

ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННОЇ АСОЦІАЦІЇ БАРВНИКІВ З ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Шаповалов С. А., Пономарьов В. К., Бутенко С. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, Україна
serghey.a.shapovalov@karazin.ua

Розвиток спектрально-люмінесцентних методів ініціює систематичні дослідження явища асоціації з участю барвників у розчинах. Така асоціація інструментально фіксується при доволі низьких концентраціях частинок 10^{-7} – 10^{-5} моль/л [1, 2]. Системи «органічний барвник + ПАР» є одними з найбільш досліджуваних, оскільки практично не існує такого класу барвників, який би не «випробовувався» у контексті взаємодії з ПАР.

У даній роботі розглянуто асоціацію катіонного барвника (хінальдиновий синій, ХС) з аніонними барвниками (етилеозин, ЕЕ, родамін 200 С, Р200С), а також цих барвників з поверхнево-активними речовинами (катіонною – цетилпіридиній бромід, аніонною – додецилсульфат натрію, ДСН, неіонною – тритон Х-100, ТХ). Для вирішення розрахункових завдань залучені методи комп'ютерного моделювання: молекулярно-механічні (ММ+, AMBER) та напівемпіричні квантовохімічні (AM1, PM3).

Визначені оптимальні значення RMS-градієнту (градієнт збіжності двох послідовних ітерацій, ккал/моль). При визначенні оптимальної геометрії структур для систем RMS-градієнт задавався рівним 0,005 та 0,1 у випадках водного боксу. У напівемпіричних методах RMS-градієнт дорівнював 0,1 для вакууму та 1,0 для систем з розчинником. Такі значення обумовлені тим, що при поступовому зменшенні RMS-градієнту зміни повної енергії системи (Е) стають незначними, що як приклади наведено у таблиці.

RMS	Е, ккал/моль		
	P200C (MM+)	P200C+H ₂ O (AMBER)	P200C-EE+H ₂ O (AMBER)
1	42,5	-126,1	-755,5
0,5	42,2	-158,2	-762,1
0,1	41,6	-160,3	-831,7
0,05	41,5	-160,3	-831,7
0,01	41,5	-160,3	-831,7
0,005	41,5	-160,3	-831,7

Як показують результати розрахунків і спектрофотометричних вимірювань, ПАР здатні до асоціації з барвниками при концентраціях, які значно нижче за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ). Методами AM1 та PM3 визначена енергетика асоціатів «барвник + ПАР» (значення стандартних ентальпій утворення) для стехіометрії 1:1, яка впливає з даних спектрофотометричних досліджень.

Енергетична вигідність взаємодій між катіоном барвника і неіонним ПАР підтверджуються доволі високими значеннями виграшу ентальпії утворення відповідного асоціату, які суттєво перебільшують статистичну похибку розрахунків, що дорівнює 6 ккал/моль. Наприклад, для асоціату ХС-ДСН цей виграш становить 373 ккал/моль (AM1) або 314 ккал/моль (PM3). Нами також встановлено, що барвник ХС може бути використаний для кількісного визначення ККМ неіонної ТХ.

1. Shapovalov S. A. Cation-anionic association of Organic Dyes in Aqueous Solutions: Structure and Properties of Associates / S. A. Shapovalov // Modern Org. Chem. Res. – 2017. – Vol. 2, № 4. – P. 195 – 203.

2. Shapovalov S. A. Processes of Self-association of Dyes in Solutions / S. A. Shapovalov. – Riga: Academic Publishing of European Union, 2018. – 122 p. - ISBN-13: 978-613-9-82294-2.