24). P. 14689.
23. Kuzmin V.V., Kuznetsov S.M., Novikov V.S., Ustynyuk L.Y., Ivchenko P.V., Nikolaeva G. Y., Sagitova E.A. // *Results in Chemistry.* 2024. Vol. 7. 101293.
24. Coccia A., Indovina P.L., Podo F., Viti V. // *Chem. Phys.* 1975. Vol. 7 (1). P. 30.
25. Soper A.K., Dougan L., Crain J., Finney J.L. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110 (8). P. 3472.
26. Matsumoto M., Nishi N., Furusawa T., Saita M., Takamuku T., Yamagami M., Yamaguchi T. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1995. Vol. 68 (7). P. 1775.
27. Burikov S., Dolenko T., Patsaeva S., Starokurov Y., Yuzhakov V. // *Mol. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 2427.
28. Hu Y.J., Fu H.B., Bernstein E.R. // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125 (15). P. 154305.
29. Chakraborty S., Pyne P., Mitra R.K., Mahanta D.D. // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 382. P. 121998.
30. Sarkar S., Saha D., Banerjee S., Mukherjee A., Mandal P. // *Chem. Phys. Lett.* 2017. Vol. 678. P. 65.
31. Petong P., Pottel R., Kaatz U. // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104 (32). P. 7420.
32. Patla A., Pal J., Guleria K., Subramanian R. // *Mol. Phys.* 2024. e2325046.
33. Монахова Ю.Б., Рубцова Е.М., Варламова Т.М., Муштакова С.П. // *Жур. Физ. Хим.* 2012. Vol. 86 (3). P. 449.
34. Zhao H., Tan Y., Zhang R., Zhao Y., Zhang C., Zhang X. C., Zhang L. // *Optics Express.* 2021. Vol. 29 (22). P. 36379.
35. Gereben O. // *J. Mol. Liq.* 2015. Vol. 211. P. 812.
36. Požar M., Lovrinčević B., Zoranić L., Primorać T., Sokolić F., Perera A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 23971.
37. Liu Y., Luo X., Shen Z., Lu J., Ni X. // *Optical review.* 2006. Vol. 13. P. 303.
38. Jia X.Q., Li Y., Zhang C.X., Gao Y.C., Wu Y. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1219. P. 128569.
39. Liu Y., Peng C.D., Lan X.F., Luo X.S., Shen Z.H., Lu J., Ni X.W. // *Acta Physica Sinica.* 2005. Vol. 54 (11). P. 5455.
40. Ying L., Chun-Yuan S., Xiao-Sen L., Jian L., Xiao-Wu N. // *Chinese Physics.* 2007. Vol. 16 (5). P. 1300.
41. Liu Y., Shao H., Ni X., Lu J. // *Chinese Optics Letters.* 2008. Vol. 6 (2). P. 154.
42. Wu B., Liu Y., Han C., Luo X., Lu J., Ni X. // *Chinese Optics Letters.* 2009. Vol. 7 (2). P. 159.
43. Поляков В.А., Абрамова И.М. // *Техника и технология пищевых производств.* 2012. Vol. 3 (26). С. 85.
44. Sádecká J., Uričková V., Jakubíková M. // *Applications of Molecular Spectroscopy to current research in the chemical and biological sciences.* 2016. P. 339.
45. Pollack G.H. *The Fourth Phase of Water: Implications for Energy, Life, and Health// Biological, Physical and Technical Basics of Cell Engineering,* 2018, P. 309.
46. Rak D., Sedlak M. // *Langmuir.* 2023. Vol. 39. 4. P. 1515.
47. Elia V., Oliva R., Napoli E., Germano R., Pinto G., Lista L., Niccoli M., Toso D., Vitiello G., Trifuoggi M., Giarra A., Yinnon T. A. // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 268. P. 598.
48. Kononov L.O. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. 46718.
49. Коновалов А.И., Рыжкина И.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 1. С. 1.
50. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Сергеева С.Ю., Рыжкин С.А., Мельников М.Я. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2023. Т. 64. № 6. С. 526.
51. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2024. Vol. 73. № 12. P. 3487.
52. Sedlak M. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 4329.
53. Sedlak M. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 4339.
54. Sedlak M. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 13976.
55. Sedlak M., Rak D. // *J. Phys. Chem. B.* 2013. Vol. 117. № 8. P. 2495.
56. Sedlak M., Rak D. // *J. Phys. Chem. B.* 2014. Vol. 118. P. 2726.
57. Morishima K., Nakamura N., Matsui K., Tanaka Y., Masunaga H., Mori S., Iwashita T., Li X., Shibayama M. // *J. Food Sci.* 2019. Vol. 84. P. 59.
58. Koga K., Yoshizumi H. // *J. Food Sci.* 1979. Vol. 44. P. 1386.
59. ГОСТ 5962-2013. Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия.
60. ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей.
61. Рыжкина И.С., Сергеева С.Ю., Муртазина Л.И., Ахметзянова Л.Р., Кузнецова Т.В., Князев И.В., Петров А.М., Докучаева И.С., Коновалов А.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. С. 334.
62. <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf>
63. Ревина А.А. // *РЭНСИТ.* 2020. Т. 12. № 1. С. 129.
64. Сумм Б.Д. *Основы коллоидной химии* // М., 2006. 240 с.
65. Ryzhkina I.S., Kostina L.A., Murtazina L.I., Sergeeva S.Yu., Muravtseva K.A., Dokuchaeva I.S., Kuznetsova T.V., Petrov A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2025. Vol. 74. № 1. P. 235.
66. Ло Ш., Ли В. // *Рос. хим. ж.* 1999. Т. 43. № 5. С. 40 [Lo Sh., Li V. // *Zh. Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.).* 1999. Vol. 43. № 5. P. 40.]

Информация об авторах

Ирина Сергеевна Рыжкина – вед. науч. сотр. лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Россия, доцент, докт. хим. наук (irina.s.ryzhkina@mail.ru);

Кристина Александровна Муравцева – мл. науч. сотр. лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Россия (kmeleshenko@inbox.ru);

Ирина Сергеевна Докучаева – доцент Казанского национального исследовательского технологического университета Института пищевых производств и биотехнологии, кафедра «Оборудования пищевых производств», г. Казань, Россия, канд. хим. наук (183561@mail.ru);

Лариса Алексеевна Костина – мл. науч. сотр. лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, Россия (kostinalarisa@iopc.ru);

Ляйсан Ильдусовна Муртазина - науч. сотр. лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», канд. хим. наук (LIMurt@yandex.ru);

Михаил Яковлевич Мельников – зав. кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, докт. хим. наук, профессор (melnikov46@mail.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.04.2025;
одобрена после рецензирования 16.04.2025;
принята к публикации 25.05.2025.