

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА БУДОВА БАГАТОАТОМНИХ АСОЦІАТИВ З УЧАСТЮ БАРВНИКІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА У СЕРЕДОВИЩАХ З ДОБАВКАМИ ПАР

Шаповалов С.А., Мчедлов-Петросян М.О., Лагута А.М., Пономарьов В.К.

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

Явище асоціації молекулярних або іонних форм органічних барвників у розчинах різної природи уважно вивчається протягом останнього десятиліття. Підвищений науковий інтерес до взаємодій багатоатомних частинок пояснюється, зокрема, тим фактом, що асоціація барвників може істотним чином впливати на спектральні властивості розчину. Як результат прояву міжмолекулярних взаємодій, асоціація супроводжується посиленням або послабленням інтенсивності спектральних смуг. Накопичені експериментальні спостереження свідчать про те, що при звичайних умовах барвникам різних класів (родамінам, ціанінам, оксиксантенам та іншим [1–3]) властива різнорідна асоціація саме у водних розчинах. Вже при малих концентраціях (на рівні $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) між протилежно зарядженими іонами барвників утворюються стійкі стехіометричні асоціати. З'єднання багатоатомних частинок у воді відбувається завдяки прояву гідрофобних, дисперсійних, π -електронних взаємодій і кулонівських сил, навіть незважаючи на порівняно високе значення відносної діелектричної проникності середовища. Доволі низький рівень концентрацій частинок спричинив залучення до досліджень досить чутливих інструментальних методів, насамперед спектральних (флуоресцентна й абсорбційна спектроскопія). Крім того, з'ясування будови та розрахунок ентальпії утворення іонів та асоціатів потребує застосування напівемпіричних квантовохімічних методів (AM1, PM3).

Мета дослідження: встановити фактори (величина заряду, структурні особливості протиіонів, наявність у розчині іонних поверхнево-активних речовин (ПАР)), які впливають на взаємодію одно- або двозарядних аніонів деяких барвників з катіонними ціаніновими барвниками ((2-[2-(4-диметиламіно)феніл]етеніл-1-етилхіноліній) (хінальдиновий червоний, ХЧ⁺), ((1-етил-2-[3-(1-етил-1Н-хінолін-2-іліден)-пропеніл]-хіноліній) (пінаціанол, ПЦ⁺)) при утворенні у водному розчині різнорідних асоціатів типу «іон барвника + органічний протиіон». Вирішувалися такі завдання: встановити оптимальні умови різнорідної асоціації та визначити спектральні й рівноважні характеристики асоціатів; 2) на підґрунті отриманих експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків молекулярних діаграм барвників, виконаних напівемпіричними методами, визначити найбільш ймовірну будову асоціатів барвників та стандартні ентальпії їх утворення (ΔH°_f); 3) встановити вплив добавок іонних ПАР на асоціат в широкому інтервалі концентрацій ПАР.

Приклад спектральних змін у системах «сульфоталеїн + ціанін», що відбуваються при додаванні зростаючої кількості аніонного барвника до катіонного, представлений на рис. 1. З експериментальних даних випливає, що у разі однозарядного аніона стехіометричне співвідношення катіон : аніон дорівнює 1 : 1 ($\text{St}^+ \cdot \text{NAn}^-$), а двозарядного — 2 : 1 ($(\text{St}^+)_2 \cdot \text{An}^{2-}$). Стійкість асоціатів БКП з ПЦ ($\lg K_{\text{ас}}$ становить, відповідно, $6,67 \pm 0,05$ та $11,07 \pm 0,10$) помітно вище, ніж асоціатів БКП з

ХЧ ($\lg K_{as}$ $4,78 \pm 0,06$ та $8,23 \pm 0,04$), що пояснюється більшою гідрофобністю і розвиненістю π -електронної системи ПЦ.

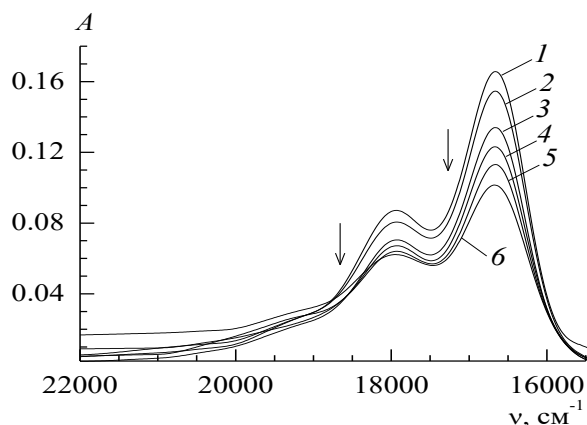


Рис. 1. Зміна світлопоглинання ПЦ ($C_{ПЦ} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л) при додаванні бромкрезолового пурпурового (БКП): $C_{БКП} = 0$ (1) ... $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (6). Товщина поглинаючого шару 5,00 см. Розчини порівняння — вода (1) і розчин БКП у відповідній концентрації (2–6).

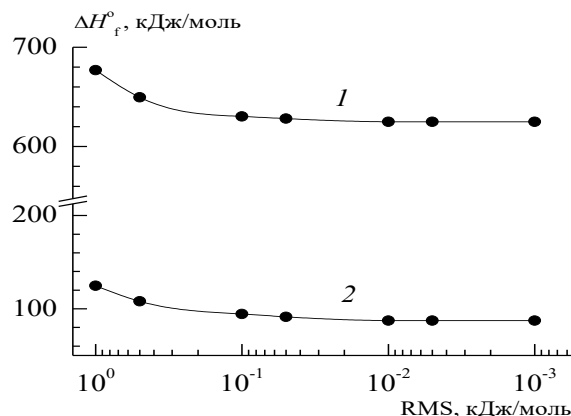


Рис. 2. Зміна величини ΔH^0_f залежно від значень RMS-градієнта при оптимізації структури асоціату: 1 — асоціат $ХЧ^+$ з аніоном тимолового синього (ТС), $ТС^{2-}$; 2 — асоціат $ХЧ^+$ з аніоном $ТС^-$.

Для встановлення будови асоціату та отримання коректних значень ΔH^0_f важливо відшукання глобального енергетичного мінімуму з використанням значень градієнта збіжності (RMS-градієнт — це швидкість зміни енергії при зміні розташування кожного атома в трьох взаємно перпендикулярних напрямках; при рівності його нулю вважається досягнутим локальний мінімум енергії структури). Встановлено, що процедура оптимізації геометрії (пошук мінімуму енергії, рис. 2) характеризується скороченням відстані між протіонами, деякою деформацією площин π -електронних систем $ХЧ^+$ або $ПЦ^+$ і практично фіналізується вже при $RMS = 0,01$ кДж/моль незалежно від методу розрахунку (рис. 3; стереозображення; аніон $ТС^{2-}$ розташований у центрі; відстані між верхнім і середнім атомами 4,7 Å; середнім і нижнім 4,8 Å; центральний кут з вершиною на зазначеному атомі Карбону аніону 110° , $RMS = 0,01 - 0,001$ кДж/моль). На підставі проведених розрахунків нами побудовані енергетичні діаграми барвників і різнорідних асоціатів. На рис. 4, як приклад, розглянутий асоціат двозарядного аніона ТС з ПЦ (числа у стрілок позначають розмах варіювання значень ΔH^0_f , кДж/моль, відповідної частинки). Іони $ПЦ^+$ і $ТС^{2-}$ характеризуються значеннями ΔH^0_f 1076...1073 кДж/моль і -667... -671 кДж/моль (метод АМ1); при цьому два катіони $ПЦ^+$ мають енергію 2152...2146 кДж/моль. Алгебраїчна сума енергій протіонів становить 1485...1475 кДж/моль (рівень 1).

Оскільки ΔH^0_f асоціата $(ПЦ^+)_2 \cdot ТС^{2-}$ знайдена рівною 844...822 кДж/моль (рівень 2), то перевищення алгебраїчної суми енергії протіонів над ΔH^0_f асоціата становить 663...631 кДж/моль. З даних випливає, що утворення різнорідних асоціатів є енергетично вигідним.

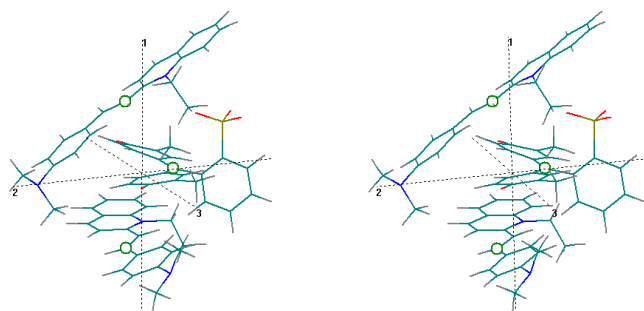


Рис. 3. Оптимізована методом АМ1 структура асоціата $(\text{ПЦ}^+)_2 \cdot \text{ТС}^{2-}$.

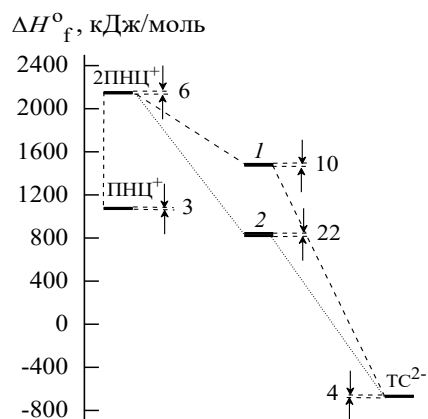


Рис. 4. Значення величини ΔH_f° (метод АМ1) іонів ПНЦ^+ і ТС^{2-} ; алгебраїчної суми ΔH_f° цих іонів (I); ΔH_f° асоціата $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТС}^{2-}$ (2).

Подібне явище спостерігається при квантовохімічних розрахунках з виростанням функції «водяного боксу», що моделюють присутність розчинника [4, 5].

Аналіз спектральних змін призводить до висновку, що руйнування асоціатів при доміцелярних концентраціях ПАР можна представити в загальному вигляді як: $(\text{Ct}^+) \cdot (\text{An}^-) + x\text{ПАР}^- \rightarrow (\text{Ct}^+) \cdot (\text{ПАР}^-)_x + \text{An}^-$, $(\text{Ct}^+) \cdot (\text{An}^-) + x\text{ПАР}^+ \rightarrow \text{Ct}^+ + (\text{ПАР}^+)_x \cdot \text{An}^-$ (у найпростішому випадку $x = 1$); а у міцелах іонних ПАР: $\text{Ct}^+ \cdot \text{An}^- + (x+y)\text{ПАР} \rightarrow (\text{Ct}^+)_{x\text{ПАР}} + (\text{An}^-)_{y\text{ПАР}}$, де фактично іони барвників вже не є асоційованими.

Література:

1. Shapovalov S.A. Association processes with the participation of dyes in solutions: Thermodynamic and equilibrium characteristics of nanosystems. – Riga : Academic Publishing of European Union, OmniScriptum Publishing group, 2020. – 114 p. – ISBN: 978-620-2-92204-3.
2. Shapovalov S. A. Heteroassociates of pinacyanol cation in aqueous solutions: formation and their interaction with organic multiply charged anions / S. A. Shapovalov, Y. A. Svishchova // French-Ukr. J. Chem. – 2018. – Vol. 6, № 1. – P. 21 – 30.
3. Shapovalov S. Interaction of dyes with cationic surfactants in solutions: determination of critical micelle concentration / S. Shapovalov, V. Ponomariov // Internat. Lett. Chem., Phys. Astronomy. – 2019. – Vol. 81. – P. 27 – 34.
4. Shapovalov S. The “xanthene dye – surfactant” interactions: Energy and structures of nanoassociates / S. Shapovalov, V. Ponomariov // AASCIT J. Nanosci. – 2019 – Vol. 5, № 1. – P. 1 – 6.
5. Studies of the association of dyes with surfactants in aqueous solutions: Spectrophotometry and computer simulation / [S. A. Shapovalov, V. K. Ponomarov, O. V. Mosharenkova, S. V. Butenko] // French-Ukr. J. Chem. – 2019. – Vol. 7, № 2. – P. 9 – 19.