

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

ФАРАФОНОВ ВОЛОДИМИР СЕРГІЙОВИЧ

УДК 544.77.022.532+544.723.23+54-438+004.942

**ЛОКАЛІЗАЦІЯ ТА ГІДРАТАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ В МІЦЕЛАХ
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЗА ДАНИМИ МОЛЕКУЛЯРНО-
ДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук, доцент

Лебідь Олександр Валентинович

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
доцент кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Горб Леонід Григорович

Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, м. Київ
провідний науковий співробітник відділу молекулярної та квантової
біофізики

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Ільницький Ярослав Миколайович

Інститут фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів
провідний науковий співробітник відділу комп'ютерного моделювання
багаточастинкових систем

Захист відбудеться 13 вересня 2018 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий « 07 » серпня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

О.В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Міцелярні розчини і мікроемульсії поверхнево-активних речовин (ПАР) знайшли різноманітне застосування в промисловому виробництві, медицині та біотехнології, а також посіли важливе місце в лабораторній практиці. З одного боку, присутність у розчині міцелярної псевдофази може радикально впливати на швидкість та навіть стан рівноваги хімічних реакцій, що перебігають у розчині. Завдяки цьому для багатьох процесів з'являється можливість уникнути застосування токсичних та вогненебезпечних органічних розчинників. З іншого боку, міцелярна псевдофаза має здатність до вибіркової адсорбції іонів і молекул з об'ємної фази, що робить її цінним засобом у таких важливих задачах, як очистка води від важких металів чи хроматографічне розділення сумішей.

Закономірно, що для ефективного використання міцелярних розчинів необхідно мати якомога повнішу інформацію щодо властивостей як розчинів у цілому, так і окремих міцел. На даний момент зібраний великий масив відповідних експериментальних даних. Серед вжитих для цього методів важливою категорією є індикаторні методи. У них вимірюються характеристики не власне міцел, а солюбілізованих ними частинок сполуки — молекулярного зонда. У ролі останнього зазвичай використовуються кислотно-основні, флуоресцентні та сольватохромні індикаторні барвники. На відміну від інших методів, вони дозволяють отримати дані про такі ключові властивості міцел, як поверхневий електростатичний потенціал та полярність поверхневого шару. Проте ці методи мають значний недолік — необхідність залучення гіпотез чи наближень щодо мікроскопічного стану молекули зонда в міцелі (її локалізації та орієнтації відносно поверхні міцели, взаємодії з іншими компонентами розчину), що ускладнює інтерпретацію отриманих за їх допомогою результатів.

В останні десятиріччя стрімкого розвитку набули методи обчислювальної хімії, зокрема метод молекулярно-динамічного (МД) моделювання. Його головна цінність та перевага перед інструментальними методами полягає у здатності безпосередньо надавати інформацію мікроскопічного рівня про структуру і динаміку системи без необхідності залучення гіпотез чи наближень. Закономірно, що міцелярні розчини, мікроемульсії, моношари ПАР швидко стали об'єктами дослідження цим методом. У результаті були уточнені дані про такі їх мікроскопічні характеристики, як укладка мономерів у міцелі, ступінь зв'язування протиіонів, властивості води в поверхневому шарі тощо. Водночас, практично важливі системи типу «міцела ПАР + солюбілізована речовина» є несподівано мало вивченими на мікроскопічному рівні. Тому має сенс провести систематичне дослідження систем такого типу з метою отримати більш повне їх розуміння та уточнити інтерпретацію наявних експериментальних даних.

З іншого боку, головним недоліком обчислювальних методів є складність розробки і валідації потенціальних моделей для речовин, що вивчаються. Це є актуальним і для ПАР. Тому велику цінність має створення валідованих потенціальних моделей для найбільш розповсюджених ПАР, що значно розширяє діапазон систем, які можуть бути вивчені обчислювальними методами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Проведені дослідження є частиною науково-дослідницьких програм кафедри фізичної хімії

Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в рамках держбюджетних тем «Наносистеми та нанопорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834, та «Нові супрамолекулярні наносистеми асоційованих і комплексних частинок: фізико-хімічні характеристики, квантово-хімічне моделювання і практичне використання», № держреєстрації 0117U004858.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є розробка підходу до визначення мікроскопічних характеристик (локалізації, орієнтації та гідратованості) молекул органічних барвників, адсорбованих міцелами іонних ПАР, та охарактеризування за його допомогою ряду типових кислотно-основних та сольватохромних барвників. Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних **наукових задач**:

1. Обрати або, за необхідністю, розробити та валідувати набір взаємно узгоджених потенціальних моделей для ряду ПАР та органічних барвників.
2. Визначити вміст води в поверхневому шарі міцел ряду ПАР методом МД моделювання.
3. Спланувати обчислювальні експерименти методом МД моделювання для систем «органічний барвник у міцелярному розчині ПАР».
4. Провести розрахунки характеристик ряду молекул барвників (сольватохромні бетаїнові барвники Райхардта, кислотно-основні барвники на основі нітрофенолу, кумарину та родаміну) у різних протолітичних формах у міцелах іонних ПАР методом МД моделювання.
5. Виявити закономірності зв'язку між станом молекули барвника в міцелі та природою ПАР і протолітичною формою барвника.
6. Встановити зв'язок між розрахованими характеристиками молекули барвника в міцелах ПАР та наявними експериментальними даними щодо відповідних систем (параметр полярності $E_T(30)$, ефект середовища $\Delta\rho K_a^{app}$).

Об'єкт дослідження – стан органічних барвників, адсорбованих міцелами ПАР.

Предмет дослідження – залежність локалізації, орієнтації та гідратованості молекули органічного барвника, адсорбованого міцелами ПАР, від природи ПАР та протолітичної форми органічного барвника.

Методи дослідження – молекулярно-динамічне моделювання (визначення характеристик міцел ПАР та молекул барвників), *ab initio* обчислювальні методи квантової хімії (розробка потенціальних моделей).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Визначено вплив параметрів зв'язків у вуглеводневому радикалі в потенціальній моделі ПАР на коректність результатів моделювання міцели, проведеного з їх використанням.
2. Обчислювальними методами визначено гідратованість поверхневого шару міцел ряду іонних ПАР. Вона виявлена подібною у міцел ПАР із різними головними групами та різною довжиною вуглеводневого радикалу.
3. Показано, що різниця в значенні параметра полярності $E_T(30)$ міцелярних розчинів катіонних та аніонних ПАР викликана передусім не різницею в

гідратованості поверхневих шарів міцел чи локалізації молекули індикатора, як звичайно припускається, а різницею в її взаємодії з головними групами ПАР.

4. Встановлено, що для більшості досліджених систем «барвник у міцелі» має місце значна різниця в локалізації або гідратованості між протонованою та депротонованою формами молекули барвника, що вказує на ймовірно велику систематичну похибку значень поверхневого електростатичного потенціалу, розрахованих для цих систем із припущенням про однаковість локалізації та мікрооточення протонованої та депротонованої форм.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Отримані дані дозволяють уточнити існуючі уявлення щодо властивостей поверхневого шару міцел ПАР, що має принципове значення для застосування міцелярних розчинів ПАР як реакційних середовищ.
2. Визначені кислотно-основні індикатори, за допомогою яких значення поверхневого електростатичного потенціалу міцел можуть бути оцінені з найменшою систематичною похибкою.
3. Представлена в роботі методика розрахунку характеристик молекули органічного барвника в міцелах ПАР може бути застосована для прогнозування характеристик молекул інших сполук у міцелах різних видів та оцінки їх придатності як зондів поверхневого електростатичного потенціалу міцел.
4. Розроблені в роботі потенціальні моделі ПАР та барвників можуть бути вжиті при дослідженні інших систем, що їх містять, методом МД моделювання.
5. Результати МД розрахунків міцел ПАР і адсорбованих міцелами ПАР молекул барвників впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії у рамках дисциплін «Хімія тензидів і детергентів» та «Фізична хімія поверхні», що викладаються відповідно магістрам та аспірантам другого року навчання хімічного факультету ХНУ імені В.Н. Каразіна.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні всього комплексу обчислювальних експериментів, обробці отриманих даних. Автор брав участь у формулюванні висновків та написанні наукових публікацій. Постановка завдань дослідження, обговорення результатів та формулювання висновків, написання наукових публікацій проведені спільно з науковим керівником, к. х. н., доц. О.В. Лебедем та д. х. н., проф. М.О. Мchedловим-Петросяном.

Автор висловлює подяку к. х. н. Д.О. Неруху (університет Астон, м. Бірмінгем, Великобританія) за наданий доступ до обчислювальних ресурсів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації були представлені на міжнародних та українських конференціях: VIII, XIX Всеукраїнських наукових конференціях студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2016 р., 2017 р.); Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” (Київ, 2017 р.); IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (Київ, 2017 р.); IV Міжнародній науково-практичній Інтернет-конференції «Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта» (Полтава, 2017 р.); Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2017 р.); 8th International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (Київ, 2018 р.).

Публікації. Матеріали дисертації опубліковані в 7 наукових статтях у фахових виданнях (серед яких 4 — в журналах, що входять до наукометричної бази даних Scopus) та 7 тезах доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (144 найменування) та 4 додатків на 9 сторінках. Загальний об'єм дисертації складає 154 сторінки, робота містить 16 таблиць та 64 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі сформульовано мету роботи, обґрунтовано актуальність, наукову новизну та практичне значення роботи.

У першому розділі наведено огляд літератури, в якому представлені сучасні уявлення про будову і властивості міцел і міцелярних розчинів ПАР, розглянуті експериментальні методи їх визначення. Особливу увагу приділено індикаторним методам: обговорені припущення, на яких вони ґрунтуються, розглянуті основні класи застосованих індикаторів — сольватохромні та кислотно-основні барвники, наведені отримані за їх допомогою результати. Також описані принципи метода молекулярно-динамічного моделювання і представлений загальний огляд робіт, присвячених дослідженню міцел ПАР цим методом: порівняні підходи до параметризації досліджуваних речовин, умови та параметри моделювання, описані характеристики, що були розраховані.

Другий розділ містить інформацію про порядок параметризації досліджуваних ПАР (рис. 1) та валідації отриманих повноатомних потенціальних моделей. Загалом, параметризація проведена в силовому полі OPLS-AA за стандартною методикою, прийнятою в ньому. Для ДСН і ЦТАБ, як найбільш застосованих у даній роботі, також побудовані моделі в силовому полі GAFF.

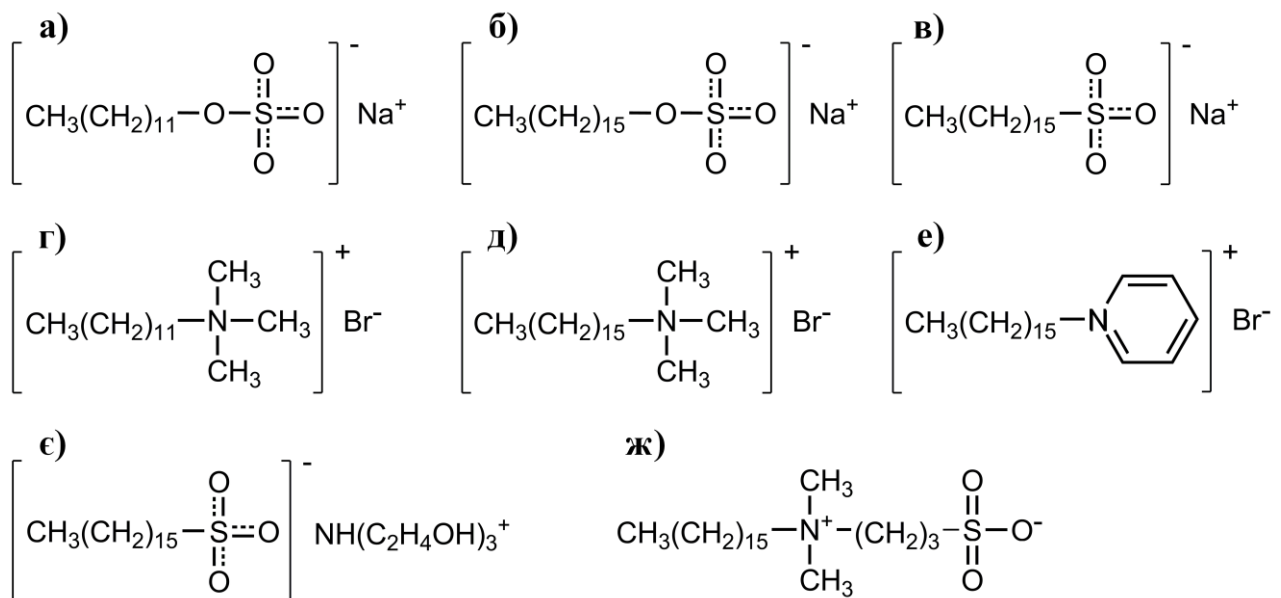


Рис. 1. Структурні формули ПАР: *n*-додецилсульфат натрію (ДСН, а), цетилсульфат натрію (ЦСН, б), цетилсульфонат натрію (ЦСнН, в), *n*-додецилтриметиламоній бромід (ДТАБ, г), цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ, д), *N*-цетилпіридиній бромід (ЦПБ, е), цетилсульфонат триетаноламонію (ЦСнТЕА є), цетилдиметиламонійпропансульфонат (ЦДАПСн, ж).

Показано, що на розраховані властивості міцели з високим числом агрегації впливають не тільки параметри міжмолекулярних взаємодій ПАР — вода — протиіон, але також і внутрішньомолекулярні параметри вуглеводневого радикалу ПАР. При недостатній гнучкості останнього може спостерігатися неприродно щільна упаковка мономерів у міцелі, що в свою чергу призводить до зменшення відстані між головними групами, зростання поверхневої густини заряду і підвищення ступеня зв'язування протиіонів. Це надмірно стабілізує бішари мономерів. Як наслідок, у моделюванні можуть утворюватися агрегати неприродної при заданих умовах форми (бішару) замість еліптичних чи паличкоподібних міцел (рис. 2). Відомо, що стандартні параметри силового поля є ефективними для коротких вуглеводневих радикалів, але призводять до надмірної жорсткості довгих радикалів. У роботі показано, що для запобігання означених артефактів моделювання у потенціальних моделях ПАР мають бути застосовані інші параметри вуглеводневого радикалу, а саме, отримані для вищих алканів чи жирів.

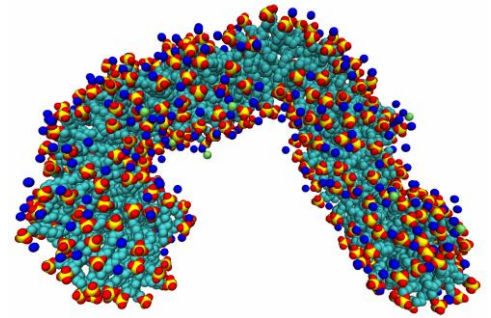


Рис. 2. Паличкоподібна міцела ДСН із 382 мономерів.

З іншого боку, використання потенціальних моделей протиіонів із порівняно малими значеннями параметру потенціалу Ленард-Джонса σ призводить до подібного ефекту, оскільки сприяє утворенню контактних іонних пар між ПАР та протиіонами. Аналогічний ефект має використання потенціальних моделей води, які недооцінюють її діелектричну проникність (TIP4P, TIP4P-Ew).

Мікроскопічний характер результатів МД моделювання дозволяє безпосередньо підрахувати вміст (об'ємну частку) води φ_{water} у поверхневому шарі міцел різних ПАР. Був використаний наступний підхід (рівн. 1). Міцели умовно розділені на сукупність головних груп та вуглеводневе ядро. До ядра віднесені всі атоми вуглеводневого радикалу ПАР, крім алкіламонієвих ПАР, у яких перша група CH_2 цього радикалу віднесена до головної групи у відповідності до розподілу точкових зарядів на атомах. Форма ядра змодельована триосним еліпсоїдом, осі якого розраховані з умов відтворення об'єму і головних моментів інерції ядра, обчислених у МД моделюванні. Відповідно, об'єм поверхневого шару товщини d знайдений як об'єм еліптичного шару такої товщини навколо моделі ядра. Молекули води вважалися належними до поверхневого шару, якщо знаходилися на відстані $\leq d$ від хоча б одного атома ядра.

$$\varphi_{water}(d) = \frac{V_{water}(d)}{V_{layer}(d)} = \frac{N_{water}(d)V_{mol}}{4/3\pi(R_1+d)(R_2+d)(R_3+d) - 4/3\pi R_1 R_2 R_3} \quad (1)$$

де V_{layer} — об'єм поверхневого шару, d — його товщина, V_{water} — об'єм, який в ньому займає вода, N_{water} — середня кількість молекул води в ньому, V_{mol} — об'єм однієї молекули води, R_1, R_2, R_3 — півосі моделі вуглеводневого ядра міцели.

У результаті виявлено, що незважаючи на знак заряду, природу головної групи та довжину вуглеводневого радикалу, об'ємна частка води в поверхневому шарі більшості ПАР є майже однаковою. Це свідчить про те, що вона визначається насамперед геометричними критеріями.

У третьому розділі представлені результати дослідження систем типу «розчин міцели ПАР із адсорбованою молекулою сольватохромного барвника», наведені порядок параметризації барвників і умови МД моделювання. Були обрані п'ять представників серії бетаїнових барвників Райхардта (рис. 3; PhtBu = 4-С₆Н₄tBu).

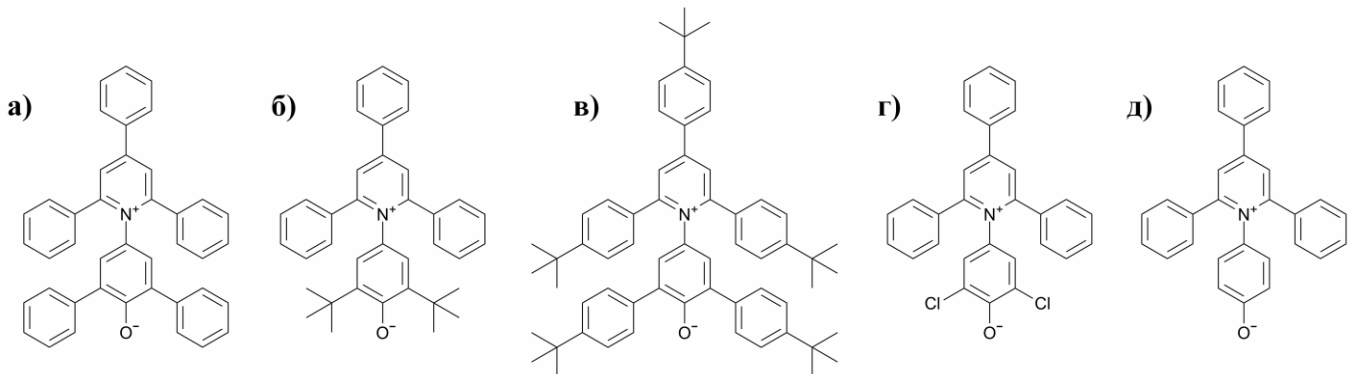


Рис. 3. Структурні формули сольватохромних барвників: стандартний барвник Райхардта БР-Ph (а), БР-tBu (б), БР-PhtBu (в), БР-Cl (г), БР-Н (д).

У першу чергу були визначені локалізація молекули барвника в міцелі та її просторова орієнтація. Розрахунки проведені як для цвітер-іонної (забарвленої), так і для протонованої (безбарвної) форм. Локалізація молекули була кількісно описана функціями розподілу відстані (ФРВ) між центром мас міцели та атомами N та O молекули (рис. 4). ФРВ показує імовірність перебування обраних атомів у різних регіонах міцели. Для порівняння також побудовані ФРВ між центром мас міцели та атомами S або N головних груп мономерів ПАР, які позначають межі поверхневого шару міцели.

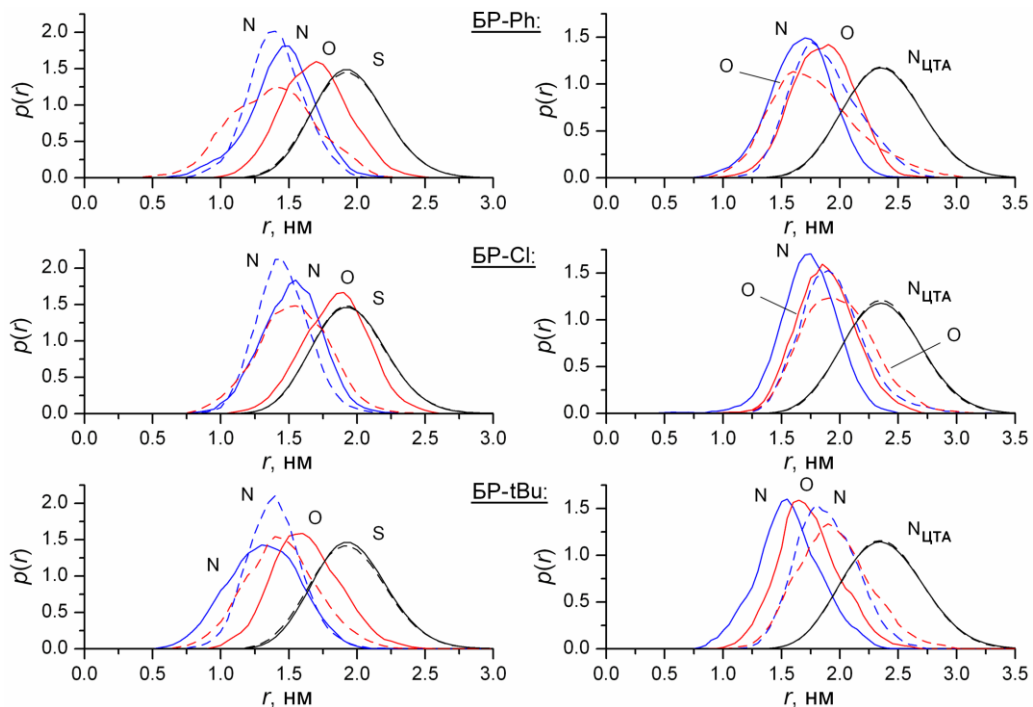


Рис. 4. ФРВ між центром мас міцели та атомами N, O індикатора й атомами S (N) мономерів ПАР. Ліворуч: міцели ДСН; праворуч: міцели ЦТАБ. Суцільні криві для цвітер-іонної форми, пунктирні криві для катіонної форми.

Видно, що для всіх індикаторів атом Оксигену перебуває в поверхневому шарі міцели, хоча розміщений далі від об'ємної (водної) фази, ніж головні групи ПАР. Атом Нітрогену та, відповідно, весь трифенілпіридинієвий фрагмент розміщені на $\sim 0,3$ нм глибше в міцелі. Характерна глибина занурення молекули, визначена за положенням максимумів на функціях розподілу, є близькою для різних індикаторів, але зростає в ряду $\text{БР-Н} < \text{БР-Cl} < \text{БР-Ph} < \text{БР-tBu} < \text{БР-PhtBu}$. Цей порядок збігається з порядком зростання гідрофобності цих барвників, оціненої через їх розчинність у воді або коефіцієнт розподілу між водою і *n*-октанолом.

Для всіх індикаторів глибина занурення в міцелу протонованої та непротонованої форм є відчутно різною і у випадку ДСН (на $\sim 0,3$ нм), і у випадку ЦТАБ (на $\sim 0,2$ нм), причому в першому випадку ближчою до водної фази є цвітер-іонна форма, а в другому — катіонна.

Для охарактеризування орієнтації молекули застосовано кут нахилу θ . Для барвників Райхардта він визначений як кут між трьома точками: \angle (центр мас міцели, атом N барвника, атом O барвника), рис. 5. Коли молекула паралельна поверхні, $\theta = 90^\circ$, а коли молекула орієнтована вздовж радіусу міцели і спрямована гідроксильною групою в бік водної фази, $\theta = 180^\circ$. Функції розподілу θ для стандартного барвника БР-Ph наведені на рис. 5.

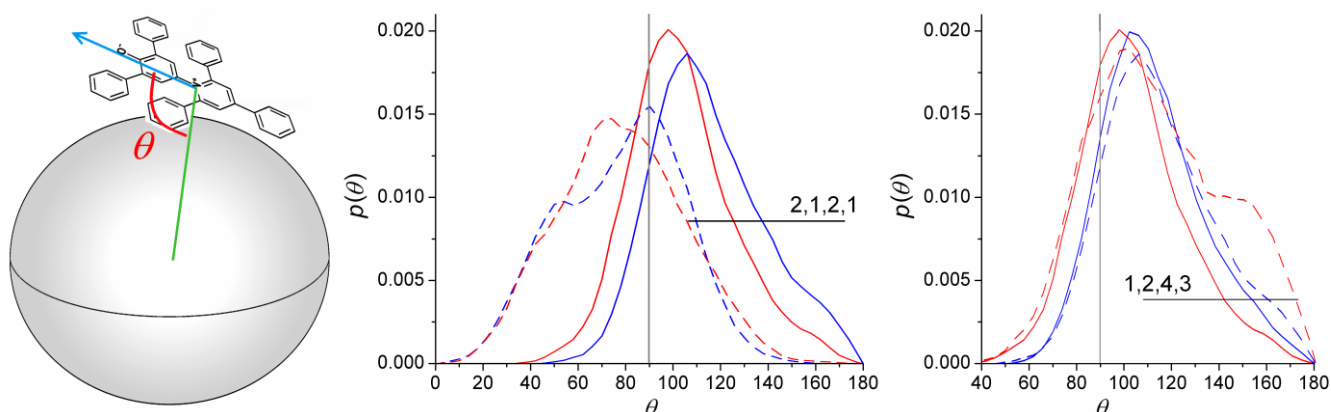


Рис. 5. Ліворуч: визначення кута θ ; по центру: функції розподілу кута θ в розчинах ДСН (1) і ЦТАБ (2) для цвітер-іонної (суцільні лінії) та протонованої (пунктирні лінії) форм; праворуч: функції розподілу кута θ в міцелах ЦТАБ (1), ДСН (2), ДТАБ (3) і ДСН (4).

Орієнтація цвітер-іона близька в міцелах ДСН і ЦТАБ, незважаючи на різний знак заряду поверхонь. Це справедливо і для катіона. У першому випадку найхарактернішим є розташування майже паралельно поверхні ($\theta \sim 105^\circ$) із атомом О, наближеним до водної фази. Цікаво, що у другому випадку середній нахил молекули є протилежним, а атом О знаходиться ближче до міцели, ніж атом N.

Порівняння ФРВ і функцій розподілу θ в розчинах різних ПАР показує, що на положення молекули БР-Ph у міцелі впливає насамперед природа головних груп, а довжина вуглеводневого радикалу має менше значення.

Для інших барвників Райхардта, крім БР-PhtBu, функції розподілу мають характер, подібний до описаного вище. Максимуми $p(\theta)$ цвітер-іонних форм знаходяться в інтервалі $110\text{--}120^\circ$ у міцелах ДСН і $90\text{--}110^\circ$ у міцелах ЦТАБ.

Результати розрахунків добре узгоджуються з більшістю експериментальних даних, отриманих методом ^1H ЯМР. Так, підтверджуються дані Захаріасе (1981) щодо положення BR-Ph на поверхні міцел ЦТАБ (рис. 6). Результати групи Ель Сеуда (2000) свідчать про дещо глибше занурення молекул BR-Ph у міцели ДТАБ, ніж ЦТАБ, що також спостерігається в моделюванні. З іншого боку, запропонована Плінінгером та Баумгартелем (1982, 1983) гіпотеза про перебування великого фрагменту молекули BR-Н у водній фазі та протилежність її орієнтації в міцелах різного знаку заряду (ДСН і ДТАБ) не підтверджується.

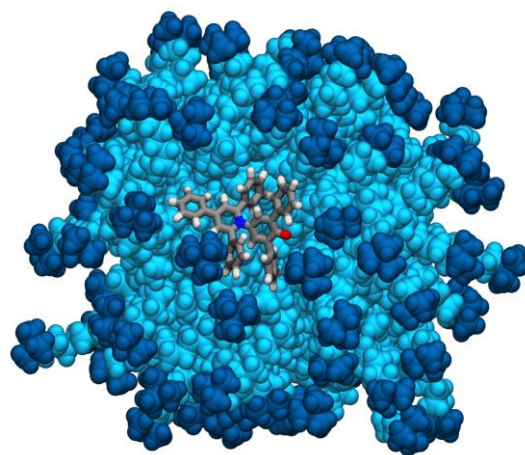


Рис. 6. Типове розташування молекули стандартного барвника Райхардта у міцелі ЦТАБ.

Головною метою застосування сольватохромних барвників при вивченні міцелярних розчинів є кількісне оцінювання полярності поверхневого шару міцел. Проте інтерпретація відповідних експериментальних даних ускладнена неточністю уявлень про те, в якому саме регіоні поверхневого шару перебуває молекула індикатора в різних міцелах: якщо в міцелах двох ПАР молекула локалізована на суттєво різній глибині, то різниця їх параметрів полярності характеризуватиме не тільки різницю у властивостях міцел, але і різне розташування. Крім того, навіть при однаковому розташуванні молекули може мати місце сильна вибіркова сольватація, викликана конкуренцією між молекулами води та головними групами ПАР за взаємодію з молекулою барвника. Тому важливим є не лише розміщення молекули, але і локальне середовище, в якому вона перебуває (її мікрооточення).

У роботі мікрооточення досліджено за допомогою наступного способу. Серед усіх атомів МД комірки в кожний момент часу були виділені атоми, що перебувають не далі 0,4 нм від хоча б одного з атомів молекули барвника. Вони були розділені на 4 категорії: атоми вуглеводневих радикалів мономерів ПАР, атоми головних груп мономерів ПАР, атоми молекул води та протіони. Наприкінці обчислена середня за часом кількість атомів у кожній категорії. Визначена таким чином кількість води навколо молекули є кількісною мірою її гідратованості. Аналогічний розрахунок був проведений також для атомів МД комірки, що перебувають не далі 0,4 нм від атому О барвника, оскільки його мікрооточення є особливо важливим. Результати наведені на рис. 7.

Оточення цвітер-іона BR-Ph у міцелах ЦТАБ містить на ~27% менше води, ніж у міцелах ДСН. Це є наслідком одночасно і глибшої локалізації в міцелі ЦТАБ (про це свідчить більша кількість атомів вуглеводневих радикалів ПАР у мікрооточенні), і взаємодії з головними групами ПАР. Особливо значною різниця стає для атома Оксигену (~50%), причиною чого є передусім другий чинник (сильна асоціація з головними групами у катіонних міцелах). Цікаво, що катіон BR-Ph має подібне мікрооточення у цих двох міцелах. Для інших барвників Райхардта має місце аналогічна зміна мікрооточення при переході від ДСН до ЦТАБ або від цвітер-іонної форми до катіонної. У міцелах обох ПАР гідратованість атома О зменшується зі зростанням гідрофобності барвника.

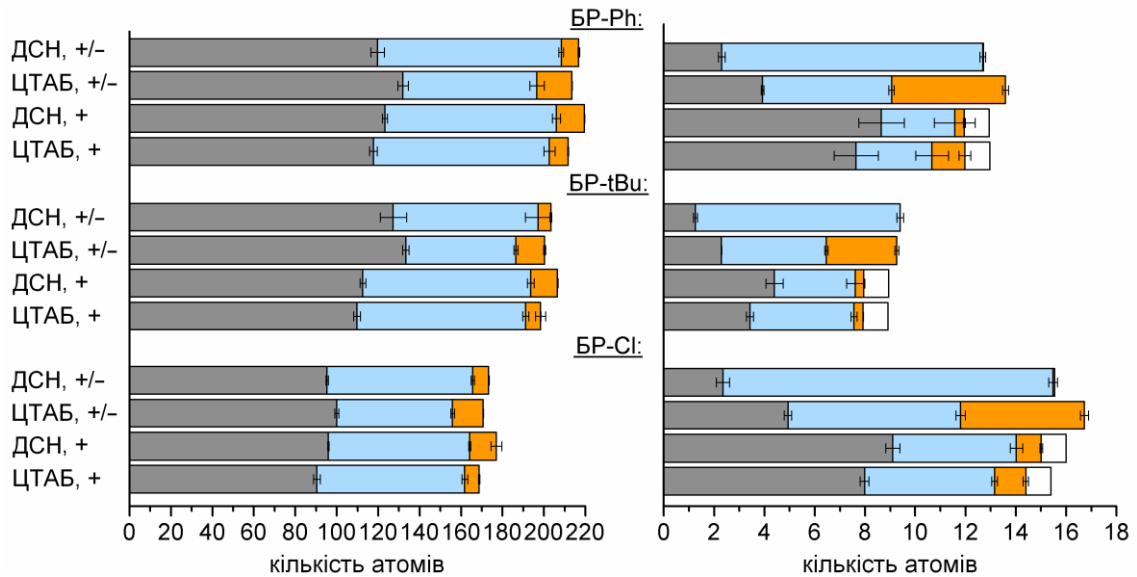


Рис. 7. Склад мікрооточення молекули індикатора (ліворуч) та її атома О (праворуч). Секції діаграм відповідають зліва направо атомам ядра міцели, води, головних груп ПАР, ковалентно зв'язаному атому Н.

Порівняння значень нормалізованих параметрів полярності E_T^N міцелярних розчинів із вмістом води в мікрооточенні атома О показує, що ці величини змінюються синхронно (табл. 1, для наочності значення вмісту води поділені на значення у водному розчині без ПАР). Оскільки різниця в гідратованості атома О барвника в катіонних і аніонних міцелях викликана передусім його екрануванням катіонними головними групами ПАР, то, таким чином, і різниця в параметрах полярності міцелярних розчинів має бути викликана насамперед різною взаємодією індикатора з головними групами, а не гідратованістю поверхневих шарів міцел чи локалізацією молекули індикатора, як звичайно припускається.

Таблиця 1

Значення параметру E_T^N та обчислена гідратованість атома О молекули BR-Ph, n_w , у воді та міцелярних розчинах. $c(\text{ПАР}) = 0,01 \text{ М}$; $c(\text{ЦДАПСн}) = 0,001 \text{ М}$.

ПАР	$t, ^\circ\text{C}$	E_T^N	n_w
—	25	1,000	1,000
—	50	0,969	0,978
ДСН	25	0,828	0,810
ДСН	50	0,810	0,784
ЦСН	50	0,783	0,781
ДТАБ	25	0,716	0,389
ЦТАБ	25	0,687	0,381
ЦДАПСн	25	0,657	0,345

Моделювання обох форм стандартного барвника в міцелях ДСН і ЦТАБ проведено у двох силових полях (OPLS-AA і GAFF). Результати моделювань є добре узгодженими (хоча для цвітер-іонної форми в ДСН мають місце розбіжності непринципового характеру), що додатково підтверджує зроблені висновки.

Четвертий розділ присвячений результатам вивчення систем типу «розчин міцели ПАР з адсорбованою молекулою кислотного-основного барвника». З цією метою вивчено зазначені вище барвники Райхардта та ще чотири барвники, що застосовувалися для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел Ψ індикаторним методом (рис. 8). Усі ці барвники є гідрофобними, тому обидві їх форми адсорбуються як на катіонних, так і на аніонних міцелах.

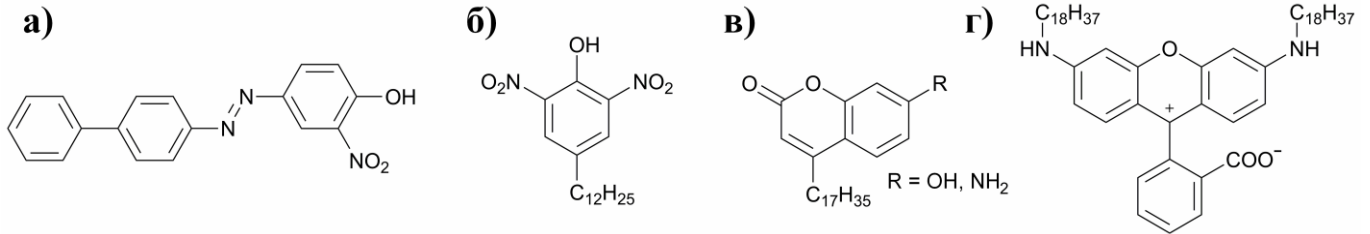


Рис. 8. Структурні формули кислотно-основних індикаторних барвників: 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол (ДНФ, **а**), 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенол (ДДФ, **б**), 4-*n*-гептадецил-7-гідроксікумарин (ГГК, **в**), 4-*n*-гептадецил-7-амінокумарин (ГАК, **г**), *N,N'*-ди-*n*-октадецилродамін (ДР, **г**).

Сутність індикаторного методу визначення Ψ полягає у вимірюванні т.зв. уявної (apparent) константи іонізації індикатора K_a^{app} у міцелярному розчині та розрахунку за рівнянням Хартлі-Макерджі-Фунасаки-Фромгерца (ХМФФ, рівн. 2):

$$HB_{(m)}^{z-} \leftrightarrow H_{(w)}^{+} + B_{(m)}^{z-1}, K_a^{app} = a(H_{(w)}^{+}) [B_{(m)}^{z-1}] / [HB_{(m)}^{z-}]$$

$$pK_a^{app} = pK_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} - \frac{\Psi F}{2,303 RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2,303 RT}; \quad \Psi = \frac{2,303 RT}{F} (pK_a^i - pK_a^{app}) \quad (2)$$

де індекси *m* і *w* відповідають міцелярній псевдофазі і водній фазі, pK_a^w – показник термодинамічної константи іонізації індикатора у воді, pK_a^i – показник т.зв. внутрішньої (intrinsic) константи іонізації індикатора, ${}^w\gamma^m$ – коефіцієнти активності переносу депротонованої (B^{z-1}) та протонованої (HB^z) форм індикатора з водної фази у міцелярну псевдофазу, *R* – газова стала, *T* – температура, *F* – число Фарадея.

Для розрахунку Ψ необхідно мати значення pK_a^i індикатора в даному міцелярному розчині. Це є основною проблемою метода, оскільки, на відміну від pK_a^{app} , pK_a^i неможливо виміряти (при $\Psi \neq 0$). Тому для практичного застосування методу необхідно робити припущення щодо цієї величини. Найточнішими та найуживанішими є наступні: а) прирівнювання до pK_a^i в неіонних або цвітеріонних міцелах; б) зіставлення з pK_a у водно-органічних сумішах. З іншого боку, для того, щоб отримані таким чином значення Ψ не мали систематичної похибки, важливо, щоб обидві форми індикатора були розташовані в однаковому регіоні поверхневого шару міцели (інакше ${}^w\gamma_{HB}^m$ та ${}^w\gamma_B^m$ відповідатимуть переносу з води в різні середовища).

Обґрунтовану оцінку ступеня виконання цих умов для даної системи «індикатор у міцелі ПАР» можливо дати за допомогою порівняння описаних вище

характеристик локалізації та гідратованості протонованої та депротонованої форм індикатора. Зауважимо, що припущення щодо pK_a^i в даному розчині еквівалентні припущенням щодо значення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$. За визначенням (рівн. 3), ${}^w\gamma^m$ характеризує вільну енергію переносу частинки з води на поверхню міцели. Тому можна припустити, що чим меншою там є гідратованість частинки в цілому або окремих її атомів, які утворюють водневі зв'язки, тим більшим за абсолютною величиною є ${}^w\gamma^m$. Відповідно, чим більшою є різниця між гідратованістю двох протолітичних форм, тим більшим є значення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ (рівн. 3).

$$\Delta G_{tr(w-m)} = RT \ln {}^w\gamma^m; \quad \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} = \frac{\Delta G_{tr(w-m)}(B^{z-1}) - \Delta G_{tr(w-m)}(HB^z)}{2,303RT} \quad (3)$$

Порівняльний аналіз наведених вище характеристик двох форм барвників Райхардта (рис. 4, 5, 7) показує, що в міцелах ДСН і локалізація, і гідратованість їх атомів Оксигену значно відрізняються, тому значення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ має бути порівняно великим. У міцелах ЦТАБ обидві характеристики форм є набагато ближчими (особливо у БР-С1 і БР-Ph), тому ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ має бути значно меншим, ніж у розчині ДСН. Як наслідок, при використанні барвників Райхардта як зондів поверхневого потенціалу міцел прирівнювання pK_a^i в досліджуваному розчині до pK_a^i в розчині неіонної ПАР не може бути коректним одночасно і для ДСН, і для ЦТАБ. У свою чергу, щоб оцінити, для якої з цих ПАР це наближення виконується краще, необхідно мати оцінки гідратованості двох форм барвника в неіонній ПАР. У випадку близької гідратованості значення Ψ міцел ЦТАБ очікуються більш точними, а в протилежному випадку точнішими будуть значення Ψ міцел ДСН.

Барвник 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол (ДНФ) є першим індикатором, запропонованим для визначення Ψ індикаторним методом (Хартлі і Роу, 1940). Результати розрахунків показують значну різницю між глибиною занурення в міцелу обох форм ДНФ у міцелах ЦСнН, ЦСнТЕА та ЦПБ. Гідратованість і молекули, і атома О гідроксильної групи також є значно різною у двох форм (рис. 9).

У міцелах ЦСнТЕА спостерігається сильна асоціація барвника з катіонами ТЕА⁺, що різко зменшує його гідратованість. Водночас, локалізація молекули барвника в цих міцелах співпадає з такою в міцелах ЦСнН. Це свідчить про відсутність безпосереднього зв'язку між зазначеними характеристиками.

Індикатори, зв'язування яких міцелами забезпечується довгими вуглеводневими радикалами, звичайно вважаються більш придатними для визначення Ψ , оскільки очікується, що розташування їх протонованої та депротонованої форм є близьким і між собою, і в різних міцелах. Дані розрахунків загалом підтверджують це припущення. Так, у випадку 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу (ДДФ) нейтральна та аніонна форми в міцелах і ДСН, і ЦТАБ локалізовані майже однаково (рис. 10).

Щоб оцінити важливість довжини вуглеводневого радикалу для утримання барвника в міцелі, крім 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу, у міцелах ДСН був досліджений також 4-*n*-пентил-2,6-динітрофенол. Порівняння їх положення

показало, що барвник із коротшим радикалом дійсно знаходиться відчутно (на $\sim 0,3$ нм) ближче до водної фази, що забезпечує його більшу гідратованість.

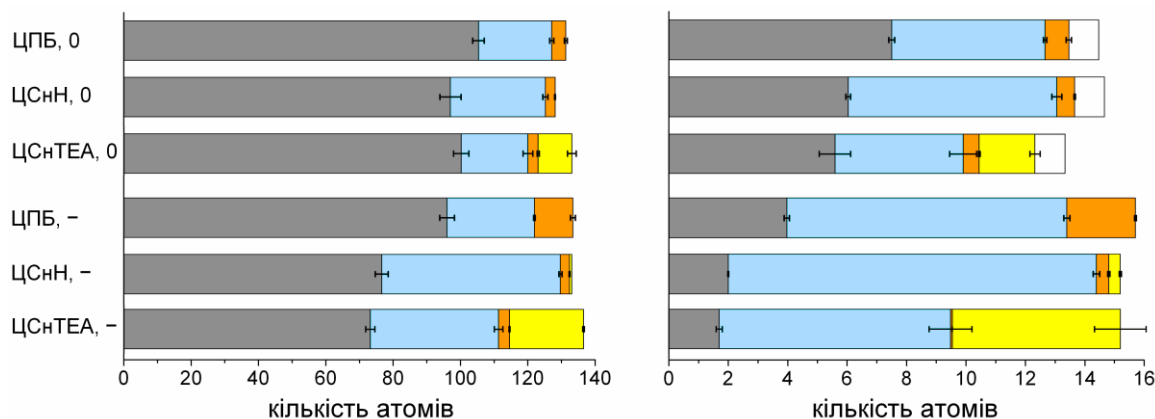


Рис. 9. Склад мікрооточення молекули ДДФ (зліва) і атома О гідроксильної групи (справа). Значення секцій, як на рис. 7, жовта секція відповідає протиіонам ПАР.

Тим не менш, наявність довгого вуглеводневого радикала залишає у молекули суттєву обертальну рухливість: піки функції розподілу кута нахилу є доволі широкими (півширина складає $\sim 50^\circ$), а в міцелах ЦТАБ і ЦДАПСн має місце помітна різниця в орієнтації двох форм (рис. 11; кут θ визначений як \angle (центр мас міцели, атом C_α першої групи CH_2 у додецил-радикалі, атом O_{OH} гідроксильної групи). Слід зазначити, що в міцелах структурно подібних ПАР ЦТАБ і ЦДАПСн розташування барвника є дуже близьким, незважаючи на різний заряд поверхні.

Мікрооточення молекул нейтральної та аніонної форми є дуже схожим в усіх міцелах, що є вірним і окремо для їх атомів О гідроксильної групи (рис. 12). Це дозволяє припустити, що значення поверхневого потенціалу міцел, отримані за допомогою ДДФ, мають малу систематичну похибку.

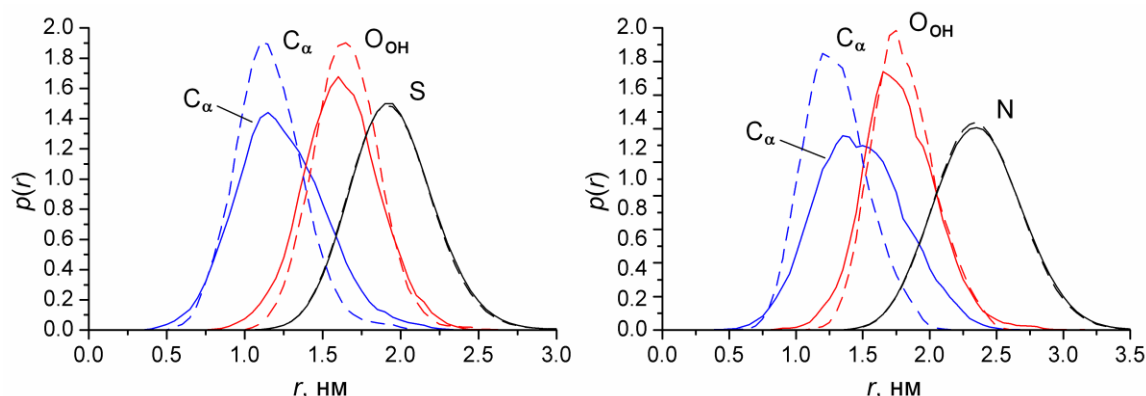


Рис. 10. Функції розподілу відстані між центром мас міцели та атомами C_α і O_{OH} молекули ДДФ і атомами S (N) мономерів ПАР. Зліва: міцели ДСН, справа: міцели ЦТАБ. Суцільні криві для нейтральної форми, пунктирні криві для аніонної форми.

І нейтральна, і аніонна форми ДДФ мають подібне мікрооточення в міцелах ЦТАБ і ЦДАПСн. Внаслідок цього, в обох випадках гідроксильна група молекули індикатора перебуває в області з позитивним електричним потенціалом, оскільки здебільшого контактує з фрагментом $CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2$ і майже не контактує з

фрагментом CH_2SO_3^- . Тому припущення, що в міцелах цвітер-іонної ПАР ЦДАПСн значення Ψ в рівн. 2 дорівнює нулю і $\text{p}K_a^i = \text{p}K_a^{\text{app}}$, є дискусійним.

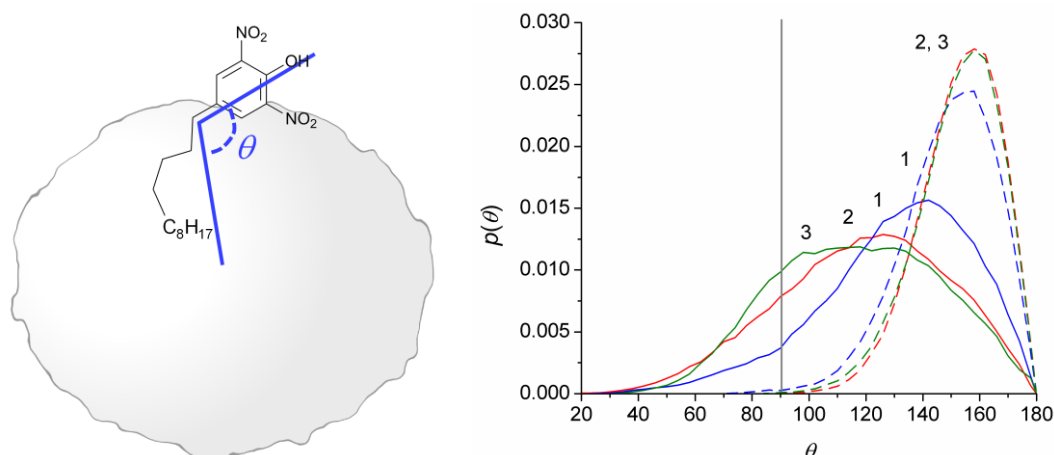


Рис. 11. Визначення і функції розподілу кута θ для ДДФ. 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ, 3 — міцели ЦДАПСн. Суцільні криві для нейтральної форми, пунктирні криві для аніонної форми.

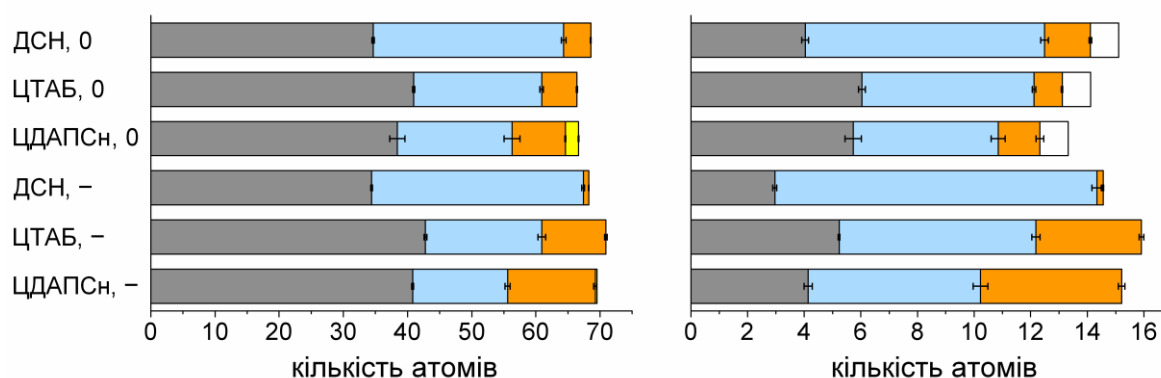


Рис. 12. Склад мікрооточення молекули ДДФ (зліва) і атома О групи ОН (справа).

Для індикатора ГГК спостерігається аналогічна ситуація з розміщенням та мікрооточенням (рис. 13, 14). Незважаючи на це, різниця в гідратованості атома Оксигену, що протонується, між нейтральною та аніонною формами є дещо більшою, ніж у ДДФ. Вірогідною причиною є часткове стеричне екранування цього атома від води двома нітрогрупами, яке має місце в ДДФ і відсутнє в ГГК.

Наявність двох вуглеводневих радикалів у молекулі ДР не забезпечує однаковості розміщення двох форм: їх середній нахил відносно поверхні міцели є дуже різним (рис. 13). Це може бути викликано великим розміром молекули, оскільки значно менші молекули ДДФ та ГГК міцно «затиснуті» в поверхневому шарі міцели, що видається неможливим для великої молекули ДР. Тим не менш, різниця в мікрооточенні форм є порівняною з такою в ГГК (рис. 14), що підтверджує гіпотезу про вплив екранування атома О на цю характеристику.

На відміну від інших індикаторів, ГАК містить аміногрупу, що протонується. У міцелах ДСН зростання гідратованості атома N при протонуванні, яке викликано пересуванням катіона ближче до води, компенсується його екрануванням аніонними головними групами. Тому гідратованість атомів N обох форм близька.

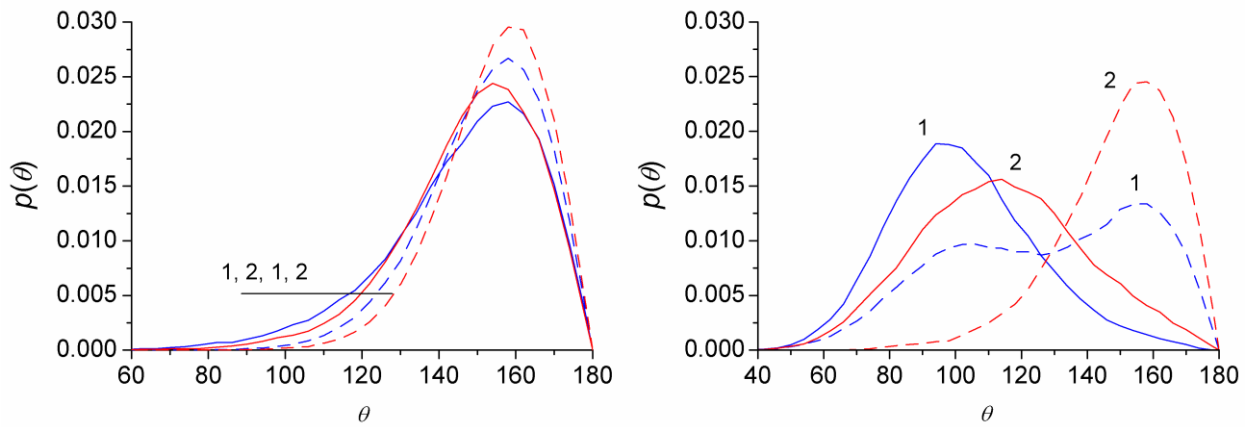


Рис. 13. Функції розподілу кута θ для ГГК (ліворуч) та ДР (праворуч). 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ.

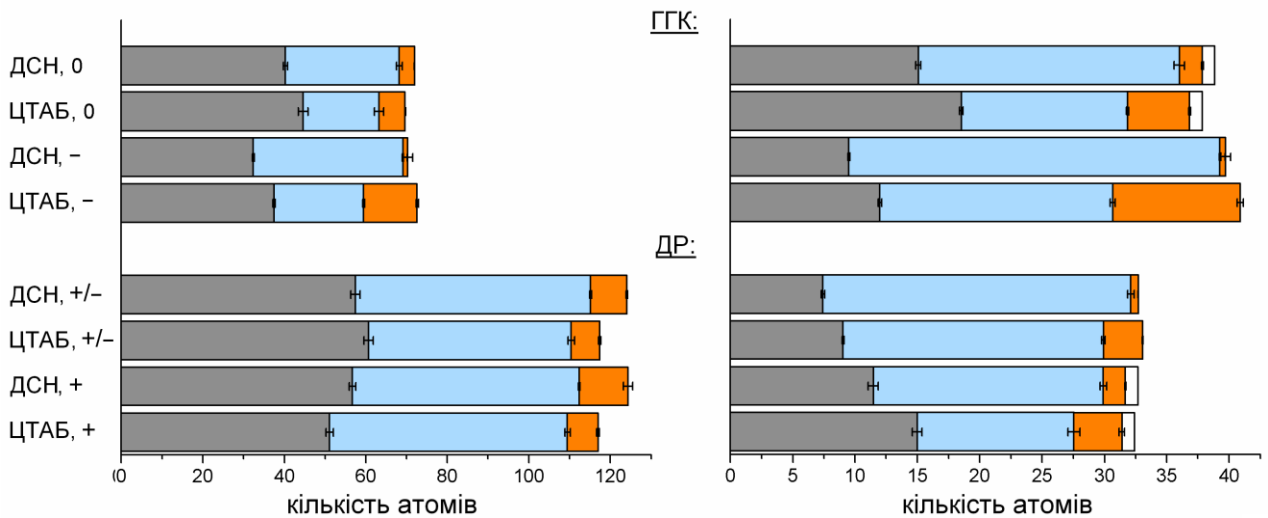


Рис. 14. Склад мікрооточення молекули індикатора (ліворуч) та атома О гідроксильної групи ГГК і атомів О карбоксильної групи ДР (праворуч).

Отримані дані щодо мікроскопічних характеристик стану ряду барвників у катіонних та аніонних міцелях дають змогу оцінити їх придатність для застосування в індикаторному методі визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел: найбільш прийнятним для даних міцел є індикатор, який має в них найменшу різницю в локалізації та орієнтації протонованої та депротонованої форм. Порівняння показує, що для міцел ДСН найкращими індикаторами є ГАК і ДДФ, а міцел ЦТАБ — ДДФ, БР-Ph і БР-Si.

Важливою особливістю метода молекулярно-динамічного моделювання є можливість обчислення значень вільних енергій процесів за допомогою спеціальних алгоритмів. Це, зокрема, дозволяє виконувати розрахунки значень ефекту середовища ΔpK_a^{app} різних кислотно-основних індикаторів у міцелярних розчинах ПАР. У даній роботі розглянута ця можливість і виконані оціночні розрахунки для ряду індикаторів (БР-Ph, БР-H та ДДФ). Отримано кількісне узгодження розрахованих та експериментальних значень в аніонних міцелях та якісне — у катіонних, що демонструє принципову коректність таких обчислень. Це відкриває перспективи для розрахунку окремих доданків у рівнянні ХМФФ без застосування припущень щодо значення pK_a^i індикатора в досліджуваній системі.

ВИСНОВКИ

На основі метода молекулярно-динамічного моделювання розвинуто підхід до встановлення локалізації, орієнтації та гідратованості молекул індикаторних барвників у міцелах іонних ПАР. Проведено систематичне дослідження характеристик молекул ряду органічних барвників у міцелах катіонних, аніонних та цвітер-іонних ПАР. Отримані результати мікроскопічного рівня дозволяють обґрунтовано трактувати експериментальні дані щодо полярності поверхневого шару та електростатичного потенціалу поверхні міцел іонних ПАР.

1. Моделювання міцел ПАР із великими (>100) числами агрегації виявило, що параметри вуглеводневого радикалу в потенціальних моделях ПАР є важливим чинником, що може впливати на розраховану форму таких міцел. Зважаючи на це, розроблено ряд удосконалених потенціальних моделей у силових полях OPLS-AA і GAFF із застосуванням параметрів вуглеводневих радикалів, що забезпечують відтворення властивостей вищих *n*-алканів та жирів, замість стандартних параметрів силового поля, що розроблені для нижчих алканів.

2. Об'ємна частка (концентрація) води в поверхневому шарі міцел алкілсульфатних, алкілсульфонатних, алкіламонієвих та алкілпіридинієвих ПАР є подібною та не залежить від довжини вуглеводневого радикалу і розміру міцели. Експериментальні дані, отримані індикаторними методами, показують нижчу гідратованість міцел катіонних ПАР із причини екранування індикатора від води головними групами цих ПАР.

3. Моделюванням показано, що в межах серії барвників локалізація молекули залежить від її гідрофобності: чим вона більша, тим глибше молекула занурюється у вуглеводневе ядро міцели. При цьому дисоціююча група молекули майже завжди перебуває в контакті з молекулами води. У більшості випадків іонізована дисоціююча група перебуває ближче до об'ємної фази, ніж неіонізована.

4. Локалізація молекули стандартного сольватохромного барвника Райхардта в міцелах ДСН і ЦТАБ розрізняється незначно, проте вміст води в мікрооточенні атома Оксигену барвника в цих міцелах розрізняється значно. Причиною цього є його асоціація з головними групами ПАР, що має місце у випадку ЦТАБ і не відбувається у випадку ДСН. З урахуванням того, що концентрація води в поверхневих шарах цих міцел є близькою, можливо стверджувати, що різниця в параметрах полярності $E_T(30)$ міцелярних розчинів цих ПАР викликана передусім екрануванням атома Оксигену барвника від води головними групами ПАР.

5. У багатьох досліджених системах локалізація протонованої та депротонованої форм барвника в однакових міцелах значно розрізняється, що ставить під сумнів коректність застосування рівняння ХМФФ у цих випадках. З іншого боку, у багатьох системах мікрооточення цих двох форм значно розрізняється, внаслідок чого їх вільні енергії переносу з води в міцелярну псевдофазу відповідають різним середовищам. Як наслідок, для таких систем значення поверхневого потенціалу міцел Ψ , розраховані в припущенні однакового середовища, мають велику систематичну похибку.

6. Різниця в мікрооточенні двох форм індикаторів (окрім 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу, ДДФ) є значно відмінною між аніонними та катіонними міцелами. Тому моделювання внутрішньої константи іонізації індикатора в міцелах іонних

ПАР її значенням у міцелах неіонних ПАР не є однаково адекватним одночасно для аніонних і катіонних ПАР (окрім випадку ДДФ).

7. Згідно з критерієм близькості локалізації та мікрооточення протонованої та депротонованої форм, серед досліджених барвників найбільш придатними для визначення Ψ індикаторним методом є 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенол (в ДСН і ЦТАБ), 4-*n*-гептадецил-7-амінокумарин (в ДСН), 2,6-дифеніл- та 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)феноляти (в ЦТАБ).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Фарафонов В.С.** Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования / В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь // Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія». – 2016. – Т. 26. – С. 73-79.

Здобувачем проведено визначення методом МДМ характеристик іона, адсорбованого міцелою ДСН; написання та оформленні статті.

2. **Farafonov V. S.** Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles / V. S. Farafonov, A. V. Lebed // Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія» – 2016. – Т. 27. – С. 25-30.

Здобувачем виконані параметризація та валідація потенціальних моделей ЦТАБ та ЦПХ; написання та оформленні статті.

3. **Farafonov V. S.** Developing and validating a set of all-atom potential models for sodium dodecyl sulfate / V. S. Farafonov, A. V. Lebed // J. Chem. Theory Comput. – 2017. – Vol. 13. – P. 2742-2750.

Здобувачем проаналізовані причини некоректності результатів МД моделювання при застосуванні потенціальних моделей ДСН у міцелах із високим числом агрегації, виконані розробка та валідація двох потенціальних моделей ДСН; взята участь у написанні та оформленні статті.

4. **Farafonov V. S.** Character of localization and microenvironment of solvatochromic Reichardt's betaine dye in sodium *n*-dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micelles: molecular dynamics simulation study / V. S. Farafonov, A. V. Lebed, N. O. Mchedlov-Petrosyan // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – P. 8342-8352.

Здобувачем проведено визначення характеристик стандартного сольватохромного бетаїнового барвника Райхардта в міцелах ДСН і ЦТАБ методом МДМ; обговорення чинників, що впливають на значення $E_T(30)$ міцелярних розчинів; взята участь у написанні та оформленні статті.

5. **Farafonov V. S.** Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration / V. S. Farafonov, A. V. Lebed, N. O. Mchedlov-Petrosyan // Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія». – 2017. – Т. 28. – С. 5-11.

Здобувачем розраховані характеристики стандартного барвника Райхардта в міцелах ДСН методом МДМ; обговорений вплив довжини вуглеводневого радикала та температури на значення $E_T(30)$ міцелярних розчинів; написання та оформлення статті.

6. **Farafonov V. S.** Solvatochromic betaine dyes of different hydrophobicity in ionic surfactant micelles: Molecular dynamics modeling of location character / V. S. Farafonov, A. V. Lebed, N. O. Mchedlov-Petrossyan // *Colloids Surf., A.* – 2018. – Vol. 538. – P. 583-592.

Здобувачем визначені характеристики трьох бетаїнових барвників Райхардта в міцелах ДСН і ЦТАБ методом МДМ; обговорений вплив будови молекули барвника на її стан у міцелі ПАР; взята участь у написанні та оформленні статті.

7. Mchedlov-Petrossyan N. O. Examining surfactant micelles via acid-base indicators: Revisiting the pioneering Hartley–Roe 1940 study by molecular dynamics modeling / N. O. Mchedlov-Petrossyan; **V. S. Farafonov**; A. V. Lebed // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 264. – P. 683-690.

Здобувачем визначені характеристики кислотно-основного індикатора 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол у міцелах трьох ПАР методом МДМ; обговорена точність значень поверхневого електростатичного потенціалу цих міцел, отримані з його застосуванням; взята участь у написанні та оформленні статті.

8. **Фарафонов В.С.** Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования / В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2016», 18-20 квітня 2016 року : тези доповідей. – Харків, Україна, 2016. – С. 195-196.

9. **Фарафонов В.С.** Разработка полноатомных потенциальных моделей для распространенных поверхностно-активных веществ / В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь // Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта, 14-15 березня 2017 року : Матеріали IV Міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції. – Полтава, Україна, 2017. – С. 51-52.

10. **Фарафонов В.С.** МД моделирование стандартного индикатора Райхардта в мицеллярных растворах ПАВ / В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь // IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2017", 18-20 квітня 2017 року : тези доповідей. – Харків, Україна, 2017. – С. 197-198.

11. **Фарафонов В.С.** Гидратированность слоя Штерна мицелл ионогенных ПАВ по данным МД моделирования / В.С. Фарафонов, А.В. Лебедь // Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи", 17-18 березня 2017 року : Матеріали конференції. – Житомир, Україна, 2017. – С. 73.

12. **Farafonov V. S.** Localization of the standard Reichardt's indicator in micelles of ionic surfactants from molecular dynamics simulations / V. S. Farafonov, A. V. Lebed, N. O. Mchedlov-Petrossyan // IXth International chemistry conference "Kyiv-Toulouse" dedicated to the 100th anniversary of Fedir Babichev, 4-9 June 2017 : Materials of reports and performances. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 273.

13. **Farafonov V. S.** Molecular dynamics study of locus of the standard Reichardt's indicator in ionic micelles / V. S. Farafonov, A. V. Lebed, N. O. Mchedlov-Petrossyan // IXth International chemistry conference "Kyiv-Toulouse" dedicated to the 100th anniversary of Fedir Babichev, 4-9 June 2017 : Materials of reports and performances. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 273.

14. **Farafonov V. S.** Locus and local environment of two dyes in surfactant micelles from molecular dynamics simulations / V. S. Farafonov, N. O. Mchedlov-Petrosyan, A. V. Lebed, // 8th International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”, 18-22 May 2018 : Abstracts. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 121.

АНОТАЦІЯ

Фарафонов В.С., Локалізація та гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена встановленню методами обчислювальної хімії особливостей впливу природи поверхнево-активної речовини (ПАР) на локалізацію, орієнтацію та гідратацію молекул органічних барвників, що адсорбовані міцелами ПАР, у нейтральній та іонізованій формах. Крім того, досліджені властивості міцел ПАР без барвників та проведена робота по створенню повноатомних потенціальних моделей згідно з методологією загальноновживаних силових полів.

На прикладі додецилсульфату натрію (ДСН) показано, що поведінка мономерів ПАР в моделюванні може визначатися не тільки параметрами потенціальної моделі для атомів головної групи ПАР, протиіона та води, але й для параметрами зв'язків у вуглеводневому радикалі. Для останніх рекомендоване використання параметрів, що отримані спеціально для вищих алканів та жирів.

Для ряду іонних ПАР визначено, що об'ємна частка води в поверхневих шарах їх міцел є дуже близькою, що свідчить про малий вплив на неї знаку заряду і природи головної групи та розміру міцели.

Розвинений підхід до обчислення мікроскопічних характеристик молекул органічних барвників, що адсорбовані міцелами ПАР (локалізації, орієнтації та складу мікрооточення). Цей підхід був застосований до ряду сольватохромних та кислотно-основних індикаторних барвників у міцелах загальноновживаних катіонних, аніонних та цвітер-іонних ПАР. Визначено, що локалізація молекули стандартного сольватохромного барвника Райхардта в аніонних міцелах ДСН і катіонних міцелах цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) є близькою, а різниця в параметрах полярності розчинів цих ПАР є наслідком взаємодії молекули з головними групами.

Оцінена придатність ряду кислотно-основних барвників для використання в індикаторному методі визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел. Показано, що різниця в локалізації та складі мікрооточення молекул двох протолітичних форм у міцелах ДСН є найменшою у 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу (ДДФ) і 4-*n*-гептадецил-7-амінокумарину, а в міцелах ЦТАБ — у ДДФ і стандартного барвника Райхардта.

Ключові слова: поверхнево-активна речовина, міцела, адсорбція, сольватохромний барвник Райхардта, кислотно-основний індикаторний барвник, полярність, гідратованість, поверхневий електростатичний потенціал, молекулярно-динамічне моделювання, потенціальна модель.

АННОТАЦИЯ

Фарафонов В.С., Локализация и гидратация органических красителей в мицеллах поверхностно-активных веществ по данным молекулярно-динамического моделирования. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2018.

Диссертационная работа посвящена установлению методами вычислительной химии особенностей влияния природы поверхностно-активного вещества (ПАВ) на локализацию, ориентацию и гидратацию адсорбированных мицеллами ПАВ молекул органических красителей в нейтральной и ионизированной формах. Кроме того, изучены свойства мицелл ПАВ без красителей и проведена работа по созданию полноатомных потенциальных моделей в рамках широко используемых силовых полей.

На примере додецилсульфата натрия (ДСН) показано, что поведение мономеров ПАВ в моделировании может определяться не только параметрами потенциальной модели для атомов головной группы ПАВ, противоиона и воды, но и параметрами связей в углеводородном радикале. Стандартные параметры силового поля, которые получены для низших алканов, приводят к вычислительным артефактам при моделировании мицелл с числами агрегации >100 , но использование уточненных параметров углеводородных радикалов, полученных для высших алканов и жиров, позволяет получать корректные результаты.

Для ряда ионных ПАВ установлено, что объемная доля воды в поверхностных слоях их мицелл очень близка, что свидетельствует о слабом влиянии знака заряда и природы головной группы, а также размера мицеллы на эту величину.

Развит подход к вычислению микроскопических характеристик молекул органических красителей, адсорбированных мицеллами ПАВ (локализации, ориентации и состава микроокружения). Он был применен к ряду сольватохромных и кислотно-основных индикаторных красителей в мицеллах широко используемых катионных, анионных и цвиттер-ионных ПАВ. Анализ характеристик молекулы стандартного сольватохромного красителя Райхардта, адсорбированной анионными мицеллами ДСН и катионными мицеллами цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), показал, что ее локализация в обоих случаях является близкой. Таким образом, разница в параметрах полярности растворов этих ПАВ является следствием взаимодействия молекулы с головными группами.

Выполненное для ряда кислотно-основных индикаторных красителей сравнение характеристик нейтральной и ионизированной форм позволило оценить пригодность каждого из них для использования в индикаторном методе определения поверхностного электростатического потенциала мицелл. Показано, что разница в локализации и микроокружении молекул двух протолитических форм в мицеллах ДСН является наименьшей у 4-*n*-додецил-2,6-динитрофенола (ДДФ) и 4-*n*-гептадецил-7-аминокумарина, а мицеллах ЦТАБ — у ДДФ и стандартного индикатора Райхардта.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, мицелла, адсорбция, сольватохромный краситель Райхардта, кислотно-основный индикаторный краситель, полярность, гидратированность, поверхностный электростатический потенциал, молекулярно-динамическое моделирование, потенциальная модель.

SUMMARY

Farafonov V. S., Localization and hydration of organic dyes in surfactant micelles by molecular dynamics simulations. – Manuscript.

The thesis for Candidate's degree in chemistry by specialty 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to determining the effect of surfactant nature and protonation state on localization, orientation, and hydration of molecules of organic dyes in neutral and ionized states, adsorbed on surfactant micelles, by means of computational chemistry methods. Properties of surfactant micelles without dyes were examined and all-atom potential models in frameworks of common force fields were developed, as well.

On the example of sodium dodecyl sulfate (SDS) it was shown that the behavior of surfactant monomers during simulation can be determined not only by the parameters of head group atoms, counter-ion, and water, but by the ones of the hydrocarbon tail, as well. The standard force field parameters, derived for the lower alkanes, lead to computational artifacts when micelles with aggregation numbers >100 are simulated. The improved parameters, derived for higher alkanes and lipids, allow obtain correct results.

For a series of ionic surfactant micelles, it was determined that the volume fraction of water in surface layers of these micelles is similar that indicates the weak impact of the charge and nature of head group and the size of micelle on this quantity.

The approach for calculating the microscopic characteristics (localization, orientation, and microenvironment composition) of organic dye molecules adsorbed on surfactant micelles was developed. It was applied to a series of solvatochromic and acid-base indicator dyes in micelles of commonly used cationic, anionic, and zwitterionic surfactants. Analysis of characteristics of a molecule of the standard solvatochromic Reichardt's dye adsorbed on anionic SDS micelles and cationic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) micelles showed that the localization of the molecule is similar in both cases. Consequently, the difference between the polarity parameters of solutions of these surfactants is a result of interactions between the dye molecule and the surfactant head groups.

The comparison of characteristics of neutral and ionized forms for a series of acid-base indicator dyes allowed assessing the appropriateness of each dye for its use in the indicator method of determination of micelle surface electrostatic potential. It was shown that the difference in localization and microenvironment of two protolytic forms in SDS micelles is smallest for 4-*n*-dodecyl-2,6-dinitrophenol (DDP) and 4-*n*-heptadecyl-7-aminocoumarin, while in CTAB micelles, it is smallest for DDP and the standard Reichardt's dye.

Keywords: surfactant, micelle, adsorption, solvatochromic Reichardt's dye, acid-base indicator dye, polarity, hydration, surface electrostatic potential, molecular dynamics simulations, potential model.