

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Фарафонов Володимир Сергійович

УДК 544.77.022.532+ 544.723.23+54-432+54-438+004.942

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 02.00.04 – «Фізична хімія»

(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

В.С. Фарафонов

Науковий керівник:

Лебідь Олександр Валентинович,

кандидат хімічних наук, доцент

Харків — 2018

АНОТАЦІЯ

Фарафонов В.С. Локалізація та гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія» (Хімічні науки). – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2018.

У дисертаційній роботі за допомогою розробленого підходу методом молекулярно-динамічного (МД) моделювання визначені мікроскопічні характеристики (локалізація, орієнтація, гідратованість) молекул ряду типових сольватохромних та кислотно-основних барвників, адсорбованих міцелами іонних ПАР.

Показано, що на розраховані методом МД моделювання властивості міцели ПАР із високим числом агрегації впливають не тільки параметри міжмолекулярних взаємодій ПАР — вода — протион, але також і параметри зв'язків у вуглеводневому радикалі ПАР. При недостатній гнучкості останнього може спостерігатися неприродно щільна упаковка мономерів ПАР у міцелі, що, у свою чергу, призводить до зростання поверхневої густини заряду і підвищення ступеня зв'язування протионів. Це надмірно стабілізує бішари мономерів ПАР, внаслідок чого у моделюванні утворюються агрегати неприродної при заданих умовах форми — бішару — замість еліптичних чи паличкоподібних міцел. Стандартні параметри силового поля ефективні для коротких вуглеводневих радикалів, але роблять довгі радикали занадто жорсткими. Тому, щоб уникнути означених артефактів моделювання, у потенціальних моделях ПАР мають бути застосовані параметри вуглеводневого радикалу, отримані саме для

вищих алканів чи ліпідів. З урахуванням цієї обставини були розроблені потенціальні моделі ряду загальноновживаних ПАР у рамках силових полів OPLS-AA і GAFF, що можуть бути вжиті при дослідженні різноманітних систем методом МД моделювання.

Розраховано об'ємну частку води в поверхневому шарі різних міцел. Виявлено, що для більшості ПАР вона є майже однаковою, незважаючи на знак заряду і природу головної групи та довжину вуглеводневого радикалу. Це свідчить про те, що вона визначається передусім геометричними критеріями.

Для п'яти сольватохромних барвників Райхардта (БР) у цвітер-іонній і протонуваній формах визначені локалізація та орієнтація молекули в міцелах *n*-додецилсульфату натрію (ДСН) та цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ). Для всіх індикаторів атом Оксигену перебуває в поверхневому шарі міцели. Атом Нітрогену та весь трифенілпіридинієвий фрагмент розташовані на $\sim 0,3$ нм глибше в міцелі. Характерна глибина занурення молекули в міцелу є близькою для різних індикаторів, проте залежить від гідрофобності індикатора. Локалізації цвітер-іонної та протонуваної форм є відчутно близькими (різниця 0,2–0,3 нм), причому в міцелах ДСН ближчою до водної фази є цвітер-іонна форма, а в міцелах ЦТАБ — катіонна.

Орієнтація цвітер-іонних форм в міцелах ДСН і ЦТАБ близька, незважаючи на різний знак заряду їх поверхонь. Це справедливо і для катіонних форм. Найхарактернішим є розташування майже паралельно поверхні з невеликим нахилом. На положення молекули стандартного БР у міцелі впливає передусім природа головних груп, а довжина вуглеводневого радикалу має відносно малий вплив. Ці результати добре узгоджуються з більшістю експериментальних даних, отриманих методом ^1H ЯМР. З іншого боку, відкинуто як малоймовірну інтерпретацію даних ^1H ЯМР, що пропонує протилежну орієнтацію цвітер-іона в міцелах різного знаку заряду.

Досліджено склад локального середовища, в якому перебувають молекули цих барвників (їх мікрооточення). Визначено, що мікрооточення

цвітер-іонної форми стандартного БР у міцелах ЦТАБ містить на $\sim 27\%$ менше води ніж у міцелах ДСН, що є наслідком одночасно і більш глибокої локалізації в міцелі, і взаємодії з головними групами ПАР. Крім того, порівняння значень нормалізованих параметрів полярності ряду міцелярних розчинів із обчисленим вмістом води в мікрооточенні атома Оксигену барвника в таких міцелах показує виражену кореляцію. Як наслідок, різниця в значенні цього параметра у міцелярних розчинів катіонних та аніонних ПАР викликана передусім не різницею в гідратованості поверхневих шарів міцел чи в локалізації молекули індикатора, як звичайно припускається, а різницею в її взаємодії з головними групами ПАР.

Моделювання обох форм стандартного БР у міцелах ДСН і ЦТАБ проведено в двох силових полях (OPLS-AA і GAFF). Розраховані за ними характеристики є добре узгодженими, що свідчить про їх надійність. Результати моделювань 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.

Вивчений стан молекул певних кислотно-основних барвників у міцелах ПАР. Запропонований спосіб на основі мікроскопічних характеристик, розрахованих методом МД моделювання, обґрунтовано оцінити ступінь придатності застосування даного індикаторного барвника для оцінки поверхневого електростатичного потенціалу міцел Ψ даної ПАР за рівнянням Хартлі-Макерджі-Фунасакі-Фромгерца (ХММФ). Порівняльний аналіз характеристик протонованої та депротонованої форм барвників Райхардта показує, що в міцелах ДСН і локалізація, і гідратованість атома Оксигену обох форм відрізняються значно, а в міцелах ЦТАБ — як правило, помірно.

Для барвника 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол, що був першим запропонованим для визначення Ψ індикатором, результати розрахунків показують значну різницю в глибині занурення в міцелу двох форм для усіх

досліджених ПАР. Розбіжність у гідратованості молекули та її атома О, який протонується, також є значною між двома формами. Для молекули барвника в міцелах цетилсульфонатів натрію та триетаноламонію локалізація є однаковою, але гідратованість молекули значно розрізняється, що свідчить про відсутність безпосереднього зв'язку між цими характеристиками.

Дані розрахунків у цілому підтверджують, що індикатори, зв'язування яких міцелами забезпечується за допомогою довгих вуглеводневих радикалів, мають подібніше розташування протонованої та депротонованої форм у міцелах. Так, у випадку 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу (ДДФ) нейтральна та аніонна форми і в міцелах ДСН, і в міцелах ЦТАБ локалізовані майже однаково. Мікрооточення молекул цих форм і їх атомів О, що протонуються, також є дуже схожими в обох міцелах.

Для оцінки значення довжини вуглеводневого радикалу для утримання барвника в міцелі був досліджений також 4-*n*-пентил-2,6-динітрофенол. Порівняння положення цих двох індикаторів показало, що барвник із коротшим радикалом дійсно перебуває відчутно (на ~0,3 нм) ближче до водної фази, що забезпечує кращу його гідратованість.

Важливо, що в міцелах структурно подібних ПАР ЦТАБ і ЦДАПСн локалізація молекули ДДФ є дуже близькою, незважаючи на різний заряд поверхні, внаслідок чого в міцелах ЦДАПСн барвник перебуває в полі з позитивним електростатичним потенціалом, хоча ці міцели є електронейтральними. Тому припущення, що в розчинах ЦДАПСн значення Ψ дорівнює нулю і $pK_a^i = pK_a^{app}$, є дискусійним.

Для індикатора 4-*n*-гептадецил-7-гідроксікумарин локалізація обох форм є майже однаковою в міцелах ЦТАБ і різною в міцелах ДСН, а для індикатора 4-*n*-гептадецил-7-амінокумарин — навпаки. Наявність двох вуглеводневих радикалів у молекулі *N,N'*-ди-*n*-октадецилпропаміну не забезпечує однаковості розташування двох форм: середній нахил протонованої та депротонованої форм молекули є різним.

Взагалі, для більшості досліджених систем типу «барвник у міцелі» має місце значна різниця в локалізації або гідратованості між нейтральною та зарядженою формами молекули барвника, що вказує на імовірно велику систематичну похибку значень поверхневого електростатичного потенціалу, розрахованих для цих систем із припущенням про однаковість локалізації та локального середовища нейтральної та зарядженої форм. Втім, серед досліджених барвників обидві ці різниці є найменшими для 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу (в міцелах ДСН і ЦТАБ), 4-*n*-гептадецил-7-амінокумарину (в міцелах ДСН) та 2,6-дифеніл- і 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл) фенолятів (в міцелах ЦТАБ), тому вони запропоновані як індикатори, із якими розраховані значення поверхневого електростатичного потенціалу вказаних міцел мають найменшу систематичну похибку.

Крім того, запропонований спосіб розрахунку значення ефекту середовища для даного кислотно-основного індикатора в даному міцелярному розчині методом МД моделювання. Цей спосіб відкриває можливості для подальшого детальнішого аналізу коректності застосування рівняння ХМФФ у кожному окремому випадку.

Підсумовуючи, 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.

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

ABSTRACT

Farafonov V. S. **Localization and hydration of organic dyes in surfactant micelles by molecular dynamics simulations.** – Qualification scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry: Specialty 02.00.04 – Physical Chemistry (Chemistry). – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2018.

In the thesis, the microscopic characteristics (location, orientation, hydration) of molecules of several typical solvatochromic and acid-base dyes adsorbed by micelles of ionic surfactants were determined by means of molecular dynamics (MD) simulations using the developed approach.

It is shown that the properties of surfactant micelles with high aggregation numbers calculated via MD simulation are affected not only by the parameters of intermolecular surfactant – water – counter-ion interactions, but by intramolecular parameters of the hydrocarbon tail group of the surfactant, as well. If the tail group is not flexible enough, an unnaturally dense packing of surfactant monomers in the micelle can be produced, which leads to an increase in surface charge density and degree of counter-ions binding. This excessively stabilizes bilayers of surfactant monomers. As a result, aggregates of an unnatural under the given conditions bilayer-like shape can be formed in the simulation, instead of elliptical or rod-shaped micelles. Standard force field parameters are effective for short hydrocarbon chains, but make long ones too rigid. Therefore, in order to avoid the simulation artifacts, the hydrocarbon chain parameters derived for higher alkanes or lipids should be used in potential models of surfactants. Given this circumstance, potential models of several commonly used surfactants were developed in the frameworks of OPLS-AA and GAFF force fields; they can be used in investigations of various systems by MD simulations.

The volume fraction of water in the surface layer of various micelles is calculated. It is found that it is almost identical for the most of surfactants, regardless of the charge and nature of the head group and the length of the hydrocarbon tail group. This indicates that it is determined primarily by geometric criteria.

The localization and orientation of the molecule in micelles of sodium *n*-dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) are determined for five solvatochromic Reichardt's dyes (RDs) in zwitterionic and protonated forms. For all the indicators, the Oxygen atom is located in the micelle surface layer. The Nitrogen atom and the entire triphenylpyridinium moiety are located ~0.3 nm deeper in the micelle. The average depth of immersion of the molecule in the micelle is roughly similar for various indicators, but depends on the hydrophobicity of the indicator. The localizations of zwitterionic and protonated forms are close (difference ~0.3 nm); in SDS micelles, the zwitterionic form is located closer to the aqueous phase, while in CTAB micelles, the cationic one is closer.

The orientation of the zwitterionic form in micelles of SDS and CTAB is similar, despite the different charge of their surfaces. This is true for the cationic form, as well. The most typical is the orientation roughly parallel to the surface with a moderate inclination. The position of the molecule of the standard RD in a micelle is primarily influenced by the nature of head groups, while the length of tail group has a lower impact. These results are in good agreement with the most of experimental data obtained with the ^1H NMR method. On the other hand, the interpretation of the ^1H NMR data that suggests opposite orientations of the zwitterion in micelles of opposite charge was rejected as improbable.

The composition of the local medium (the microenvironment), in which a dye molecule is located, is investigated. It is determined that the microenvironment of the zwitterionic form of the standard RD in CTAB micelles contains ~27% less water, than in SDS micelles, which is a consequence of both deeper localization in the micelle and interaction with the surfactant head groups. In addition,

comparison of the normalized polarity parameter values of a number of micellar solutions with the calculated content of water in the microenvironment of the Oxygen atom of the dye in the corresponding micelles shows a pronounced correlation. As a result, the difference in values of this parameter between the micellar solutions of cationic and anionic surfactants is primarily caused not by the difference in the hydration of micelle surface layers or in the localization of the indicator molecule, as is generally assumed, but by the difference in its interaction with the surfactant head groups.

Simulation of both forms of the standard RD in SDS and CTAB micelles is carried out in two force fields (namely, OPLS-AA and GAFF). The calculated properties are similar that indicate their reliability. The results of simulations are introduced into the educational process at the Department of Physical chemistry within the courses "Chemistry of surfactants and detergents" and "Physical chemistry of the surface", which are taught, respectively, to master students and second year postgraduate students at the School of Chemistry of V. N. Karazin Kharkiv National University.

The state of molecules of certain acid-base dyes in surfactant micelles is studied. A method based on the microscopic characteristics calculated via MD simulations is proposed to assess the suitability of a given indicator dye for the evaluation of the surface electrostatic potential Ψ of micelles of a given surfactant by means of Hartley-Mukerjee-Funasaki-Fromhertz (HMFF) equation. A comparative analysis of the characteristics of protonated and deprotonated forms of Reichardt's dyes shows that in SDS micelles, localization and hydration of the Oxygen atom differ significantly between both forms, while in CTAB micelles, they differ moderately, as a rule.

For the dye 4-(4-diphenylazo)-2-nitrophenol, which is the first indicator proposed for the determination of Ψ , the results of calculations show the significant difference between the depth of immersion into micelle between two forms in all the surfactants studied. The divergence in the hydration of the molecule is also significant, as well as in the hydration of the hydroxyl O atom.

The localization of dye molecule in the micelles of sodium and triethanolammonium cetyl sulfonates is similar, but the hydration of dye molecule is significantly different, which indicates the absence of direct relationship between the stated characteristics.

The calculations confirm in general that the indicators, which are bind to micelles by means of long hydrocarbon radicals, have close localization of protonated and deprotonated forms in micelles. In the case of 4-*n*-dodecyl-2,6-dinitrophenol (DDP), the neutral and anionic forms in both SDS and CTAB micelles are localized almost identically. The microenvironment of the molecules of these forms and their individual hydroxyl O atoms is also very similar in both micelles.

To estimate the impact of the length of the hydrocarbon radical for maintaining a dye molecule in a micelle, 4-*n*-pentyl-2,6-dinitrophenol is also studied. Comparison of the localizations of these two indicators shows that the dye with the shorter radical is noticeably (~0.3 nm) closer to the volume phase that makes it better hydrated.

It is important that in micelles of structurally similar surfactants CTAB and CDAPS_n, the localization of DDP molecule is very close, despite the different surface charge. As a result, in CDAPS_n micelles, the dye is situated in the field with a positive electrostatic potential, although these micelles are electroneutral in total. Therefore, the assumption that the Ψ value equals to zero in the solutions of CDAPS_n and, thus, $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{i}} = \text{p}K_{\text{a}}^{\text{app}}$ is controversial.

For the indicator 4-*n*-heptadecyl-7-hydroxycoumarin, the localization of both forms is almost identical in CTAB micelles and is different in SDS micelles, while for the indicator 4-*n*-heptadecyl-7-aminocoumarin, the situation is opposite. The presence of two hydrocarbon radicals in the molecule of *N,N'*-di-*n*-octadecylrhodamine does not ensure the similarity of the localization of two forms: the average inclination of protonated and deprotonated forms is different.

In general, for the most of micelle-dye systems studied, there is a significant difference between localization or hydration of neutral and charged forms of the

dye molecule, indicating a presumably large systematic error of the surface electrostatic potential values calculated for these systems under the assumption about similarity of localization and local media of the neutral and charged forms. However, among the investigated dyes, these differences are of the smallest magnitude for 4-*n*-dodecyl-2,6-dinitrophenol (in SDS and CTAB micelles), 4-*n*-heptadecyl-7-aminocoumarin (in SDS micelles) and 2,6-diphenyl- and 2,6-dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl) phenolates (in CTAB micelles), therefore, they are proposed as indicators introducing the smallest systematic error to the calculated surface electrostatic potential of the stated micelles.

In addition, a method is proposed for calculating the medium effect for a given acid-base indicator in a given micellar solution by MD simulation. This method opens up the opportunities for a further detailed analysis of the correctness of application of HMFF equation in each individual case.

Summing up, the approach for calculating the characteristics of an organic dye molecule in surfactant micelles can be used to predict the characteristics of molecules of other compounds in various micelles and to assess their suitability as probes of the micelle surface electrostatic potential.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. **Фарафонов, В.С.;** Лебедь, А.В. Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2016**, 26 (49), 73-79.

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

2. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V. Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2016**, 27 (50), 25-30.

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

3. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2017**, 28 (51), 5-11.

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

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

4. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V. Developing and validating a set of all-atom potential models for sodium dodecyl sulfate. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13 (6), 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.

5. **Farafonov, V. S.**; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Character of localization and microenvironment of solvatochromic Reichardt's betaine dye in sodium *n*-dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micelles: molecular dynamics simulation study. *Langmuir* **2017**, 33 (33), 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.

6. **Farafonov, V. S.**; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Solvatochromic betaine dyes of different hydrophobicity in ionic surfactant micelles: Molecular dynamics modeling of location character. *Colloids Surf., A.* **2018**, 538, 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-Petrosyan, N. O.; **Farafonov, V. S.**; Lebed, A. V. Examining surfactant micelles via acid-base indicators: Revisiting the pioneering Hartley–Roe 1940 study by molecular dynamics modeling. *J. Mol. Liq.* **2018**, 264, 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.

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях):

8. **Фарафонов, В.С.;** Лебедь, А.В. Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования. Хімічні Каразінські читання – 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 195-196.

Здобувачем розроблена модель іона тетрапропіламонію, виконані МД моделювання міцели з адсорбованим іоном, визначені його характеристики, сформульовано зміст тези доповіді.

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

Здобувачем розроблені та валідовані потенціальні моделі двох ПАВ, сформульовано зміст тези доповіді.

10. **Фарафонов, В.С.;** Лебедь, А.В. МД моделирование стандартного индикатора Райхардта в мицеллярных растворах ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017): XIX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 197-198.

Здобувачем виконані МД моделювання міцел із солюбілізованим барвником Райхардта, визначена локалізація та орієнтація молекули барвника, сформульовано зміст тези доповіді.

11. **Фарафонов, В.С.;** Лебедь, А.В. Гидратированность слоя Штерна мицелл ионогенных ПАВ по данным МД моделирования. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: Всеукраїнська наукова конференція: Матеріали конференції, 17-18 березня 2017 року, Видавництво Житомирський національний університет імені Івана Франка, Житомир, **2017**, с. 73.

Здобувачем виконані МД моделювання міцел двох ПАР та проведений аналіз результатів, сформульовано зміст тези доповіді.

12. **Farafonov, V. S.**; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Localization of the standard Reichardt's indicator in micelles of ionic surfactants from molecular dynamics simulations. Chemistry, physics and technology of surface: Ukrainian conference with international participation: Book of abstracts, 24-25 May 2017, Kyiv, **2017**, p. 54.

Здобувачем виконані МД моделювання міцел із солюбілізованим барвником Райхардта, визначені характеристики молекули барвника, розглянуто трактування параметра полярності міцелярних розчинів, сформульовано зміст тези доповіді.

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

Здобувачем виконані МД моделювання міцел із солюбілізованим барвником Райхардта в двох протолітичних формах, визначені характеристики барвника, зроблені висновки щодо його використання для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел, сформульовано зміст тези доповіді.

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

Здобувачем виконані МД моделювання двох протолітичних форм кислотно-основних барвників 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол і 4-н-гептадецил-7-гідроксикумарин у міцелах ПАР, визначені характеристики барвників, зроблені висновки щодо їх використання для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел, сформульовано зміст тези доповіді.

ЗМІСТ

	Стор.
ЗМІСТ	16
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. МІЦЕЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	26
1.1 Міцелярні розчини ПАР.....	26
1.2 Експериментальні методи дослідження міцел.....	30
1.2.1 Сольватохромні барвники	31
1.2.2 Флуоресцентні індикатори	33
1.2.3 Кислотно-основні індикатори.....	34
1.2.4 Індикатори зі спіновими мітками	36
1.3 Метод молекулярно-динамічного моделювання.....	36
1.3.1 Дослідження міцел	41
1.3.2 Дослідження молекул, солюбілізованих міцелами.....	42
Висновки до розділу 1	43
РОЗДІЛ 2. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ	
ПАР	44
2.1 Принципи параметризації	44
2.2 Додецилсульфат натрію	45
2.2.1 Параметри вуглеводневого радикалу.....	45
2.2.2 Параметри головної групи.....	46
2.2.3 Параметри протиіона і води	49
2.2.4 Валідація.....	49
2.2.4.1 Малі міцели.....	51
2.2.4.2 Великі міцели	54
2.2.4.3 Мономери.....	56
2.3 Цетилсульфат натрію	57
2.4 Цетилсульфонат натрію	57
2.5 Цетилсульфонат триетаноламонію	58

	17
2.6 Бромід цетилтриметиламонію	58
2.7 Бромід <i>n</i> -додецилтриметиламонію	60
2.8 Цетилдиметиламонійпропансульфонат.....	60
2.9 Бромід <i>N</i> -цетилпіридинію	60
2.10 Полярність головних груп	61
2.11 Гідратованість поверхневого шару міцел	62
Висновки до розділу 2	67
РОЗДІЛ 3. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОЛЬВАТОХРОМНИХ БАРВНИКІВ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР	69
3.1 Потенціальні моделі	69
3.2 Порядок МД моделювання	70
3.3 Стандартний барвник Райхардта.....	72
3.4 Інші барвники Райхардта	81
3.5 Експериментальні дані про локалізацію барвників	88
3.6 Експериментальні дані про полярність міцел.....	90
3.7 Аналіз достовірності результатів	94
Висновки до розділу 3	99
РОЗДІЛ 4. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР	100
4.1 Підхід до оцінки барвників.....	100
4.2 Бетаїнові барвники Райхардта	102
4.3 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол.....	104
4.4 4- <i>n</i> -додецил-2,6-динітрофенол	109
4.5 Похідні 4- <i>n</i> -гептадецилкумарину	112
4.6 <i>N,N'</i> -ди- <i>n</i> -октадецилпродамін.....	114
4.7 Порівняльна характеристика барвників	116
4.8 Обчислення ефектів середовища.....	121
4.8.1 Застосований підхід	121
4.8.2 Постановка моделювання.....	122
4.8.3 Результати	124

	18
Висновки до розділу 4.....	126
ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	130
ДОДАТОК А.....	146
ДОДАТОК Б.....	151
ДОДАТОК В.....	152
ДОДАТОК Г.....	154

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

БР	– барвник Райхардта
ГАК	– 4- <i>n</i> -гептадецил-7-амінокумарин
ГГК	– 4- <i>n</i> -гептадецил-7-гідроксикумарин
ДДФ	– 4- <i>n</i> -додецил-2,6-динітрофенол
ДНФ	– 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол
ДТАБ	– <i>n</i> -додецилтриметиламонію бромід
ДР	– <i>N, N'</i> -ди- <i>n</i> -октадецилродамін
ДСН	– <i>n</i> -додецилсульфат натрію
ККМ	– критична концентрація міцелоутворення
МД	– молекулярна динаміка
МДС	– метил-5-доксилстеарат
ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПДФ	– 4- <i>n</i> -пентил-2,6-динітрофенол
рівняння ХМФФ	– рівняння Хартлі-Макерджі-Фунасакі-Фромгерца
РЗ	– розподіл заряду
СКВ	– середньоквадратичне відхилення
ТЕА	– триетаноламоній
ФРВ	– функція розподілу відстані
ФРР	– функція радіального розподілу
ЦДАПС _n	– цетилдиметиламонійпропансульфонат
ЦМ	– центр мас
ЦПБ	– <i>N</i> -цетилпіридинію бромід
ЦСН	– цетилсульфат натрію
ЦС _n Н	– цетилсульфонат натрію
ЦС _n ТЕА	– цетилсульфонат триетаноламонію
ЦТАБ	– цетилтриметиламонію бромід
ЯМР	– ядерний магнітний резонанс

R	– універсальна газова стала
T	– абсолютна температура
F	– число Фарадея
c	– молярна концентрація
I	– момент інерції, іонна сила
$E_T(30)$	– параметр полярності
E_T^N	– нормалізований параметр полярності
pK_a^{app}	– показник уявної константи кислотності
pK_a^i	– показник внутрішньої константи кислотності
pK_a^w	– показник термодинамічної константи кислотності у воді
${}^w\gamma^m$	– коефіцієнт активності переносу частинки з водної фази у міцелярну псевдофазу
β	– ступінь зв'язування протиіонів
z	– заряд іона
Ψ	– поверхневий електростатичний потенціал міцели
ΔG_{tr}	– вільна енергія переносу
$\Delta G_{\text{transmute}}$	– вільна енергія перетворення

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. 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 вогнебезпечних 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 сольобілізованих 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 нановпорядковані 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 ΔrK_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.

РОЗДІЛ 1

МІЦЕЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

(Літературний огляд)

У першому розділі представлені сучасні уявлення про структуру і властивості окремих міцел і міцелярних розчинів іонних ПАР та розглянуті експериментальні та обчислювальні методи їх визначення.

1.1 Міцелярні розчини ПАР

Поверхнево-активними речовинами (ПАР) зуться сполуки, додавання яких у розчин призводить до зниження поверхневого натягу між розчином та фазою, що з ним контактує (газом, іншою рідиною чи твердим тілом). Далі цей термін вживатиметься в контексті водних розчинів, що контактують із повітрям чи малополярним розчинником. Механізм зниження поверхневого натягу полягає в адсорбції ПАР на поверхні поділу, внаслідок чого межа розчин — повітря фактично замінюється межею ПАР — повітря, утворення якої є енергетично менш невигідним.

Умовою поверхневої активності сполуки є її амфіфільність, тобто наявність у її молекулі (чи іоні) одночасно двох фрагментів: гідрофільного (перебування якого у водному розчині є енергетично вигідним) та гідрофобного (навпаки). Рушійною силою утворення поверхневого шару з молекул ПАР є гідрофобна взаємодія: молекули води, що оточують гідрофобний фрагмент, мають нижчу ентропію, ніж розташовані в об'ємі розчину, тому вода прагне мінімізувати контакт з означеними фрагментами. Як наслідок, ці фрагменти виштовхуються з об'єму розчину на поверхню поділу, де замість води контактують із неполярною фазою та один з одним. З іншого боку, наявність гідрофільної групи утримує молекули ПАР у розчині та перешкоджає виділенню всієї ПАР в окрему фазу [1,2].

У загальноживаних ПАР гідрофобним фрагментом зазвичай є нерозгалужений вуглеводневий радикал довжиною 8–18 метиленових груп, можливо, повністю фторований. Іноді присутні одразу два вуглеводневі

радикали, як у випадку природних ПАР фосфоліпідів. Спектр гідрофільних груп є широким, залежно від її типу ПАР поділяються на чотири типи:

а) аніонні: гідрофільною групою є $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{OPO}_3^-$;

б) катіонні: $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (R^i = алкіл, арил), $-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5$;

в) цвітер-іонні (амфотерні): $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$; $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2-\text{O}^-$;

г) неіонні (неіоногенні): гідрофільним фрагментом є електронейтральний олігомер етиленоксиду $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O-}]_n-\text{H}$ ($n \sim 10-30$).

Катіонні та аніонні ПАР зветься іонними, і у їх складі також присутній протиіон (як правило, галогенід у першому випадку або катіон лужного металу чи амонію в другому). Типовими ПАР є *n*-додецилсульфат натрію (ДСН) $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, *n*-гексадецилсульфонат (цетилсульфонат) натрію (ЦСНН) $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3\text{Na}$, цетилтриметиламонію бромід (ЦТАБ) $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ [3].

У розчині більшість поверхнево-активних речовин здатні спонтанно утворювати не тільки поверхневий шар, але й агрегати різних видів: міцели та везикули (рис. 1.1, гідрофільні групи показані кругами, а гідрофобні — лініями). Кількість молекул (мономерів) у агрегаті становить число агрегації.

Як і для поверхневого шару, рушійною силою а)

цього процесу є гідрофобна взаємодія: зліплені один з одним гідрофобні фрагменти молекул ПАР в агрегаті є взаємно

сольватованими та екранованими від води гідрофільними головними групами. Важливо,

що повна ізоляція гідрофобних фрагментів від води при цьому не досягається. Щоб міцелоутворення було енергетично вигідним і можливим, мають бути виконані певні умови:

а) концентрація ПАР у розчині повинна перевищувати т.зв. критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ);

б) для іонних ПАР температура має бути вище т.зв. точки Крафта, а для неіонних ПАР — не перевищувати т.зв. точку помутніння.

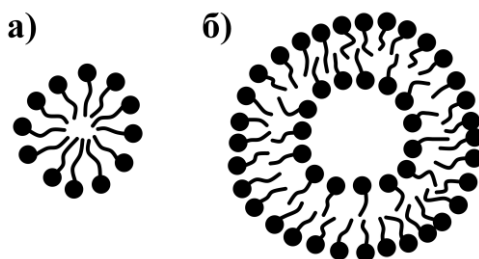


Рис. 1.1 Будова міцели (а) і везикули (б) іонної ПАР.

Обидві характеристики є індивідуальними для кожної ПАР. Загалом, з подовженням вуглеводневого радикала ККМ знижується, а точка Крафта зростає [1,3]. Так, для $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ККМ дорівнює 14 ммоль/л, а для $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ — лише 0,8 ммоль/л [4].

Міцели є динамічними утвореннями: їх поверхня є рихлою та непостійною за рахунок теплового руху мономерів, які безперервно вивільняються з міцели та вбудовуються в неї. Середній час перебування мономера в міцелі складає 0,1–10 мкс. Завдяки такому характеру форма міцел даної ПАР може варіювати в широких межах. Як правило, при досягненні ККМ першими утворюються міцели близької до сферичної форми з числом агрегації кілька десятків. Потім вони укрупнюються і приймають еліпсоїдальну форму. Часто це відбувається раптово, тому відповідну концентрацію ПАР називають ККМ₂. При подальшому зростанні концентрації можливе утворення паличкоподібних (циліндричних) та пластинчатих міцел із сотень молекул ПАР. У певних умовах пластинчаті міцели здатні згортатися, змикатися самі з собою і перетворюватися на везикули, всередині яких опиняється частка об'ємної фази. Описані перетворення відбуваються також при додаванні в розчин інших речовин, особливо електролітів [1,2].

У міцелоутворенні іонних ПАР ключову роль відіграють протиіони. До ККМ ПАР є повністю дисоційованою як сильний електроліт. Проте після ККМ частина протиіонів асоціює з міцелою (іншими словами, адсорбується на ній), оскільки поверхнева густина заряду сягає високих значень. Вони утворюють на поверхні шар, що зветься шаром Штерна; його товщина δ становить $\sim 0,5$ нм. Ця часткова нейтралізація заряду головних груп послаблює їх взаємне відштовхування та попереджає розпад міцели. Доля протиіонів ПАР, що адсорбовані міцелою, зветься ступенем зв'язування протиіонів β ; вона звичайно варіює в межах 0,4–0,8. Інші протиіони перебувають в об'ємі розчину, де їх розподіл навколо міцели підкорюється закону Больцмана (рівн. 1.1):

$$c(r) = c_0 \exp\left(-\frac{zF}{RT} \Psi(r)\right) \quad (1.1)$$

де c_0 — концентрація іонів у об'ємній фазі вдалині від міцели, r — відстань від поверхні міцели, Ψ — електростатичний потенціал на цій відстані, z — заряд іона, T — температура, F — число Фарадея, R — універсальна газова стала.

Розподіл іонів однакового з міцелою знаку (коіонів) також описується рівн. 1.1. При $r = 0$ Ψ дорівнює поверхневому електростатичному потенціалу міцели Ψ_0 , на товщині шару Штерна він падає до Ψ_δ , а при $r \rightarrow \infty$ $\Psi \rightarrow 0$. Наступним важливим проміжним значенням є т.зв. дзета-потенціал ζ : у зовнішньому електричному полі міцела поводить себе як єдина заряджена частинка з поверхневим електростатичним потенціалом, що дорівнює ζ . Положення цієї поверхні (т.зв. поверхні ковзання) d_ζ визначається положенням межі між молекулами води, що рухаються разом із міцелою, та незв'язаними з нею. Ці міркування зображені на рис. 1.2.

Якщо в розчині присутні інші молекули чи іони, то вони також можуть адсорбуватися на міцелі. Для них встановлюється рівновага між адсорбованою речовиною і речовиною в розчині. Вочевидь, міцне зв'язування міцелою має місце для гідрофобних молекул, які мають заряд, протилежний до заряду міцели, або є електронейтральними. При достатній гідрофобності молекула покидає поверхневий шар і занурюється глибше у вуглеводневе ядро міцели, що дозволяє повністю виключити її контакт із водою [1,2].

Взагалі поверхневий шар міцел, особливо у випадку іонних ПАР, є середовищем з унікальним складом і властивостями: розташовані в ньому молекули фактично перебувають у сильному електричному полі в концентрованому розчині електроліту, утвореному головними групами і

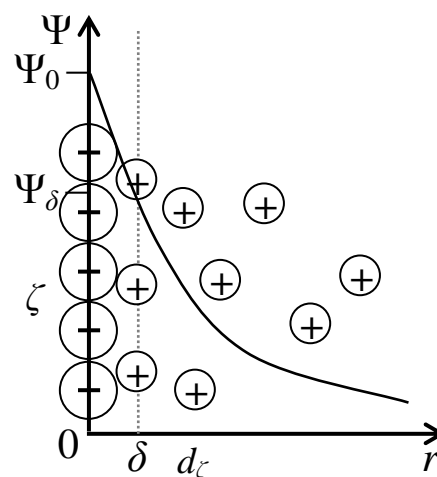


Рис. 1.2 Розподіл протиіонів навколо поверхні міцели.

протионами, та одночасно контактують із вуглеводнем. При цьому поверхневий шар є локалізованим у просторі (товщина складає $\sim 0,5$ нм). Завдяки цим ознакам його називають окремою міцелярною псевдофазою (приставка «псевдо-» підкреслює те, що хімічний склад у цьому шарі є неоднорідним, на відміну від істинних фаз). Відповідно, адсорбовані міцелю молекули опиняються в міцелярній псевдофазі, що в багатьох випадках сильно впливає на їх властивості.

З іншого боку, у поверхневому шарі концентрації і заряджених, і нейтральних частинок можуть різко відрізнятися від їх середніх концентрацій в об'ємній фазі, що залежить від їх гідрофобності, заряду та електростатичного потенціалу поверхні міцели. Ці обставини в сукупності роблять міцелярну фазу дуже гнучким і потужним інструментом впливу на перебіг хімічних процесів у розчинах. У свою чергу, це забезпечило міцелярним розчинам широке застосування в лабораторній практиці та промисловості [3,5].

1.2 Експериментальні методи дослідження міцел

Безпосередні інструментальні способи вивчення властивостей агрегатів ПАР на даний момент досягли великого розвитку. Число агрегації та пов'язаний із ним розмір міцел вимірюється за допомогою різноманітних методів: статичне і динамічне розсіювання світла [6,7], малокутове розсіювання нейтронів [7,8], малокутове розсіювання рентгенівських променів [9,10]. Ці методи також дають оцінку форми міцели [6–10]. Визначення коефіцієнту дифузії міцел та окремих мономерів проводиться методом ЯМР спектроскопії [11,12] і кондуктометрії [13]. Для визначення ступеня зв'язування протионів використовуються також кондуктометрія [14–17] і потенціометрія з електродом, оберненим до протиона ПАР [18].

Але незважаючи на широкий спектр безпосередніх інструментальних методів, властивості не всієї міцели загалом, а окремо її поверхневого шару є загалом для них недосяжними. Тому іншою важливою категорією методів є

індикаторні. У них вимірюються характеристики не власне міцел, а солюбілізованих ними частинок сполуки — молекулярного зонда. Їх цінною особливістю є здатність надавати інформацію про характеристики поверхневого шару міцел, тобто саме тієї міцелярної псевдофази, в якій перебігають хімічні реакції та перебувають солюбілізовані сполуки. У ролі зонда застосовуються індикатори декількох видів, що надає багатостороннє розуміння властивостей міцелярної псевдофази [19,20].

1.2.1 Сольватохромні барвники

Ці індикатори дозволяють оцінити полярність поверхневого шару. За визначенням IUPAC, полярність — це загальна здатність розчиняти речовини [21]. Вона є результатом сукупної дії багатьох факторів: діелектричної проникності, дипольного моменту молекул, здатності бути донором або акцептором водневих зв'язків. Спочатку цей термін застосовувався до розчинників та їх сумішей, але потім, коли міцелярні розчини почали широко застосовуватися як середовища для проведення хімічних реакцій, його було поширено і на них [22].

Сольватохромія — це залежність спектру поглинання речовини від полярності розчинника. До речовин, що мають найсильніші сольватохромні властивості, належить ряд бетаїнових барвників Райхардта — заміщені піридиній-*N*-феноляти (загальна формула наведена на рис. 1.3) — внаслідок характеру цвітер-іона та наявності великої спряженої системи. Найуживанішим серед них є т.зв. стандартний індикатор Райхардта ($R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$) завдяки достатній розчинності одночасно в полярних і неполярних розчинниках і найширшому діапазону доступних забарвлень.

За допомогою сольватохромних індикаторів параметр полярності середовища визначається як енергія збудження молекули барвника до першого електронно-збудженого стану E_T (у розрахунку на 1 моль молекул). Інструментально він визначається через положення максимуму смуги переносу заряду у видимому спектрі поглинання (рівн. 1.2). У випадку

стандартного індикатора Райхардта значення параметру полярності позначається $E_T(30)$ (число 30 є порядковим номером цього індикатора в серії барвників, синтезованих в оригінальній роботі) і часто для наочності приводиться до інтервалу 0,0–1,0 згідно з рівн. 1.3.

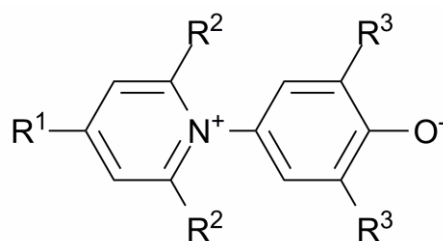


Рис. 1.3 Загальна формула бетаїнових барвників Райхардта.

$$E_T = hc\tilde{\nu}_{\max}N_A = 2,8591 \cdot 10^{-3} \tilde{\nu}_{\max} = 28591 / \lambda_{\max} \quad (1.2)$$

$$E_T^N = [E_T(30) - 30,7] / 32,4 \quad (1.3)$$

де E_T — параметр полярності (ккал/моль), E_T^N — нормалізований параметр полярності, h — стала Планка, c — швидкість світла у вакуумі, N_A — число Авогадро, $\tilde{\nu}$ і λ_{\max} — хвильове число (см^{-1}) і довжина хвилі (нм) максимуму означеної смуги відповідно. Коефіцієнти в рівн. 1.3 підібрані таким чином, щоб значення E_T^N води і тетраметилсилану (при 25°C) дорівнювали відповідно одиниці та нулю [22,23].

Значення λ_{\max} , у свою чергу, залежить від властивостей локального середовища, в якому перебуває молекула індикатора, тобто його мікрооточення. З одного боку, на нього впливає діелектрична проникність середовища, оскільки молекула є електричним диполем; з іншого боку, воно залежить від здатності середовища бути донором водневих зв'язків. Яскравим прикладом цього є пара 2-пропанол та ацетон, E_T^N яких дорівнює відповідно 0,546 та 0,355 [24]. Ці розчинники мають близькі діелектричні проникності та структури молекул, тому різниця E_T^N є наслідком винятково здатності 2-пропанолу утворювати водневі зв'язки з атомом Оксигену барвника

Райхардта. Іншим подібним прикладом є пара метанол та ацетонітрил, які мають значення E_T^N 0,762 і 0,460 відповідно [24]. Оскільки тільки атом О в молекулі барвника здатний утворювати міцні водневі зв'язки, то його мікрооточення набуває особливої важливості [25].

Описаний підхід оцінки полярності успішно застосовується для чистих та змішаних розчинників [24], але у випадку колоїдних розчинів виникають принципові складнощі. Відомо, що взагалі молекула індикатора перебуває в поверхневому шарі міцел. Однак цей шар має малу товщину та неоднорідний хімічний склад, тому мікрооточення адсорбованої молекули набуває залежності від особливостей її локалізації та орієнтації на поверхні міцели. Внаслідок цього різниця між параметрами полярності двох міцелярних розчинів може бути викликана одночасно двома факторами: і різною полярністю поверхневих шарів цих міцел, і різною орієнтацією молекули індикатора в їх межах. Ця неоднозначність ускладнює трактування наявних даних [27]. Наприклад, для розчинів таких ПАР, як ДСН і ЦТАБ, значення E_T^N дорівнюють відповідно 0,827 і 0,688. Мали місце спроби експериментально оцінити локалізацію сольватохромних барвників Райхардта в цих міцелах [28–32], але результати виявилися дещо суперечливими. Тому на сьогоднішній день це питання остаточно не вирішено.

1.2.2 Флуоресцентні індикатори

Методи стаціонарної та часово-розділеної флуоресцентної спектроскопії викликають інтерес завдяки ряду визначних якостей: високим чутливості і селективності, різноманітності аналітичних сигналів, крім власне спектру флуоресценції, як-то час життя збудженого стану та формування ексимерів і ексиплексів. У ролі індикаторів звичайно застосовуються конденсовані поліциклічні ароматичні сполуки, зокрема пірен. За їх допомогою визначаються передусім число агрегації та розмір міцел, а також критична концентрація міцелоутворення. Крім того, подібно сольватохромним

барвникам, їх спектри флуоресценції можуть змінюватися відповідно до полярності середовища [19,33,34]. На відміну від інших видів індикаторів, дослідженню локалізації флуоресцентних індикаторів у міцелах присвячено багато і експериментальних, і обчислювальних [35–39] робіт.

1.2.3 Кислотно-основні індикатори

За допомогою кислотно-основних індикаторів отримано інформацію про поверхневий електростатичний потенціал міцел Ψ [20,27,40–42], а також незалежно оцінено ступінь зв'язування протіонів [43].

Сутність індикаторного методу визначення Ψ полягає у вимірюванні т.зв. уявної (apparent) константи іонізації індикатора K_a^{app} у міцелярному розчині та подальшому розрахунку за допомогою рівняння Хартлі-Македжі-Фунасакі-Фромгерца (ХМФФ, рівн. 1.4) [27]. Ця константа зветься уявною, оскільки відповідає двофазній рівновазі (індикатор адсорбований міцелою, а іон H^+ залишається у воді).

$$\text{HB}_{(m)}^z \leftrightarrow \text{H}_{(w)}^+ + \text{B}_{(m)}^{z-1}, K_a^{\text{app}} = a(\text{H}_{(w)}^+) [\text{B}_{(m)}^{z-1}] / [\text{HB}_{(m)}^z]$$

$$pK_a^{\text{app}} = pK_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{\text{HB}}^m} - \frac{\Psi F}{2,303 RT} = pK_a^i - \frac{\Psi F}{2,303 RT} \quad (1.4)$$

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, Ψ — значення електростатичного потенціалу в місці локалізації індикатора, ${}^w\gamma^m$ — коефіцієнти активності переносу депротонованої (B^{z-1}) та протонованої (HB^z) форм індикатора з водної фази у міцелярну псевдофазу.

Значення $pK_a^{\text{app}} = -\log K_a^{\text{app}}$ як правило вимірюється комбіновано: спектрофотометрично визначається $[\text{B}_{(m)}^{z-1}]/[\text{HB}_{(m)}^z]$, і потенціометрично

вимірюється $a(\text{H}^+_{(w)})$. Необхідно, щоб була досягнута повнота зв'язування індикатора міцелами, для чого застосовуються індикатори з високою гідрофобністю або з зарядом, протилежним заряду міцели. У випадках неповного зв'язування виміри $[\text{B}^{z-1}_{(m)}]/[\text{HB}^z_{(m)}]$ проводяться при різному співвідношенні концентрацій барвника і ПАР, а потім виконується екстраполяція результатів на стан із повним зв'язуванням [27,44].

Рівняння ХМФФ ґрунтується на розділенні взаємодії молекули барвника з міцелярною псевдофазою на два доданки, один з яких, $\Psi F / 2,303RT$, відповідає енергії взаємодії точкового заряду зарядженої форми барвника з електричним полем, створеним головними групами ПАР і протиіонами. Це розділення є умовним, оскільки фізично неможливо виокремити заряд із реальної частинки. З іншого боку, отримана величина Ψ , строго кажучи, не є величиною Ψ_0 чи Ψ_δ (рис. 1.2), оскільки залежить від конкретного індикатора та деталей його локалізації в міцелі. Тому коректність цього розділення в кожному окремому випадку визначається подібністю локалізації молекул двох протолітичних форм індикатора в міцелі, а особливо їх груп, що дисоціюють (оскільки часто на них зосереджена велика частина сумарного заряду іонізованої форми). Для простоти поверхневим електростатичним потенціалом міцели далі зватиметься визначена за рівнянням ХМФФ величина Ψ , а не Ψ_0 .

Для розрахунку Ψ необхідно мати значення pK_a^i даного індикатора в даному міцелярному розчині. Це є основною складністю метода, оскільки pK_a^i неможливо виміряти, на відміну від pK_a^{app} (якщо $\Psi \neq 0$). Тому для практичного застосування методу необхідно робити припущення щодо цієї величини. Найточнішими та найуживанішими є наступні: а) прирівнювання до pK_a^i в неіонних чи цвітер-іонних міцелах (де $\Psi \rightarrow 0$); б) зіставлення з pK_a у водно-органічних сумішах. Надійність цих припущень залежить від близькості відношень ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{\text{HB}}^m$ у досліджуваних міцелах та у взятих нейтральних міцелах. В обох випадках важливо, щоб склад середовища, в

якому перебувають обидві форми, був подібним, інакше величини ${}^w\gamma_{\text{НВ}}^m$ та ${}^w\gamma_{\text{В}}^m$ відповідатимуть переносу з води в різні середовища.

На даний момент накопичений великий обсяг даних щодо значення Ψ різних міцел, але означені обмеження призводять до розкиду значень одних і тих самих міцел, що отримані за допомогою різних індикаторів [27,44].

1.2.4 Індикатори зі спіновими мітками

Сполуки зі спіновими мітками застосовуються для визначення вмісту води в міцелярній псевдофазі. Величина надтонкого розщеплення між двома резонансами в слабкому та середньому полі в спектрах електронного парамагнітного резонансу лінійно корелює з концентрацією диполів О–Н у середовищі, де перебуває спінова мітка. Важливою групою індикаторів є молекули, в яких спіновою міткою є нітроксильний радикал $\text{NO}\cdot$. Ця кореляція дала змогу оцінити вміст води (тобто гідратованість) поверхневих шарів міцел [19,45–48].

1.3 Метод молекулярно-динамічного моделювання

Молекулярно-динамічне (МД) моделювання — це потужний і розвинений теоретичний метод дослідження систем на рівні молекул та атомів. Воно полягає у вирішенні ньютонівих рівнянь руху для системи з N взаємодіючих атомів (рівн. 1.5). Сила, що діє на даний атом, обчислюється як негативна похідна функції потенціальної енергії його взаємодії з оточенням $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ за координатами атома (рівн. 1.5).

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i; \quad \vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \quad (1.5)$$

де m_i і \vec{r}_i — маса і координати атома i , \vec{F}_i — сума сил, що діють на нього.

Система цих рівнянь, складених для всіх частинок, сумісно численно вирішується інтегруванням через малі інтервали часу. Для цього звичайно

використовується т.зв. алгоритм інтегрування з переступанням (leap-frog). У ньому нові координати в момент часу $t+\Delta t$ розраховуються з вихідних координат у момент часу t через швидкості \vec{v} в момент часу $t-\frac{1}{2}\Delta t$ та сили в момент часу t (рівн. 1.6).

$$\begin{aligned}\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + (\Delta t/m)\vec{F}(t) \\ \vec{r}(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\end{aligned}\quad (1.6)$$

Еволюція системи простежується заданий час, при цьому координати і швидкості атомів періодично записуються у вихідний файл, який зветься файлом траєкторії системи. Звичайно система поступово приходить у стан рівноваги. Шляхом усереднення за траєкторією можна розрахувати багато макроскопічних властивостей системи. З іншого боку, водночас можливо вивчити також і мікроскопічні характеристики системи (наприклад, будову сольватних оболонок іонів та їх координаційні числа). Теоретичною основою МД моделювання є статистична механіка [49].

Оскільки модельована система має обмежений розмір, то виникає поверхня поділу система — вакуум. Причому, оскільки звичайно система містить кілька сотень або тисяч молекул, то нереалістично велика доля молекул опиняється на її поверхні. Це призводить до значних похибок, тому для вирішення цієї проблеми задаються т.зв. періодичні граничні умови. При їх використанні модельована система оточується копіями самої себе. Завдяки цьому система стає немовби нескінченною, що ліквідує небажані поверхневі ефекти.

Алгоритми інтегрування рівнянь руху забезпечують лише збереження повної енергії та, за необхідністю, об'єму системи. Тому окремою важливою задачею є підтримка у процесі моделювання постійної температури та (або) тиску, щоб відповідати умовам проведення експериментів. Для цього розроблені алгоритми відповідно термо- і баростатування [49].

У МД моделюванні взаємодія між молекулами найчастіше представляється як сума парних невалентних взаємодій між атомами, що їх складають. Ці взаємодії, у свою чергу, розділені на електростатичні та ван-дер-ваальсові взаємодії (рівн. 1.7). Як функціональна форма останніх зазвичай вживається потенціал Ленард-Джонса V_{LJ} (рівн. 1.8).

$$V_{non-bonded}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + V_{LJ}(r_{ij}) \quad (1.7)$$

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.8)$$

де q — парціальний точковий заряд, σ — параметр, що характеризує розміри атомів, ϵ — параметр, що визначає інтенсивність взаємодії. Таким чином, для кожного атома в модельованій системі мають бути задані три величини: точковий заряд і два параметри потенціалу Ленард-Джонса.

Функціональні форми міжатомних взаємодій у МД мають назву потенціалів. Вони можуть бути різними: наприклад, для ковалентного хімічного зв'язку звичайно вживається потенціал гармонічного осцилятора (рівн. 1.10), але може бути використаний точніший потенціал Морзе, який додатково здатний описати розрив зв'язку (рівн. 1.11).

$$V_{bond}(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2 \quad (1.10)$$

$$V_{morse}(r_{ij}) = D_{ij} [1 - \exp(-\beta_{ij}(r_{ij} - b_{ij}))]^2 \quad (1.11)$$

де b_{ij} — рівноважна довжина зв'язку, k_{ij}^b — його силова постійна, D_{ij} , β_{ij} — параметри потенціалу Морзе [49].

Сукупність виразів для функціональних форм міжатомних взаємодій разом із конкретними параметрами цих взаємодій для атомів різних

елементів у різних оточеннях складають т.зв. силове поле. Одними з найповніших та найуживаніших силових полів є AMBER [50], GAFF (general Amber force field) [51], OPLS-AA (optimized potentials for liquid simulations, all atoms) [52], CHARMM і CGenFF [53,54]. Вони містять узгоджені параметри сотень атомів та валентних і невалентних міжатомних взаємодій, що отримані обробкою численних експериментальних даних о речовинах і результатів квантово-хімічних обчислень. Застосування параметрів із силового поля дозволяє значно полегшити процес побудови потенціальних моделей для речовин, що моделюються, а також певною мірою забезпечує правильність результатів проведеного з ними моделювання.

Метод МД моделювання дозволяє за допомогою певних алгоритмів розраховувати різницю між вільними енергіями двох систем. Одним із найбільш досконалих алгоритмів є співвідношення прийняття Беннетта (Bennett acceptance ratio) [49,55]. В ньому оцінка співвідношення статистичних сум двох систем та різниці їх вільних енергій ΔG_{12} отримується через усереднення за ансамблями обох систем (рівн. 1.12). Ключовим моментом методу є те, що конфігурації (тобто сукупності координат атомів) даної системи розглядаються по чергово як належні спочатку до неї, а потім — до іншої системи. У контексті МД моделювання це означає, що для конфігурацій, в яких перебувала система 1 і які складають траєкторію системи 1, потенціальні енергії додатково обчислюються так, немовби ці конфігурації були опробовані системою 2. Те ж саме стосується і системи 2.

$$\Delta G_{12} = -RT \ln \frac{\langle M(U_2(\{\vec{x}\}) - U_1(\{\vec{x}\})) \rangle_1}{\langle M(U_1(\{\vec{x}\}) - U_2(\{\vec{x}\})) \rangle_2} \quad (1.12)$$

$$M(x) = \begin{cases} \exp(-x), & x \geq 0 \\ 1, & x < 0 \end{cases}$$

де $\{\vec{x}\}$ — конфігурація системи, U_1 та U_2 — її потенціальні енергії при віднесенні до першої чи другої системи відповідно, $\langle \dots \rangle_1$ та $\langle \dots \rangle_2$ —

усереднення за ансамблем (траєкторією) першої чи другої системи відповідно (тобто з траєкторії якої системи беруться конфігурації $\{\vec{x}\}$). $M(x)$ зветься функцією Метрополіса, замість неї можуть бути застосовані інші функції, що задовольняють тотожності $M(x) / M(-x) = \exp(-x)$.

При заданій кількості конфігурацій похибка отриманої оцінки є тим більшою, чим більшим є істинне значення ΔG_{12} . Щоб знизити цю похибку, між системами 1 і 2 вводяться одна чи декілька проміжних, а потім за рівн. 1.12 розраховуються ΔG_{ij} між парами найближчих систем. Сума ΔG_{ij} дорівнює ΔG_{12} . Чим більше взято проміжних систем, тим менші значення і похибки кожного окремого ΔG_{ij} , а отже і ΔG_{12} в цілому. Оскільки вільна енергія є функцією стану, конкретний вибір проміжних систем не має принципового значення. Тому вони можуть бути навіть фізично неможливими. Проте від їх вибору залежить похибка ΔG_{ij} і ΔG_{12} .

Крім того, для систем 1 і 2 може навіть не існувати реального процесу, що їх пов'язує. Розглянемо випадок, коли системи 1 і 2 розрізняються кількістю атомів: системою 1 є розчин кислоти в певній кількості молекул води, а системою 2 — розчин її аніона в такій самій кількості води (без сольватованого протона!). Як легко показати, у такому випадку ΔG_{12} дорівнює різниці вільних енергій сольватації аніона та нейтральної форми цієї кислоти. У рамках класичного МД моделювання ці системи фактично розрізняються 1) наявністю кислотного атома Гідрогену, 2) значеннями точкових зарядів та, можливо, параметрів ван-дер-ваальсових взаємодій інших атомів та 3) величинами і силовими постійними окремих ковалентних зв'язків, валентних та двогранних кутів. Але для спрощення теоретичного опису та зручності обчислень можливо розглядати аніон кислоти як той, що на місці атома Гідрогену містить атом, що не взаємодіє з рештою системи, тобто має нульові точковий заряд і параметри ван-дер-ваальсових взаємодій. Наявність такого атома ніяк не позначається на властивостях системи. Однак тепер системи 1 і 2 мають однакову кількість атомів і розрізняються лише набором параметрів міжатомних взаємодій, тому при обчисленні ΔG_{12}

з'являється можливість ввести ряд проміжних систем для зменшення похибки розрахунків. У цих системах параметри взаємодій робляться функціями т.зв. λ -змінної, такими, що при $\lambda = 0$ дорівнюють значенням параметрів у системі 1, при $\lambda = 1$ — у системі 2, а при $0 < \lambda < 1$ приймають проміжні значення [49,56].

Далі значення різниці вільної енергії двох систем ΔG_{12} , обчислене методом МД моделювання, зватиметься вільною енергією перетворення $\Delta G_{\text{transmute}}$ системи 1 на систему 2, щоб відрізнити його від ΔG інших процесів.

1.3.1 Дослідження міцел

Перші роботи, де метод МД моделювання був застосований до міцел, датуються ще 1980-ми роками [57,58].

Наразі найдетальніше вивченими обчислювальними методами є міцелярні розчини ДСН, і у літературі наявна велика кількість потенціальних моделей для нього з деталізацією від повноатомних [59–63] до спрощених united-atom [35,63–66] і coarse-grained [63,67] моделей. В одній із перших робіт про ДСН Шеллі, Ватанабе та Клейн [64] виконали МД моделювання завчасно зібраної міцели з 42 мономерів за допомогою united-atom моделі. Тривалість моделювання складала лише 250 пс, втім, це дозволило встановити ряд важливих характеристик: непроникнення молекул води до ядра міцели, можливість контакту всіх метиленових та метилової груп ПАР із водою, різноманітність конформацій вуглеводневого радикалу, яка робить структуру ядра міцели подібною до структури рідких вуглеводнів. Вжиті в цій роботі точкові заряди на атомах головної групи були потім адаптовані чи не в більшості наступних робіт, присвячених ДСН. Серед них слід згадати роботи Брюса та ін. [59,60] У них вивчені властивості міцели з 60 мономерів, модельованої протягом 5 нс, а саме: розподіл протиіонів, коефіцієнт дифузії та ступінь зв'язування протиіонів у шарі Штерна, розмір, форма та площа поверхні, а також характеристики води в поверхневому шарі.

Агрегатам алкіламонієвих ПАР присвячено значно менше робіт, і вони є новішими. Ряд галогенідів $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, де $n = 3, 7, 5, 8, 10$ і 12 ,

досліджені в роботі Дручка та ін. [68] Геометричні характеристики міцел ЦТАБ із різним числом агрегації описані в роботі [69]. У роботі Йорге для міцели *n*-децилтриметиламоній броміду [70], окрім статичних властивостей, досліджена кінетика процесу її утворення (зборки) із окремих мономерів через стадію преміцелярних агрегатів. Фуглестадам та ін. змодельовані обернені міцели ЦТАБ у *n*-пентані з *n*-гексаноном у ролі ко-ПАР [71]. Розглянуті і зіставлені з теоретичними передбаченнями або експериментальними даними розподіл протіонів і дифузія води всередині, структура і часова еволюція міцели.

Хлорид і бромід *N*-цетилпіридинію також знайшли широке застосування як міцелоутворюючі ПАР. Незважаючи на це, публікацій, присвячених їх дослідженню методом МД моделювання, обмаль [72,73]. Більше того, серед цих робіт міцелярні розчини вивчаються тільки в одній, причому за допомогою спрощеної united-atom моделі [73].

Серед цвітер-іонних ПАР найбільша увага приділяється фосфоліпідам, які є складовими частинами кліткових мембран [38,74], у той час як інші ПАР такого типу, застосовані в промисловості чи лабораторній практиці, є порівняно мало дослідженими цим методом. Зокрема, міцели *n*-додецилдиметиламонійпропансульфонату вивчалися в роботі [75].

1.3.2 Дослідження молекул, солюбілізованих міцелами

На відміну від чистих міцел ПАР системи типу «міцела ПАР із солюбілізованою речовиною» є дуже мало вивченими методом МД моделювання. Серед наявних публікацій слід зазначити роботу групи Бланкштейна [76], присвячену дослідженню флуоресцентного барвника сульфородаміну Б, адсорбованого на поверхні поділу вода — повітря і солюбілізованого міцелами ДСН. Було встановлено місце локалізації молекули, докладно вивчені її орієнтація в обох середовищах та гідратованість її окремих груп. Підтверджена можливість формування димерів цього барвника. Важливе дослідження виконано Аліага та ін [77]:

вони експериментально та обчислювально вивчили локалізацію і гідратованість молекули стандартного сольватохромного барвника Райхардта (у цвітер-іонній формі) у міцелах двох неіонних ПАР (блок-сополімерів). Це чи не єдине дослідження барвників цієї серії в міцелах. Встановлена можливість перебування молекули барвника в двох різних регіонах: у глибині міцели та в її пухкій гідрофільній оболонці, кількісно визначена гідратованість фенолятного атома Оксигену. Цікаве дослідження провели Теобальді та Цербетто [78], які розглядали барвник еозин Y, солюбілізований молекулою дендримера РОРАМ-4D на основі поліпропіленаміну, причому в неводному розчині (дихлорметані). Встановлено значну гнучкість дендримера, глибину проникнення розчинника в молекулу, тенденцію барвника перебувати на поверхні молекули, факт стиснення дендримера при появі барвника в розчині. Отримані дані узгоджуються з даними спектроскопічних вимірювань цієї системи. Також серія робіт присвячена дослідженню загальноживаного флуоресцентного барвника пірену в міцелах ДСН і ЦТАБ [35,36], де проведений детальний аналіз розташування молекули та порівняна енергетична вигідність її перебування на різній відстані від міцели, а також розглянута поведінка двох молекул, солюбілізованих в одній міцелі.

Висновки до розділу 1

1. Індикаторний метод дослідження міцел надає різноманітну та унікальну інформацію про їх поверхневий шар, що доповнює дані інших експериментальних методів.
2. Інтерпретація даних, отриманих індикаторним методом, залежить від гіпотез про локалізацію молекули індикатора в досліджуваних міцелах.
3. Метод МД моделювання є придатним для вивчення міцелярних розчинів на мікроскопічному рівні.
4. Як експериментальних, так і розрахункових даних про локалізацію вживаних індикаторів у міцелах ПАР дуже мало.

РОЗДІЛ 2

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ ПАР

У другому розділі описано розробку та валідацію потенціальних моделей поверхнево-активних речовин, що вивчаються, та визначено гідратованість поверхневих шарів міцел цих ПАР.

2.1 Принципи параметризації

Досягнення поставленої в роботі мети передбачає моделювання міцел широкого спектру ПАР. Це, у свою чергу, вимагає наявності комплекту потенціальних моделей цих ПАР, який є взаємно узгодженим, тобто розробленим у рамках одного силового поля за єдиною методикою. Втім, аналіз літератури (підрозділ 1.3.1) показує, що, по-перше, не для всіх потрібних ПАР наведені потенціальні моделі, а по-друге, наявні моделі параметризовані різними способами, тому не можуть бути застосовані разом. Це створило необхідність розробити потенціальні моделі ряду ПАР у рамках даної роботи. До новостворюваних моделей були висунуті наступні вимоги.

По-перше, модель повинна адекватно відтворювати основні властивості міцел, такі як розмір і ступінь зв'язування протиіонів. У принципі, цій вимозі задовольняє переважна більшість наведених у літературі моделей.

По-друге, через специфіку систем, що вивчаються, ключове значення набуває точність і повнота відтворення міжмолекулярних взаємодій між ПАР і індикатором. У спрощених united-atom моделей ця здатність є обмеженою: CH_n групи, представлені у вигляді єдиного центру взаємодії, не мають дипольного моменту, що неминуче штучно послаблює електростатичну взаємодію мономерів ПАР з індикатором. Внаслідок цього в моделюванні буде порушено баланс взаємодій ПАР — індикатор — вода, і його результати матимуть систематичну похибку.

Нарешті, більшість існуючих надійних силових полів є повноатомними, зокрема OPLS-AA [52], AMBER [50], CHARMM [53] і «загальні» («general») версії останніх двох полів (GAFF і CGenFF відповідно) [51,54]. У них вже

параметризовано широкий спектр сполук, починаючи з розчинників і закінчуючи біополімерами.

З цих причин у даній роботі були використані повноатомні моделі, незважаючи на те, що спрощені моделі теж із хорошою точністю відтворюють властивості міцел ПАР і одночасно дозволяють істотно скоротити витрати машинного часу. Крім того, розробка моделей ПАР у рамках наведених повноатомних полів має самостійну цінність, оскільки відкриває можливість вивчати методом МД моделювання розмаїття багатокомпонентних систем.

Серед силових полів було обрано OPLS-AA. По-перше, воно містить параметри для більшої кількості атомів, ніж GAFF, по-друге, воно є більш поширеним і вживаним, ніж CGenFF, по-третє, у ньому наведені стандартні точкові заряди для атомів, що значно спрощує розробку моделей. Однак щоб мати змогу змоделювати деякі системи в силовому полі GAFF з метою оцінки надійності результатів, дві ПАР були параметризовані і в ньому.

2.2 Додецилсульфат натрію

2.2.1 Параметри вуглеводневого радикалу

Масштабна валідація потенціальних моделей DC^- , виконана Танг і ін. [81], показала, що модель DC^- у силовому полі OPLS-AA, як і більшість інших, призводить до грубих артефактів при моделюванні міцел зі 100 і більше мономерів. Модель у силовому полі GAFF не була перевірена, тому можливо теж призводить до них. Артефактом тут є нефізична при заданих умовах форма із занадто упорядкованим розміщенням мономерів.

У рамках цієї роботи встановлено, що визначальною вадою тієї моделі в силовому полі OPLS-AA є параметри вуглеводневого радикала іона DC^- [82,83]. Стандартні параметри були виведені для нижчих алканів. Їх використання для вищих алканів і ліпідів, як показано в літературі, призводить до обчислювальних артефактів у модельованих системах. Так, для вищих алканів спостерігається різке завищення обчислених

температури плавлення, густини та ентальпії випаровування [82,83], а у ліпідних бішарів завищено поверхневий натяг [83]. Ця проблема актуальна також і для стандартних параметрів вуглеводневих радикалів у силових полях AMBER і GAFF [84].

Для вирішення цієї проблеми різними авторами запропоновані оновлені параметри, які значно підвищують точність відтворення зазначених властивостей ліпідів і вищих вуглеводнів [72–84]. Із ними знижується потенціальний бар'єр обертання навколо зв'язків C–C, що підвищує гнучкість вуглеводневого радикалу. У даній роботі запропоновано вживати ці оновлені параметри також і в потенціальних моделях ПАР. У випадку моделі іону ДС⁻ вони забезпечують менш щільну і більш неупорядковану укладку мономерів у міцелах, що усуває артефакти, описані в статті Танг та ін. [81]

Таким чином, у застосованій у цій роботі моделі ДС⁻ у силовому полі OPLS-AA вуглеводневий радикал описаний стандартними параметрами, за винятком двогранних кутів C–C–C–C і H–C–C–H, для яких взяті оновлені значення з роботи Мурзіна та ін. [83] Для потенціальної моделі ДС⁻ у силовому полі GAFF вжито доповнення Lipid 14 [84], у якому серед інших модифікацій оновлено параметри двогранних кутів у алканах і параметри потенціалу Ленард-Джонса атомів Гідрогену в алканах.

2.2.2 Параметри головної групи

Для потенціальної моделі в рамках силового поля OPLS-AA параметри потенціалу Ленард-Джонса і точкові заряди атомів головної групи взяті з роботи Швейгхофера [85]. Ці параметри використані у великій кількості робіт по МД моделюванню міцел ДСН і показали високу ефективність. Крім того, вони вжиті у моделі аніона SO₄²⁻ у силовому полі OPLS [86]. Параметри валентних зв'язків і кутів у головній групі взяті з цієї ж роботи.

Для моделі в силовому полі GAFF параметри Ленард-Джонса атомів головної групи взяті з нього, а параметри валентних зв'язків і кутів взяті з доповнення Lipid 14 [84] або, якщо їх там немає, з роботи Яна та ін. [87]

Силове поле AMBER і його доповнення не містять стандартні точкові заряди для атомів, натомість їх необхідно обчислювати окремо для кожної молекули. Стандартний порядок для цього складається з трьох етапів [51]:

1) Оптимізація геометрії молекули за допомогою квантово-хімічного розрахунку методом Хартрі-Фока в базисному наборі 6-31G(d) у вакуумі;

2) Обчислення розподілу електростатичного потенціалу навколо молекули в оптимальній геометрії;

3) Підгонка цього розподілу системою точкових зарядів, розташованих на атомах молекули, за допомогою алгоритму RESP [88].

Однак цей підхід має ряд складнощів, головною з яких є необхідність враховувати різноманітність конформацій, доступних молекулі. Це є особливою проблемою для молекул, що містять довгі вуглеводневі радикали, оскільки 1) точкові заряди сильно залежать від конформації, 2) кількість можливих конформацій стрімко зростає з подовженням радикалу, 3) необхідно оцінити імовірність (внесок) кожної конформації. Тому зазвичай ці складнощі обходяться шляхом обчислення зарядів лише по одній конформації молекули, наприклад, коли всі зв'язки C–C перебувають в анти-конформації (далі вона зватиметься «всі-анти»). Однак у Lipid 14 був застосований спеціальний підхід, який дозволив вирішити цю проблему та отримати усереднені за ансамблем точкові заряди. Схожий підхід використаний і в даній роботі, він складається з наступних кроків:

1) МД моделювання 60 мономерів ДСН із моделлю OPLS-AA протягом 20 нс, у результаті якого формується міцела;

2) У кінцевій конфігурації розрахунок точкових зарядів окремо для кожного мономера за допомогою стандартного порядку AMBER;

3) Усереднення отриманих 60 розподілів зарядів (P3), що дає перший усереднений P3;

4) Повтор пункту 1 із моделлю GAFF із застосуванням першого усередненого P3;

5) Повтор пункту 2 для нової кінцевої конфігурації, а також для конфігурацій після 19 нс і 19,5 нс моделювання;

6) Усереднення отриманих 180 РЗ, що дає другий усереднений РЗ;

7) Повтор пунктів 4 і 5 із моделлю GAFF із застосуванням другого усередненого РЗ;

8) Усереднення отриманих 180 РЗ, що дає третій усереднений РЗ. Він вважається остаточним і вживається в потенціальній моделі.

Розгляд трьох конфігурацій на кроках 5 і 7 дозволяє врахувати несталість форми міцели та оцінити викликану нею варіацію точкових зарядів. Оскільки третій усереднений РЗ відрізнявся від другого РЗ на величину, порівняну з цією варіацією, він був прийнятий остаточним і не був надалі уточнений. На рис. 2.1 показано співвідношення між цими розподілами заряду.

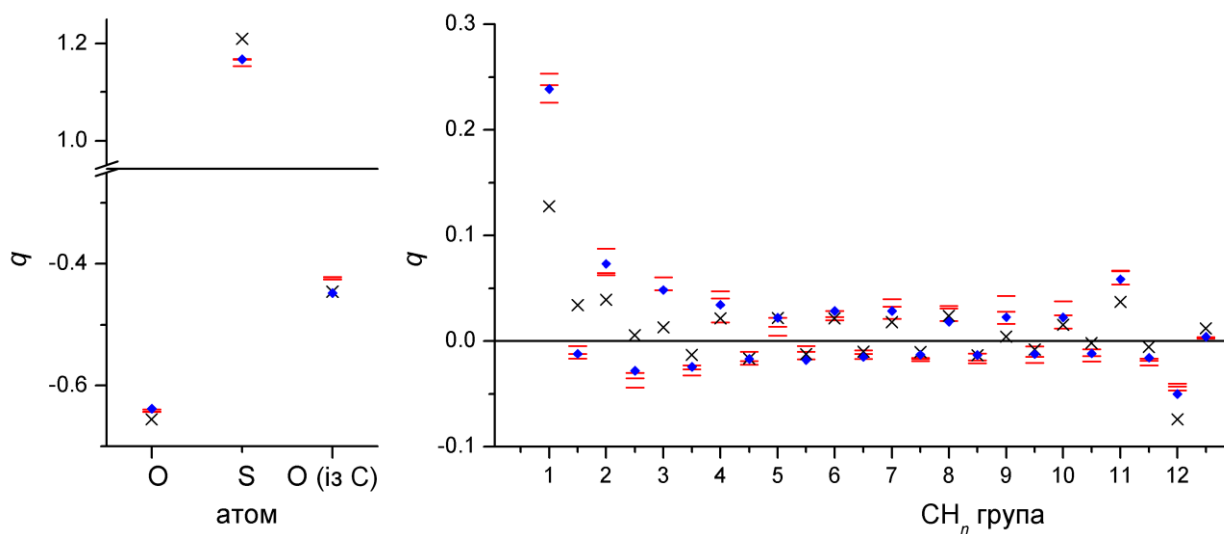


Рис. 2.1 Обчислені розподіли зарядів у аніоні ДС⁻. Червоні лінії — РЗ, отримані в пункті 5), сині ромби — третій усереднений (кінцевий) РЗ. Для порівняння наведений РЗ, отриманий на основі лише «всі-анті» конформації (чорні хрестики). На графіку праворуч точки з цілою абсцисою відповідають атомам С, а з напівцілою — атомам Н.

Розрахунки точкових зарядів були проведені за допомогою веб-сервісу RED Server [89]. Його перевагою є висока ступінь автоматизації процесу та застосування алгоритму RESP одночасно для двох просторових орієнтацій

взятої молекули, що підвищує відтворюваність отриманого РЗ. Власне квантово-хімічні розрахунки виконувалися програмою Gaussian 09 [90].

Порівняння кінцевого РЗ із РЗ, обчисленим на основі «всі-анти» конформації, показує, що хоча для зарядів на атомах головної групи різниця є малою, заряди на атомах вуглеводневого радикалу у другому випадку виявляються недооціненими в середньому в 2 рази [79].

2.2.3 Параметри протиіона і води

Самостійною проблемою є вибір моделей Na^+ і води, що сумісні з розробленими моделями ДС^- , серед великого числа наявних. У роботі перевірений ряд варіантів: моделі Na^+ , що розроблені Аквістом [91], Дженсеном і Джоргенсеном [92], Юнгом і Четемом [93] (надалі позначені як Акв, ДД, ЮЧ відповідно), та моделі води SPC, TIP3P, TIP4P і TIP4P-Ew [94]. Як буде детальніше викладено в наступному підрозділі, найкраще відтворення експериментальних властивостей міцел та мономерів досягається при використанні Акв моделі іона Na^+ та моделі води SPC.

При наявності в модельованій системі іонів Cl^- вони були описані стандартними параметрами з використаного силового поля.

2.2.4 Валідація

Початкові конфігурації являли собою приблизно квадратні бішари з 60 або 382 мономерів ДСН (рис. 2.2). Їх параметри наведені в табл. 2.1. 60 є середнім числом агрегації ДСН у широкому діапазоні концентрацій [19], а 382 застосовано в роботі Танг і ін. [81] Моделювання проводилося протягом 20 нс, для розрахунку характеристик використовувалися останні 5 нс траєкторій. Для розрахунку коефіцієнта дифузії також моделювався один мономер ДС^- у воді протягом 50 нс (без протиіона).

Для проведення молекулярно-динамічного моделювання та аналізу його результатів використаний програмний пакет GROMACS 5 [95], а для візуалізації — програма VMD [96].

Параметри комірок, використаних для валідації моделей ДСН.

кількість мономерів	60	382	1
розмір, нм	8,1×8,1×8,1	11×11×20	6,5×6,5×6,5
кількість молекул води	16100	72700	9000
$c(\text{ДСН})$, моль/л	0,19	0,26	0,0061
кількість доданих Na^+ і Cl^-	–	491	–

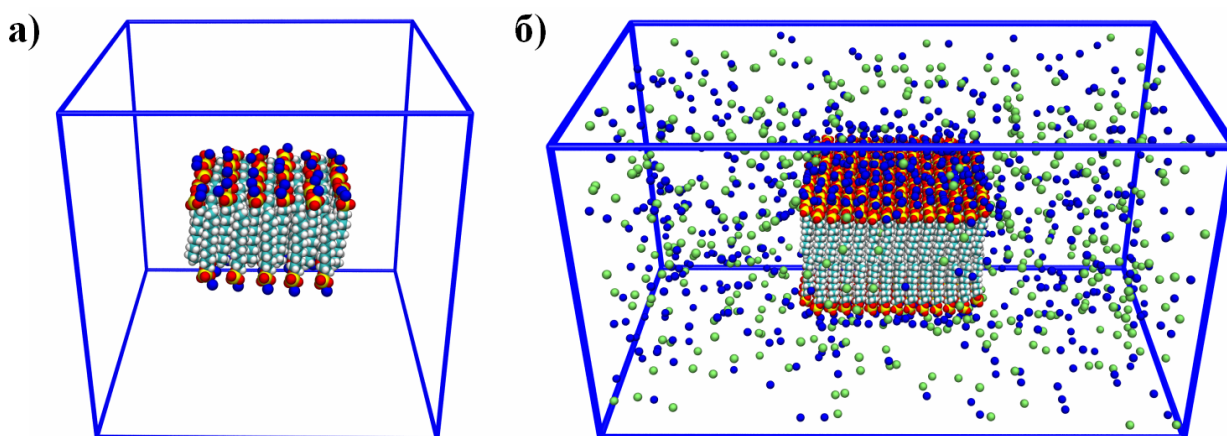


Рис. 2.2 Початкові конфігурації для МД моделювання ДСН. а) 60 мономерів; б) 382 мономери. Іони Na^+ і Cl^- забарвлені в синій і зелений кольори.

Моделювання проводилося в NPT ансамблі за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ бар}$), використовувалися термостат і баростат Берендсена з часами релаксації 1 пс і 1,5 пс відповідно, а також періодичні граничні умови в трьох вимірах. Часовий крок становив 2 фс, електростатичні взаємодії розраховувалися методом сітки частинок Евальда (particle mesh Ewald, PME), ван-дер-ваальсові взаємодії обрізалися на відстані 1 нм. Довжина всіх ковалентних зв'язків підтримувалася незмінною за допомогою алгоритму LINCS. Протягом перших 5–10 нс проходило утворення еліпсоїдальної міцели, тому аналізувалися останні 10 нс траєкторії.

2.2.4.1 Малі міцели

Базовими властивостями міцели є розміри та форма. З моделлю Аквіста для іона Na^+ та моделлю води SPC радіус інерції отриманих міцел складає 1,61 нм, що відповідає результатам інших авторів (1,58–1,68 нм) та експериментальним даним (1,51–1,73 нм). Співвідношення найбільшого і найменшого головних моментів інерції міцели I_{\max} / I_{\min} при цьому дорівнює 1,12 (OPLS-AA) або 1,15 (GAFF), що вказує на помірно еліпсоїдальну форму. Діапазон значень, наведених іншими авторами, досить широкий (1,055–1,391) і охоплює ці значення [59,61,63,65].

Ступінь зв'язування протионів β є важливою властивістю, що визначає поверхневу густину заряду та поверхневий потенціал міцели. Однак її обчислення по результатам МД моделювання є проблематичним, оскільки немає строгого критерію, що визначає межу між вільними та зв'язаними міцелою протиіонами. З іншого боку, ця сама невизначеність призводить до значної варіації експериментальних даних про β , оскільки для різних інструментальних методів ця межа є різною. Тому був розрахований інтервал можливих значень β шляхом завдання двох граничних положень межі. Як нижня межа була взята абсциса першого мінімуму на функції радіального розподілу (ФРП) між атомом S і іонами Na^+ (рис. 2.3а), що дорівнює 0,43 нм, а як верхня межа — значення 0,9 нм. Доля іонів Na^+ , розташованих від атомів S головних груп не далі, ніж нижня (верхня) межа, була взята як нижня (верхня) оцінка значення ступеня зв'язування. Результати наведені в табл. 2.2. Слід відзначити, що нижня оцінка дорівнює долі іонів Na^+ , що утворюють контактні іонні пари з аніонами ДС^- , тобто є адсорбованими в шарі Штерна.

Видно, що порівняно з однією частиною експериментальних даних [43,97] обидві моделі (з Акв Na^+ та SPC водою) помірно занижують ступінь зв'язування (на ~13% від значення β). Однак з іншими експериментальними даними [98] їх результати узгоджуються добре. Крім того, в інших МД дослідженнях міцел ДСН отримані близькі значення долі іонів Na^+ , що утворюють контактні іонні пари з ДС^- : 0,171; 0,218; 0,255 [63,65,60].

Недоліком застосування розроблених моделей ДС⁻ із водою TIP3P і тією самою моделлю Na⁺ є значна недооцінка значення β . Втім, із Na⁺ ЮЧ у силовому полі GAFF нижча оцінка β навіть перевищує таку у випадку води SPC. Навпаки, у комбінаціях «вода TIP4P + Na⁺ ДД» і «вода TIP4P-Ew + Na⁺ ЮЧ» ступінь зв'язування протиіонів є значно вищим за такий у SPC воді і відповідає більшій частині експериментальних даних.

Узагальнення цих спостережень дозволяє зробити висновки стосовно підбору потенціальних моделей води і протиіона для ДС⁻ та, вірогідно, інших ПАР. По-перше, отримані дані підтверджують теоретичні передбачення, що зв'язування протиіонів залежить від діелектричної проникності ϵ моделі води. Так, у TIP3P значення ϵ є найбільшим серед інших моделей (86), у SPC та TIP4P-Ew — середнім (63–64), а у TIP4P — найнижчим (52) [99]. Для наочності отримана залежність $\beta(\epsilon)$ наведена на рис. 2.3б. Видно, що для верхньої оцінки закономірність є дуже чіткою, а для нижчої — дещо розпливчастою. Це пояснюється меншим впливом середовища на контактні іонні пари, ніж на сольватно-розділені, та внеском притягання за рахунок короткодійних ван-дер-ваальсових взаємодій [79].

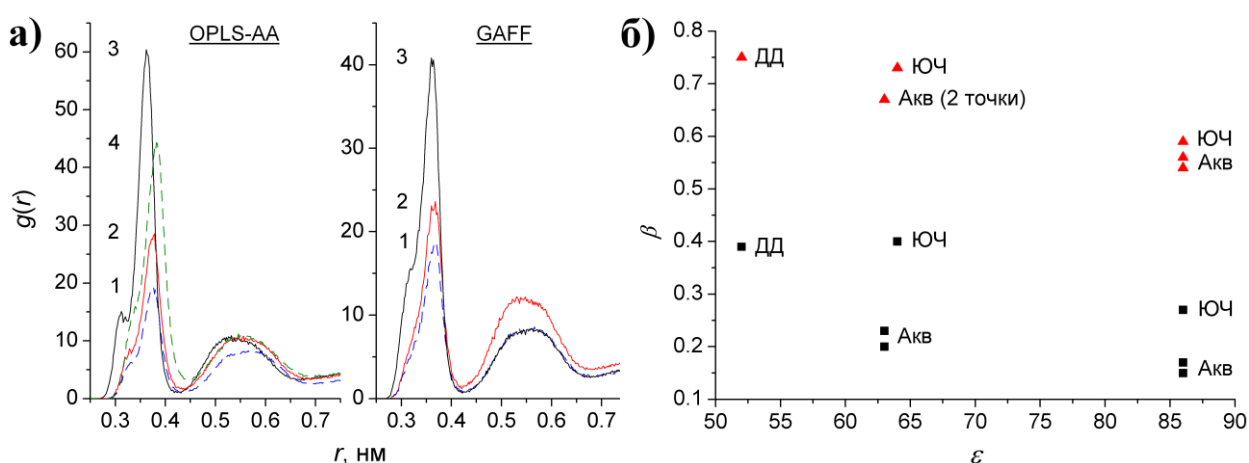


Рис. 2.3 **а)** ФРР між атомами S ДСН та іонами Na⁺. Позначки стоять на рівні максимумів. 1 — Na⁺ Акв і вода SPC, 2 — Na⁺ Акв і вода TIP3P, 3 — Na⁺ ЮЧ і вода TIP4P-Ew (OPLS-AA) чи TIP3P (GAFF), 4 — Na⁺ ДД і вода TIP4P. **б)** Інтервали ступеня зв'язування протиіонів у МД моделюваннях із різними моделями Na⁺ як функція діелектричної проникності вжитої моделі води.

**Обчислені та експериментальні значення ступеня зв'язування
протиіонів міцелами ДСН.**

модель ДС ⁻	моделі води і Na ⁺	β
OPLS-AA	SPC, Акв	0,23–0,67
	TIP3P, Акв	0,17–0,54
	TIP4P, ДД	0,39–0,77
	TIP4P-Ew, ЮЧ	0,40–0,73
GAFF	SPC, Акв	0,20–0,67
	TIP3P, Акв	0,15–0,56
	TIP3P, ЮЧ	0,27–0,59
Експеримент		0,45 [98]; 0,74 [43]; 0,72–0,86 [97]

З іншого боку, важливим чинником є параметр σ потенціалу Ленард-Джонса моделі Na⁺: за однакової діелектричної проникності середовища сильніше зв'язування має місце у моделей Na⁺ із нижчим σ . Для порівняння параметри випробованих моделей наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Параметри потенціалу Ленард-Джонса випробованих моделей Na⁺.

модель Na ⁺	σ , нм	ϵ , кДж/моль
Акв	0,33	0,012
ДД	0,41	0,0021
ЮЧ (вода TIP3P)	0,24	0,37
ЮЧ (вода TIP4P-Ew)	0,22	0,71

У обох моделях ЮЧ значення σ на $\sim 0,1$ нм менші, ніж у моделі Акв. Водночас з ними значення β різко перевищують значення, отримані з Акв. Поясненням є те, що низьке значення σ сприяє тіснішому наближенню іонів Na⁺ до головних груп ДС⁻, що посилює їх електростатичне притягання. Більше того, при таких малих σ , як у Na⁺ ЮЧ, відбувається перебудова

контактних іонних пар $\text{Na}^+ - \text{O}_{\text{ДС}}$: іон отримує здатність проникати в порожнину проміж атомів O сульфогрупи та взаємодіяти одночасно з двома чи трьома з них. Доказом цього є виокремлення піка на $\sim 0,3$ нм на відповідних ФРР $\text{Na}^+ - \text{S}$. Разом ці явища призводять до зростання ступеня зв'язування протиіонів. Важливо, що хоча параметр ε у моделях ЮЧ також вирізняється від інших моделей у більший бік, він навряд чи є причиною зростання β : на відстані 0,3 нм ван-дер-ваальсове притягання є значно слабшим за електростатичне навіть з $\varepsilon = 0,71$ кДж/моль.

2.2.4.2 Великі міцели

Крім того, здійснена розширена валідація моделей ДС^- із різними комбінаціями моделей Na^+ і води шляхом вивчення поведінки міцели з високим числом агрегації. Згідно з експериментальними даними, у розчині з концентрацією ДСН 0,26 М і масовою долею NaCl 2% міцели мають паличкоподібну форму [10]. Отже, отримання міцел такої форми в результаті моделювання розчину такого складу свідчатиме про правильне відтворення моделлю балансу взаємодій $\text{ДС}^- - \text{Na}^+ - \text{вода}$, оскільки саме він визначає те, яка форма буде найбільш енергетично вигідною в заданих умовах. Найзручнішою початковою конфігурацією в даному випадку є бішар (рис. 2.2а), оскільки його перетворення в паличкоподібну міцелу буде найпомітнішим. Як було показано в [81], модель у силовому OPLS-AA (зі стандартними параметрами вуглеводневого радикалу, водою SPC і Na^+ Акв) і ряд інших не забезпечили це перетворення (модель GAFF не перевірялася). Обидві моделі, створені в рамках даної роботи, при вірно обраних моделях Na^+ і води відтворюють перетворення бішара в міцелу (рис. 2.4а), що є свідченням їх адекватності та придатності в концентрованих розчинах. Воно відбувається протягом ~ 15 нс, а при інших моделях Na^+ і води бішар навіть за 40 нс моделювання лише дещо деформується без ознак перебудови (рис. 2.4б). Загалом результати валідації наведені в табл. 2.4 (прочерк означає, що комбінація не моделювалась, оскільки не є вживаною).

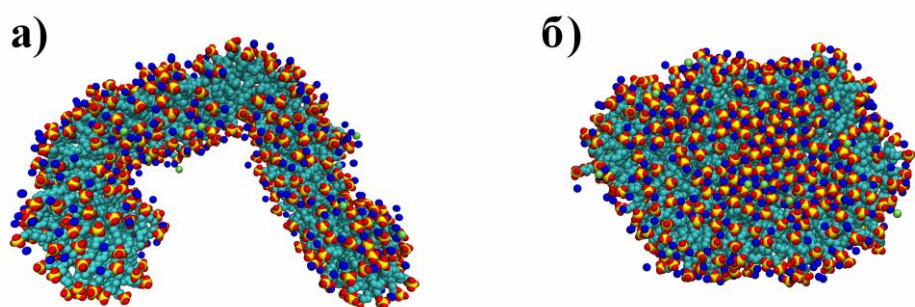


Рис. 2.4 Паличкоподібна міцела (а) і бішар (б) ДСН із 382 мономерів.

Таблиця 2.4

Кінцева форма міцели при застосуванні різних моделей води і Na^+ .

модель води	модель Na^+	ДС ⁻ OPLS-AA	ДС ⁻ GAFF
SPC	Акв	паличкоподібна	паличкоподібна
TIP3P	Акв	паличкоподібна	паличкоподібна
TIP3P	ЮЧ	—	бішар
TIP4P-Ew	ЮЧ	бішар	—
TIP4P	ДД	бішар	—

Наведені результати доводять значущість параметрів зв'язків у вуглеводневому радикалі в потенціальних моделях ПАР: самої тільки заміни стандартних параметрів двограних кутів Н-С-С-Н і С-С-С-С у моделі OPLS-AA на уточнені, що підвищило гнучкість цього радикалу, виявилось достатньо для коректного відтворення паличкоподібної форми міцели.

З іншого боку, ці результати глибше розкривають вплив моделей води та протионів на розраховані властивості міцел. Із моделями Na^+ ЮЧ та ДД підвищення гнучкості мономерів ПАР виявилось недостатнім для того, щоб порушити щільну упаковку бішару. Головною причиною цього є надмірна спорідненість Na^+ до головних груп ДС⁻ у цих випадках, оскільки зібрання великої кількості протионів безпосередньо біля головних груп утримує мономери ПАР разом і стабілізує компактну структуру бішару, незважаючи на тенденцію мономерів займати більший об'єм. Одночасно, саме в цих

випадках спостерігається посилене зв'язування протиіонів (табл. 2.2) із причини низької діелектричної проникності моделі води або малого значення параметру σ моделі Na^+ . Це пояснення підтримується експериментально виявленою закономірністю, що висока концентрація електроліту сприяє утворенню великих міцел із меншими значеннями площі поверхні, що припадає на одну головну групу (якщо іон ПАР та протиіон впливають на структуру води однаковим чином, що вірно для ДС^- і Na^+) [79, 100].

2.2.4.3 Мономери

Насамкінець, моделі валідовані стосовно відтворення коефіцієнта дифузії D іона ДС^- . Для розрахунку використане рівняння Ейнштейна (рівн. 2.1) [49]. Аналіз проведено на близькому до лінійного інтервалі 100–500 пс залежності середньоквадратичного відхилення центра мас молекули (СКВ) від часу. Ділянки 0–500 пс відповідних залежностей показані на рис. 2.5. Справедливість рівн. 2.1 у даному випадку підтверджується лінійністю залежностей СКВ(t) до 2 нс і в звичайних координатах, і в логарифмічних (значення коефіцієнта R^2 лінійної апроксимації $>0,999$).

$$\text{СКВ}(t) = \left\langle (\bar{x}(t_0 + t) - \bar{x}(t_0))^2 \right\rangle_{t_0}; \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \text{СКВ}(t) = 6Dt \quad (2.1)$$

де \bar{x} — положення центра мас мономера, СКВ — його середньоквадратичне відхилення, t — тривалість руху мономера, t_0 — початковий момент руху.

Обчислені значення D дорівнюють $1,0 \cdot 10^{-9}$ м²/с (модель води SPC), $1,4 \cdot 10^{-9}$ м²/с (TIP3P) і $0,9 \cdot 10^{-9}$ м²/с (TIP4P), що узгоджується з експериментальним значенням $1,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с [12,79]. Вони змінюються протилежно в'язкості моделі води: TIP4P (0,51 мПа/с) $>$ SPC (0,47 мПа/с) $>$ TIP3P (0,33 мПа/с) [101].

Підсумовуючи, найкраще відтворення експериментальних даних ДСН досягається при використанні моделей Na^+ Акваіста та води SPC, тому вони були застосовані в усіх подальших моделюваннях.

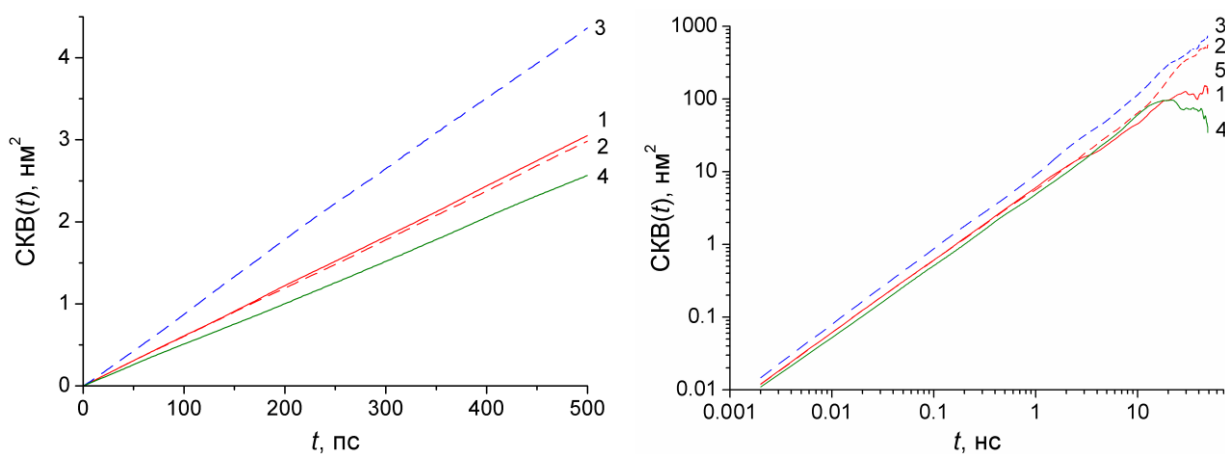


Рис. 2.5 Залежності $СКВ(t)$ центра мас іона $ДС^-$ у воді. Ліворуч — інтервал 0–500 пс, праворуч — інтервал 0–50 нс у логарифмічних координатах. 1, 2 — Na^+ Акв і вода SPC, 3 — Na^+ Акв і вода TIP3P, 4 — Na^+ ДД і вода TIP4P. Пунктирні криві для моделі GAFF.

2.3 Цетилсульфат натрію

Використана потенціальна модель ЦСН у силовому полі OPLS-AA має ті ж параметри головної групи та вуглеводневого радикалу, що і модель ДСН. Валідація моделі проведена шляхом моделювання бішару з 80 мономерів, розміщеного в комірці води розміром 9,7 нм, протягом 20 нс. Температура підтримувалася рівною $50^\circ C$ у відповідності до точки Крафта цієї ПАВ [27]. Отриманий інтервал значень $\beta = 0,25-0,69$ збігається з таким міцел ДСН. ФРР S – Na^+ наведена на рис. 2.6а.

2.4 Цетилсульфонат натрію

Параметри потенціалу Ленард-Джонса атомів головної групи взяті такими ж, як у моделях ЦСН і ДСН.

Оскільки силове поле OPLS-AA не містить стандартних точкових зарядів для алкілсульфонатів, вони були визначені за прийнятим в OPLS-AA фрагментним підходом. Він полягає в тому, що молекула умовно розділяється на фрагменти з цілими сумарними зарядами, і для атомів кожного з них беруться стандартні точкові заряди з силового поля. Якщо для атомів у якомусь фрагменті стандартні заряди не наведені, то вони мають

бути розраховані квантово-механічно за стандартним порядком. Цей порядок співпадає з прийнятим в AMBER (підрозділ 2.2.2), за винятком того, що підгонка розподілу електростатичного потенціалу здійснюється за допомогою алгоритму CHELPG [102], а не RESP.

Точкові заряди в аніоні ЦСн^- (у «всі-анті» конформації) були розраховані за стандартним порядком. Потім він був умовно розділений на фрагменти метилсульфонат і пентадецил, і точкові заряди на атомах першого фрагмента були взяті з ЦСн^- , а на атомах другого — з силового поля.

Вуглеводневий радикал був описаний такими самими параметрами, як у моделі ЦСн . Температура складала 50°C . ФРР $\text{S} - \text{Na}^+$ показана на рис. 2.6а.

2.5 Цетилсульфонат триетаноламонію

Параметри Ленард-Джонса і валентні параметри в іоні TEA^+ взяті з силового поля, а точкові заряди обчислені за допомогою RED Server. Знімок міцели з протиіонами показаний на рис. 2.6б, а ФРР між атомами S ЦСн^- і атомами N TEA^+ наведена на рис. 2.6а.

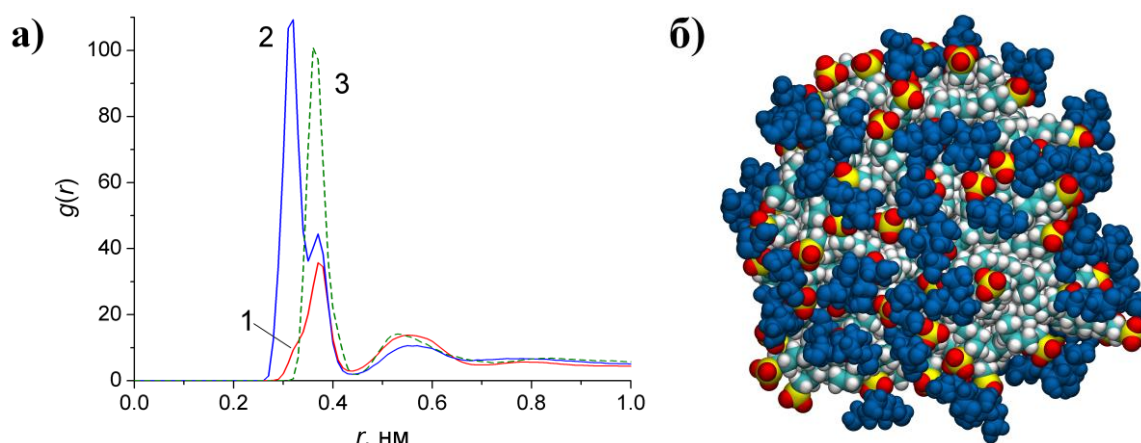


Рис. 2.6 **а)** Функції радіального розподілу $\text{S} - \text{Na}^+$ міцел ЦСн (1) і ЦСнН (2) та ФРР $\text{S} - \text{N}$ ЦСнTEA (3); **б)** міцела ЦСнTEA з 80 мономерів (катиони TEA^+ виділені синім кольором).

2.6 Бромід цетилтриметиламонію

Побудова потенціальної моделі ЦТАБ у силовому полі OPLS-AA не потребувала обчислення зарядів або адаптації їх з інших джерел. Для опису

головної групи взяті стандартні валентні та невалентні параметри з силового поля. Параметри вуглеводневого радикалу взяті такими саме, як у ЦСН і ДСН. Іон Br^- описаний моделлю, запропонованою Лібрандом [103], а вода — як і у випадку ДСН, моделлю SPC.

Валідація моделі проведена шляхом моделювання бішару з 80 мономерів ЦТАБ, розміщеного в комірці води розміром 9,7 нм, протягом 20 нс. Кількість молекул води в комірці складала близько 30 тисяч. У таких умовах концентрація ЦТАБ дорівнює 0,15 моль/л, а відстань між поверхнями міцели та її періодичних копій сягає ~ 5 нм, що робить взаємодію між ними достатньо слабкою. Число мономерів обрано відповідно до експериментальних даних про число агрегації міцел при відсутності фонових електролітів [33,97]. За перші ~ 5 нс бішар трансформувався в міцелу, що вказує на достатньо точне відтворення моделлю балансу взаємодій ПАР — протиіони — вода. На основі останніх 5 нс траєкторії були обчислені основні параметри міцели. Так, її радіус інерції складає 1,88 нм, а геометричний радіус, оцінений із співвідношення $R = \sqrt{5/3}R_g$, дорівнює 2,4 нм.

Для ступеня зв'язування протиіонів обчислено верхню і нижню оцінки. Для нижньої оцінки межа між пов'язаними головними групами та вільними протиіонами була проведена на відстані першого мінімуму на ФРР N – Br^- , яка дорівнює 0,7 нм (рис. 2.6а). Для верхньої оцінки положення межі було взято на відстані 0,9 нм від атомів N. Обчислений інтервал β складає 0,59–0,69, що достатньо близько до інтервалу експериментальних значень 0,74–0,84 [13,14,16,80,104].

Також була розроблена потенціальна модель у силовому полі GAFF, для чого застосовано такий саме підхід, як для ДСН. Розподіли зарядів, отримані на різних етапах розрахунку, наведені на рис. 2.7. Порівняння з розподілом заряду, отриманим для «всі-анті» конформації, показує, що до шостої метиленової групи включно «всі-анті» заряди значно менші за абсолютною величиною, ніж усереднені, а після неї «всі-анті» заряди дещо переважають. Для атомів головної групи $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ обидва набори зарядів є майже

однаковими. Ці спостереження збігаються зі зробленими щодо аніона ДС⁻. Для цієї моделі радіус інерції міцели дорівнює 2,01 нм, що на 0,13 нм вище, ніж для моделі OPLS-AA, а інтервали β двох моделей співпадають.

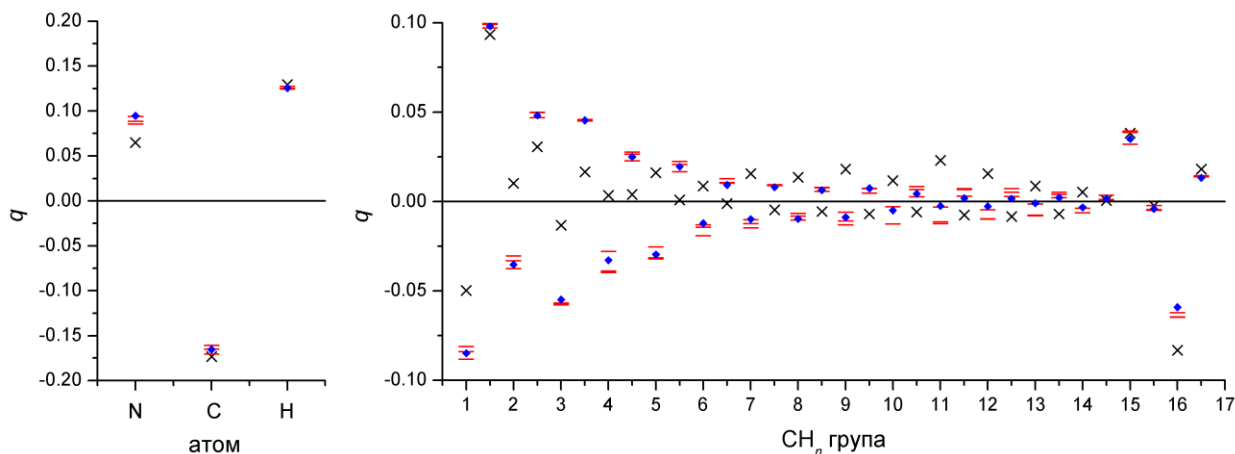


Рис. 2.7 Обчислені розподіли зарядів у катіоні ЦТА⁺. Червоні лінії — РЗ отримані в пункті 5) (підрозділ 2.2.2), сині ромби — третій усереднений (кінцевий) РЗ, чорні хрестики — РЗ, отриманий на основі лише «всі-анти» конформації. На графіку праворуч точки з цілою абсцисою відповідають атомам С, а з напівцілою — атомам Н.

2.7 Бромід *n*-додецилтриметиламонію

Усі параметри моделі дорівнюють параметрам у моделі ЦТАБ.

2.8 Цетилдиметиламонійпропансульфонат

Параметри фрагменту $C_{16}H_{35}N(CH_3)_2CH_2-$ дорівнюють параметрам у моделі ЦТАБ, параметри фрагменту $-CH_2SO_3$ аналогічні параметрам у моделі ЦСнН. Групі $-CH_2-$ між цими фрагментами призначені стандартні заряди.

2.9 Бромід *N*-цетилпіридинію

Параметри потенціалу Ленард-Джонса і валентні параметри атомів головної групи були взяті з OPLS-AA. Вуглеводневий радикал описаний аналогічно такому ЦТАБ. Для Br^- взята модель Лібранда.

Точкові заряди на атомах головної групи були обчислені, оскільки OPLS-AA не містить стандартних зарядів для атомів у катіоні піридинію або його *N*-алкілпохідних. Катіон ЦП⁺ був умовно розділений на два фрагменти: катіон етилпіридиній та електронейтральний радикал тетрадецил, і для першого фрагмента заряди були обчислені за допомогою RED Server.

Модель валідована аналогічно моделі ЦТАБ. Кількість мономерів ЦПБ у початковій конфігурації також взята рівною 80, що відповідає експериментальним даним для хлориду [97]. Радіус інерції міцели (рис. 2.8б) становить 1,95 нм, а геометричний радіус 2,52 нм. Перший мінімум на ФРР між атомами N і іонами Br⁻ розташований на 0,58 нм, рис 2.8а. Інтервал значень ступеня зв'язування протиіонів дорівнює 0,37–0,65, що наближається до інтервалу експериментальних значень 0,70–0,74 [16,104,105].

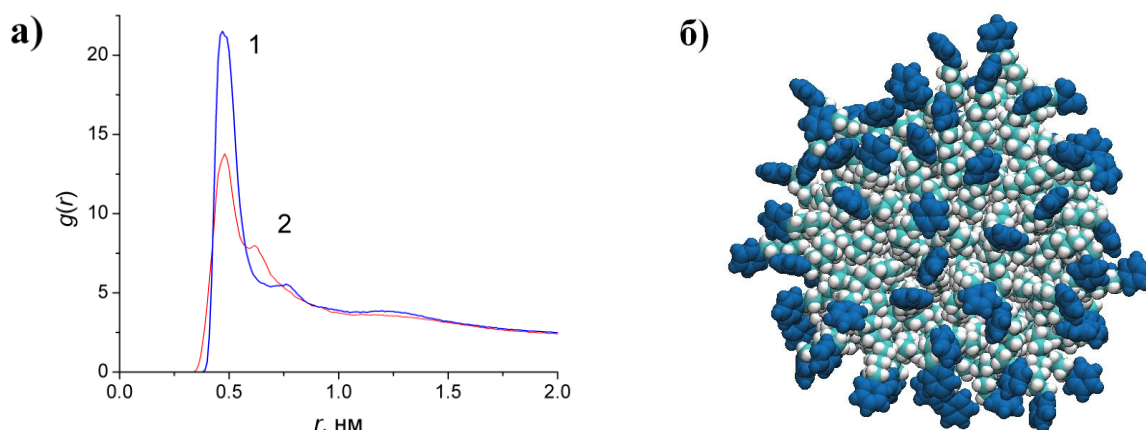


Рис. 2.8 а) Функції радіального розподілу N – Br⁻ міцел ЦТАБ (1) і ЦПБ (2); б) міцела ЦПБ з 80 мономерів (головні групи виділені синім кольором).

2.10 Полярність головних груп

Розподіл зарядів на атомах головних груп визначає їх полярність, яка робить внесок до полярності поверхневого шару міцели в цілому. Для потенціальних моделей розглянутих ПАР у силовому полі OPLS-AA він наведений на рис. 2.9.

Розподіли зарядів в ДСН, ЦТАБ, ЦСнН і ЦПБ узгоджуються з результатами розрахунків Хьюберса та інших авторів [106,72,87]. Видно, що в головних групах алкілсульфатів і алкілсульфонатів ковалентні зв'язки є

високо полярними, у той час як в алкіламонієвих і *N*-алкілпіридинієвих — мало полярними. Проте завдяки тетраедричній будові загальний дипольний момент групи OSO_3^- (в системі центру заряду) є малим. На відміну від неї, дипольний момент CH_2SO_3^- групи не є малим, оскільки група CH_2 в одній із вершин тетраедру має набагато менший заряд за атоми O.

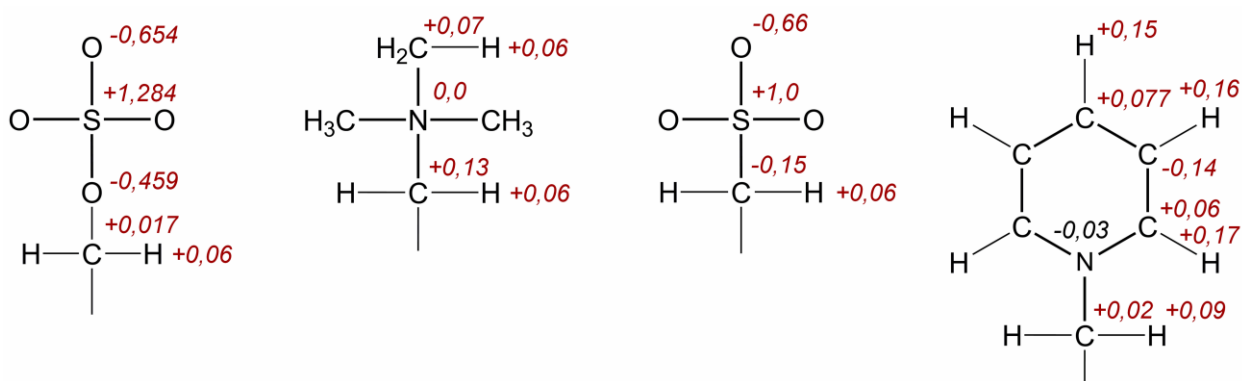


Рис. 2.9 Точкові заряди на атомах головних груп у потенціальних моделях ПАР.

2.11 Гідратованість поверхневого шару міцел

Вміст води в поверхневому шарі міцел є ключовою характеристикою міцелярної псевдофази. У даній роботі він був визначений безпосередньо на основі МД моделювання міцел ПАР без барвника за допомогою наступного алгоритму. Для кожної ПАР виконане моделювання тривалістю 20 нс із початкової конфігурації у формі бішару (рис. 2.2а). Для ДТАБ взято 50 мономерів у комірці розміром 8 нм, а для інших ПАР, які містять вуглеводневий радикал $\text{C}_{16}\text{H}_{35}$ (ЦТАБ, ЦПХ, ЦСН, ЦС_nН, ЦС_nТЕА), — 80 мономерів у комірці розміром 9,7 нм (подібно до умов моделювання ЦТАБ).

Міцели були умовно розділені на сукупність головних груп та (вуглеводневе) ядро, рис. 2.10. До ядра віднесені атоми вуглеводневого радикалу ПАР, але у випадку алкіламонієвих ПАР (ЦТАБ, ДТАБ, ЦДАПС_n) перша група CH_2 вуглеводневого радикалу віднесена до головної групи: згідно з розподілом заряду в іоні, $\alpha\text{-CH}_2$ група цих ПАР має заряд, що дорівнює зарядам груп CH_3 при атомі N, що робить її радше частиною головної групи, ніж вуглеводневого радикала.

Ядро представлено (змодельовано) однорідним триосним еліпсоїдом. Значення осей цього еліпсоїда знайдені з умов відтворення об'єму і головних моментів інерції ядра, обчислених в МД моделюванні (рівн. 2.2):

$$\begin{aligned} I_i &= m(R_j^2 + R_k^2)/5; \quad (i; j; k) = (1;2;3), (2;3;1), (3;1;2) \\ R_i &= \sqrt{5(I_j + I_k - I_i)/2m} \\ V &= 4/3\pi R_1 R_2 R_3 = V_{MD} \end{aligned} \quad (2.2)$$

де I_i, I_j, I_k — головні моменти інерції ядра, m — його маса, R_i, R_j, R_k — півосі моделі ядра, V — об'єм моделі ядра, V_{MD} — об'єм ядра з МД моделювання.

Кількість молекул води в поверхневому шарі безпосередньо обчислена з МД траєкторії: вона взята рівною середній за часом кількості атомів О води, які розташовані не далі відстані d від будь-якого атома ядра. З цими даними розрахунок об'ємної частки води φ_{water} у поверхневому шарі міцел може бути виконаний за допомогою рівн. 2.3 (об'єм поверхневого шару товщини d визначається як об'єм еліптичного шару такої товщини навколо моделі ядра).

$$\varphi_{water} = \frac{V_{water}(d)}{V_{layer}(d)} = \frac{N_{water}(d)V_{mol}}{4/3\pi(R_1+d)(R_2+d)(R_3+d) - 4/3\pi R_1 R_2 R_3}, \quad (2.3)$$

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 ядра міцели.

Оскільки товщина поверхневого шару d є певною мірою умовною величиною, розрахунки проведені для ряду її значень. Графіки залежності $\varphi_{water}(d)$ наведені на рис. 2.11. Видно, що для більшості ПАР (ДСН, ЦСН, ЦТАБ, ДТАБ і ЦПБ) ці залежності є дуже близькими. Середнє за цими ПАР значення $\varphi_{water}(d)$ наведене в табл. 2.5, для кожного з них різниця з середнім не перевищує 0,02.

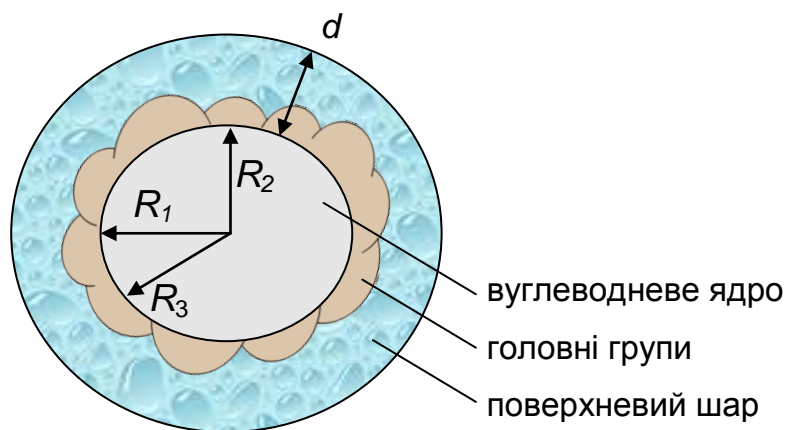


Рис. 2.10 Модель міцели, використана в розрахунках.

Таблиця 2.5

**Середня об'ємна частка води в поверхневому шарі міцел ПАР
залежно від його товщини.**

d , нм	$\varphi_{water}(d)$	d , нм	$\varphi_{water}(d)$
0,2	0	0,7	0,79
0,3	0,39	0,8	0,83
0,4	0,59	0,9	0,86
0,5	0,62	1,0	0,88
0,6	0,72	1,1	0,90

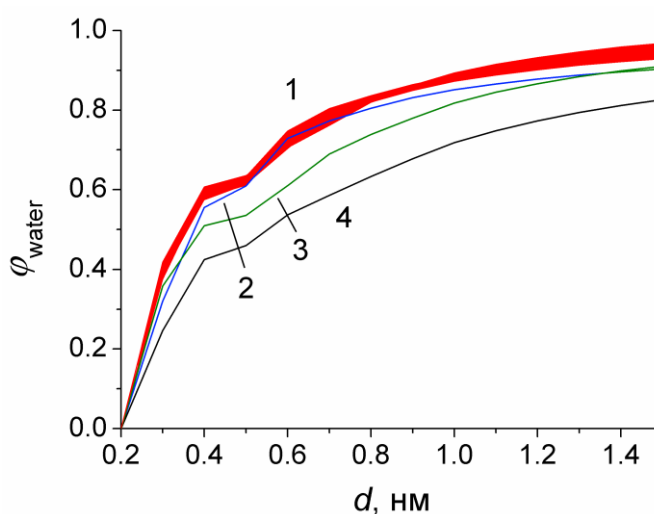


Рис. 2.11 Залежність $\varphi_{water}(d)$ для міцел ПАР. 1 — смуга, що вміщує криві ДСН, ЦСН, ЦТАБ, ДТАБ і ЦПБ, 2 — ЦСНН, 3 — ЦДАПСН, 4 — ЦСНТЕА.

Таким чином, незважаючи на знак заряду і природу головної групи та на довжину вуглеводневого радикалу, вміст води в поверхневому шарі ДСН, ЦСН, ЦС_nН, ЦТАБ, ДТАБ, ЦПБ є майже однаковим при заданій товщині. У ЦДАПС_n і ЦС_nТЕА гідратованість значно менша, оскільки об'ємні головні групи чи протиіони заміщують молекули води. Крім того, значення φ_{water} не залежать від потенціальних моделей. Ці дані свідчать, що гідратованість міцели визначається передусім геометричними критеріями [107].

Слід також розглянути відповідність між вжитою в цих розрахунках моделлю міцели, яка є континуальною, та атомістичними конфігураціями з МД моделювання, рис. 2.12. Фактична поверхня ядра відстоїть від атомів ядра на певну величину δ , що визначається ван-дер-ваальсовим радіусом атомів Карбону, який дорівнює $\sim 1,7 \text{ \AA}$ [108]. З іншого боку, молекули води мають певний розмір, тому наявність молекули з центром на відстані x відповідає товщині шару води $(x + r)$, де r — умовний радіус молекули води. Цей радіус, у свою чергу, визначається ван-дер-ваальсовим радіусом Оксигену ($1,3\text{--}1,5 \text{ \AA}$ [108]). Видно, що δ і r дуже близькі, тому їх різницею можна нехтувати і прирівнювати взяті в розрахунку максимальну відстань між атомами ядра та атомами О води (d' на рис. 2.12) фактичній товщині виділеного таким чином поверхневого шару d .

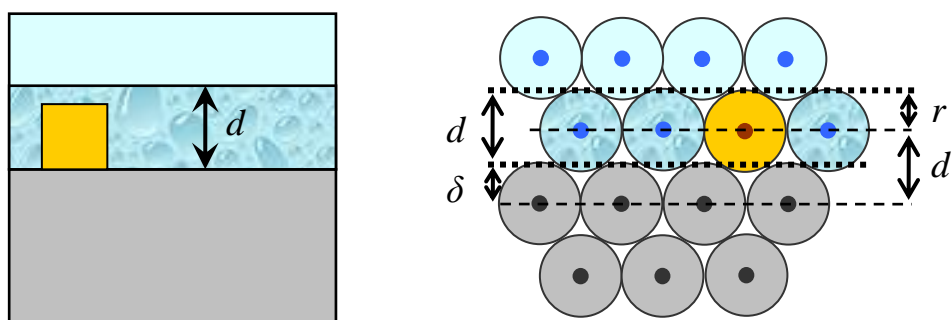


Рис. 2.12 Співвідношення між континуальною та дискретною моделями поверхневого шару міцели. Круги позначають групи СН₂, головні групи або молекули води. Сірий — вуглеводневе ядро, помаранчевий — головні групи, темний блакитний — вода в поверхневому шарі, світлий блакитний — вода в об'ємній фазі.

Рис. 2.11 дозволяє також незалежно оцінити товщину поверхневого шару міцел. Вона відповідає значенню d , при якому залежність $\varphi_{water}(d)$ стає гладкою: на цій відстані від поверхні міцели всі атоми головних груп вже увійшли до поверхневого шару, і далі зростання d призводить до включення тільки молекул води (та протиіонів, але їх кількість мала порівняно з загальною кількістю молекул води). Оцінена таким чином товщина дорівнює 0,5–0,6 нм, що підтверджує оцінки, зроблені іншими авторами [47,48].

Для міцел ДСН обчислене значення підтверджується наявними експериментальними даними: у роботі Лебедевої та Бейлеса [47] методом електронної модуляції спінового еха за допомогою індикатора метил-5-доксилстеарата (МДС, рис. 2.13б) отримано значення $\varphi_{water} \sim 0,67$ при припущеній товщині поверхневого шару 0,5 нм, що збігається з обчисленим значенням при $d = 0,55$ нм.

З іншого боку, для міцел ДТАБ тими самими авторами отримано значення $\varphi_{water} \sim 0,5$ [48], хоча обчислене значення дорівнює 0,67. При цьому авторами встановлено, що чутлива до гідратованості середовища група NO· індикатора в обох міцелах розташована в однаковому регіоні поверхневого шару [47,48]. Крім того, виміри спектру сольватохромного індикатора ET(33) (рис. 2.13а), виконані Віта та ін. [109,110], вказують на те, що здатність бути донором водневих зв'язків є значно вищою у міцелярній псевдофазі ДСН порівняно з такою ДТАБ, причому ця здатність, вочевидь, забезпечується водою в поверхневому шарі.

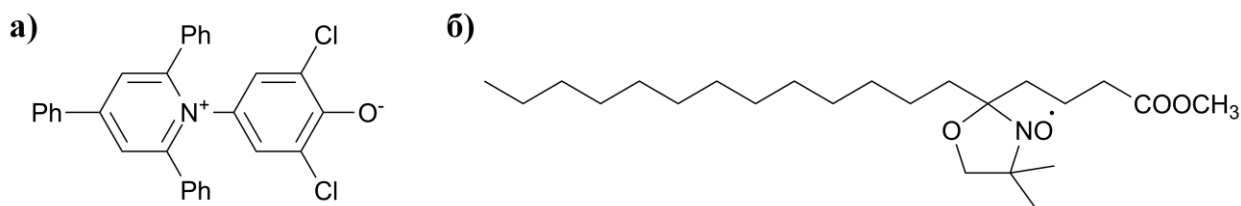


Рис. 2.13 Структурні формули індикаторів ET(33) (а) і метил-5-доксилстеарата (б).

У цій роботі запропоноване наступне пояснення цієї суперечності. В індикаторі ET(33) атом Оксигену несе великий парціальний негативний заряд, тому вірогідно асоціює з позитивно зарядженими головними групами ДТАБ, що призводить до часткового екранування цього атома від води в цих міцелах. Вочевидь, у аніонній ПАР ДСН така асоціація не має місця. Хоча індикатор МДС є в цілому електронейтральним, однак його атом Оксигену, який має спінову мітку, також може нести значний парціальний негативний заряд, що призводитиме до аналогічного ефекту.

Для перевірки цієї гіпотези були розраховані розподіли парціальних зарядів на атомах молекул МДС і ET(33). Передбачувано, атом Оксигену цвітер-іона ET(33) несе значний заряд $-0,61$ (а пов'язаний із ним атом Карбону має заряд $+0,54$). Втім, подібна ситуація справді має місце і в МДС: зв'язок N–O є полярним із парціальними зарядами $-0,39$ на O і $+0,20$ на N.

Як наступний крок виконані МД моделювання цих індикаторів, сольобілізованих міцелами ДСН і ДТАБ. Результати моделювання цілком підтверджують висунуту гіпотезу. Для ET(33) вони наведені в підрозділі 3.3, а для МДС — у додатку Б (рис. Б1, Б2, табл. Б1). У міцелах ДТАБ має місце сильна асоціація атома O^{*} МДС з головними групами, а в міцелах ДСН вона не спостерігається, внаслідок чого об'ємна частка води навколо атома O^{*} у міцелах ДТАБ є меншою на $\sim 0,22$, ніж у міцелах ДСН ($0,22$ і $0,44$ відповідно). Це узгоджується з експериментально виміряною різницею в гідратованості атома O^{*} у цих міцелах ($0,50$ для ДТАБ і $0,68$ для ДСН). Хоча абсолютні значення є дещо заниженими порівняно з експериментальними даними, це не має принципового значення для зробленого висновку (наявності чи відсутності асоціації атома O^{*} з головними групами ПАР).

Висновки до розділу 2

1. Параметри вуглеводневого радикалу в потенціальних моделях ПАР, зокрема ті, що визначають його гнучкість, можуть сильно впливати на властивості міцел при високих числах агрегації (>100).

2. Ряд загальноновживаних ПАР параметризований у силових полях OPLS-AA і GAFF із застосуванням наведених у літературі оновлених параметрів вуглеводневого радикалу.

3. Розрахований вміст води в міцелах ряду ПАР. У ПАР різних знаку заряду і довжини вуглеводневого радикалу він виявився дуже близьким.

4. Причиною того, що результати досліджень індикаторним методом показують менший вміст води в міцелах ДТАБ і ЦТАБ, ніж ДСН, є асоціація чутливої до молекул води групи з катіонними головними групами ДТАБ і ЦТАБ, що екранує їх від води.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [79,80,107].

РОЗДІЛ 3

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОЛЬВАТОХРОМНИХ
БАРВНИКІВ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР

У третьому розділі викладені та обговорені порядок і результати молекулярно-динамічного моделювання сольватохромних барвників, адсорбованих на міцелах ПАР. На їх основі зроблені висновки щодо трактування наявних експериментальних даних про параметри полярності міцелярних розчинів.

3.1 Потенціальні моделі

Барвники Райхардта можуть перебувати у двох формах — цвітер-іонній (забарвленій) та катіонній (протонованій, безбарвній), рис. 3.1. Підготовка потенціальних моделей та МД моделювання були виконані для обох форм.

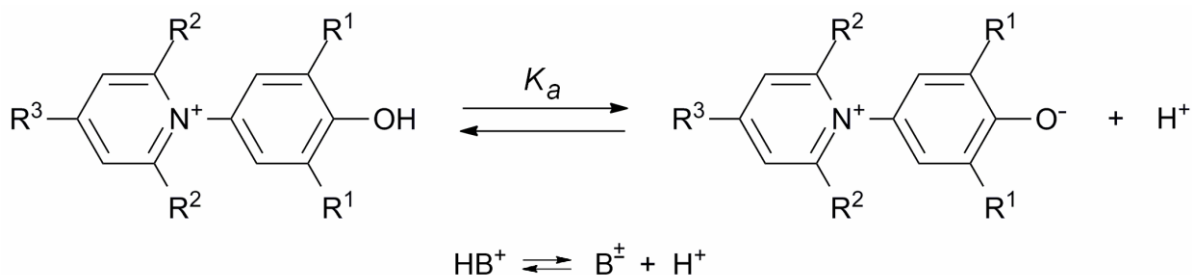


Рис. 3.1 Протолітична рівновага барвників Райхардта.

Для параметризації обране силове поле OPLS-AA, оскільки воно є універсальним і придатне для опису сполук різних класів. Молекули барвників Райхардта являють собою великі супряжені системи цвітер-іонного характеру, тому розрахунок точкових зарядів на атомах виконувався для всієї молекули загалом без розділення її на фрагменти. Застосована стандартна методика OPLS-AA (підрозділ 2.4). Параметри ковалентних зв'язків Ph–Ph не наведені в силовому полі OPLS-AA, тому були взяті з [111].

Слід зупинитися на певних аспектах розрахунку точкових зарядів. По-перше, квантово-механічні розрахунки молекул проведені у вакуумі, як це передбачено методикою. З одного боку, перенос молекули з вакууму до води

чи іншого полярного середовища призводить до підвищення її дипольного моменту, що має бути відображено зростанням парціальних зарядів на її атомах. Але з іншого боку, відомо, що метод Хартрі-Фока надає розподіл електронної густини, що має систематично завищений дипольний момент. Таким чином, додаткова поляризація молекули у воді фактично імітується цією особливістю метода Хартрі-Фока без участі розчинника [112].

По-друге, молекули барвників Райхардта мають багато ковалентних зв'язків, навколо котрих можливе обертання. Найбільш важливим є зв'язок N–C між піридинієвим кільцем та бензеновим кільцем з атомом O. З причини стеричного відштовхування ці кільця повернуті відносно один одного. Як обговорено в [25], значення цього кута повороту χ сильно впливає на спектр барвника. Але водночас вибір конкретного значення χ є нетривіальним питанням, оскільки цей кут залежить від середовища, в якому перебуває молекула. Певні розрахунки показують значення 40° – 65° у вакуумі, у воді припускається $\chi \sim 90^\circ$, але чіткого уявлення немає [25]. Тому складно зробити обґрунтовані припущення щодо значення χ в міцелярному розчині, і в роботі були застосовані стандартні параметри з силового поля. Як наслідок, під час моделювання χ коливався навколо 30° . Для оцінки впливу цього параметра на стан барвника в міцелі окремі моделювання повторені з $\chi \sim 80^\circ$.

Стандартний барвник Райхардта ($R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$, далі він позначатиметься BR-Ph), був також параметризований у силовому полі GAFF (підрозділ 2.2.2) для оцінки надійності результатів моделювання з точки зору ступеня їх залежності від вжитого силового поля. Для ПАР та протионів застосовані моделі, описані в розділі 2, а для води вжита модель SPC, оскільки вона показала найкращі результати при моделюванні міцел ДСН.

3.2 Порядок МД моделювання

МД моделювання і сольватохромних, і кислотно-основних барвників здійснювалися за єдиною методикою, що складалася з двох стадій: підготовка початкової конфігурації та продуктивні прогони.

Початкові конфігурації представляли собою заповнену водою кубічні комірки, в яких перебувала міцела з солюбілізованою молекулою барвника. Число агрегації міцели дорівнювало 60, 50 і 80 для відповідно ДСН, ДТАБ і інших ПАР, а розмір комірки — 8,0 нм, 8,0 нм і 9,7 нм відповідно. Підготовка кожної початкової конфігурації здійснювалася в два етапи. Спочатку в урівноваженій міцелі створювалася порожнина з розміром, достатнім для розміщення в ній молекули барвника. Для цього поблизу центру міцели на відстані 1 нм один від одного розміщувалися дві частинки з параметрами потенціалу Ленард-Джонса $\sigma = 2$ нм і $\epsilon = 0,4184$ кДж/моль і без заряду, після чого застосовувався алгоритм slow-growth моделювання. Він полягає в тому, що протягом моделювання інтенсивність взаємодій між цими двома частинками і рештою системи масштабується залежно від поточного часу [49]. На початку моделювання ці взаємодії мали нульову інтенсивність, а в ході МД моделювання вони поступово посилювалися до немасштабованої інтенсивності. Slow-growth моделювання тривало 2 нс, у результаті була отримана конфігурація, в якій міцела мала внутрішню порожнину (рис. 3.2а). На другому етапі в цю порожнину була вставлена молекула барвника, після чого було проведено slow-growth моделювання у зворотному напрямку: на початку моделювання взаємодія двох частинок із системою була немасштабованою, а в ході МД моделювання її інтенсивність знижувалася до нуля. Тривалість цього моделювання становила 1 нс. Кінцева конфігурація (рис. 3.2б) була взята як вихідна для продуктивного прогону. Таким способом підготовлено по три вихідні конфігурації для кожної досліджуваної системи.

Продуктивні прогони проводилися в NPT ансамблі за стандартних умов ($T = 298$ К, $p = 1$ бар) протягом 40–130 нс залежно від барвника. Параметри моделювання були такі самі, як при дослідженні міцел без барвника (термостат і баростат Берендсена з часами релаксації 1 пс і 1,5 пс відповідно, тривимірні періодичні граничні умови, метод PME для електростатичних взаємодій, радіус обрізання ван-дер-ваальсових взаємодій 1 нм, жорсткість ковалентних зв'язків). Часовий крок Δt становив 2 фс для моделювання

розчинів ДСН і 1,6 фс для інших розчинів, оскільки в них при значенні $\Delta t = 2$ фс похибка алгоритму LINCS ставала неприпустимо великою, що призводило до збою моделювання. Для кожної системи характеристики, обчислені за трьома продуктивними прогонами, були потім усереднені [113].

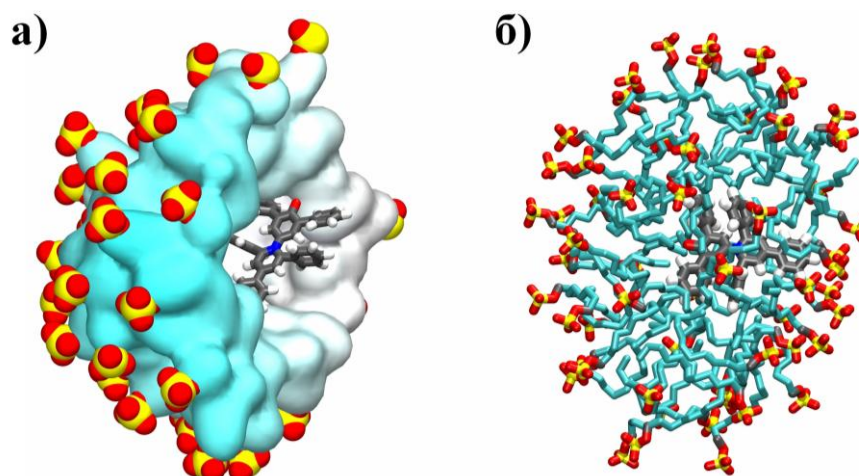


Рис. 3.2 **а)** Міцела ДСН із порожниною, в якій розміщена молекула стандартного барвника Райхардта (в розрізі); **б)** початкова конфігурація для продуктивного прогону цього барвника в міцелі ДСН.

3.3 Стандартний барвник Райхардта

Безпосередній візуальний аналіз траєкторій, отриманих у результаті МД моделювання, показує, що фенолятна частина цвітер-іона БР-Ph розташована в поверхневому шарі міцел ДСН і ЦТАБ, а піридинієвий фрагмент молекули може бути або теж розташованим на поверхні міцели, або зануреним у її вуглеводневе ядро. Це схематично зображено на рис. 3.3.

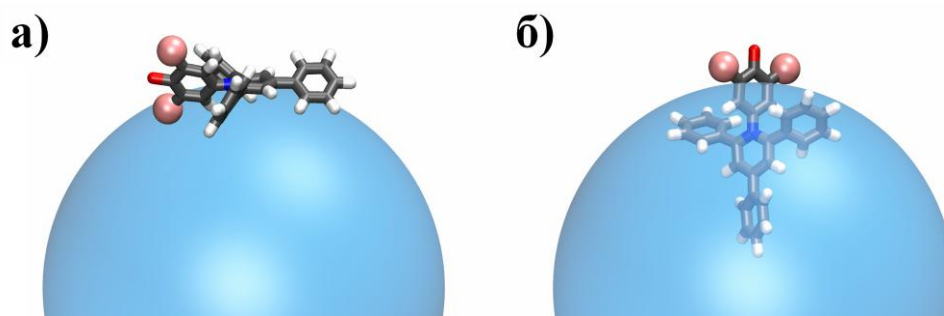


Рис. 3.3 Дві основні просторові орієнтації молекули стандартного індикатора Райхардта в досліджених міцелах. Блакитний шар зображає вуглеводневе ядро міцели, рожеві шари зображають замісник R¹.

Для кількісного опису локалізації молекули індикатора в цих міцелах використані функції розподілу відстані (ФРВ) між центром мас міцели та обраними атомами молекули. На рис. 3.4 наведені ФРВ між ЦМ міцели та атомами N і O БР-Ph. Слід зазначити, що поблизу атома N перебуває центр мас молекули. Щоб позначити положення поверхневого шару міцел, на рис. 3.4 також показані ФРВ між ЦМ міцели та атомами S іонів ДС⁻ або атомами N іонів ЦТА⁺. ФРВ пов'язані з функціями радіального розподілу (ФРР) згідно з рівн. 3.1:

$$p(r) = C r^2 g(r) \quad (3.1)$$

де r — відстань між двома точками; $p(r)$ — ФРВ; $g(r)$ — ФРР; C — нормалізуючий множник, що забезпечує рівність інтегралу $p(r)$ по всьому діапазону відстаней одиниці.

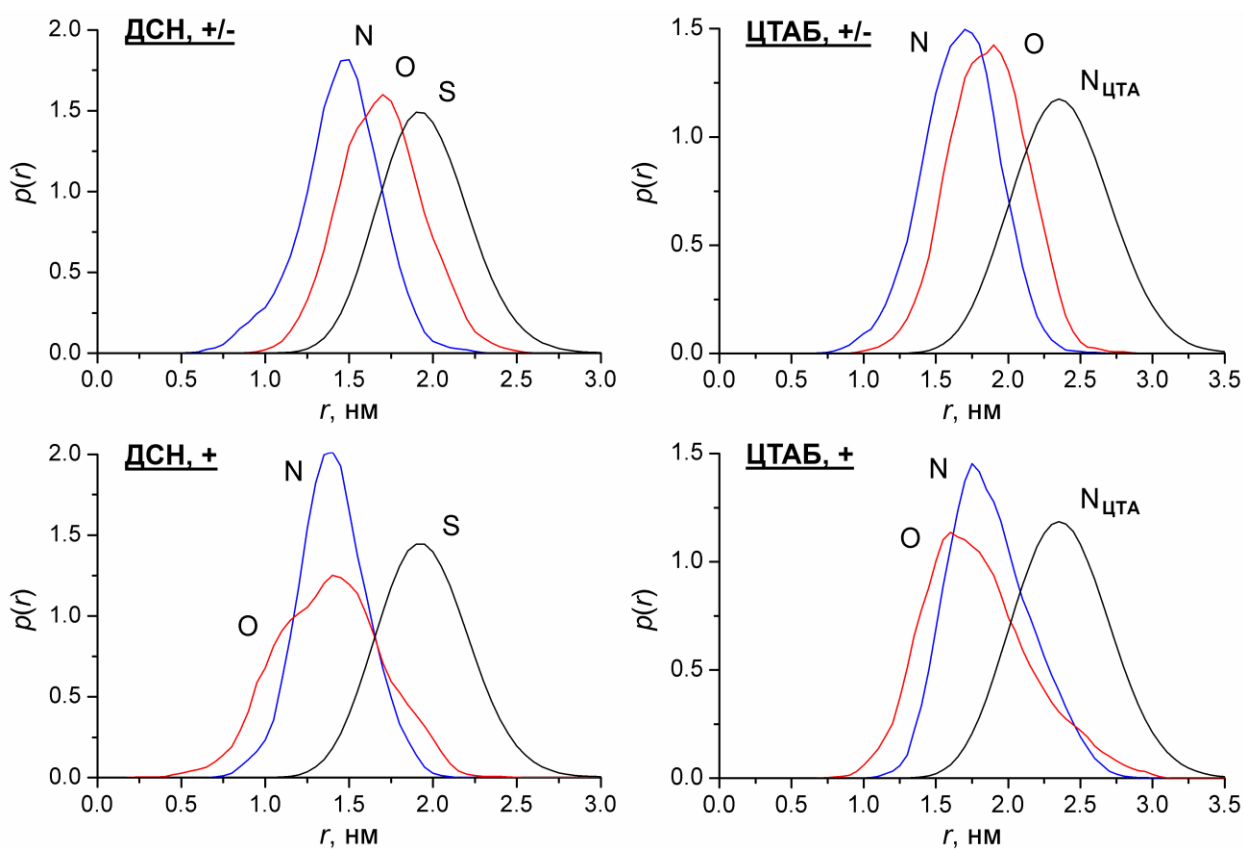


Рис. 3.4 ФРВ між ЦМ міцел ДСН і ЦТАБ та атомами N і O БР-Ph і атомами S (N) іонів ПАР. Зверху: цвітер-іонна форма, знизу: катіонна форма.

Видно, що локалізація цвітер-іонної форми барвника в міцелах обох ПАР є подібною. Атом О перебуває в межах поверхневого шару (його ФРВ сильно перекривається з ФРВ головних груп), а атом N занурений глибше у міцелу. Цікаво, що катіон нахилений протилежним чином: атом О в середньому перебуває ближче до центру мас міцели, ніж атом N [113–116].

Для детальнішого опису просторової орієнтації молекули розраховані функції розподілу кута нахилу θ , визначеного трьома точками: \angle (ЦМ міцели; атом N барвника; атом О барвника), рис. 3.5. Для орієнтації, при якій вектор $\vec{N-O}$ паралельний радіусу міцели і спрямований вбік розчину, $\theta = 180^\circ$, а у випадку, коли він перпендикулярний радіусу міцели, $\theta = 90^\circ$. Значення менші за 90° вказують на глибше занурення в міцелу фенольної частини молекули порівняно з піридинієвою. Важливо, що вектор дипольного моменту молекули БР-Ph є приблизно паралельним вектору $\vec{N-O}$.

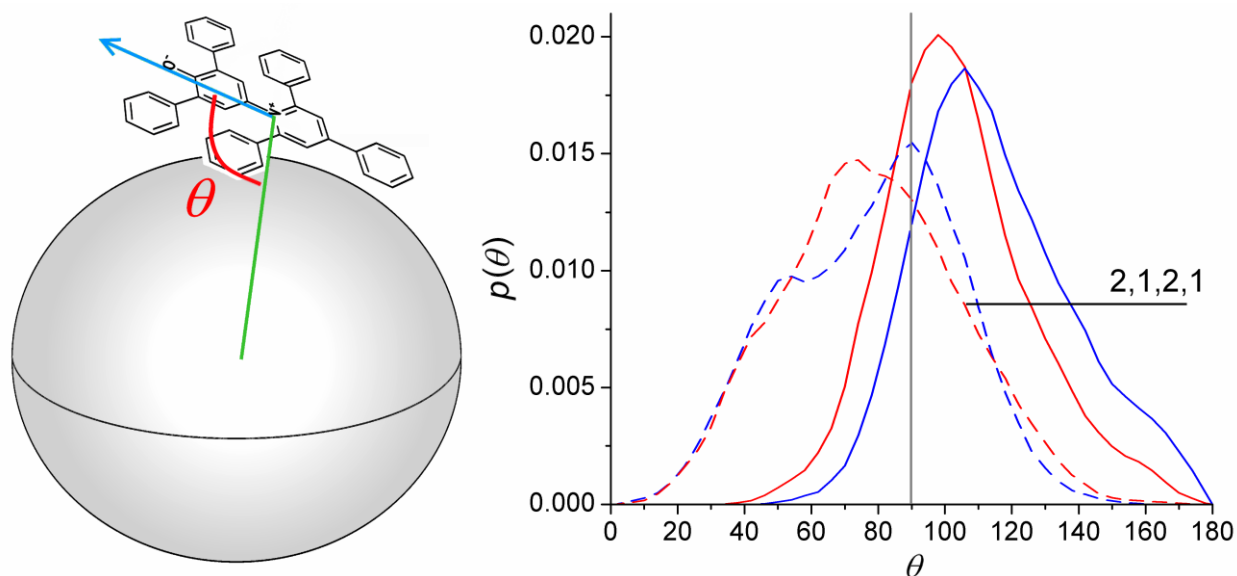


Рис. 3.5 Ліворуч: визначення кута нахилу θ молекули БР-Ph; праворуч: функції розподілу θ . 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ. Суцільні криві для цвітер-іонної форми, пунктирні криві для катіонної форми.

Функції розподілу θ цвітер-іонної форми в розчинах ДСН і ЦТАБ близькі. Вони мають максимуми в інтервалі $100\text{--}115^\circ$ (ДСН) і $90\text{--}105^\circ$ (ЦТАБ) та приймають близькі до нуля значення при $\theta \leq 60^\circ$. Це вказує, що

орієнтація молекули в катіонних і аніонних міцелах не є протилежною і занурення фенольної частини у вуглеводневе ядро не характерно.

У катіона розподіли θ в двох міцелах дуже близькі. Значення при $\theta \geq 50^\circ$ близькі до нуля, що свідчить про рідкість орієнтації, зображеної на рис. 3.3б. Навпаки, характерними є розташування паралельно поверхні або з фенольною частиною, зануреною у вуглеводневе ядро міцели [113–116].

Наступним кроком є дослідження локального середовища (мікрооточення) молекули барвника у цих міцелах. Воно має особливий інтерес, оскільки саме воно є фактором, який визначає локалізацію та орієнтацію молекули в міцелі та зміну її властивостей порівняно з водним розчином. У системі з неоднорідним хімічним складом, якою є міцелярний розчин ПАР, молекула барвника займає найбільш енергетично вигідне розташування, яке дозволяє мінімізувати сумарну потенціальну енергію її взаємодії з компонентами системи. Мікрооточення можливо безпосередньо дослідити за допомогою результатів МД моделювання, для чого був використаний наступний підхід. 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 вважалися належними до його мікрооточення і були розділені на 4 категорії: атоми вуглеводневих радикалів мономерів ПАР, атоми головних груп мономерів ПАР, атоми молекул води та протиіони. Атоми у фрагментах OSO_3 і $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ мономерів ПАР були віднесені до другої категорії, а всі інші їх атоми — до першої. Атоми Гідрогену також враховувалися. Наприкінці обчислена середня за часом кількість атомів у кожній категорії. Цей принцип визначення мікрооточення проілюстрований на рис. 3.6а, результати наведені на рис. 3.7. Частка атомів, що належать молекулам води, серед загального числа атомів у мікрооточенні молекули барвника дозволяє кількісно оцінити її гідратованість.

Значення d обране з наступних міркувань. З одного боку, оскільки метою є оцінка мікрооточення молекули і мова йде про середовище (псевдофазу), де вона перебуває, ця відстань не має бути дуже малою. З іншого боку, не має

сенсу брати велике значення, оскільки буде втрачено локальний характер отриманого складу середовища. Значення 0,4 нм задовольняє обидві вимоги. Втім, розрахунки були повторені також при $d = 0,3$ нм і $d = 0,5$ нм, щоб визначити, чи залежать висновки від обраного значення (додаток В, рис. В1). Крім мікрооточення всієї молекули індикатора, окремий інтерес представляє мікрооточення атома О як здатного утворювати водневі зв'язки (підрозділ 1.2), тому воно також було оцінено за допомогою описаного підходу (рис. 3.7).

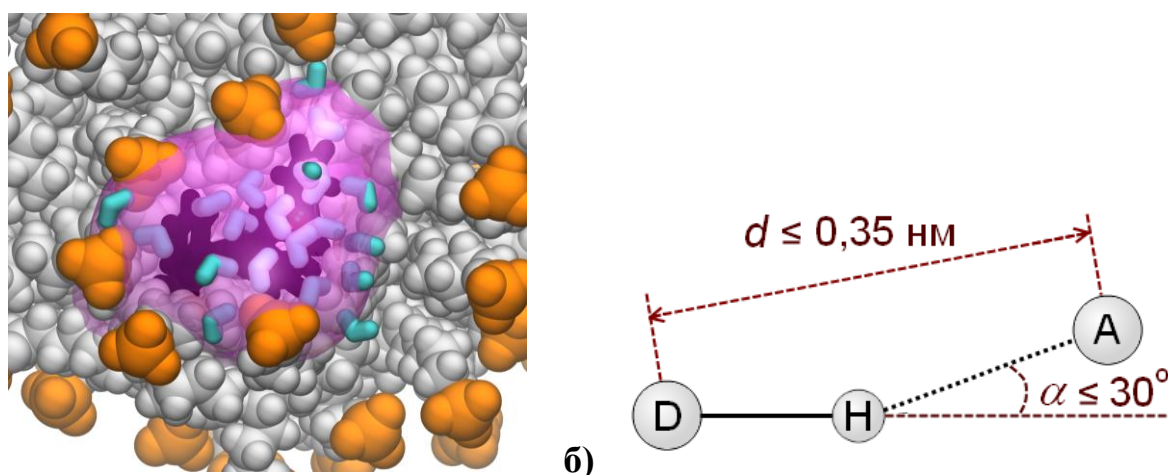


Рис. 3.6 **а)** Принцип визначення мікрооточення молекули. Молекула BR-Ph виділена чорним кольором, вуглеводневі радикали ПАР — сірим, головні групи ПАР — помаранчевим, молекули води — блакитним. Рожева поверхня охоплює атоми, що розташовані не далі 0,4 нм від молекули BR-Ph. **б)** Вжиті критерії наявності водневого зв'язку. D — атом-донор, A — атом-акцептор.

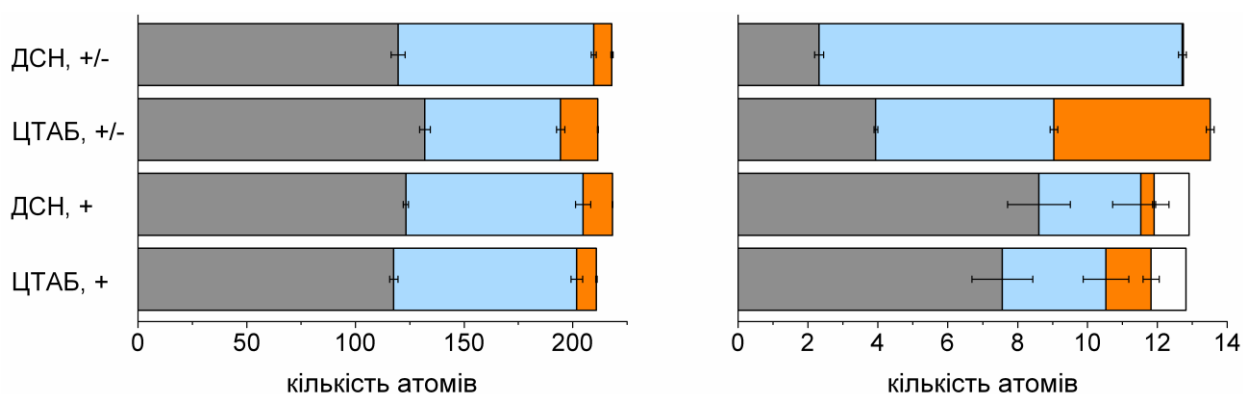


Рис. 3.7 Склад мікрооточення цвітер-іонної та катіонної форм молекули BR-Ph у цілому (ліворуч) та окремо атома О (праворуч) у міцелах. Секції відповідають (зліва направо) вуглеводневому ядру (сірий), воді (блакитний), головним групам (помаранчевий), атому Н гідроксильної групи (білий).

В усіх чотирьох випадках склад мікрооточення всієї молекули є подібним: завдяки великому розміру молекула БР-Ph контактує одночасно і з вуглеводневим ядром міцели, і з молекулами води незалежно від орієнтації відносно поверхні. Проте мікрооточення атома О дуже розрізняється.

У міцелах ЦТАБ гідратованість цвітер-іона та особливо його атома О є набагато меншою, ніж у міцелах ДСН: різниця дорівнює 24,1 і 5,2 атомам відповідно, що складає 27% і 50% від гідратації в міцелах ДСН або 11% і 39% від загальної кількості атомів у мікрооточенні. Ця різниця не може бути пояснена лише локалізацією молекули в міцелі, адже локалізація практично проявляє себе в кількості вуглеводню навколо молекули (чим глибше занурення в міцелу, тим більший його вміст, і навпаки), яка в міцелах ЦТАБ і ДСН розрізняється лише на 12,3 і 1,3 атомів. Інший і значніший внесок у різницю гідратованості молекули барвника створюється головними групами ПАР: позитивно заряджені головні групи ЦТАБ притягуються до молекули барвника і її атома Оксигену, на відміну від негативно заряджених головних груп ДСН, що забезпечує екранування від води.

Також, у міцелах ДСН атом О приблизно 10% часу моделювання має в мікрооточенні протион Na^+ , тобто утворює з ним контактну іонну пару. Передбачувано, це не спостерігається в міцелах ЦТАБ з іонами Br^- .

Навпаки, протонована форма має однакове мікрооточення в обох міцелах, що приблизно вірно і для її атома Оксигену. Цей факт узгоджується з однаковим розташуванням катіона в цих міцелах. Гідроксильна група в цілому має малий частковий заряд ($\sim +0,13$), тому подібно взаємодіє з головними групами різного знаку [113,116].

Важливо, що ці висновки не залежать від значення відстані d , обраного при визначенні мікрооточення: для будь-якої пари з чотирьох обговорених систем співвідношення вмісту води або вмісту головних груп у мікрооточенні є однаковим при $d = 0,3\text{--}0,5$ нм (рис. В1).

Середній склад мікрооточення є дещо узагальненою характеристикою, оскільки не несе інформацію про особливості взаємодії молекули з ним.

Наприклад, принципово можливою є ситуація, коли в двох системах гідроксильна група має однакову кількість молекул води навколо, але при цьому утворює різну кількість водневих зв'язків із ними. Для сольватохромних барвників це є особливо актуальним, оскільки утворення водневих зв'язків впливає на спектр. Тому була розрахована кількість водневих зв'язків n_{hb} , утворених атомом О чи гідроксильною групою БР-Ph із молекулами води. Були вжиті наступні критерії наявності водневого зв'язку (рис. 3.6б): а) відстань між донором і акцептором не більша за 0,35 нм і б) кут \angle (донор; атом Н; акцептор) не менший за 150° . Ці критерії є стандартними в пакеті GROMACS. Обчислені значення n_{hb} складають 1,85 (ДСН) і 1,17 (ЦТАБ) у цвітер-іонної форми та 0,47 (ДСН) і 0,3 (ЦТАБ) у катіонної. Видно, що тут n_{hb} змінюється синхронно з гідратованістю атома О.

Окремо досліджено вплив довжини вуглеводневого радикалу на стан молекули барвника в міцелах. Для цього проведені моделювання цвітер-іону БР-Ph у міцелах ДТАБ і ЦСН. В останньому випадку температура складала 50°C , оскільки при кімнатній температурі ЦСН не утворює міцели. Для забезпечення можливості коректного порівняння з ЦСН моделювання БР-Ph у міцелах ДСН було повторено при цій температурі. Виявлено, що в міцелах ДТАБ індикатор локалізований глибше, ніж у міцелах ДСН із таким же вуглеводневим радикалом (при 25°C , рис. 3.8). Порівняно з міцелами ЦТАБ, в міцелах ДТАБ піридинієва частина молекули індикатора занурена глибше за рахунок того, що зростає імовірність орієнтації, зображеної на рис. 3.3б (рис. 3.8, 3.9). Навпаки, у міцелах ЦСН і ДСН (при 50°C) молекула локалізована та орієнтована практично однаково (рис. 3.9). Таким чином, положення молекули стандартного барвника Райхардта в міцелах ПАР при переході від вуглеводневого радикала однієї довжини до іншої може змінюватися неоднаковим чином, залежно від головних груп.

Стосовно мікрооточення, у міцелах ПАР із довшим радикалом гідратованість і молекули в цілому, і її атома О дещо зменшуються, а доля вуглеводню навколо зростає (рис. 3.10) [117].

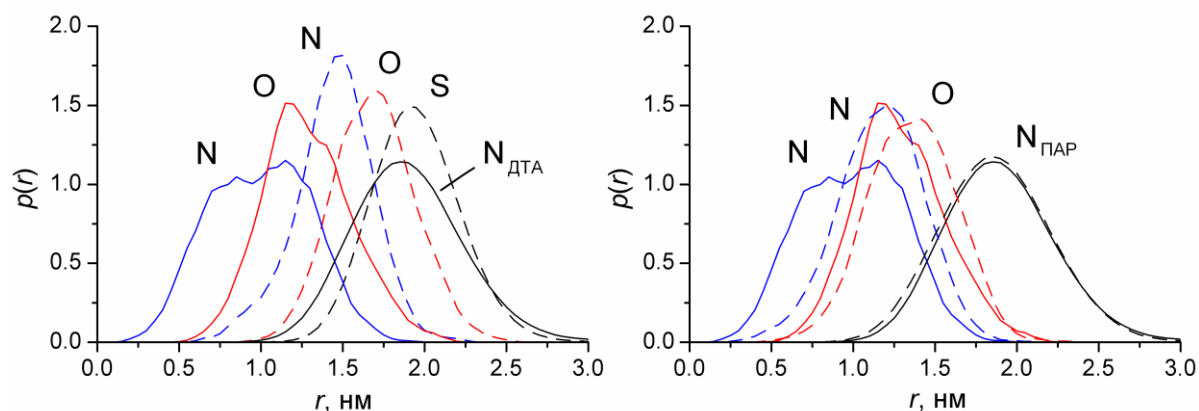


Рис. 3.8 ФРВ між ЦМ міцели та атомами N і O БР-Ph і атомами N (S) ПАР. Ліворуч: розчини ДТАБ і ДСН (25° С), праворуч: ДТАБ і ЦТАБ. Криві ДСН і ЦТАБ виділені пунктиром, криві ЦТАБ зсунуті ліворуч на 0,5 нм.

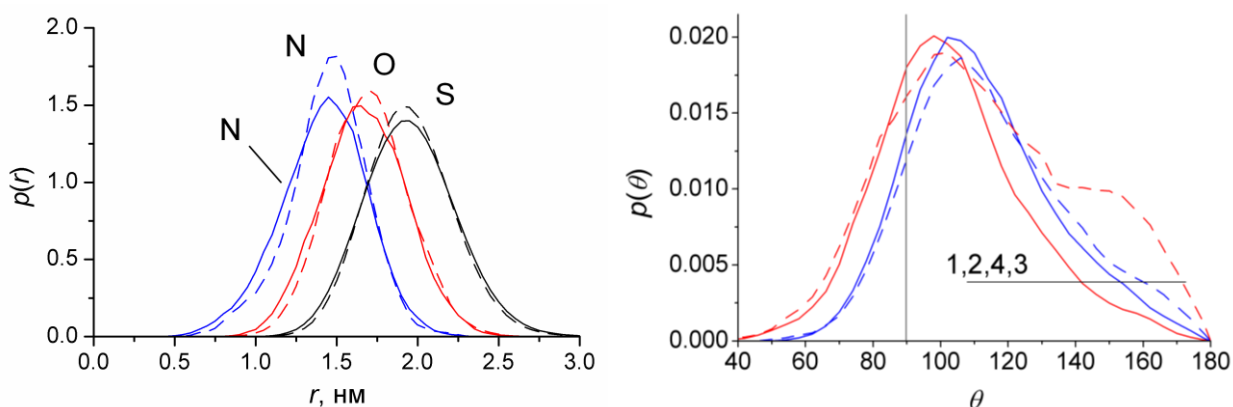


Рис. 3.9 Ліворуч: ФРВ між ЦМ міцели та атомами N і O БР-Ph і атомами S ПАР у міцелях ЦСН і ДСН (50°С). Криві ЦСН зсунуті ліворуч на 0,4 нм, криві ДСН виділені пунктиром. Праворуч: функції розподілу θ цвітер-іонної форми в міцелях ЦТАБ (1), ЦСН (2), ДТАБ (3), ДСН (4) при 50°С (4). Криві ПАР із додецил-радикалом виділені пунктиром.

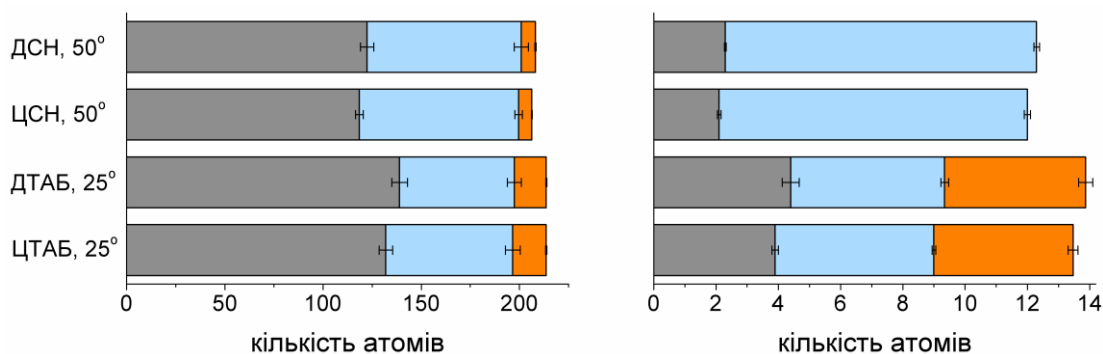


Рис. 3.10 Склад мікрооточення цвітер-іонної форми БР-Ph у цілому (ліворуч) та її атома O (праворуч) у різних міцелях.

Окрім аніонної та катіонної ПАР, БР-Ph був вивчений у міцелах цвітер-іонної ПАР ЦДАСПн. Виявлено, що розташування і мікрооточення барвника в цих міцелах загалом подібні до таких у міцелах ЦТАБ (рис. 3.11, 3.12).

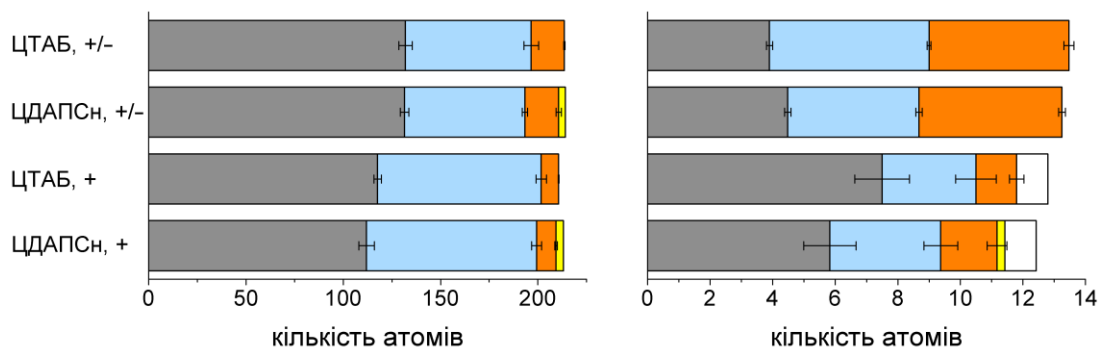


Рис. 3.11 Склад мікрооточення молекули БР-Ph у цілому (ліворуч) та її атома О (праворуч) у різних міцелах. Внесок фрагмента CH_2SO_3^- позначений секцією жовтого кольору після секції головних груп.

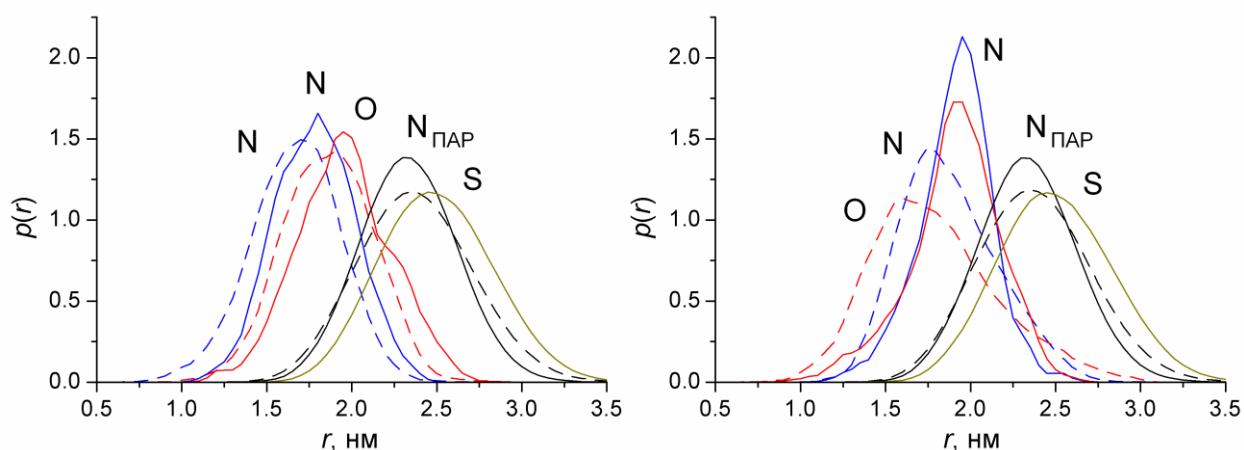


Рис. 3.12 ФРВ між ЦМ міцели та атомами N і O БР-Ph і атомами N, S ПАР. Ліворуч: цвітер-іонна форма, праворуч: катіонна форма. Криві для міцел ЦТАБ виділені пунктиром.

У міцелах ЦДАПСн молекула барвника розташована на 0,1–0,2 нм (цвітер-іонна форма) або 0,3–0,4 нм (катіонна форма) ближче до поверхні, ніж у міцелах ЦТАБ. Важливо, що молекула майже не контактує з негативно зарядженим фрагментом SO_3^- , тобто фактично оточена позитивно зарядженими фрагментами $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+$. Це робить її мікрооточення в цій цвітер-іонній ПАР близьким до такого в катіонній ПАР ЦТАБ.

Насамкінець, на прикладі міцел ДСН було вивчено вплив температури на стан солюбілізованого барвника в цвітер-іонній формі, рис. 3.13.

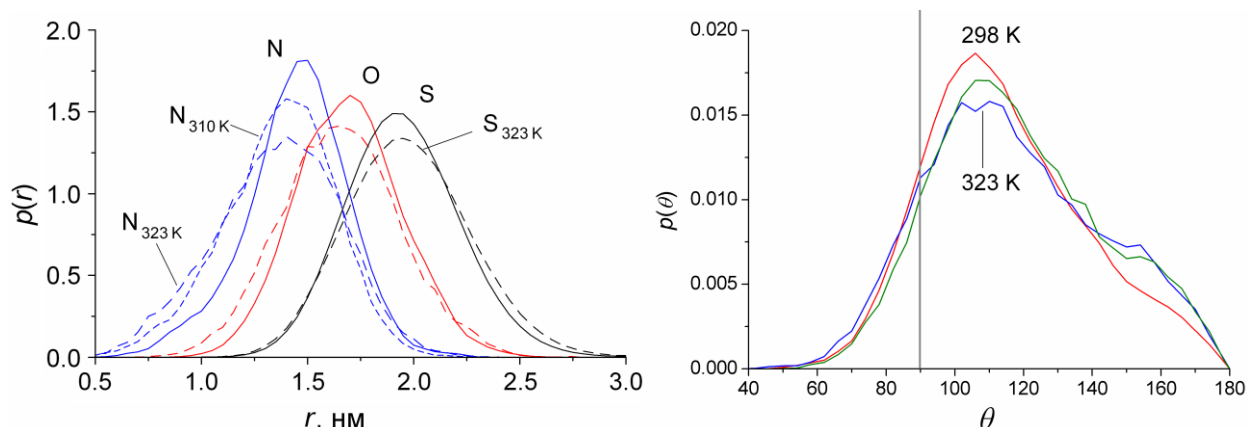



Рис. 3.13 Ліворуч: ФРВ між ЦМ міцели та атомами N і O БР-Ph і атомами S іонів ПАР у міцелах ДСН при різних температурах. Суцільні криві для 298 К. Для 310 К криві атомів O і S дуже близькі до таких при 298 К, тому не показані. Праворуч: функції розподілу θ в цих системах.

Видно, що зі зростанням температури від 298 К до 310 К і 323 К барвник поступово занурюється в міцелу, хоча різниця є малою ($\sim 0,1$ нм) і спостерігається передусім для піридинієвого фрагмента молекули. Орієнтація барвника залишається загалом незмінною. Вплив температури на мікрооточення молекули також є незначним, проте в мікрооточенні атома O вміст води поступово зменшується від $10,30 \pm 0,04$ при 298 К до $10,28 \pm 0,14$ і $9,97 \pm 0,09$ атомів при 310 К і 323 К відповідно. Це може бути викликано термічним розширенням води, через що мікрооточення постійного об'єму починає вміщувати менше молекул [117].

3.4 Інші барвники Райхардта

Окрім стандартного барвника Райхардта, досліджений також ряд інших представників серії, які розрізняються замісником в *орто*- положенні до гідроксильної групи (R^1), рис. 3.14. Далі ці барвники позначатимуться як

БР-X, де X — це замісник R^1 : H, Cl, tBu = $C(CH_3)_3$, PhtBu =  tBu.

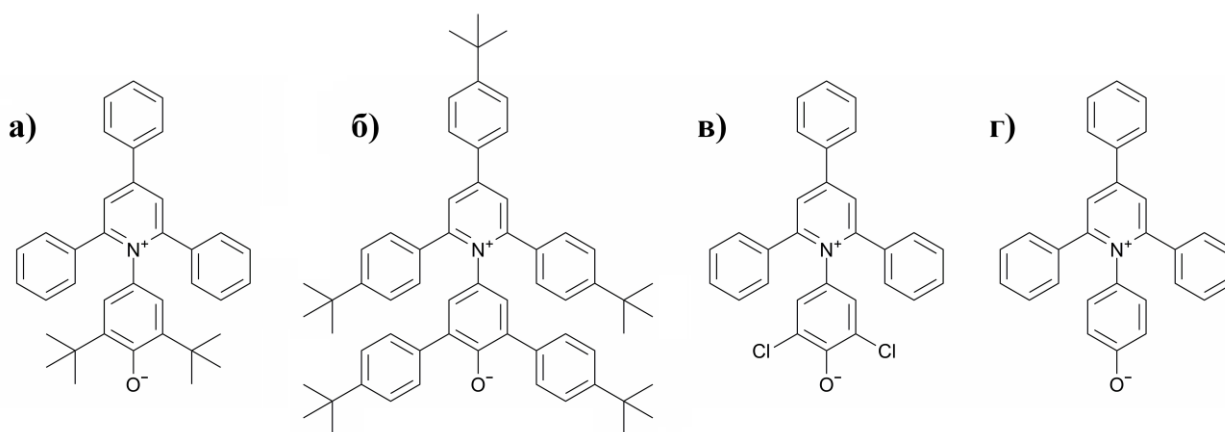


Рис. 3.14 Структурні формули вибраних сольватохромних бетаїнових барвників Райхардта: BR-tBu (а), BR-PhtBu (б), BR-Cl (в), BR-H (г).

Ці барвники обрані серед інших представників ряду, оскільки для них наявний великий масив даних про спектри в неводних і мицелярних розчинах: [20,31,109,110,118–120] (BR-Cl), [20,120,121] (BR-H, BR-tBu, BR-PhtBu).

Вони розрізняються гідрофобністю: у той час як BR-Ph є малорозчинним у воді, BR-tBu є повністю нерозчинним [122], а розчинність BR-H вища за таку BR-Ph [121]. Дані, отримані для BR-Cl у сумішах вода – 1-пропанол, показують більш гідратоване оточення цього барвника порівняно з BR-Ph [123,124]. Значення інкрементів замісників R^1 для коефіцієнтів розподілу між водою та 1-октанолом $\Delta \log P_{o/w}$, які використовуються для кількісної оцінки гідрофобності сполук, зростають у наступному порядку: H (0,0) < Cl (1,13) < Ph (3,20) < tBu (3,36) [125].

Згідно з результатами МД моделювання, локалізація та орієнтація у мицелах молекул трьох з цих чотирьох барвників (крім BR-PhtBu) схожі на такі стандартного барвника. Атом Оксигену кожного барвника розташований у поверхневому шарі мицели, а піридинієвий фрагмент молекули може бути або теж розташованим на поверхні мицели, або зануреним у її вуглеводневе ядро. Перша орієнтація (рис. 3.3а) характерна для кожного барвника в обох протолітичних формах у мицелах кожного виду, у той час як друга орієнтація (рис. 3.3б) характерна тільки для цвітер-іонних форм барвників у мицелах ДСН і (меншою мірою) ЦТАБ.

Локалізація барвників проаналізована за допомогою функцій розподілу відстані, як описано в пункті 3.1. Графіки ФРВ показані на рис. В2, а розраховані за ними середні положення атомів N і O наведені в табл. 3.1.

В цілому, локалізація цвітер-іонних форм усіх барвників близька, хоча з ряду різко вирізняється найгідрофобніший барвник БР-PhtBu, який занурюється в міцели на $\sim 0,3$ нм глибше за БР-tBu і на $\sim 0,4$ нм за БР-Ph. Атом O кожного барвника перебуває в межах поверхневого шару і в середньому розташований ближче до розчину, ніж атом N. Характерна глибина занурення молекули, визначена за положенням максимумів на ФРВ, є близькою для різних індикаторів, але поступово зростає в ряду БР-Н < БР-Cl < БР-Ph < БР-tBu < БР-PhtBu. Цей порядок співпадає з порядком зростання гідрофобності цих сполук.

Орієнтація протонованих форм усіх індикаторів співпадає в міцелах ДСН і ЦТАБ і є подібною для БР-Н, БР-Cl і БР-tBu: у середньому, їх атоми N і O перебувають на рівній відстані від ЦМ міцели [126]. Для точнішого опису орієнтації молекул барвників розраховані функції розподілу кута нахилу $\theta = \angle(\text{ЦМ міцели, атом N, атом O})$, рис. 3.15.

Таблиця 3.1

Середні відстані атомів O і N (нм) молекул барвників Райхардта від центру мас міцели.

барвник	міцели ДСН				міцели ЦТАБ			
	цвітер-іон		катіон		цвітер-іон		катіон	
	атом O	атом N	атом O	атом N	атом O	атом N	атом O	атом N
БР-Н	1,84	1,47	1,59	1,48	1,99	1,73	1,95	1,91
БР-Cl	1,84	1,52	1,53	1,45	1,88	1,73	1,99	1,94
БР-Ph	1,69	1,45	1,38	1,41	1,86	1,67	1,79	1,88
БР-tBu	1,63	1,31	1,44	1,39	1,74	1,57	1,95	1,89
БР-PhtBu	1,35	0,96	0,94	1,10	1,52	1,18	1,25	1,39

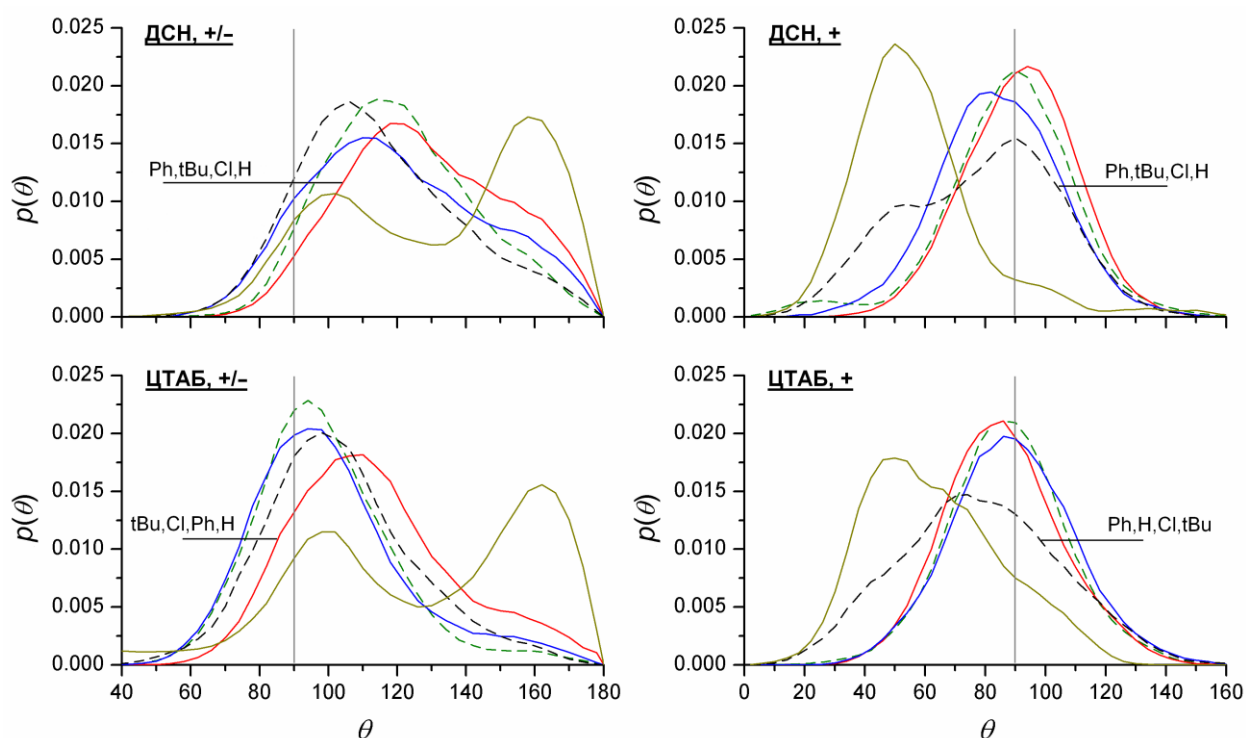


Рис. 3.15 Функції розподілу кута θ . Криві БР-Ph, БР-Н, БР-Cl, БР-tBu, БР-PhtBu мають чорний, червоний, зелений, синій, оливковий кольори відповідно. Криві БР-Ph і БР-Cl виділені пунктиром.

Для цвітер-іонних форм орієнтації БР-Ph, БР-Cl, БР-tBu близькі. БР-Н нахилений відносно них на $\sim 15^\circ$ із атомом О наближеним до води. У найгідрофобнішого барвника БР-PhtBu наявність двох переважних орієнтацій виражається найяскравіше: його функції $p(\theta)$ мають пік на 100° , який відповідає орієнтації на рис. 3.3а, і на 160° , який відноситься до рис. 3.3б. У міцелах ДСН усі $p(\theta)$, крім БР-PhtBu, зсунуті вбік більших значень θ на $\sim 20^\circ$ у порівнянні з міцелами ЦТАБ, що вказує на вищу ймовірність перебування цвітер-іонів з піридинієвою частиною, зануреною в міцелу (рис. 3.3б).

Протоновані форми розташовані на міцелах ДСН і ЦТАБ майже однаково. Орієнтації барвників БР-Cl, БР-Н і БР-tBu дуже близькі між собою. Відповідні функції розподілу θ мають максимуми в інтервалі $85\text{--}95^\circ$ і приймають близькі до нуля значення при $\theta \geq 130^\circ$, що вказує на те, що в цих випадках катіони розташовані паралельно поверхні міцели, а орієнтація, зображена на рис. 3.3б, практично не проявляється. Для БР-Ph, окрім вказаної

орієнтації, характерна також орієнтація з фенольною частиною, зануреною у вуглеводневе ядро міцели, що відповідає значенням $\theta < 70^\circ$. У ще більшому ступені це стосується БР-PhtBu: гідроксильна група його катіона втрачає контакт із молекулами води і пересувається до вуглеводневого ядра [126].

За наведеним у підрозділі 3.2 підходом визначено мікрооточення барвників (рис. 3.16). Значення кількості водневих зв'язків між гідроксильною групою та молекулами води зібрані в табл. 3.2. У загальних рисах, мікрооточення молекули в цілому практично не залежить від заряду міцели або протолітичної форми. Навпаки, на мікрооточення атома О істотно впливають обидва чинники.

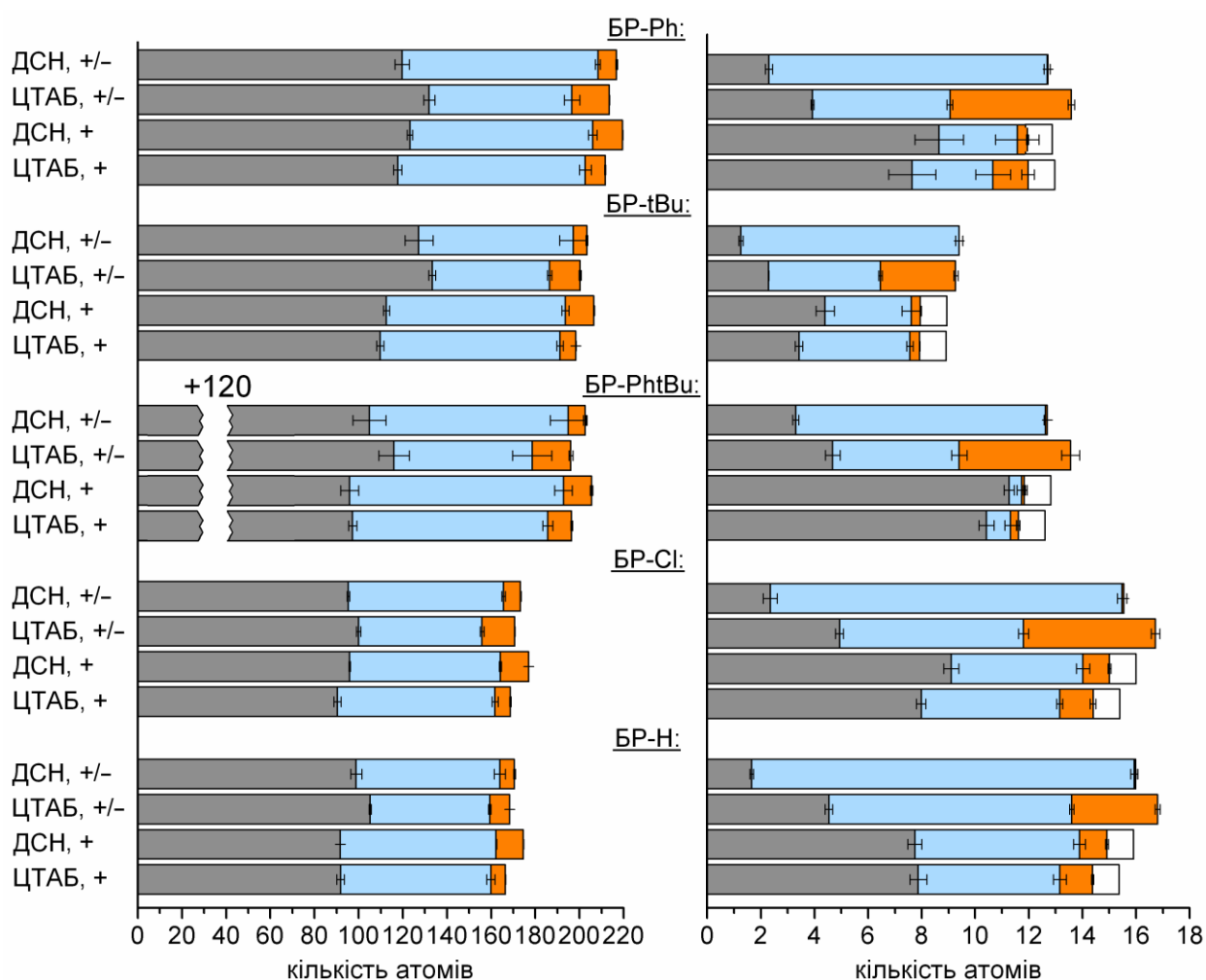


Рис. 3.16 Склад мікрооточення молекул барвників Райхардта в цілому (ліворуч) та їх атомів О (праворуч). Вміст вуглеводню навколо молекули БР-PhtBu на 120 атомів вищий за той, що відповідає довжині секції.

Значення n_{hb} молекул барвників Райхардта в різних міцелах.

барвник	цвітер-іонна форма		катіонна форма	
	міцели ДСН	міцели ЦТАБ	міцели ДСН	міцели ЦТАБ
БР-Н	2,8	2,14	0,76	1,0
БР-СІ	2,29	1,56	0,54	0,86
БР-Ph	1,85	1,17	0,3	0,47
БР-tBu	1,45	0,84	0,34	0
БР-PhtBu	1,69	1,05	0,05	0,18

Серед усіх 20 систем помітними винятками є розчини цвітер-іонних форм у ЦТАБ, де молекули барвників найменш гідратовані, а атоми О найбільше контактують із головними групами. Це пояснюється притяганням позитивно заряджених головних груп іонів ЦТА⁺ до атомів О, що призводить до витіснення молекул води від барвника. Навпаки, у розчинах ДСН атоми Оксигену цвітер-іонів гідратовані найбільшою мірою і не контактують із головними групами, що пояснюється відштовхуванням від них негативно заряджених іонів ДС⁻.

Цікаво відзначити, що для кожного барвника склад мікрооточення протонованої форми в міцелах ДСН і ЦТАБ дуже близький, це спостерігається і для її атома Оксигену. Причина цього, імовірно, полягає в тому, що гідроксильна група має малий сумарний заряд і тому однаково слабо взаємодіє і з катіонними, і з аніонними головними групами, на відміну від фенолятного атома О.

Передбачувано, барвники схожої будови (БР-СІ і БР-Н, а також БР-Ph і БР-tBu) мають мікрооточення близького складу. Ця схожість також характерна і для мікрооточення їх атомів О, але в меншому ступені [126].

Гідроксильна група протонованої форми найгідрофобнішого барвника БР-PhtBu в середньому контактує з менше ніж 1 молекулою води, що означає повне занурення в міцелу, причому «захоплення» молекули води з розчину

не відбувається. Це відповідає незвичайно глибокій локалізації атома О в міцелі та середньому нахилу молекули відносно поверхні.

Слід зазначити, що в міцелах ДСН гідратованість атома О дуже різко змінюється (а саме, зменшується) при переході від цвітер-іонних форм до протонованих. Водночас у міцелах ЦТАБ у всіх барвників, крім БР-Н і БР-PhtBu, гідратованості обох форм близькі. Це добре узгоджується зі значною різницею в орієнтації двох форм зазначених барвників у міцелах ДСН і малою — в міцелах ЦТАБ.

Таким чином, у більшості випадків цвітер-іонна і протонована форми індикаторів мають різну середню орієнтацію на поверхні однакових міцел і їх атоми О гідратовані різною мірою. У міцелах ЦТАБ ця різниця має меншу величину, ніж у міцелах ДСН, і має найменше значення для БР-Cl і БР-tBu. Вона викликана насамперед різною імовірністю орієнтації молекули, при якій піридинієва частина молекули занурена всередину міцели (рис. 3.3б): у цвітер-іонних форм вона висока в міцелах ДСН і помірною в міцелах ЦТАБ, а у протонованих форм — незначна в обох випадках. Цю закономірність можна пояснити наступними причинами.

Першою причиною є висока гідратованість цвітер-іонів у міцелах ДСН. Зображена на рис. 3.3б орієнтація, вірогідно, більшою мірою сприяє контакту атома О з водою, ніж така на рис. 3.3а. Це припущення також пояснює, чому серед усіх барвників найбільшу схильність до першої орієнтації виявляє БР-Н: його атом О не екранований заступниками в *орто*-положенні, тому найкраще здатний контактувати з водою за умови, що орієнтація молекули цьому не перешкоджає. На орієнтацію протонованих форм і гідратованість міцели, і її заряд впливають меншою мірою, оскільки нейтральна гідроксильна група ОН утворює слабші водневі зв'язки з молекулами води, ніж негативно заряджений фенолятний атом О.

Друга можлива причина — це більший дипольний момент головної групи іона ДС⁻ порівняно з іоном ЦТА⁺. Як показано в підрозділі 2.10, у використаних потенціальних моделях, побудованих на основі квантово-

хімічних розрахунків, розподіли зарядів такі: в іоні ДС⁻ заряди OSO₃⁻ і α-CH₂ груп дорівнюють -1,137 та +0,137, а в іоні ЦТА⁺ групи N(CH₃)₃⁺ і α-CH₂ мають заряди +0,75 і +0,25. Крім того, зв'язки S–O самі по собі сильнополярні, на відміну від зв'язків N–C і C–H. Таким чином, поверхневий шар міцел ДСН заповнений сильнішими диполями, ніж такий міцел ЦТАБ. Тому для першого шару є енергетично значно вигіднішим вміщувати молекули води, ніж великий неполярний піридинієвий фрагмент молекули барвника, а для другого шару вказана різниця є меншою. Ці міркування вірні і для протонуваних форм, але в їхньому випадку врівноважуються спорідненістю катіона барвника в цілому як зарядженої частинки до контакту з водою, а не до перебування в неполярному вуглеводневому ядрі міцели. Цікаво, що для протонуваних форм БР-Ph і, особливо, БР-PhtBu цей ефект все ж має місце, але вже для фенольного фрагмента: наявність великих гідрофобних фенільних замісників у ньому призводить до часткового чи повного виштовхування цього фрагмента всередину міцел і ДСН, і ЦТАБ. Аналогічну поведінку проявляє і БР-tBu, хоча і значно меншою мірою і тільки в гідрофільніших міцелах ДСН [126].

3.5 Експериментальні дані про локалізацію барвників

Наведені результати дозволяють уточнити поточні уявлення про локалізацію барвників Райхардта в міцелах іонних ПАР. Видно, що у всіх випадках цвітер-іонна форма розташована серед головних груп ПАР і в середньому орієнтована приблизно паралельно поверхні міцели без значного занурення всередину міцели (ЦТАБ) або з помірним зануренням (ДСН, ДТАБ). Це є дещо несподіваним у світлі деяких експериментальних робіт, в яких для обох випадків пропонується орієнтація, паралельна радіусу міцели, тому вимагає детальнішого вивчення.

Основним методом, застосованим для вивчення цього питання, є ¹H ЯМР спектроскопія. Слід відзначити, що експериментальні дані є лише для цвітер-іонних форм барвників. Висновок про локалізацію молекули робиться на

підставі порівняння її впливу на різні атоми Гідрогену мономерів ПАР. Цей вплив виражається в зміні їх хімічного зсуву $\Delta\delta$ після додавання барвника в міцелярний розчин і його сольобілізації в міцелах. Потім припускається, що чим сильніше змінилися $\Delta\delta$ даних атомів Н, тим більше часу молекула проводить поблизу них. Знаючи середнє розташування різних атомів Н в міцелі (α - і β - CH_2 групи перебувають на поверхні міцели, γ - і δ - CH_2 — дещо глибше, і т.д.), можна окреслити область найбільш імовірного розташування барвника.

Захаріасе та ін. [28] показали, що стандартний барвник у розчині ЦТАБ здійснює найсильніший вплив на α - CH_2 , β - CH_2 і $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ групи, що вказує на неглибоке занурення в міцелу. Результат моделювання БР-Ph у міцелі ЦТАБ цілком узгоджується з цими даними (молекула розташована на поверхні).

Локалізація БР-Ph вивчалася також у міцелах ДТАБ групою Новакі та Ель Сеуда [31,32]. Вони виявили трохи глибше занурення барвника в міцелу, оскільки найбільші значення $\Delta\delta$ мають ті ж самі атоми, але зміна хімічного зсуву атомів Н γ - CH_2 групи є набагато більшою, ніж у міцелах ЦТАБ. Наведені результати розрахунків пояснюють цю різницю: фенолятний фрагмент молекули розташований на приблизно однаковій глибині в міцелах ЦТАБ і ДТАБ, але піридинієвий фрагмент у другому випадку значно частіше глибоко занурюється у міцелу.

Плінінгер і Баумгертел [29,30] вивчали методом ^1H ЯМР локалізацію БР-Н у міцелах ДТАБ і ДСН, але дещо іншим шляхом: на відміну від наведених вище робіт, вони вимірювали вплив мономерів ПАР на атоми Н барвника. Вони припустили, що в обох міцелах молекула барвника розташована в шарі Штерна та орієнтована перпендикулярно поверхні, маючи одну частину розташованою на поверхні міцели, а іншу частину висунутою у воду (рис. 3.17). У міцелах ДСН позитивно заряджена піридинієва частина розташована серед головних груп ПАР, а негативно заряджена фенолятна частина перебуває у воді, у той час як у міцелах ДТАБ орієнтація є протилежною. Розрахунки БР-Н у міцелах ДСН також показують

переважно поверхневу локалізацію молекули і помірний (на $\sim 20\text{--}40^\circ$) нахил осі N—O відносно поверхні (що більше, ніж у інших барвників). Однак жодна з частин не виходить за межі шару головних груп і не оточена водою повністю, тому припущений вихід частини молекули у розчин виглядає перебільшеним. Також видається сумнівним припущене занурення фенолятної частини молекули в міцели ДТАБ, оскільки для всіх індикаторів у міцелах обох ПАР фенолятна частина цвітер-іонної форми перебуває ближче до водної фази, ніж піридинієва [113–116,126].

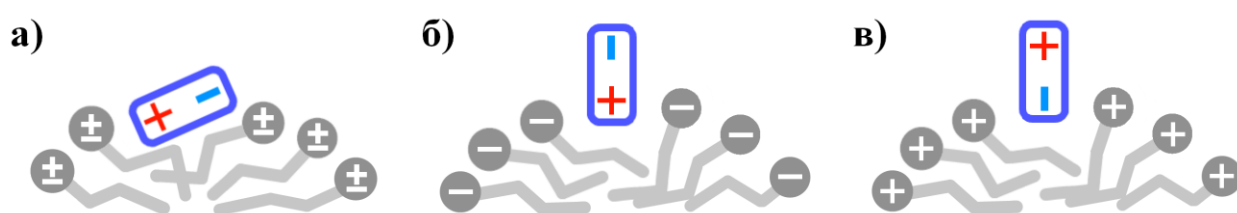


Рис. 3.17 Локалізація молекули BR-Ph у міцелах ДТАБ і ДСН за результатами розрахунків (а) та припущена в [29,30] за результатами ^1H ЯМР (б, в).

3.6 Експериментальні дані про полярність міцел

Отримані результати дають також можливість уточнити інтерпретацію експериментальних даних про параметри полярності $E_T(30)$ міцелярних розчинів. Як обговорено в підрозділі 1.3, головними ускладненнями є невизначеність локалізації барвника в міцелі та питання відповідності складу середовища, в якому він перебуває, середньому складу поверхневого шару.

По-перше, локалізація цвітер-іонної форми стандартного барвника Райхардта в міцелах ДСН, ЦТАБ, ДТАБ, ЦСН і ЦДАПСн була знайдена поверхневою та близькою (хоча і не однаковою). Це показує, що виміряні значення $E_T(30)$ цих розчинів дійсно відповідають поверхневому шару міцел і, більше того, одному регіону поверхневого шару.

По-друге, незважаючи на близькість локалізації, гідратованість молекули барвника в цілому, а особливо її атома Оксигену (який є акцептором водневих зв'язків) у міцелах ДСН є значно вищою, ніж у міцелах ЦТАБ. Втім, саме склад середовища, в якому перебуває барвник (тобто його

мікрооточення) визначає вимірне значення $E_T(30)$ системи. Оскільки серед компонентів поверхневого шару міцел лише вода є а) високополярною і б) донором водневих зв'язків, то полярність мікрооточення барвника створюється і визначається саме вмістом молекул води в ньому (вплив головних груп і протиіонів розглянуто нижче). Як показано вище, гідратованість молекули в цілому є близькою в усіх міцелах, тому вирішальним чинником має бути гідратованість атома Оксигену. Дійсно, порівняння вимірних значень параметрів полярності міцелярних розчинів із розрахованим вмістом води в мікрооточенні атома О (табл. 3.3) показує, що вони змінюються синхронно один з одним (для наочності представлені нормалізовані параметри полярності, а значення гідратованості приведені до значення у водному розчині без ПАР при 25°C, що дорівнює 12,7). Аналогічно, синхронно змінюються значення E_T^N і кількості водневих зв'язків між атомом О молекули барвника та молекулами води (табл. 3.3). Таким чином, різниця значень $E_T(30)$ вивчених міцел вірогідно викликана неоднаковою гідратованістю атома Оксигену барвника та, як наслідок, різною кількістю утворених ним водневих зв'язків.

По-третє, причиною розбіжності значень $E_T(30)$ не може бути гідратованість поверхневих шарів цих міцел: як показано в підрозділі 2.10, вона є майже однаковою. Натомість, актуальною причиною є взаємодія атома О з головними групами ПАР: у катіонних міцелах ЦТАБ вони притягуються до атома О, який має великий парціальний негативний заряд, і цим частково екранують його від взаємодії з молекулами води (рис. 3.16). В результаті скорочується число водневих зв'язків між ними. В аніонних міцелах ДСН описане екранування не відбувається [113,117,126].

Вплив інших компонентів поверхневого шару міцел на $E_T(30)$ є порівняно малим. Як обговорено в підрозділі 2.10, головні групи загалом малополярні, хоча можуть мати сильно полярні ковалентні зв'язки. До того ж вони не є донорами водневих зв'язків. Внаслідок цього їх вплив на молекули барвника Райхардта має бути як вплив мало- або неполярного середовища. У

випадку алкіламонієвих ПАР це припущення має експериментальне підтвердження: наявність у розчині вільних іонів тетраалкіламонію призводить до зниження значень $E_T(30)$, що можна пояснити заміщенням полярних молекул води навколо барвника цими малополярними іонами [23]. Напроти, присутність катіонів Na^+ та інших металів призводить до певного підвищення значення $E_T(30)$ [23].

Таблиця 3.3

Значення параметру E_T^N , розраховані відносна гідратованість атома О молекули БР-Ph у воді n_w та кількість водневих зв'язків між цим атомом і молекулами води n_{hb} у воді та міцелярних розчинах.

ПАР	$t, ^\circ\text{C}$	E_T^N ^a	n_w	n_{hb}
—	25	1,000	1,000	2,17
—	50	0,969 ^b	0,978	2,08
ДСН	25	0,828	0,810	1,85
ДСН	50	0,810	0,784	1,78
ЦСН	50	0,783	0,781	1,74
ДТАБ	25	0,716 ^e	0,389	1,16
ЦТАБ	25	0,687	0,381	1,12
ЦДАПСН	25	0,657 ^c	0,345	1,01

^a [27], $c(\text{ПАР}) = 0,01 \text{ M}$; ^b [127]; ^e [32]; ^c [27]; $c(\text{ПАР}) = 0,001 \text{ M}$.

Цікаве спостереження можна зробити за допомогою графічного зображення даних табл. 3.3 (рис. 3.18). Залежність $E_T^N(n_w)$ хоча і є монотонною, але точки ЦТАБ і ДТАБ, а також ЦСН і ДСН (50°) мають різні ординати при майже однакових абсцисах. Водночас, на залежності $E_T^N(n_{hb})$ ординати точок у цих парах є вочевидь розділеними. Це свідчить про те, що вплив на спектр барвника здійснює скоріше кількість водневих зв'язків між атомом О молекули і молекулами води, ніж загальна гідратованість цього

атома як така. Більше того, точки на рис. 3.18 утворюють три вочевидь відокремлені групи: алкіламонієві ПАР (ліворуч), алкілсульфатні ПАР (посередині) та вода (праворуч), і у межах кожної групи залежність носить близький до лінійного характер з майже однаковим кутовим коефіцієнтом dE_T^N/dn_{hb} : він дорівнює 0,39 для перших двох груп і 0,34 для третьої.

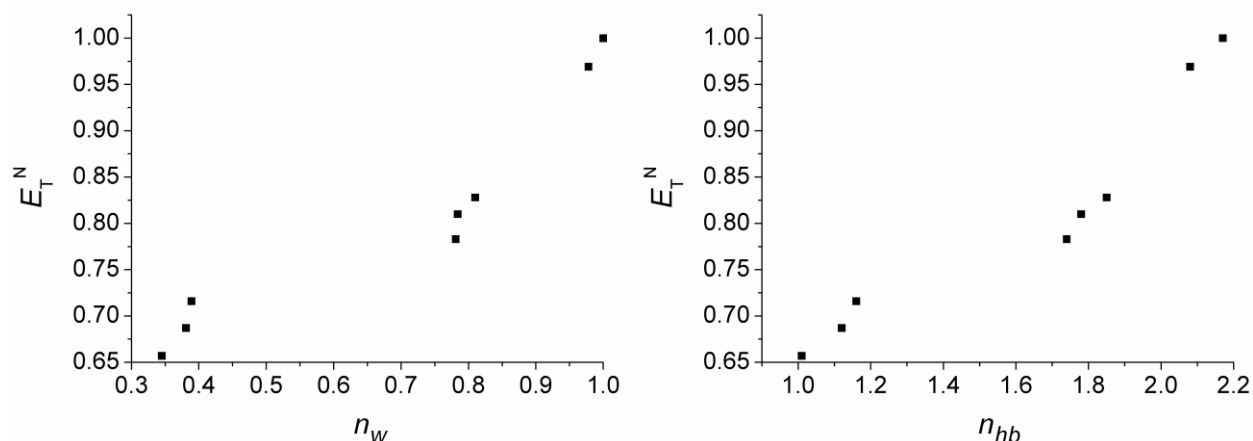


Рис. 3.18 Залежності параметра E_T^N міцелярних розчинів від розрахованих відносної гідратованості атома О барвника **(а)** та кількості водневих зв'язків між атомом О барвника і молекулами води **(б)**.

Це спостереження має теоретичне обґрунтування: в загальній енергії збудження молекули барвника можна виокремити доданок, який відповідає різниці енергії водневих зв'язків барвник — вода між основним і збудженим станами (рівн. 3.2) [128]. Логічно припустити, що кількість цих зв'язків в обох станах однакова, оскільки згідно з принципом Франка-Кондона система не встигає перегруповуватися протягом акту збудження-релаксації, і тоді цей доданок є пропорційним кількості водневих зв'язків в основному стані (рівн. 3.2). Це пояснює лінійність залежності dE_T^N/dn_{hb} міцелярних розчинів.

$$E_T = E_1 - E_0 = E_{T_{non-hb}} + E_{T_{hb}} = E_{T_{non-hb}} + (E_{hb1} - E_{hb0}) n_{hb} \quad (3.2)$$

де E_T — параметр полярності, який дорівнює молярній енергії збудження молекули БР-Ph (рівн. 1.2), E_0 і E_1 — енергії основного і збудженого станів

молекули, $E_{T\ hb}$ і $E_{T\ non-hb}$ — відповідно внесок в E_T , що пов'язаний і не пов'язаний з утворенням водневих зв'язків, $E_{hb\ 0}$ і $E_{hb\ 1}$ — середня енергія одного водневого зв'язку БР-Ph — вода в основному і збудженому станах.

Підсумовуючи, різниця між вимірними значеннями $E_T(30)$ розчинів ДСН, ЦТАБ, ЦСН, ДТАБ і ЦДАПСН відображає перш за все різницю гідратованості атома О барвника, яка є наслідком насамперед різного знаку заряду головних груп цих ПАВ. Таким чином, параметр $E_T(30)$ характеризує не стільки властивості поверхневого шару як такого, скільки його взаємодію з молекулою стандартного барвника Райхардта, в першу чергу — електростатичне притягання чи відштовхування головних груп ПАВ та атома О барвника. Тому є спрощенням вважати, що міцели з вищим значенням $E_T(30)$ мають кращу здатність розчиняти речовини [126].

3.7 Аналіз достовірності результатів

Була проведена різнобічна перевірка достовірності та статистичної значимості отриманих характеристик молекул барвників.

По-перше, оцінений вплив значення кута повороту χ між піридинієвою та фенолятною частинами молекули барвника (підрозділ 3.1). Використані стандартні параметри призвели до того, що він приймав значення $\sim 30^\circ$, тому моделювання БР-Ph у міцелах ЦТАБ були повторені з такими параметрами, що середнє значення цього кута дорівнювало $\sim 80^\circ$ (з коливаннями в межах $\pm 20^\circ$). Ця система обрана, оскільки для неї наявні дані ^1H ЯМР щодо розташування молекули індикатора. Різниця в локалізації та орієнтації молекули виявилася незначною. Гідратованість атома Оксигену зросла на 2%, що перебуває в межах похибки порівняних значень ($\pm 3\%$).

Щоб оцінити коректність моделювання з початкових конфігурацій, де молекула барвника сольобілізована міцелюю, для цвітер-іонної форми стандартного барвника Райхардта в міцелі ДСН були виконані моделювання з початкових конфігурацій, в яких молекула барвника перебувала у водній фазі. Усереднені результати цих двох серій моделювань майже співпадають,

що підтверджує коректність використаного підходу (рис. 3.19). Цей підхід дозволяє скоротити тривалість МД моделювання, оскільки пересування молекули барвника з водної фази на поверхню міцели займає більше часу, ніж її пересування туди зсередини міцели (рис. 3.20). Аналогічна ситуація має місце навіть для частинок із протилежним до міцели зарядом: адсорбція катіона тетрапропіламонію на міцелах ДСН протягом моделювання у таких самих умовах може зайняти ~ 15 нс (додаток Г, рис. Г1, Г2, табл. Г1) [129].

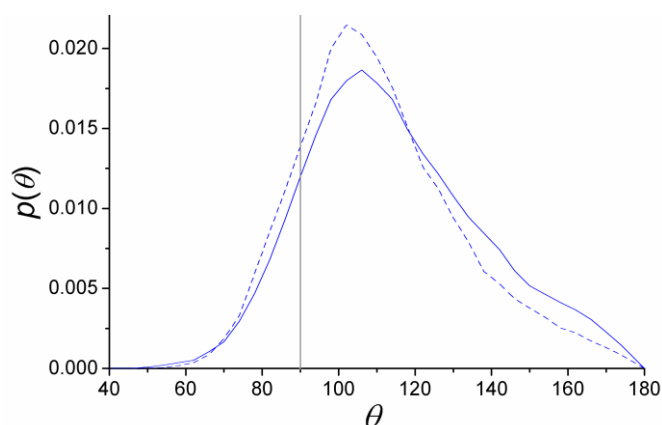


Рис. 3.19 Характеристики локалізації (ФРВ, ліворуч) та орієнтації (функція розподілу кута θ , праворуч) цвітер-іона BR-Ph у міцелах ДСН. Суцільні криві — моделювання з початкових конфігурацій, де барвник сольобілізований міцелою, пунктирні криві — моделювання з початкових конфігурацій, де барвник перебуває у водній фазі.

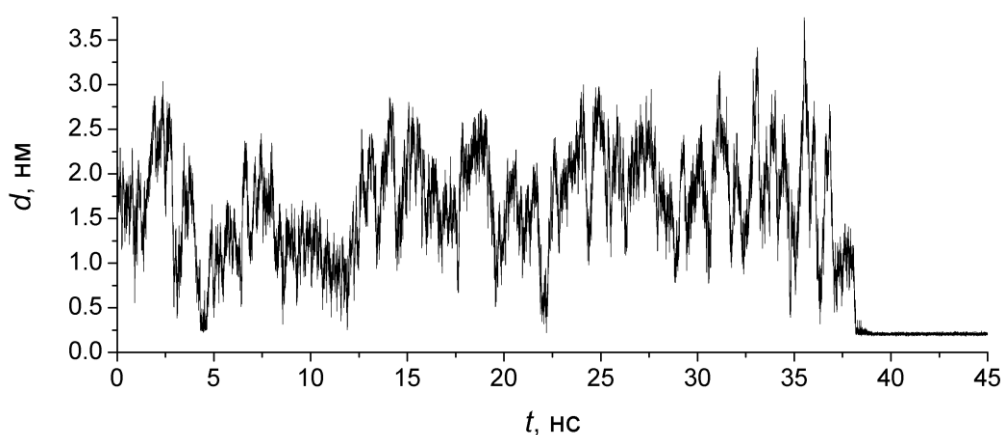


Рис. 3.20 Зміна відстані між молекулою BR-Ph і міцелою в одному з моделювань при старті з початкової конфігурації, де BR-Ph перебуває у воді.

Збіжність характеристик із часом і необхідна тривалість моделювання визначені шляхом порівняння вибраних характеристик (ФРР ЦМ міцели – атоми барвника і гідратованість атома Оксигену), розрахованих по різним інтервалам продуктивного прогону: 10–50 та 50–90 нс. Визначено, що в більшості моделювань немає значущої різниці між характеристиками, обчисленими за цими двома інтервалами. Приклад ФРР ЦМ міцели – N у такому моделюванні наведений на рис. 3.21а. Це доводить, що в цілому тривалість моделювання 50 нс є достатньою для опробування барвником доступних положень у міцелі та для отримання коректних результатів. Проте в ряді моделювань це твердження виявилось невірним: характеристики, усереднені за першими 40 нс, значно відрізнялися від усереднених за другими 40 нс (рис. 3.21б). У таких випадках розрахунок продовжувався ще 40 нс. Порівняльний аналіз показав, що в таких моделюваннях значення характеристик, усереднені за інтервалом 10–40 нс, не повторюються при продовженні розрахунку (тобто в інтервалі 90–130 нс) і не спостерігаються в інших моделюваннях, тому перший інтервал в цих випадках слід розглядати як продовження врівноваження системи і не враховувати під час аналізу.

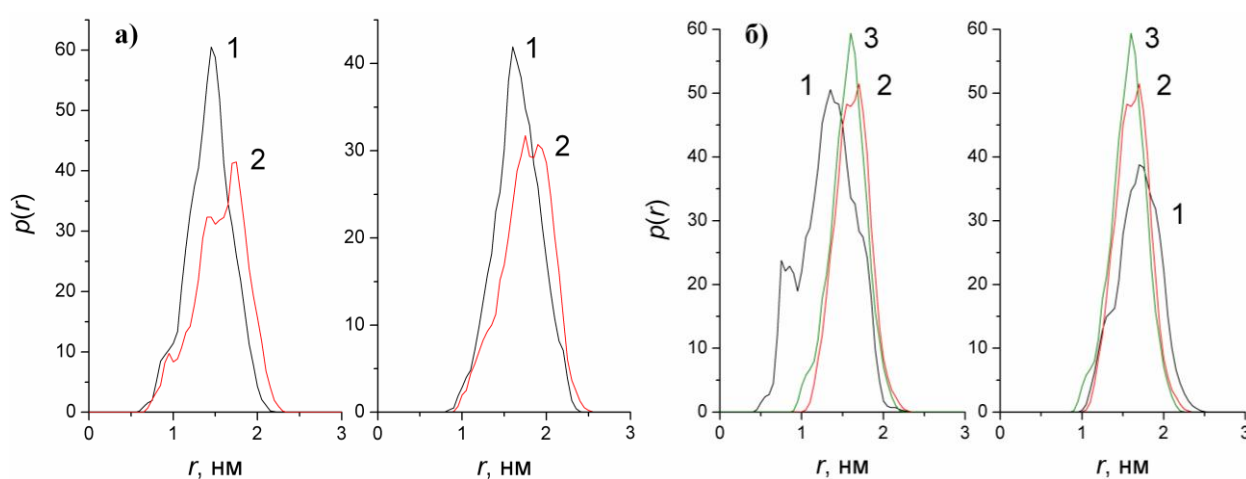


Рис. 3.21 ФРР ЦМ міцели – атом N БР-Ph (ліворуч) та ЦМ міцели – атом О БР-Ph (праворуч) для двох різних МД прогонів (а і б). Кожна крива обчислена по окремому інтервалу траєкторії: 10–50 нс (1), 50–90 нс (2) або 90–130 нс (3).

Залежність від початкових умов оцінено через різницю між результатами моделювань, що розпочаті з різних початкових конфігурацій. Для всіх систем характеристики, розраховані за допомогою трьох незалежних моделювань, є близькими, що виражається в малих значеннях невизначеностей кількостей атомів у мікрооточеннях. Це показує, що протягом кожного моделювання досягається вичерпне опробування барвником доступних йому положень.

Насамкінець, вирішальне значення для адекватності результатів МД моделювання мають параметри потенціальних моделей. Проте навіть у випадку використання взаємно узгоджених з валідованих потенціальних моделей результати можуть варіювати при заміні одного силового поля на інше; причому особливо великою різниця може бути тоді, коли властивості, що вивчаються, визначаються тонким балансом кількох взаємодій. Тому моделювання обох форм стандартного барвника Райхардта БР-Ph у міцелах ДСН і ЦТАБ було повторено із застосуванням силового поля GAFF замість OPLS-AA (при однакових умовах і параметрах електростатичних і ван-дер-ваальсових взаємодій). Була використана модель води SPC. Результати щодо орієнтації та мікрооточення наведені на рис. 3.22, 3.23 поруч із результатами силового поля OPLS-AA.

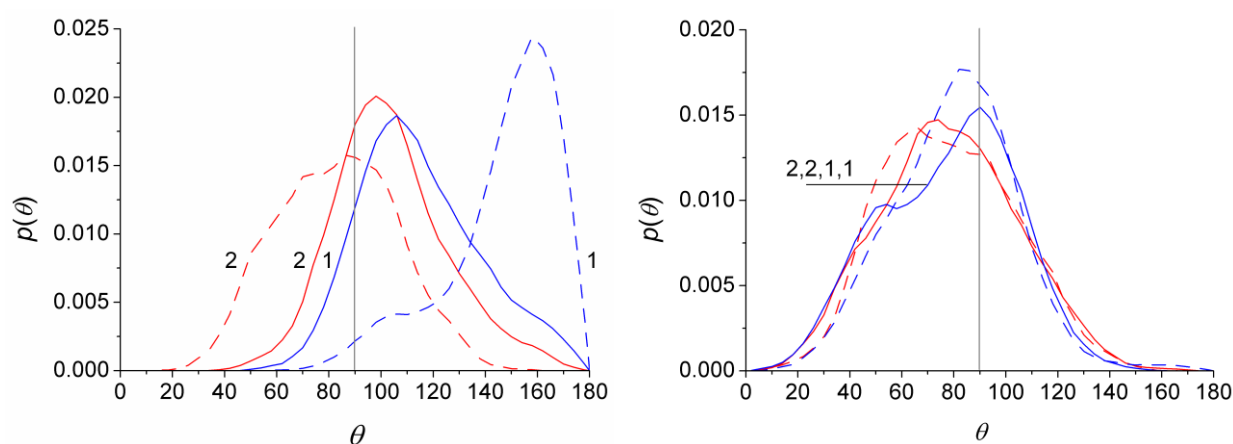


Рис. 3.22 Функції розподілу кута θ молекули БР-Ph у цвітер-іонній (ліворуч) і катіонній (праворуч) формах. 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ. Суцільні криві для силового поля OPLS-AA, пунктирні криві для GAFF.

Моделювання цвітер-іонної форми в двох силових полях у разі міцел ЦТАБ дають якісно однакові результати, хоча кількісно є певні розбіжності. Так, зберігаються локалізація молекули в поверхневому шарі та її орієнтація паралельно поверхні. Глибина занурення барвника в міцелу в полі GAFF є дещо меншою, що підвищує гідратованість барвника та його атома О (крім атома О цвітер-іонної форми).

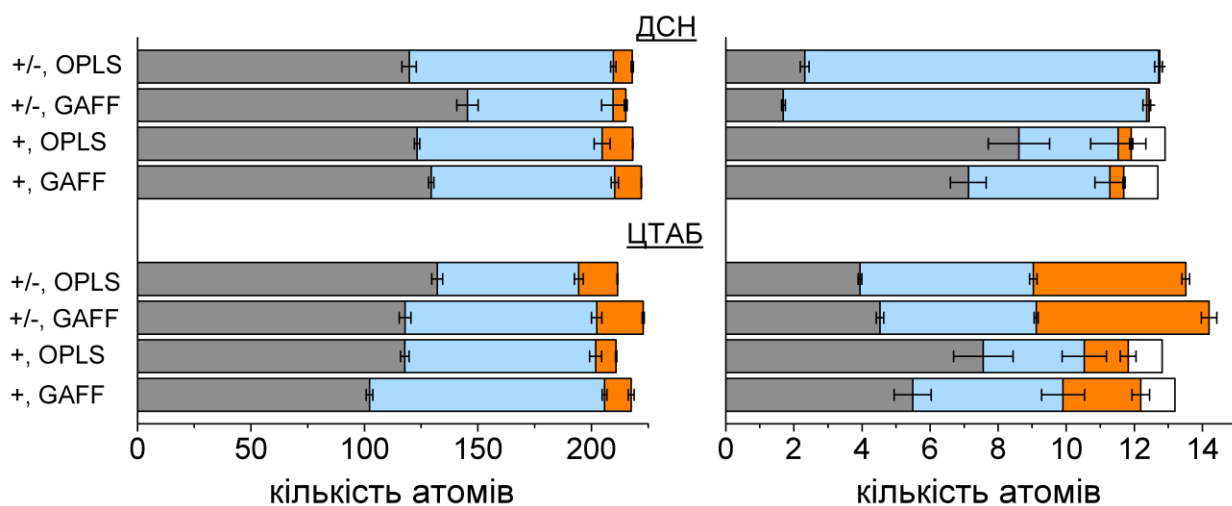


Рис. 3.23 Склад мікрооточення молекули BR-Ph у цілому (ліворуч) та її атома О (праворуч) у міцелах ДСН і ЦТАБ, розрахований у двох силових полях.

У міцелах ДСН мають місце сильніші розбіжності: цвітер-іон глибше занурився в міцелу і став переважно орієнтованим паралельно радіусу міцели (рис. 3.3а). Через це гідратація цвітер-іона суттєво зменшилася, хоча для атома О вона, навпаки, трохи зросла. Втім, для катіона значної різниці не виявлено.

Важливо, що в міцелах двох видів мікрооточення та гідратованість атома О цвітер-іонної форми показали незначну залежність від силового поля, тому отримана в силовому полі OPLS-AA кореляція цих величин із параметром полярності розчинів (підрозділ 3.5) зберігається і в полі GAFF. Таким чином, обидва силових поля дають результати, що узгоджуються з експериментальними даними (серед цих систем вони наявні лише для цвітер-іона в міцелах ЦТАБ). Як наслідок, наразі немає причин віддавати перевагу

тому чи іншому силовому полю. З іншого боку, розбіжності між результатами цих двох силових полів або є помірними, або (у випадку орієнтації цвітер-іона в міцелах ДСН) не мають принципового значення і тому не впливають на зроблені висновки щодо інтерпретації параметрів полярності $E_T(30)$ міцелярних розчинів.

Висновки до розділу 3

1. Визначені локалізація і склад мікрооточення ряду сольватохромних бетаїнових барвників Райхардта в міцелах ДСН і ЦТАБ (а стандартного барвника — також у міцелах ДТАБ, ЦСН і ЦДАПСн).

2. Показано, що молекули більшості барвників (окрім найгідрофобнішого з них) розташовані в поверхневому шарі міцел у середньому паралельно поверхні. Це відповідає наявним експериментальним даним, окрім робіт Плінінгера і Баумгертела, де запропонована авторами інтерпретація даних є дещо ідеалізованою.

3. У всіх барвників атом Оксигену і молекула в цілому гідратовані в міцелах ДСН значно краще, ніж у міцелах ЦТАБ.

4. Порядок зміни параметра полярності $E_T(30)$ міцелярних розчинів ДСН, ЦСН, ЦТАБ і ЦДАПСн відповідає зміні гідратованості атома Оксигену стандартного барвника в таких міцелах і зміні кількості водневих зв'язків, що утворені атомом Оксигену із молекулами води в таких міцелах.

5. Локалізація протонованої та депротонованої форм барвників близька для БР-Ph, БР-Cl і БР-N у міцелах ЦТАБ і суттєво відмінна у всіх інших випадках.

6. Моделювання БР-Ph у двох силових полях забезпечує принципово однакові результати.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [113–117,126,129].

РОЗДІЛ 4

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР

У четвертому розділі викладені та обговорені результати молекулярно-динамічного моделювання кислотно-основних барвників, адсорбованих міцелами ПАР. На їх основі зроблені висновки щодо трактування наявних експериментальних даних про поверхневий потенціал міцел.

4.1 Підхід до оцінки барвників

Як детально описано в розділі 1, індикаторний метод визначення поверхневого електростатичного потенціалу Ψ міцел полягає у вимірюванні уявної константи іонізації індикатора K_a^{app} у міцелярному розчині та подальшому розрахунку за рівнянням ХМФФ (рівн. 1.2, 4.1):

$$\text{HB}_{(m)}^z \leftrightarrow \text{H}_{(w)}^+ + \text{B}_{(m)}^{z-1}, K_a^{\text{app}} = a(\text{H}_{(w)}^+) [\text{B}_{(m)}^{z-1}] / [\text{HB}_{(m)}^z]$$

$$\text{p}K_a^{\text{app}} = \text{p}K_a^i - \frac{\Psi F}{2,303 RT}; \quad \Psi = \frac{2,303 RT}{F} (\text{p}K_a^i - \text{p}K_a^{\text{app}}) \quad (4.1)$$

$$\text{p}K_a^i = \text{p}K_a^w + \log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{\text{HB}}^m}$$

Для практичного застосування методу необхідно зробити припущення щодо значення $\text{p}K_a^i$ індикатора в даному міцелярному розчині. Крім того, оскільки отримане таким чином значення Ψ відповідає місцю локалізації молекули барвника, важливо, щоб обидві протолітичні форми індикатора були розташовані в однаковому регіоні міцели, інакше вплив зарядженої поверхні на обидві форми буде різним і коректність виконаного в рівнянні ХМФФ розділення $\text{p}K_a^{\text{app}}$ на два доданки може бути порушеною.

Обґрунтовану оцінку ступеня виконання цих умов для даної системи «індикатор у міцелі ПАР» можливо дати за допомогою порівняння описаних вище характеристик локалізації та гідратованості для 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. 4.2), ${}^w\gamma^m$ характеризує вільну енергію переносу частинки з води на поверхню міцели за вирахуванням енергії переносу рівного точкового заряду. Тому можна припустити, що чим меншою там є гідратованість молекули в цілому, тим більшою за абсолютною величиною є ${}^w\gamma^m$. Відповідно, чим більшою є різниця у гідратованості між двома формами, тим більшим очікується значення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ (рівн. 4.3).

$$\Delta G_{tr(w-m)} = RT \ln {}^w\gamma^m \quad (4.2)$$

$$\log \frac{{}^w\gamma_B^m}{{}^w\gamma_{HB}^m} = \frac{\Delta G_{tr(w-m)}(B^{z-1}) - \Delta G_{tr(w-m)}(HB^z)}{2,303RT} \quad (4.3)$$

Вплив наявності головних груп у мікрооточенні індикатора на $\Delta G_{tr(w-m)}$ є неоднозначним. Проте, як розглядалося в підрозділі 3.5, вони часто мають малий загальний дипольний момент, тому в якості середовища вони мають бути ближчими до вуглеводневого ядра міцели, ніж до води. Зокрема, це має бути вірним для триметиламонієвих груп, що складаються переважно з вуглеводневих радикалів. Більше того, якщо обидві форми молекули індикатора однаково контактують із головними групами (тобто мають однаковий їх вміст у мікрооточенні), то внесок взаємодії з головними групами в $\Delta G_{tr(w-m)}(B^{z-1})$ і $\Delta G_{tr(w-m)}(HB^z)$ буде близьким і спроститься.

Слід зазначити, що особливе значення має мікрооточення атомів індикатора, що вступають у високоенергетичні специфічні взаємодії з оточенням. У розглянутих барвниках такими насамперед є атоми Оксигену гідроксильних та карбоксильних груп, що дисоціюють. Вони утворюють водневі зв'язки з молекулами води, що робить значний внесок у загальну енергію взаємодії з середовищем. Тому, чим меншою в міцелярній

псевдофазі стає гідратованість атомів молекули, що утворюють із водою водневі зв'язки, тим більшим є значення ${}^w\gamma^m$ за абсолютною величиною.

Підсумовуючи, наведені вище міркування дають змогу якісно порівнювати між собою значення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ та pK_a^i даного кислотно-основного індикатора в поверхневих шарах різних міцел ПАР [113,130].

4.2 Бетаїнові барвники Райхардта

Описані в розділі 3 середні локалізація та гідратованість цвітер-іонів та протонуваних форм ряду бетаїнових барвників Райхардта дозволяють зробити наступні висновки стосовно їх застосування для оцінки поверхневого електростатичного потенціалу міцел.

По-перше, хоча мікрооточення молекули барвника в цілому мало змінюється при переході від цвітер-іонної форми до протонованої, має місце велика різниця в мікрооточенні атома О (рис. 3.16), що має самостійне значення. Тому значення коефіцієнтів активності переносу ${}^w\gamma_B^m$ і ${}^w\gamma_{HB}^m$ з води в міцелярну псевдофазу повинні бути різні, оскільки перенос цвітер-іона та катіона відбувається фактично в середовища різного кількісного складу. Отже, припущення ${}^w\gamma_B^m = {}^w\gamma_{HB}^m$ слід вважати неточним і для міцел ЦТАБ, і, у ще більшому ступені, для міцел ДСН (оскільки різниця гідратованості атома О між протолітичними формами там значно більша). Найменша систематична похибка значень Ψ , обчислених таким способом, досягається при використанні барвників БР-tBu і БР-Sl в міцелах ЦТАБ.

По-друге, зазначена різниця гідратованості атома О двох форм сама по собі є різною в міцелах ДСН і ЦТАБ, що вказує на неточність також і припущення про сталість відношення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ у міцелах різних ПАР. Як наслідок, метод обчислення Ψ , в якому значення pK_a^i в міцелах іонних ПАР береться рівним значенню pK_a^i , вимірюваному в міцелах неіонних ПАР, не може бути однаково точним і для ДСН, і для ЦТАБ [113,116].

У роботі [77] представлені результати МД моделювання цвітер-іонної форми стандартного барвника Райхардта в міцелах неіонного блок-сополімеру, що дає можливість оцінити, для якого з розглянутих ПАР даний метод дає більш надійні результати. Блок-сополімер мав формулу $(EO)_{11}-(PO)_{16}-(EO)_{11}$, де $EO = (-O-CH_2-CH_2-)$, $PO = (-O-CH_2-CH_2-CH_2-)$. Було виявлено глибоке занурення молекули барвника в гідрофільну оболонку міцели, яка визначена пухкою і тому добре гідратованою, і знайдено, що в цих умовах мікрооточення атома О барвника містить у середньому 1 молекулу води (автори використали радіус мікрооточення 0,35 нм). Це значення набагато нижче, ніж обчислено в даній роботі для чистої води (2,7) і міцел ДСН (2,3), але порівняне зі значенням у міцелах ЦТАБ (1,3). Отже, у блок-сополімері і ЦТАБ ${}^w \gamma_B^m$ імовірно близькі, а в блок-сополімері і ДСН — дуже різні. Припустивши, що в інших неіонних ПАР гідратованість барвника близька до такої в даному блок-сополімері, можна зробити висновок, що метод прирівнювання pK_a^i до pK_a^{app} у неіонних ПАР дає коректні результати для ЦТАБ, але має велику систематичну похибку для ДСН. Слід зазначити, що непрямим підтвердженням цього висновку є близькість параметрів $E_T(30)$ катіонних і неіонних ПАР, оскільки, як показано в підрозділі 3.5, значення $E_T(30)$ значною мірою визначається гідратованістю молекули барвника в цілому та її атома Оксигену [113].

З іншого боку, мікрооточення цвітер-іона та катіона БР-Ph у катіонних міцелах ЦТАБ і цвітер-іонних міцелах ЦДАПСн дуже подібні (рис. 3.11). Це стосується і їх атомів Оксигену. Таким чином, як у міцелах ЦТАБ, так і в міцелах ЦДАПСн гідроксильна група перебуває в області з позитивним електростатичним потенціалом, оскільки сильно контактує з позитивно зарядженим фрагментом $[CH_2-N(CH_3)_3]^+$ чи $[CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2]^+$ і майже не контактує з негативним фрагментом SO_3^- . Тому малоймовірним є припущення, що в розчинах ЦДАПСн значення Ψ в рівн. 4.1 фактично дорівнює нулю і тому $pK_a^i = pK_a^{app}$.

4.3 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол

Даний кислотно-основний індикатор (рис. 4.1) Хартлі і Роу застосували у своїй оригінальній роботі 1940 р. [132], де вперше запропонували індикаторний метод оцінки поверхневого потенціалу міцел. Для нейтральної форми ДНФ характерна азо-хінгідразонна таутомерія (рис. 4.1). З двох таутомерів у роботі досліджена азоформа, оскільки вона є стабілізованою і переважною: гідроксильна група здатна утворювати водневий зв'язок із нітрогрупою, а в полярних розчинниках — також із молекулами води [133].

Точкові заряди в потенціальній моделі були розраховані без розділення її на фрагменти. Параметри азогрупи взяті з роботи Шефера [134].

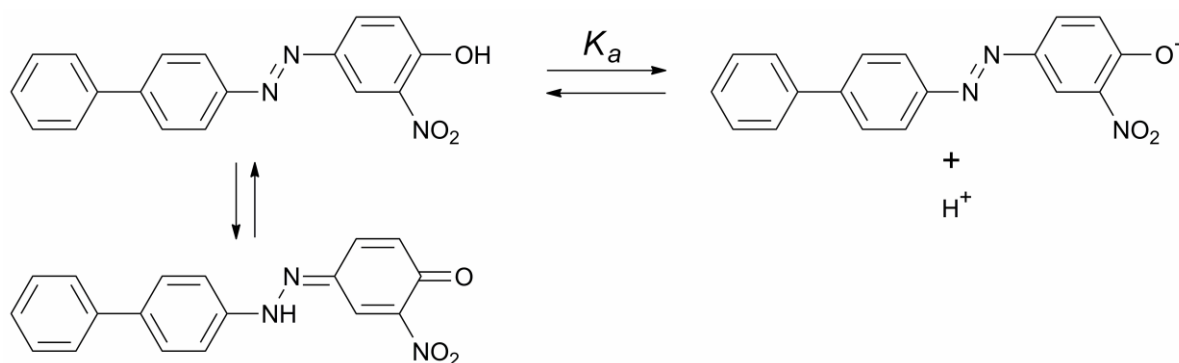


Рис. 4.1 Протолітична і таутомерна рівноваги ДНФ.

Як у випадку барвників Райхардта, опис локалізації молекули ДНФ здійснено за допомогою функцій розподілу відстані між центром мас міцели та атомами молекули індикатора, рис. 4.2. Для цього обрані гідроксильний атом Оксигену та атом Нітрогену азогрупи, пов'язаний із нітрофенольним фрагментом (далі вони позначені O_{OH} і N^2 відповідно). Зазначимо, що довжина молекули барвника становить 1,8 нм, що порівняне з радіусом вивчених міцел (~2,4 нм) і їх вуглеводневих ядер (~2,2 нм).

Видно, що нейтральна форма в міцелах всіх видів розташована однаково. Гідроксильна група висунута в розчин, а азогрупа занурена всередину міцели. В аніонних міцелах більша частина ФРВ атома O_{OH} сильно перекривається з ФРВ головних груп, вказуючи на те, що атом O_{OH} переважно розташований на поверхні міцели. У міцелах ЦПБ це

перекривання менш виражено, а відстань між максимумами ФРВ довша, що вказує на більш глибоке занурення молекули в міцелу.

Аніонна форма розташована на $\sim 0,3$ нм ближче до водної фази, ніж нейтральна. В алкілсульфонатах ФРВ N^2 близька до ФРВ головних груп, а ФРВ O_{OH} навіть співпадає з нею, що вказує на те, що вся молекула лежить у поверхневому шарі і не занурена в міцелу. Локалізація і нейтральної, і аніонної форми є подібною у міцелах ЦСнН і ЦСнТЕА, що свідчить про малий вплив протиіона на цю характеристику молекули індикатора.

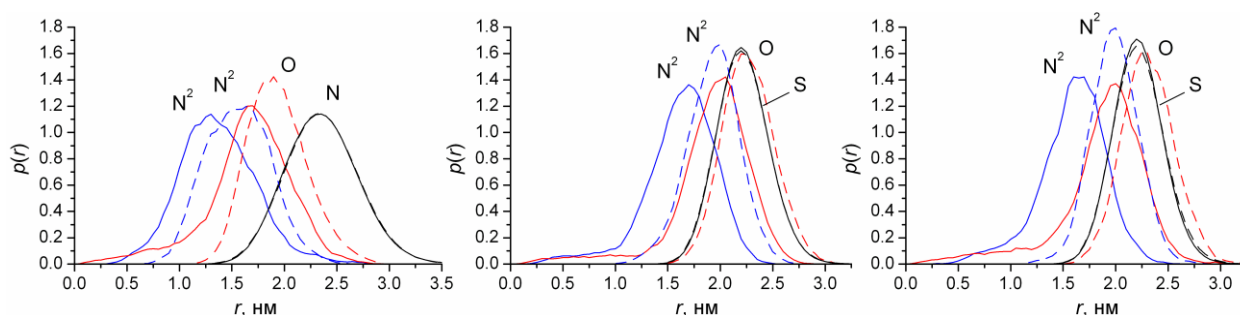


Рис. 4.2 ФРВ між ЦМ міцели та атомами N^2 і O_{OH} індикатора і атомами S (N) іонів ПАР. Ліворуч: розчин ЦПБ, всередині: розчин ЦСнН, праворуч: розчин ЦСнТЕА. Суцільні криві для нейтральної форми, пунктирні — для аніонної.

Наступним кроком є опис орієнтації молекули, для чого обрано кут $\theta = \angle(\text{ЦМ міцели, атом } N^2, \text{ атом } O_{OH})$. Функції розподілу θ наведені на рис. 4.3.

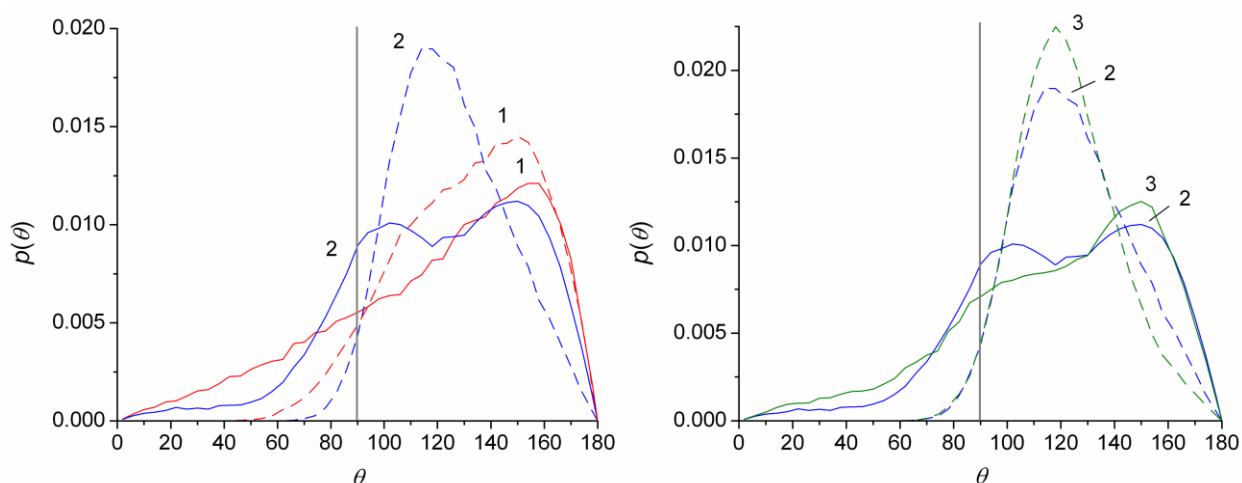


Рис. 4.3 Функції розподілу кута θ для ДНФ. 1 — міцели ЦПБ, 2 — міцели ЦСнН, 3 — міцели ЦСнТЕА. Пунктирні криві для аніонної форми.

Нейтральні форми орієнтовані подібно: головний пік $p(\theta)$ розташований на $\sim 150^\circ$, що вказує на орієнтацію, близьку до вертикальної. Також у випадку розчину ЦСнН є окремий другий пік близької висоти на $\sim 100^\circ$, який відповідає перебуванню на поверхні в горизонтальній орієнтації. В інших розчинах цього піку немає, але імовірність орієнтації із θ близько 100° теж висока (хоча нижча, ніж у розчині ЦСнН).

Аніонна форма орієнтована подібно до нейтральної: у всіх міцелах функції $p(\theta)$ обох форм мають однаковий характер. Втім, для аніонної форми орієнтації з $\theta < 90^\circ$ менш імовірні. В обох аніонних міцелах $p(\theta)$ аніонної форми мають єдиний виразний пік при $\theta \sim 120^\circ$, який відповідає горизонтальній орієнтації. Ці спостереження узгоджуються зі зробленими раніше висновками щодо локалізації аніонної форми [130,131].

Важливо відзначити, що наведені вище усереднені геометричні характеристики зручні для порівняння, але не дають повноцінного розуміння розташування молекули. Крім того, вони мають деяку невизначеність, викликану відхиленням форми міцели від сферичної і нерівністю її поверхні. Насправді, як випливає з візуального аналізу траєкторій, молекула має дві переважні орієнтації: 1) горизонтально, на поверхні міцели і 2) вертикально, занурено в міцелу. На рис. 4.4 наведені ідеалізовані малюнки цих орієнтацій. Молекула безперервно перебирає їх під час моделювання, і для різних ПАР і протолітичних форм розрізняються їх імовірності і значення кута нахилу.

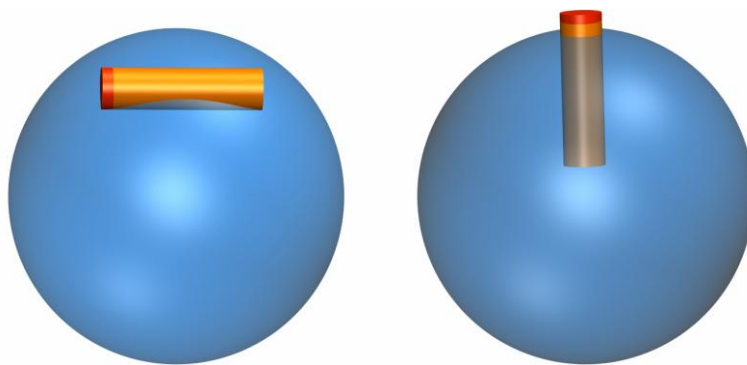


Рис. 4.4 Схематичне зображення двох типових орієнтацій молекули ДНФ у міцелах. Синя сфера представляє вуглеводневе ядро, помаранчевий циліндр — молекулу індикатора, червоний фрагмент — її гідроксильну групу.

Згідно зі складом мікрооточення молекули (рис. 4.5), в усіх розчинах або молекула в цілому, або атом Оксигену аніонної форми гідратовані значно краще за такі нейтральної форми. Для обох форм найбільша гідратація досягається в міцелах ЦСнН. В першу чергу це викликано компактністю головних груп і протионів цієї ПАР, порівняно з ЦПБ та ЦСнТЕА відповідно. Молекула в цілому найменш гідратована в міцелах ЦПБ, але у атома О найменша гідратація спостерігається в міцелах ЦСнТЕА. Цікаво, що позитивно заряджені головні групи ЦПБ екранують аніонну форму індикатора від води значно слабше, ніж катіони ТЕА⁺.

Для обох форм відмінність гідратації в міцелах ЦСнН і ЦСнТЕА становить 1,4 рази. Важливо, що при цьому не мають місця пропорційні відмінності середніх локалізації та орієнтації молекули в цих двох міцелах. Наведене спостереження дозволяє стверджувати, що хоча взаємозв'язок між мікрооточенням дисоціюючої групи молекули та її локалізацією імовірно має місце, він не є однозначним [130,131].

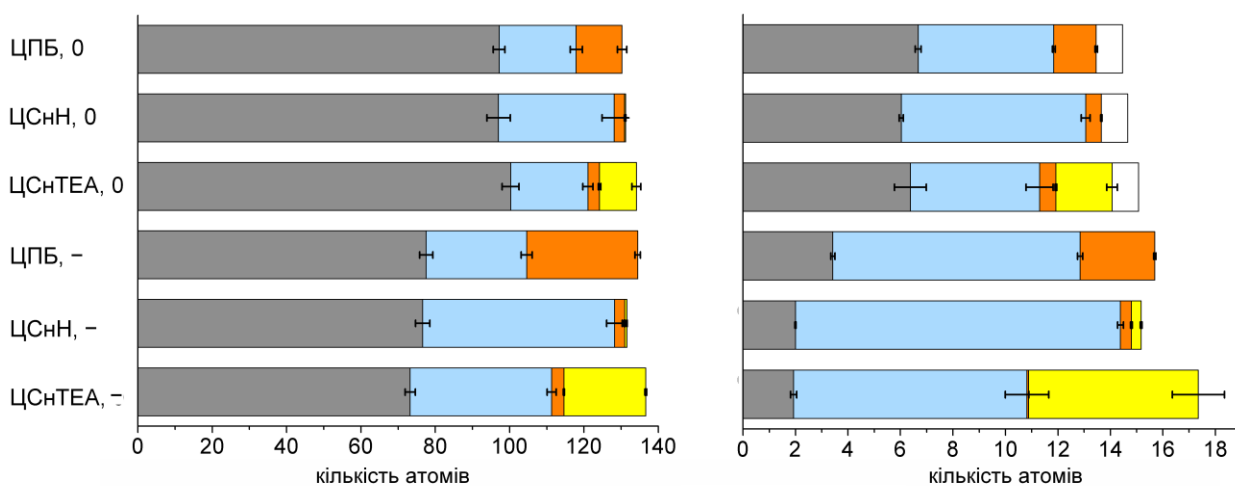


Рис. 4.5 Склад мікрооточення молекули ДНФ (ліворуч) та атома О її гідроксильної групи (праворуч). Відповідність секцій (зліва направо): вуглеводневе ядро міцели (сірий), вода (блакитний), головні групи (помаранчевий), протиіони (жовтий, тільки для ЦСнН і ЦСнТЕА), атом Н гідроксильної групи (білий).

Частки компонентів у мікрооточенні всієї молекули і її атома О змінюються в практично однаковому порядку, що контрастує з випадком барвника Райхардта, де ці два мікрооточення не корелюють один з одним і мікрооточення молекули в цілому мало залежить від природи ПАР та протолітичної форми барвника. Імовірно, це пояснюється набагато більшим розміром молекули барвника Райхардта порівняно з молекулою ДНФ.

Найважливішою рисою є значна різниця в мікрооточенні між нейтральною та аніонною формами. Так, гідратація їх атомів О розрізняється в 1,8 раз. Це дозволяє пояснити невідповідність в експериментальних даних, отриманих Хартлі і Роу в їх оригінальній роботі [132]. По-перше, автори використовували значення ζ замість Ψ . Водночас розрахунки показують, що молекула перебуває на поверхні міцели серед головних груп і не висувається у водну фазу. Незважаючи на те, що в сучасних теоріях структури колоїдних частинок товщина слою води, що рухається з частинкою, вважається малою [135], різниця між значеннями Ψ та ζ звичайно є суттєвою [136]. Хартлі і Роу показали, що отримані за допомогою ДНФ значення Ψ для міцел ЦПБ на ~ 10 мВ вищі за виміряні електрофоретично, причому це має місце в широкому інтервалі концентрацій ПАР. Але для аніонної ПАР ситуація виявилася зворотною ($|\Psi| < |\zeta|$), що є нереалістичним (розділ 1).

По-друге, автори підставили в рівн. 4.1 значення pK_a^w замість pK_a^i . Для нейтральних кислот значення pK_a^i , виміряні в міцелах неіонних ПАР, як правило значно вищі за pK_a^w [5,27,40,41,137]. Тому отримане значення Ψ має бути ще більшим у катіонних міцелах і менш негативним в аніонних, якщо в рівн. 4.1 стоятиме значення pK_a^i в неіонних міцелах, як і має бути. Проте це ще більше загострить проблему, що в аніонних міцелах виявилася $|\Psi| < |\zeta|$.

Це протиріччя можна пояснити наступним чином. З одного боку, в аніонних ПАР заміна одноатомних неорганічних протиіонів на кшталт Na^+ чи H^+ на алкіламонієві протиіони призводить до одночасного зниження $|\Psi|$ та pK_a^{app} [5,27]. Це частково пояснює отриманий у [132] результат, оскільки

дослідження індикаторним методом було виконано в триетаноламін-триетаноламонієвому буферному розчині (тобто індикатор перебував у міцелах ЦСнТЕА), а електрофорез виконаний для цетансульфонової кислоти, на що звернули увагу і самі автори.

З іншого боку, за результатами моделювання можна припустити, що в аніонних міцелах значення $|\Psi|$ є ще більш недооціненим: посилена гідратація аніонної форми порівняно з нейтральною може приводити до зниження значень ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ (рівн. 4.3) та розрахованих значень $|\Psi|$ (рівн. 4.1) [130].

4.4 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенол

Індикатори, зв'язування яких міцелами забезпечується за допомогою довгих вуглеводневих радикалів, звичайно вважаються більш придатними для визначення поверхневого потенціалу міцел, оскільки очікується, що локалізація їх протонованої та депротонованої форм є близькою і між собою, і в різних міцелах. Тому більшість експериментальних даних отримані саме за допомогою таких індикаторів. Результати розрахунків загалом підтверджують це припущення.

Так, індикатор ДДФ (рис. 4.6) демонструє майже однакову середню локалізацію нейтральної та аніонної форм в міцелах обох знаків (рис. 4.7). Тим не менш, наявність довгого вуглеводневого радикала залишає молекулі певну обертальну рухливість: піки функції розподілу кута нахилу θ є доволі широкими (напівширина складає $\sim 50^\circ$), а в міцелах ЦТАБ і ЦДАПСн має місце помітна різниця в орієнтації двох форм (рис. 4.8; кут θ визначений як \angle (центр мас міцели, атом С першої групи CH_2 у додещил-радикалі, позначений C_α , атом О гідроксильної групи, позначений O_{OH}).

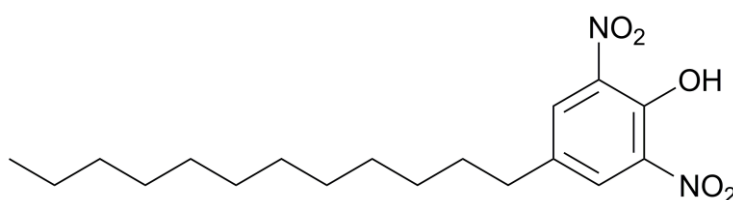


Рис. 4.6 Структурна формула ДДФ.

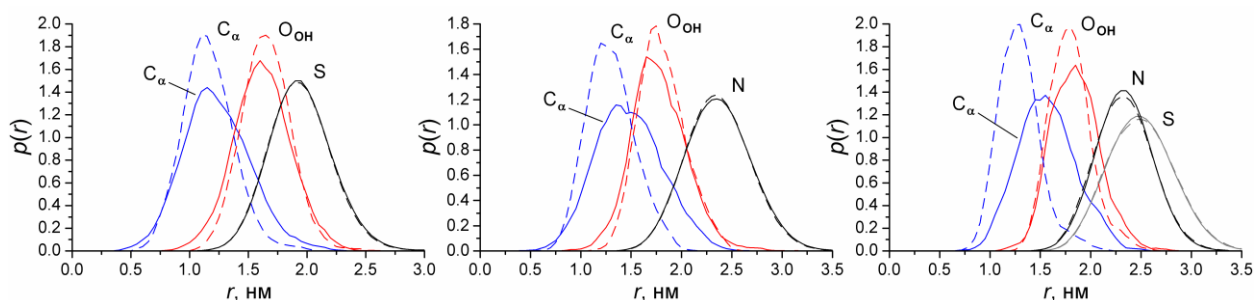


Рис. 4.7 ФРВ між ЦМ міцели та атомами C_α і O_{OH} ДДФ та атомами S (N) ПАР. Ліворуч: розчин ДСН, всередині: розчин ЦТАБ, праворуч: розчин ЦДАПСн. Пунктирні криві для аніонної форми.

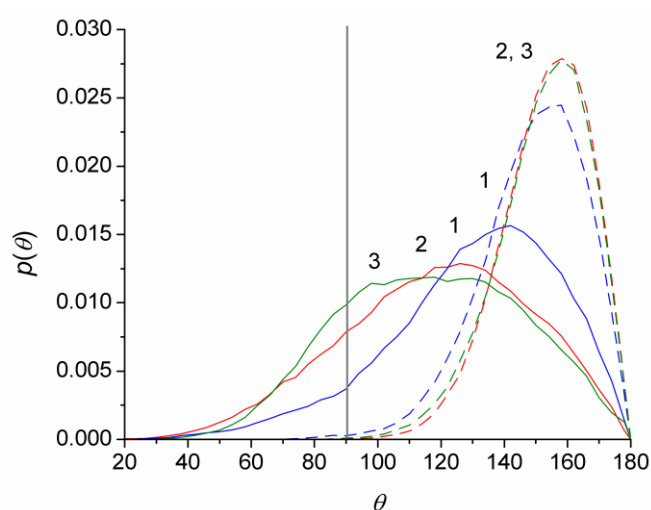
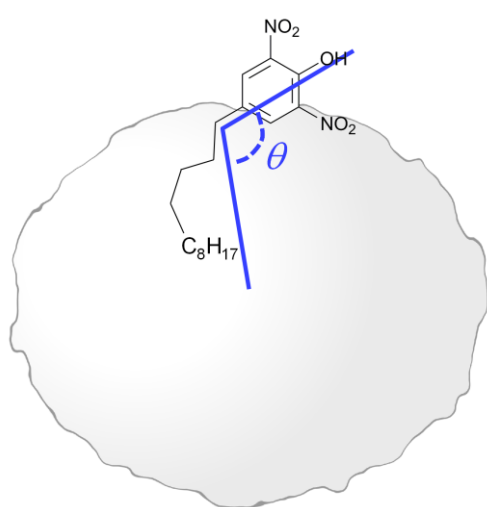


Рис. 4.8 Ліворуч: визначення кута θ для ДДФ, праворуч: функції розподілу θ . 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ, 3 — міцели ЦДАПСн. Суцільні криві для нейтральної форми, пунктирні криві для аніонної форми.

Мікрооточення молекул нейтральної та аніонної форм також є дуже схожим в усіх міцелах, що вірно і для атома О гідроксильної групи (рис. 4.9). Це дозволяє припустити, що значення відношення ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ є близьким до нуля, а значення Ψ , отримані за допомогою ДДФ, є достатньо точними.

Слід зазначити, що в міцелах структурно подібних ПАР ЦТАБ і ЦДАПСн локалізація та мікрооточення барвника в кожній формі є подібними, незважаючи на різний заряд поверхні. Завдяки цьому іонізована гідроксильна група в міцелах ЦДАПСн перебуває в області з позитивним електростатичним потенціалом. Аналогічне спостереження зроблено і для

стандартного барвника Райхардта (підрозділ 3.3). Це дає змогу припустити, що даний ефект є загальним для аніонів, тому для барвників зарядового типу 0/- припущення $pK_a^i = pK_a^{app}$ в міцелах ЦДАПСн навряд чи справджується.

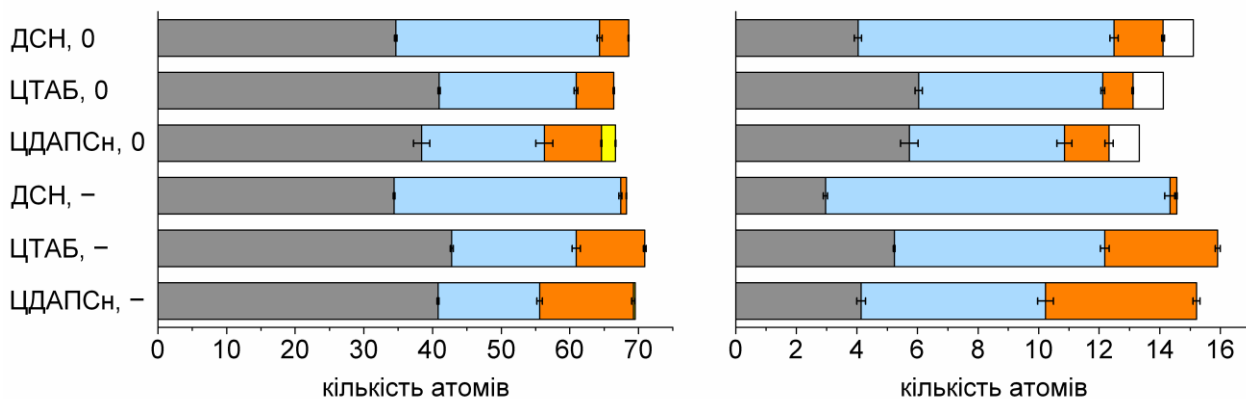


Рис. 4.9 Склад мікрооточення молекули ДДФ (ліворуч) та атома О її гідроксильної групи (праворуч).

Щоб оцінити значення довжини вуглеводневого радикалу для утримання барвника в міцелі, у міцелах ДСН, крім 4-*n*-додецил-2,6-динітрофенолу, був досліджений також 4-*n*-пентил-2,6-динітрофенол (ПДФ). Порівняння їх положення показало, що барвник із коротшим радикалом дійсно перебуває відчутно (на $\sim 0,2\text{--}0,3$ нм) ближче до водної фази, що забезпечує дещо кращу його гідратованість (рис. 4.10).

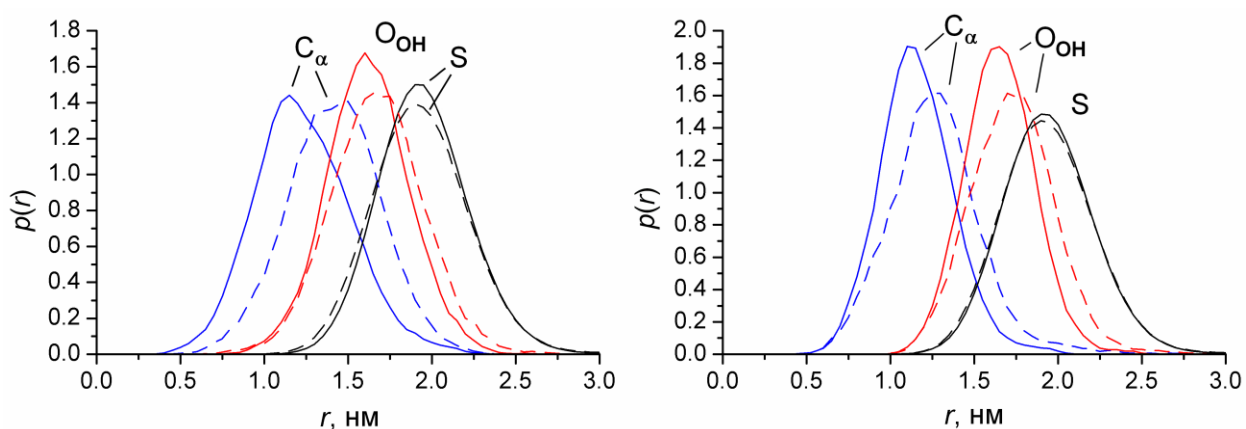


Рис. 4.10 ФРВ між ЦМ міцели та атомами C_α і O_{OH} ДДФ та атомами S ДСН. Ліворуч: нейтральні форми, праворуч: аніонні форми. Суцільні криві для ДДФ, пунктирні криві для ПДФ.

4.5 Похідні 4-*n*-гептадецилкумарину

Індикатори на основі кумарину, гідрофобізованого довгим вуглеводневим радикалом, стали стандартним інструментом дослідження ліпідних бішарів та кліткових мембран, зокрема в рамках індикаторного метода визначення Ψ [138,139]. Проте вони також були вжиті і для міцел ПАР [137,140]. Звичайно застосовується барвник 4-*n*-гептадецил-7-гідроксикумарин (ГГК, рис. 4.11а). Крім нього, у даній роботі також вивчений барвник з аміногрупою в положенні 7 (ГАК, рис. 4.11б): хоча в дослідженнях [137,139] вжито барвник із групою $N(CH_3)_2$ в цьому положенні, порівняння з ГГК є зручнішим для барвника з незаміщеною аміногрупою.

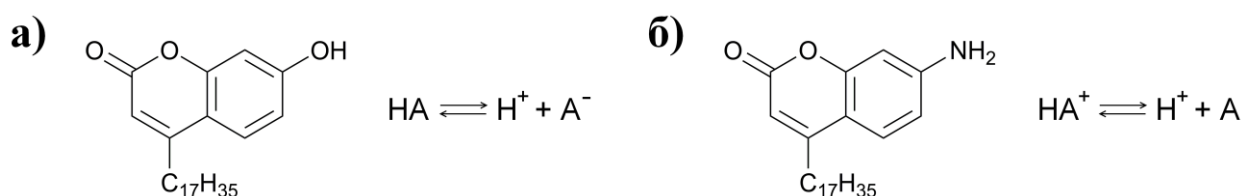


Рис. 4.11 Структурні формули та протолітичні рівноваги ГГК (а) і ГАК (б).

Згідно з результатами МД моделювання, на відміну від ДДФ, локалізація двох форм ГГК у міцелах ДСН сильно розрізняється (на $\sim 0,3$ нм), незважаючи на наявність довгого вуглеводневого радикалу (рис. 4.12). Втім, у міцелах ЦТАБ такої різниці немає. Орієнтація молекули є однаковою в усіх чотирьох випадках (рис. 4.13), для її опису використано кут $\theta = \angle$ (ЦМ міцели, атом C^4 кумаринового ядра, атом O^1 кумаринового ядра (містковий)).

Загалом, і в міцелах ДСН, і в міцелах ЦТАБ різниця гідратованості атома O , що протонується, між нейтральною і аніонною формами ГГК є дещо більшою, ніж ДДФ (рис. 4.14). Вірогідною причиною є стеричне екранування цього атома двома нітрогрупами в ДДФ, яке відсутнє в ГГК [131].

Локалізація обох форм ГАК у міцелах ДСН подібна такій ГГК, але в міцелах ЦТАБ спостерігається дещо неочікувана поведінка: у той час як нейтральна форма розміщена подібно до такої ГГК, катіонна форма сильно (на $\sim 0,6$ нм) пересунута вбік розчину, незважаючи на наявність там

однойменно заряджених головних груп. Подібна ситуація має місце і для аніонної форми ГГК в аніонних міцелах ДСН, але в меншому ступені.

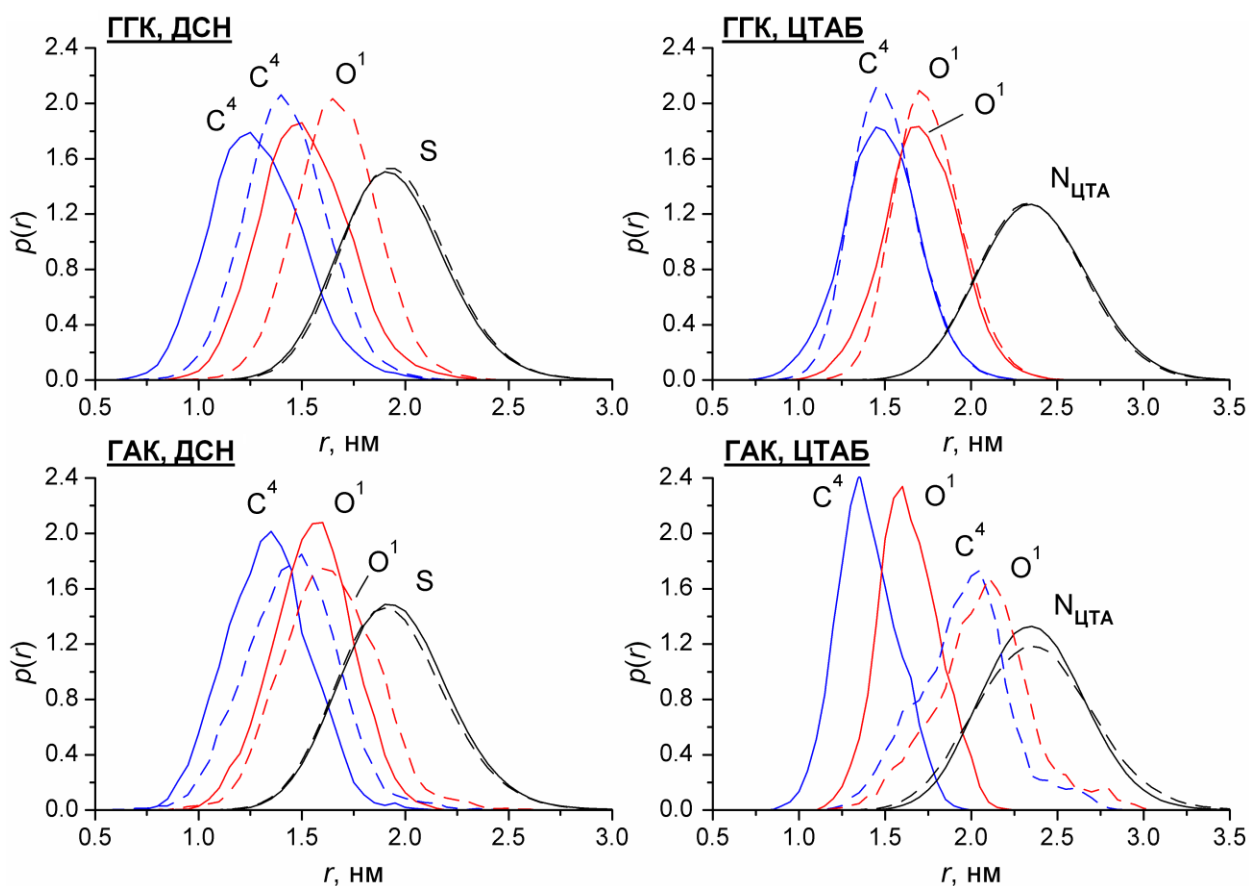


Рис. 4.12 ФРВ між ЦМ міцели та атомами C^4 і O^1 барвників та атомами S (N) іонів ПАР. Згори: ГГК, знизу: ГАК, ліворуч: розчин ДСН, праворуч: розчин ЦТАБ. Пунктирні криві для заряджених форм.

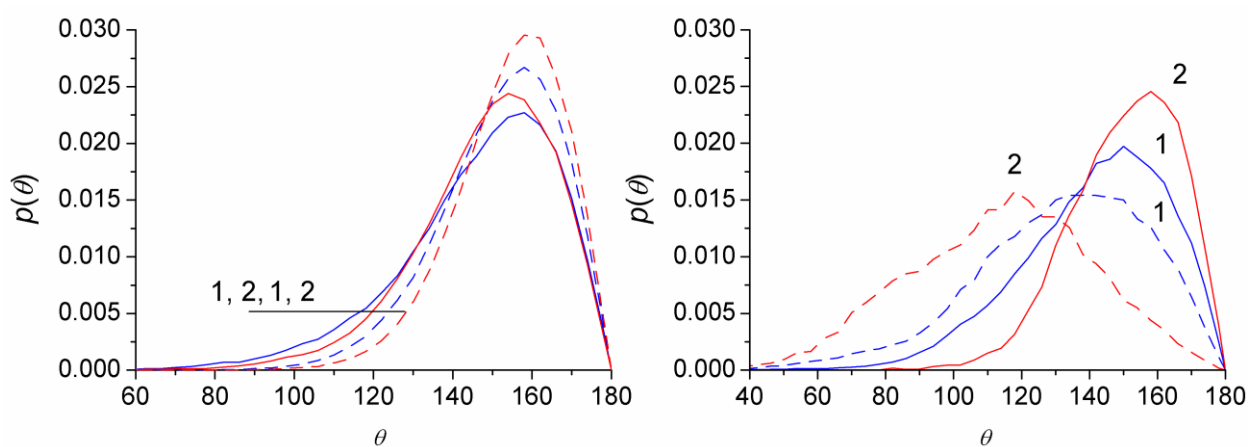


Рис. 4.13 Функції розподілу кута θ для ГГК (ліворуч) та ГАК (праворуч). 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ. Пунктирні криві для заряджених форм.

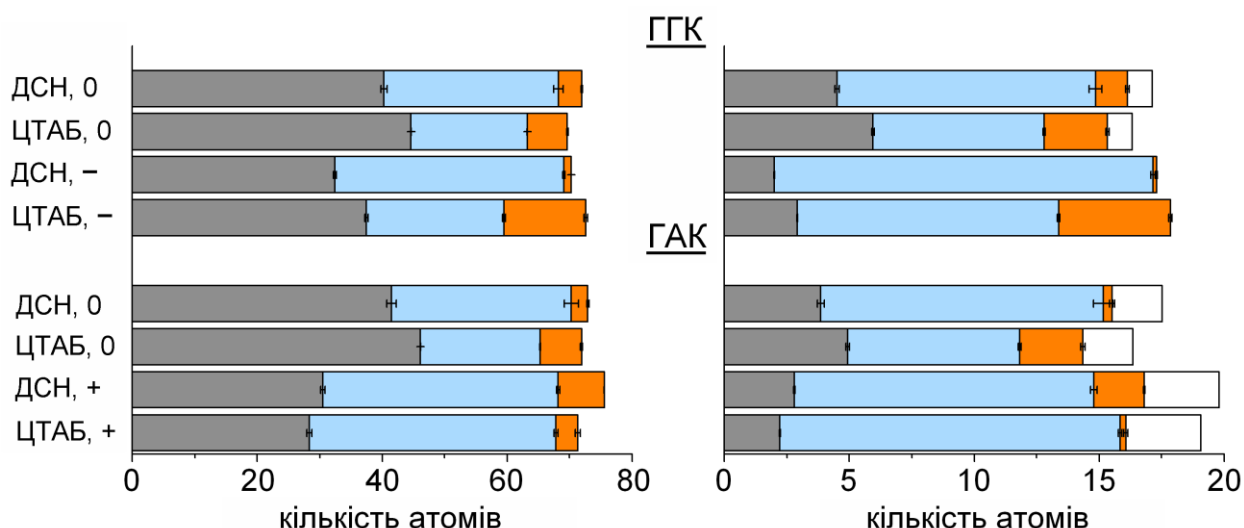


Рис. 4.14 Склад мікрооточення молекул ГГК і ГАК (ліворуч) та їх атома О гідроксильної групи чи атома N аміногрупи (праворуч).

Обидві форми ГГК є набагато менш гідратованими у міцелах ЦТАБ, а аніонна форма асоційована з головними групами ЦТАБ [131].

ГАК є єдиним дослідженим у даній роботі індикатором із позитивно зарядженою групою, що дисоціює. У міцелах ДСН він має однакову локалізацію та орієнтацію катіонної і нейтральної форм. Крім того, у цих міцелах зростання гідратованості атома N при протонуванні, яке викликано пересуванням катіона ближче до води, компенсується його екрануванням аніонними головними групами. Це робить гідратованість двох форм дисоціюючої групи дуже близькою, що не спостерігається у інших барвників, які мають гідроксильну чи карбоксильну групу.

4.6 *N,N'*-ди-*n*-октадецилпропамін

Барвники родамінової серії є флуоресцентними сполуками, тому активно використовуються для вивчення широкого класу об'єктів: поверхонь поділу вода — повітря і вода — вуглеводень, мікроемульсій і міцел, плівок Ленгмюра-Блоджетт [38,75,141]. Гідрофобізований двома довгими вуглеводневими радикалами барвник ДР (рис. 4.15) був запропонований також для оцінки поверхневого потенціалу міцел [142,143].

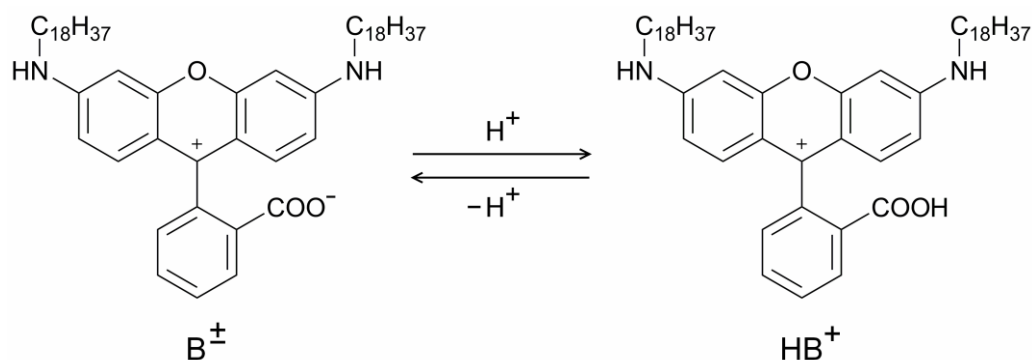


Рис. 4.15 Протолітична рівновага ДР.

Орієнтація молекули описана кутом нахилу $\theta = \angle$ (ЦМ міцели, містковий атом О, позначений O_{br} , атом С із позитивним зарядом, позначений C_+), а локалізація — ФРВ ЦМ міцели — ці атоми. Результати моделювання показують, що навіть наявність двох вуглеводневих радикалів у молекулі ДР не забезпечує повної фіксації протолітичних форм: хоча локалізація двох форм справді є подібною (рис. 4.16), середній нахил протонованої та депротонованої форм молекули є дуже різним (рис. 4.17а,б), на відміну від описаних вище індикаторів з одним радикалом. Це може бути викликано дуже великим розміром молекули: значно менші молекули ДДФ та ГГК міцно «затиснуті» у поверхневому шарі міцели, що видається неможливим для великої молекули ДР. Тим не менш, різниця між мікрооточенням двох форм є порівняною з такою ГГК (рис. 4.18).

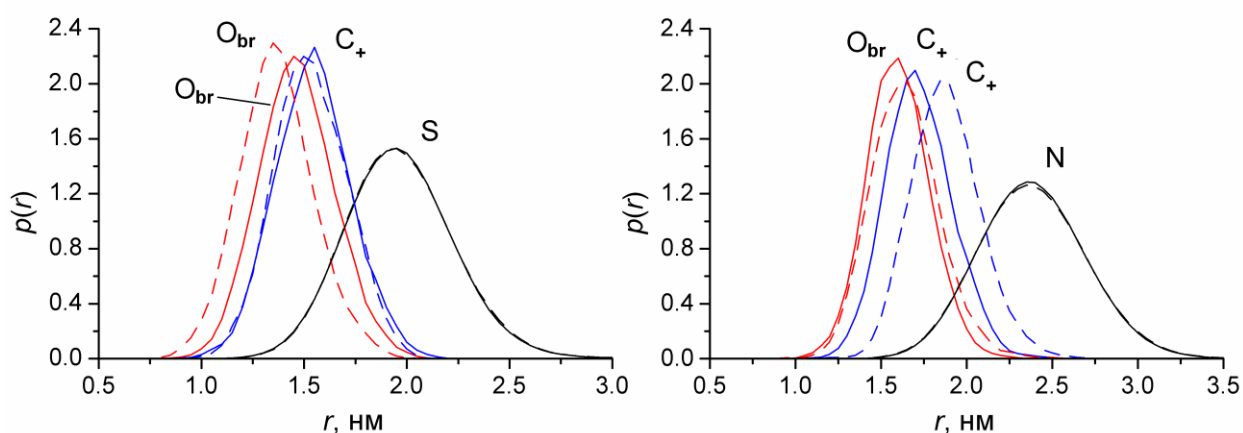


Рис. 4.16 ФРВ між ЦМ міцели та атомами O_{br} і C_+ ДР та атомами S (N) іонів ПАР. Ліворуч: розчин ДСН, праворуч: розчин ЦТАБ. Суцільні криві для цвітер-іонної форми, пунктирні криві для протонованої форми.

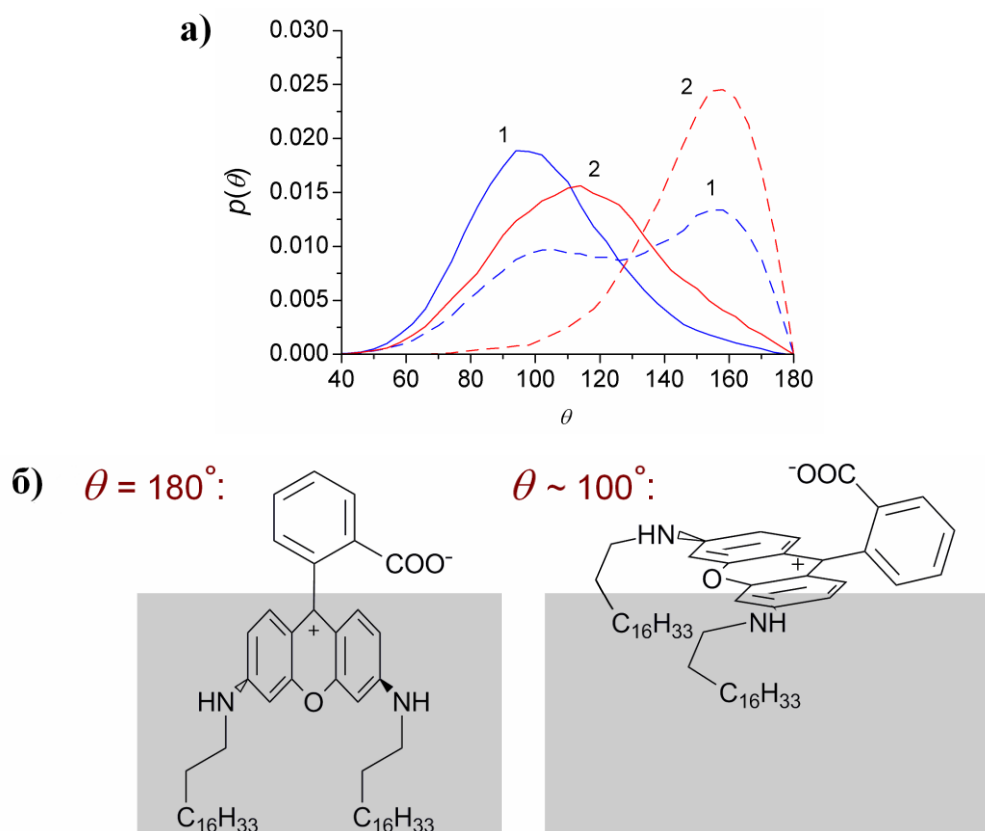


Рис. 4.17 а) Функції розподілу кута θ для ДР. 1 — міцели ДСН, 2 — міцели ЦТАБ. Пунктирні криві для катіонної форми. б) Розташування молекули ДР при двох значеннях θ . Сірий позначає вуглеводневе ядро міцели.

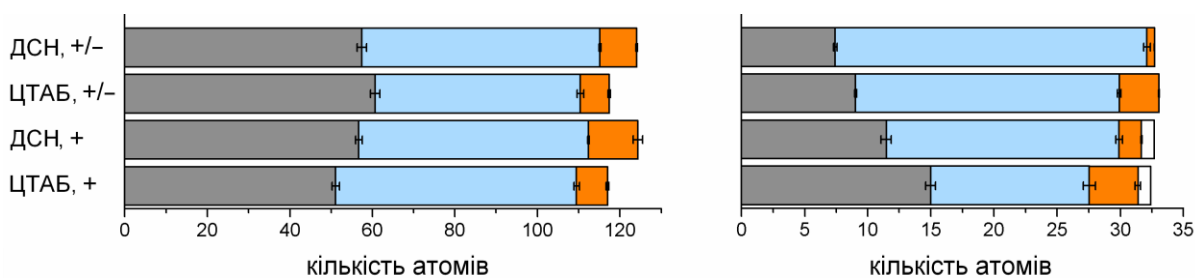


Рис. 4.18 Склад мікрооточення молекули ДР (ліворуч) та атомів О її карбоксильної групи (праворуч).

4.7 Порівняльна характеристика барвників

По-перше, цікаво порівняти глибину занурення в міцелу дисоціюючої групи різних барвників. У табл. 4.1 наведені середні відстані від центру мас міцели до атома О (чи N у випадку ГАК) дисоціюючої групи. Для порівняння, середнє положення атомів S у міцелах ДСН і ЦСНн становить 2,0 нм і 2,2 нм відповідно, а атомів N у міцелах ЦТАБ і ЦПБ — 2,4 нм.

Середнє положення атома(ів) О (N) дисоціюючої групи нейтральних форм барвників у різних міцелах (нм).

барвник	аніонні міцели	катіонні міцели	барвник	аніонні міцели	катіонні міцели
БР-Ph	1,69	1,86	ДНФ	1,92	1,66
БР-tBu	1,63	1,74	ДДФ	1,62	1,78
БР-PhtBu	1,35	1,52	ГГК	1,64	1,86
БР-Cl	1,84	1,88	ГАК	1,69	1,81
БР-N	1,84	1,99	ДР	1,86	2,03

Порядок барвників у міцелах ДСН і ЦТАБ співпадає. Іонізовані дисоціюючі групи барвників БР-N і ДР розташовані найближче до води, проте іонізовані групи О⁻ інших БР розташовані на такій самій глибині, що і нейтральні групи ОН (NH₂) барвників із довгими вуглеводневими радикалами.

Отримані дані щодо мікроскопічних характеристик стану ряду барвників у катіонних і аніонних міцелах дають змогу оцінити їх придатність для застосування в індикаторному методі визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел, як описано в підрозділі 4.1. Для цього необхідно обрати адекватні кількісні характеристики (показники) а) локалізації і б) мікрооточення молекули барвника та обчислити їх різницю між протонованою і депротонованою формами. Найбільш придатним для даних міцел буде індикатор, що має в них найменші значення цих різниць.

Оскільки неоднорідність складу спостерігається лише в поверхневому шарі міцел, то враховувати слід саме переміщення тієї частини молекули барвника, що перебуває в ньому. В усіх випадках такою частиною є гідрофільна дисоціююча група, яка завжди утримується в контакті з молекулами води. Тому як показник локалізації молекули можна взяти середнє положення атома О (у випадку ГАК — N) цієї групи. Кількісно воно може бути визначене як середня відстань від ЦМ міцели до даного атома та обчислене за допомогою відповідної функції розподілу відстані.

Із наведених вище результатів видно, що склад мікрооточення та гідратованість молекул барвників мало змінюється при протонуванні (депротонуванні), тому відповідний внесок у ${}^w\gamma_B^m / {}^w\gamma_{HB}^m$ має бути незначним. Проте мікрооточення дисоціюючих груп змінюється набагато сильніше. Відповідно, має сенс сфокусуватися саме на різниці в їх гідратованості, маючи на увазі також значну енергію водневих зв'язків, утворених цими групами з молекулами води. Тому показником мікрооточення барвника обрана кількість атомів молекул води, що перебувають у мікрооточенні атома О (N) групи, що дисоціює. Результати обчислень обох показників наведені в табл. 4.2, 4.3 (зі значення депротонованої форми відняте значення протонованої форми; аніонні і катіонні міцели — це міцели ДСН і ЦТАБ або (у випадку ДНФ) ЦСнН і ЦПБ). Слід мати на увазі зарядові типи індикаторів: $+/\pm$ у всіх барвників Райхардта та ДР, $0/-$ у ДНФ, ДДФ і ГГК, $+/0$ у ГАК. У ДНФ, ДДФ і ГГК електронейтральною і забарвленою є протонована форма, а у інших індикаторів — депротонована форма.

Таблиця 4.2

Різниця середньої відстані до ЦМ міцели атома(ів) О (N) дисоціюючої групи барвника між протонованою і депротонованою формами (нм).

барвник	аніонні міцели	катіонні міцели	барвник	аніонні міцели	катіонні міцели
БР-Ph	0,31	0,07	ДНФ	0,35	0,28
БР-tBu	0,19	-0,21	ДДФ	0,03	0,03
БР-PhtBu	0,41	0,27	ГГК	0,16	0,03
БР-Cl	0,31	-0,11	ГАК	-0,05	-0,48
БР-H	0,25	0,04	ДР	0,06	-0,06

Видно, що з точки зору локалізації найбільш ефективними індикаторними барвниками (тобто тими, у яких дисоціюючі групи двох форм розташовані майже однаково) є ДДФ та ДР: у них величина зсуву дуже мала

($\leq 0,06$ нм) і в катіонних, і в аніонних міцелах. У міцелах ДСН мале значення досягається також у ГАК, а в міцелах ЦТАБ також можуть бути використані ГГК, БР-Н, БР-Ph і БР-Cl.

Таблиця 4.3

Різниця гідратованості атома(ів) О (N) дисоціюючої групи барвника між протонованою і депротонованою формами.

барвник	аніонні міцели	катіонні міцели	барвник	аніонні міцели	катіонні міцели
БР-Ph	7,1	1,8	ДНФ	5,4	4,3
БР-tBu	4,9	0,0	ДДФ	2,9	0,9
БР-PhtBu	4,6	0,4	ГГК	4,8	3,6
БР-Cl	8,2	1,7	ГАК	-1,0	-5,8
БР-Н	8,1	3,8	ДР	5,1	7,5

Важливо, що згідно з критерієм гідратованості дисоціюючої групи ДДФ теж є придатним в міцелах обох ПАР. Однак у міцелах ДСН найменша різниця досягається для ГАК, а в міцелах ЦТАБ ДР значно поступається іншим барвникам. Підсумовуючи, для міцел ДСН найкращими індикаторами є ГАК і ДДФ, а для міцел ЦТАБ — ДДФ, БР-Ph і БР-Cl.

Як показник мікрооточення дисоціюючої групи можливо запропонувати також і кількість утворених нею водневих зв'язків. Показником придатності барвника в такому випадку є різниця між а) зменшенням n_{hb} протонованої форми при переході від води до міцелярної псевдофази та б) аналогічним зменшенням n_{hb} депротонованої форми (рівн. 4.4). Враховувалися також водневі зв'язки нейтральної групи ОН з групами SO_3^- .

$$\begin{aligned} \Delta\Delta n_{hb} &= \Delta n_{hb}(\text{HB}^z) - \Delta n_{hb}(\text{B}^{z-1}) = \\ &= [n_{hb}(\text{HB}^z)_m - n_{hb}(\text{HB}^z)_w] - [n_{hb}(\text{B}^{z-1})_w - n_{hb}(\text{B}^{z-1})_w] \end{aligned} \quad (4.4)$$

Слід зазначити, що в контексті рівняння ХМФФ значення має скоріше різниця не в кількості водневих зв'язків, а в їх загальній енергії, оскільки інтенсивність водневих зв'язків для груп OH, COOH, NH₂ з одного боку та відповідно O⁻, COO⁻, NH₃⁺ з іншого боку суттєво розрізняється. Втім, оскільки наведені розрахунки мають оціночний характер, це наближення є припустимим. Значення $\Delta\Delta n_{hb}$ наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Різниця кількості водневих зв'язків, утворених дисоціюючою групою барвника, між протонованою і депротонованою формами.

барвник	аніонні міцели	катіонні міцели	барвник	аніонні міцели	катіонні міцели
БР-Ph	0,34	-0,43	ДНФ	-0,74	-0,28
БР-tBu	0,15	0,02	ДДФ	-0,44	-0,70
БР-PhtBu	0,76	0	ГГК	-0,24	-0,13
БР-Cl	-0,20	-0,98	ГАК	-0,35	-0,77
БР-Н	0,13	-0,41	ДР	-0,49	0,14

Якщо як критерій мікрооточення замість різниці гідратованості застосувати величину $\Delta\Delta n_{hb}$, то найбільш придатними є інші барвники: БР-Н, БР-tBu і БР-Cl в аніонних міцелах та БР-tBu, ГГК і ДР у катіонних. Цей результат є відмінним від результату, отриманого за попереднім критерієм. Втім, як зазначено вище, критерій $\Delta\Delta n_{hb}$ є менш точно визначеним, ніж різниця гідратованості, тому перевагу слід віддати результатам останнього.

Цікаво, що в цвітер-іонних міцелах обидва досліджені барвники (БР-Ph та ДДФ) мають дуже малі значення обох різниць: різниця гідратованості складає 0,7 атома і 1,0 атома відповідно, а різниця положення дисоціюючої групи — 0,04 нм та 0,05 нм відповідно.

Підсумовуючи, можна висунути такі рекомендації щодо вибору кислотно-основного індикатора для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел:

1. Наявність довгого вуглеводневого радикалу для зближення локалізації обох форм;
2. Застосування індикаторів з аміногрупою при роботі з аніонними міцелами або індикаторів із гідроксильною чи карбоксильною групою при роботі з катіонними міцелами для зближення гідратації дисоціюючої групи протонованої та депротонованої форм;
3. Наявність замісників поблизу дисоціюючої групи або в ній самій (наприклад, алкільні радикали в аміногрупі) для помірного стеричного екранування її від молекул води, що також зближує її гідратованість в обох формах.

4.8 Обчислення ефектів середовища

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 розрахунки для ряду індикаторів.

4.8.1 Застосований підхід

Обчислення різниці pK_a^{app} індикатора HB^z у воді та міцелярній псевдофазі в контексті МД моделювання проведено за допомогою рівн. 4.4, що проілюстроване на рис. 4.19.

$$pK_a^{\text{app}} = \frac{\Delta G_a^{\text{app}}}{\ln 10RT}; \quad pK_a^{\text{w}} = \frac{\Delta G_a^{\text{w}}}{\ln 10RT}$$

$$\Delta pK_a^{\text{app}} = pK_a^{\text{app}} - pK_a^{\text{w}} = \frac{\Delta G_a^{\text{app}} - \Delta G_a^{\text{w}}}{\ln 10RT} = \frac{\Delta G_{\text{transmute}(m)} - \Delta G_{\text{transmute}(w)}}{\ln 10RT} \quad (4.4)$$

де $\Delta G_{\text{transmute}(m)}$ і $\Delta G_{\text{transmute}(w)}$ — вільні енергії перетворення HB^z на B^{z-1} у відповідно міцелярному розчині та у воді (підрозділ 1.3).

Справедливість рівн. 4.4 забезпечується тим, що в обох процесах електролітичної дисоціації протон перебуває в одній і тій самій фазі (водній). Обидва доданки шуканої величини, $\Delta G_{\text{transmute (m)}}$ та $\Delta G_{\text{transmute (w)}}$, можуть бути безпосередньо розраховані методом МД моделювання.

4.8.2 Постановка моделювання

У даній роботі використаний алгоритм співвідношення прийняття Беннетта (Bennett acceptance ratio) з рядом проміжних систем. У випадку обчислення $\Delta G_{\text{transmute}}$ протонізованої форми індикатора на депротонізовану задача визначення проміжних станів значно спрощується. Молекули протолітичних форм індикаторів, досліджених у даній роботі, відрізняються лише а) наявністю (відсутністю) одного атома Гідрогену в групі, що дисоціює, та б) розподілом точкових зарядів.

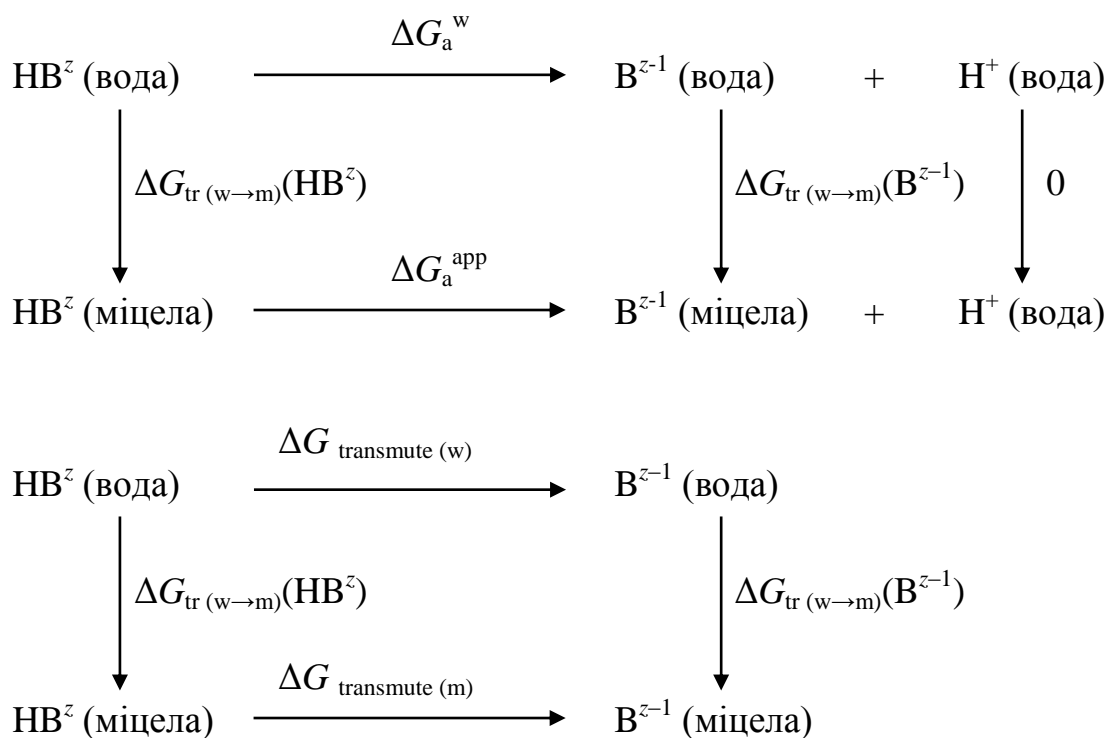


Рис. 4.19 Схема обчислення ΔpK_a^{app} .

Стосовно першої відмінності, як обговорено в підрозділі 1.3, можна сказати, що цей атом Гідрогену присутній в обох формах, але в

депротонованій формі він ніяк не взаємодіє з рештою системи (є «прозорим» для всіх інших атомів). Відповідно у проміжних системах цей атом Н взаємодіє з рештою системи, але слабше, ніж у протоніваній формі. Тому в потенціальну модель депротонованої форми на місце цього атому Н було поміщено частинку з нульовими зарядом і параметрами потенціалу Ленард-Джонса. Щодо другої відмінності, точкові заряди на атомах молекули індикатора в проміжних системах були визначені як лінійні комбінації точкових зарядів у молекулах протоніваної і депротонованої форм. Загалом, для кожного індикатора було взято 4 проміжні системи з рівномірно розподіленими значеннями параметру λ : 0,2; 0,4; 0,6; 0,8.

Моделювання всіх систем (і кінцевих, і проміжних) складу «молекула індикатора, солюбілізована міцелою» проводилося при тих самих умовах і в тих саме комірках, що і продуктивні прогони для визначення характеристик барвників. Щоб скоротити витрати часу на врівноваження, вони розпочаті з кінцевої конфігурації моделювання протоніваної форми даного індикатора в даній міцелі. Тривалість кожного моделювання складала 7 нс, з них перша 1 нс трактувалася як урівноваження і відкидалася при аналізі. Моделювання систем «молекула індикатора у воді» проводилися в комірках розміром 6,5 нм, що містили ~ 9000 молекул води, протягом 7 нс, і перша 1 нс трактувалася як урівноваження. Вжито силове поле OPLS-AA, але розрахунки BP-Ph повторені також у силовому полі GAFF.

Серед досліджених барвників із певних причин були обрані три: BP-Ph, BP-H і ДДФ. У всіх цих індикаторів групою, що дисоціює, є гідроксильна, але перші два належать до зарядового типу $+\pm$, а третій — до $0/-$. У BP-Ph гідроксильна група достатньо сильно екранована фенільними замісниками, а в BP-H вона є доступною для контакту з молекулами води, як у фенолі. Як показано в підрозділі 4.7, локалізація і мікрооточення обох форм ДДФ у міцелах ДСН і ЦТАБ дуже близькі, завдяки чому цей барвник є придатним до застосування в індикаторному методі визначення Ψ . Для всіх трьох барвників наявні експериментальні дані в системах, що моделюються.

Для порівняння також розрахована $\Delta G_{\text{transmute}}$ незаміщеного фенолу на фенолят-іон у воді. Взята потенціальна модель в полі GAFF, парціальні заряди розраховані за стандартною методикою (підрозділ 2.2.2).

4.8.3 Результати

Спершу розглянемо розчин фенолу як тестову систему. З експериментальних даних про вільні енергії гідратації обох форм ($\Delta G_{\text{hydr}}(\text{PhOH}) = -27,7$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{hydr}}(\text{PhO}^-) = -298,3$ кДж/моль [144]) впливає $\Delta G_{\text{transmute (w)}} = -270,6$ кДж/моль. Результат обчислень дорівнює $-322,5$ кДж/моль, що збігається за порядком величини. Хоча за абсолютною величиною похибка є великою (51,9 кДж/моль), це складає 19% від експериментального значення, що є помірним.

Результати обчислень барвників зібрані в табл. 4.5, 4.6 (силовим полем є OPLS-AA, якщо не вказано інше). Видно, що вони відповідають експериментальним даним за знаком і порядком величини, що вказує на принципову коректність проведених розрахунків. Результати для БР-Ph у ДСН є дуже близькими в обох силових полях із точністю до 0,1 одиниці pK_a . Однак для ЦТАБ збіжність результатів є дещо гіршою (обчислені значення виявилися перебільшеними), причому силове поле OPLS-AA забезпечило точніший результат. Для випадку БР-Н у міцелах ДСН також отримано коректне значення ΔpK_a^{app} .

Цікаво, що значення $\Delta G_{\text{transmute}}$ бетаїнових барвників є на порядок нижчими за $\Delta G_{\text{transmute}}$ фенолу. Це не може бути результатом екранування гідроксильної групи, оскільки стосується і барвника БР-Н також. Парціальні заряди на атомах гідроксильної групи в БР-Н і фенолі є близькими: О(-0,49)–Н(+0,38) і О(-0,68) у БР-Н та О(-0,53)–Н(+0,38) і О(-0,79) у фенолу, що також виключає чинник більшої делокалізації заряду гідроксильної групи в БР-Н. Тому, вірогідно, ця розбіжність створюється тим, що в катіонах барвників заряд розподілений по більшій молекулі, ніж у фенолят-іоні.

Близьке до експериментального значення ΔpK_a^{app} отримане також і для молекули ДДФ, солубілізованою міцелою ДСН.

Важливо відмітити, що порівняння обчислених величин із вимірними має принципове ускладнення: значення ΔpK_a^{app} сильно залежить від іонної сили розчину I [27]. Наявні дані звичайно отримані при $I \leq 0,1$ моль/л. Водночас визначення іонної сили в МД комірці є неоднозначним: безпосередній розрахунок із кількості протиіонів та об'єму комірки дає величину $I \sim 0,25$ моль/л, але вона створена іонами одного знаку. Крім того, обмежений розмір комірки призводить до достатньо малої відстані між міцелами (~ 3 нм), що робить розчин між міцелами певною мірою відмінним від об'ємної фази в експерименті.

Таблиця 4.5

Обчислені значення $\Delta G_{\text{transmute}}$ протонованої форми сполуки на депротоновану (кДж/моль).

сполука	вода	міцели ДСН	міцели ЦТАБ
БР-Ph	-1,9	8,9	-16,7
БР-Ph (GAFF)	-9,0	2,3	-32,8
БР-Н	-9,2	-2,3	-33,1
ДДФ	-93,6	-86,7	-120,7

Таблиця 4.6

Обчислені та експериментальні ефекти середовища.

барвник	ПАР	ΔpK_a^{app} обчисл.	ΔpK_a^{app} експ.
БР-Ph	ДСН	1,9	2,06
	ЦТАБ	-3,1	-1,22
БР-Ph (поле GAFF)	ДСН	2,0	2,06
	ЦТАБ	-4,2	-1,22
БР-Н	ДСН	1,2	2,19
ДДФ	ДСН	1,21	1,4
	ЦТАБ	-4,8	-2,7

Незважаючи на описані проблеми, слід зазначити, що описаний підхід відкриває нові перспективи для аналізу індикаторного метода визначення поверхневого електростатичного потенціалу як такого. Відзначимо, що класичне МД моделювання ґрунтується на умовному розділенні міжмолекулярних взаємодій на електростатичні (далекодійні) та ван-дер-ваальсові (короткодійні), яке за своєю сутністю подібне зробленому в рівнянні ХМФФ (рівн. 4.1) умовному розділенню взаємодій між молекулою барвника і міцелою на електростатичний та неелектростатичний доданки. Ця схожість потенційно надає можливість на основі МД траєкторій отримувати значення кожного з цих доданків без необхідності залучати значення pK_i^a , отримані за тим чи іншим припущенням. Як результат, буде поглиблено розуміння індикаторного методу в цілому.

Висновки до розділу 4

1. Запропонований обґрунтований підхід для оцінки придатності кислотно-основного барвника для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел індикаторним методом.

2. Розроблені потенціальні моделі і визначені мікроскопічні характеристики ряду барвників у міцелах ДСН і ЦТАБ, а також ЦДАПСн, ЦСнН і ЦПБ.

3. Для барвників із дисоціюючими групами ОН і СООН гідратованість цієї групи в іонізованому стані значно менша в міцелах ЦТАБ порівняно з міцелами ДСН за рахунок асоціації з головними групами ЦТАБ. Для барвника з дисоціюючою групою NH_3^+ має місце зворотна ситуація.

4. Локалізація дисоціюючої групи в протонованій та депротонованій формах близька у ДДФ та ДР в обох міцелах, у ГАК — у міцелах ДСН, у ГГК, БР-Н та БР-Ph — у міцелах ЦТАБ.

5. У результаті порівняльного аналізу на основі висунутих критеріїв визначено, що найбільш придатними індикаторами для визначення

поверхневого електростатичного потенціалу ϵ : для міцел ДСН — ГАК і ДДФ, для міцел ЦТАБ — ДДФ, БР-Ph і БР-Cl.

6. Виконані оціночні розрахунки ефекту середовища міцелярної псевдофази методом МД моделювання. Отримані результати демонструють принципову коректність таких обчислень, що може дозволити поглиблено дослідити розділення взаємодій молекули індикатора з оточенням, виконане в рівнянні ХМФФ.

Основні положення цього розділу викладені в публікаціях автора [113,116,126,130,131].

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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мчедлов-Петросян, М.О.; Лебідь, В.І.; Глазкова, О.М.; Лебідь, О.В. *Колоїдна хімія: підручник*; ХНУ ім. В.Н. Каразіна: Харків, 2010.
2. Фролов, Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп.*; Химия: Москва, 1989.
3. Kosswig, K. Surfactants. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
4. Bahri, M. A.; Hoebeke, M.; Grammenos, A.; Delanaye, L.; Seret, A. Investigation of SDS, DTAB and CTAB Micelle Microviscosities by Electron Spin Resonance. *Colloids Surf., A* **2006**, *290* (1–3), 206–212.
5. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Kamneva, N. N. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants. In *Micelles: Structural Biochemistry, Formation and Functions & Usage*, Bradburn, D.; Bittinger, J., Eds. Nova Science Publishers: N. Y., 2013; pp. 1–71.
6. Goyal, P. S.; Dasannacharya, B. A.; Kelkar, V. K.; Manohar, C.; Srinivasa Rao, K.; Valaulikar, B. S. Shapes and Sizes of Micelles in CTAB Solutions. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **1991**, *174* (1–4), 196–199.
7. Quirion, F.; Magid, L. J. Growth and Counterion Binding of Cetyltrimethylammonium Bromide Aggregates at 25 C: A Neutron and Light Scattering Study. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (7), 5435–5441.
8. Porte, G.; Marignan, J.; Bassereau, P.; May, R. Shape Transformations of the Aggregates in Dilute Surfactant Solutions: A Small-Angle Neutron Scattering Study. *J. Phys. France* **1988**, *49* (3), 511–519.
9. Itri, R.; Amaral, L. Q. Distance Distribution Function of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles by X-Ray Scattering. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (1), 423.
10. Reiss-Husson, F.; Luzzati, V. The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-

- Angle X-Ray Scattering Techniques. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (12), 3504–3511.
11. Jiang, Y.; Chen, H.; Cui, X.-H.; Mao, S.-Z.; Liu, M.-L.; Luo, P.-Y.; Du, Y.-R. ¹H NMR Study on Pre-Micellization of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants. *Langmuir* **2008**, *24* (7), 3118–3121.
 12. Zuev, Y. F.; Kurbanov, R. K.; Idiyatullin, B. Z.; Us'yarov, O. G. Sodium Dodecyl Sulfate Self-Diffusion in Premicellar and Low-Concentrated Micellar Solutions in the Presence of a Background Electrolyte. *Colloid J.* **2007**, *69* (4), 444–449.
 13. Ribeiro, A. C.; Lobo, V. M. M.; Valente, A. J. M.; Azevedo, E. F.; Miguel, M. da G.; Burrows, H. D. Transport Properties of Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants in Aqueous Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *283* (3), 277–283.
 14. Di Michele, A.; Brinchi, L.; Di Profio, P.; Germani, R.; Savelli, G.; Onori, G. Effect of Head Group Size, Temperature and Counterion Specificity on Cationic Micelles. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *358* (1), 160–166.
 15. Dutkiewicz, E.; Jakubowska, A. Effect of Electrolytes on the Physicochemical Behaviour of Sodium Dodecyl Sulphate Micelles. *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280* (11), 1009–1014.
 16. Koya, P. A.; Wagay, T. A.; Ismail, K. Conductometric Studies on Micellization of Cationic Surfactants in the Presence of Glycine. *J. Solution Chem.* **2015**, *44* (1), 100–111.
 17. Rafati, A. A.; Gharibi, H.; Iloukhani, H. Micellization of Cetylpyridinium Chloride Using Conductometric Technique. *Phys. Chem. Liq.* **2001**, *39* (4), 521–532.
 18. Zana, R. Ionization of Cationic Micelles: Effect of the Detergent Structure. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *78* (2), 330–337.
 19. Grieser, F.; Drummond, C. J. The Physicochemical Properties of Self-Assembled Surfactant Aggregates as Determined by Some Molecular Spectroscopic Probe Techniques. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5580–5593.

20. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Isaenko, Yu. V.; Goga, S. T. Reichardt Betaines as Combined Solvatochromic and Acid-Base Indicators in Microemulsions. *Журнал общей химии* **2004**, *74* (11), 1741–1747.
21. P. Muller. Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (5), 1077–1184.
22. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (8), 2319–2358.
23. Machado, V. G.; Stock, R. I.; Reichardt, C. Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (20), 10429–10475.
24. Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley: New York, 2011.
25. Mente, S. R.; Maroncelli, M. Computer Simulations of the Solvatochromism of Betaine-30. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (36), 7704–7719.
26. Healy, T. W. General discussion. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1986**, *81*, 140.
27. Mchedlov-Petrosyan, N. O. Protolytic Equilibrium in Lyophilic Nanosized Dispersions: Differentiating Influence of the Pseudophase and Salt Effects. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (7), 1459–1510.
28. Zachariasse, K.; Van Phuc, N.; Kozankiewicz, B. Investigation of Micelles, Microemulsions, and Phospholipid Bilayers with the Pyridinium-*N*-Phenolbetaine $E_T(30)$, a Polarity Probe for Aqueous Interfaces. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2676–2683.
29. Pliening, P.; Baumgärtel, H. A. Untersuchung der Micellaren Eigenschaften von Tensidlosungen mit Hilfe eines Solvatochromen Pyridinium-*N*-Phenoxids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 161–167.
30. Pliening, P.; Baumgärtel, H. A. ^1H NMR Investigation Concerning the Insertion of Pyridinium *N*-Phenoxide Betaines into Micelles. *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *5*, 860–875.
31. Tada, E. B.; Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. Solvatochromism in Cationic Micellar Solutions: Effects of the Molecular Structures of the Solvatochromic Probe and the Surfactant Headgroup. *Langmuir* **2001**, *17* (3), 652–658.

32. Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. Microscopic Polarities of Interfacial Regions of Aqueous Cationic Micelles: Effects of Structures of the Solvatochromic Probe and the Surfactant. *Langmuir* **2000**, *16* (1), 35–41.
33. Pisárčik, M.; Devínsky, A.; Pupák, A. Determination of Micelle Aggregation Numbers of Alkyltrimethylammonium Bromide and Sodium Dodecyl Sulfate Surfactants Using Time-Resolved Fluorescence Quenching. *Open Chem.* **2015**, *13* (1), 922–931.
34. Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (7), 2039–2044.
35. Yan, H.; Cui, P.; Liu, C.; Yuan, S. Molecular Dynamics Simulation of Pyrene Solubilized in a Sodium Dodecyl Sulfate Micelle. *Langmuir* **2012**, *28* (11), 4931–4938.
36. Gao, F.; Yan, H.; Yuan, S. Fluorescent Probe Solubilised in Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles by Molecular Dynamics Simulation. *Mol. Simul.* **2013**, *39* (13), 1042–1051.
37. Loura, L. M. S.; Ramalho, J. P. P. Recent Developments in Molecular Dynamics Simulations of Fluorescent Membrane Probes. *Molecules* **2011**, *16* (7), 5437–5452.
38. Kyrychenko, A. A. Molecular Dynamics Model of Rhodamine-Labeled Phospholipid Incorporated into a Lipid Bilayer. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *485* (1–3), 95–99.
39. Quina, F. H. Dynamics and Prototropic Reactivity of Electronically Excited States in Simple Surfactant Aggregates. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2013**, *18*, 35–39.
40. Mukerjee, P.; Banerjee, K. A Study of the Surface pH of Micelles Using Solubilized Indicator Dyes. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (12), 3567–3574.
41. Funasaki, N. Micellar Effects on the Kinetics and Equilibrium of Chemical Reactions in Salt Solutions. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (15), 1998–2003.

42. Fernandez, M. S.; Fromherz, P. Lipoid pH Indicators as Probes of Electrical Potential and Polarity in Micelles. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (18), 1755–1761.
43. Логинова, Л.П.; Бойченко, А.П.; Галат, М.Н.; Нгуен К.Н.К.; Канева Н.Н.; Варченко, В.В. Характеристики мицеллообразования додецилсульфата натрия и этилпиридиний хлорида в присутствии алифатических спиртов и карбоновых кислот. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2010**, *18* (41), 47–55.
44. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Timiy, A. V.; Gluzman, E. M.; Alekseeva, V. I.; Savvina, L. P. Acid-Base and Solvatochromic Indicators in Surfactant Micellar Solutions of Various Types: Is the Common Electrostatic Model Valid? *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2002**, *9* (32), 171–209.
45. Mukerjee, P.; Ramachandran, C.; Pyterl, R. A. Solvent Effects on the Visible Spectra of Nitroxides and Relation to Nitrogen Hyperfine Splitting Constants. Nonempirical Polarity Scales for Aprotic and Hydroxylic Solvents. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (16), 3189–3197.
46. Bales, B. L.; Messina, L.; Vidal, A.; Peric, M.; Nascimento, O. R. Precision Relative Aggregation Number Determinations of SDS Micelles Using a Spin Probe. A Model of Micelle Surface Hydration. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (50), 10347–10358.
47. Lebedeva, N.; Bales, B. L. Location of Spectroscopic Probes in Self-Aggregating Assemblies. I. The Case for 5-Doxylstearic Acid Methyl Ester Serving as a Benchmark Spectroscopic Probe to Study Micelles. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (20), 9791–9799.
48. Lebedeva, N.; Zana, R.; Bales, B. L. A Reinterpretation of the Hydration of Micelles of Dodecyltrimethylammonium Bromide and Chloride in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (20), 9800–9801.
49. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation (Second Edition). From Algorithms to Applications*. Academic Press: Cambridge, Massachusetts, 2002.

50. Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M., Jr.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5179–5197.
51. Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Development and Testing of a General Amber Force Field. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (9), 1157–1174.
52. Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225–11236.
53. Pastor, R. W.; MacKerell, A. D., Jr. Development of the CHARMM Force Field for Lipids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1526–1532.
54. Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I.; MacKerell, A. D., Jr. CHARMM General Force Field (CGenFF): A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31* (4), 671–690
55. Bennett, C. H. Efficient Estimation of Free Energy Differences from Monte Carlo Data. *J. Comp. Phys.* **1976**, *22* (2), 245–268.
56. Klimovich, P. V; Mobley, D. L. Guidelines for the analysis of free energy calculations *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2016**, *29* (5), 397–411.
57. Woods, M. C.; Haile, J. M. Internal Structure of a Model Micelle via Computer Simulation. 2. Spherically Confined Aggregates with Mobile Head Groups. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (9), 1875–1885.
58. Jönsson, B.; Edholm, O.; Teleman, O. Molecular Dynamics Simulations of a Sodium Octanoate Micelle in Aqueous Solution. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85* (4), 2259–2271.
59. Bruce, C. D.; Berkowitz, M. L.; Perera, L.; Forbes, M. D. E. Molecular Dynamics Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water: Micellar

- Structural Characteristics and Counterion Distribution. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (15), 3788–3793.
60. Bruce, C.; Senapati, S.; Berkowitz, M.; Perera, L.; Forbes, M. Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water: The Behavior of Water. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (42), 10902–10907.
61. Rakitin A. R.; Pack, G. R. Molecular Dynamics Simulations of Ionic Interactions with Dodecyl Sulfate Micelles. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (8), 2712–2716.
62. Yoshii, N.; Okazaki, S. A Molecular Dynamics Study of Structure and Dynamics of Surfactant Molecules in SDS Spherical Micelle. *Condens. Matter Phys.* **2007**, *10* (1–3), 573–578.
63. Roussel, G.; Michaux, C.; Perpete, E. A. Multiscale Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles: from Coarse-Grained to All-Atom Resolution. *J. Mol. Model.* **2014**, *20* (10), 2469–2476.
64. Shelley, J.; Watanabe, K.; Klein, M. L. Simulation of a Sodium Dodecylsulfate Micelle in Aqueous Solution. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp.* **1990**, *38* (S17), 103–117.
65. Shang, B. Z.; Wang, Z.; Larson, R. G. Molecular Dynamics Simulation of Interactions between a Sodium Dodecyl Sulfate Micelle and a Poly(Ethylene Oxide) Polymer. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (10), 2888–2900.
66. Sammalkorpi, M.; Karttunen, M.; Haataja, M. Structural Properties of Ionic Detergent Aggregates: A Large-Scale Molecular Dynamics Study of Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (40), 11722–11733.
67. Kalyuzhnyi, O. Y.; Ilnytskyi, J. M.; von Ferber, C. Shape Characteristics of the Aggregates Formed by Amphiphilic Stars in Water: Dissipative Particle Dynamics Study. *Condens. Matter Phys.* **2017**, *20* (1), 1–10.
68. Druchok, M.; Podlipnik, C.; Vlachy, V. Interaction of the Model Alkyltrimethylammonium Ions with Alkali Halide Salts: An Explicit Water Molecular Dynamics Study. *Condens. Matter Phys.* **2013**, *16* (4), 1–10.

69. Catá, G. F.; Rojas, H. C.; Gramatges, A. P.; Zicovich-Wilson, C. M.; Álvarez, L. J.; Searle, C. Initial Structure of Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles in Aqueous Solution from Molecular Dynamics Simulations. *Soft Matter* **2011**, *7* (18), 8508–8515.
70. Jorge, M. Molecular Dynamics Simulation of Self-Assembly of *n*-Decyltrimethylammonium Bromide Micelles. *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5714–5725.
71. Fuglestad, B.; Gupta, K.; Wand, A. J.; Sharp, K. A. Characterization of Cetyltrimethylammonium Bromide/Hexanol Reverse Micelles by Experimentally Benchmarked Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **2016**, *32* (7), 1674–1684.
72. Meleshyn, A.; Bunnenberg, C. Interlayer Expansion and Mechanisms of Anion Sorption of Na-Montmorillonite Modified by Cetylpyridinium Chloride: A Monte Carlo Study. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (5), 2271–2277.
73. Verma, R.; Mishra, A.; Mitchell-Koch, K. R. Molecular Modeling of Cetylpyridinium Bromide, a Cationic Surfactant, in Solutions and Micelle. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (11), 5415–5425.
74. Golius, A.; Gorb, L.; Isayev, O.; Leszczynski, J. Diffusion of Energetic Compounds through Biological Membrane: Application of Classical MD and COSMOmic Approximations. *J. Biomol. Struct. Dyn.* **2018**, *1102*, 1–9.
75. Qu, G.; Guan, Q.; Pan, Y.; Wang, M.; Li, J.; Niu, R. Structure Properties of *n*-Dodecyl-*N,N*-Dimethyl-3-Ammonio-1-Propane-Sulfonate Micelle in Water by Molecular Dynamics Simulation. *J. Disper. Sci. Technol.* **2017**, *38* (12), 1792–1797.
76. Polat, B. E.; Lin, S.; Mendenhall, J. D.; VanVeller, B.; Langer, R.; Blankschtein, D. Experimental and Molecular Dynamics Investigation into the Amphiphilic Nature of Sulforhodamine B. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (6), 1394–1402.
77. Aliaga, C.; Briones, C.; Rezende, M. C.; Tirapegui, C. The Thermochromism of the ET(30) Betaine in a Micro-Heterogeneous Medium: A Spectral and

- Dynamics Simulation Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349* (2), 565–570.
78. Teobaldi, G.; Zerbetto, F. Molecular Dynamics of a Dendrimer-Dye Guest-Host System. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (24), 7388–7393.
79. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V. Developing and Validating a Set of All-Atom Potential Models for Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (6), 2742–2750.
80. Фарафонов, В.С.; Лебедь, А.В. Разработка полноатомных потенциальных моделей для распространенных поверхностно-активных веществ. Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта: матеріали IV Міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції, 14-15 березня 2017 року, ПУЕТ, Полтава, **2017**, с. 51–52.
81. Tang, X.; Koenig, P. H.; Larson, R. G. Molecular Dynamics Simulations of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Water — The Effect of the Force Field. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (14), 3864–3880.
82. Siu, S. W. I.; Pluhackova, K.; Böckmann, R. A. Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (4), 1459–1470.
83. Murzyn, K.; Bratek, M.; Pasenkiewicz-Gierula, M. Refined OPLS All-Atom Force Field Parameters for *n*-Pentadecane, Methyl Acetate, and Dimethyl Phosphate. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (51), 16388–16396.
84. Dickson, C. J.; Madej, B. D.; Skjevik, Å. A.; Betz, R. M.; Teigen, K.; Gould, I. R.; Walker, R. C. Lipid14: The Amber Lipid Force Field. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (2), 865–879.
85. Schweighofer, K. J.; Essmann U.; Berkowitz, M. Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate at the Water-Vapor and Water-Carbon Tetrachloride Interfaces at Low Surface Coverage. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (19), 3793–3799.
86. Cannon, W. R.; Pettitt, B. M.; McCammon, J. A. Sulfate Anion in Water: Model Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (24), 6225–6230.

87. Yan, H.; Yuan, S.-L.; Xu, G.-Y.; Liu, C.-B. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} Ions on Surfactant Solutions Investigated by Molecular Dynamics Simulation. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 10448–10459.
88. Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: the RESP Model. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (40), 10269–10280.
89. Vanquelef, E.; Simon, S.; Marquant, G.; Garcia, E.; Klimerak, G.; Delepine, J. C.; Cieplak, P.; Dupradeau, F.-Y. R.E.D. Server: a Web Service for Deriving RESP and ESP Charges and Building Force Field Libraries for New Molecules and Molecular Fragments. *Nucl. Acids Res. (Web server issue)*, **2011**, *39*, 511–517.
90. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
91. Åqvist, J. Ion-Water Interaction Potentials Derived from Free Energy Perturbation Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (21), 8021–8024.

92. Jensen, K. P.; Jorgensen, W. L. Halide, Ammonium, and Alkali Metal Ion Parameters for Modeling Aqueous Solutions. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2* (6), 1499–1509.
93. Joung, I. S.; Cheatham, T. E. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (30), 9020–9041.
94. Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitner, J. W.; Madura, J. D.; Dick, T. J. Development of an Improved Four-Site Water Model for Biomolecular Simulations: TIP4P-Ew. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (20), 9665–9678.
95. Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High Performance Molecular Simulations Through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. *SoftwareX* **2015**, *1–2*, 19–25.
96. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Molec. Graphics* **1996**, *14* (1), 33–38.
97. Moroi, Y. *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*; Plenum: New York, 1992; p 62.
98. Anachkov, S. E.; Danov, K. D.; Basheva, E. S.; Kralchevsky, P. A.; Ananthapadmanabhan, K. P. Determination of the Aggregation Number and Charge of Ionic Surfactant Micelles from the Stepwise Thinning of Foam Films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *183–184*, 55–67.
99. Van der Spoel, D.; van Maaren, P. J.; Berendsen, H. J. C. A Systematic Study of Water Models for Molecular Simulation: Derivation of Water Models Optimized for Use with a Reaction Field. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (24), 10220–10230.
100. Akpınar, E.; Turkmen, M.; Canioz, C.; Neto, A. M. F. Role of Kosmotrope-Chaotrope Interactions at Micelle Surfaces on the Stabilization of Lyotropic Nematic Phases. *Eur. Phys. J. E* **2016**, *39*, 107.

101. Song, Y.; Dai L. L. The Shear Viscosities of Common Water Models by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulations. *Mol. Simul.* **2010**, *36* (7–8), 560–567.
102. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373.
103. Lybrand, T. P.; Ghosh, I.; McCammon, J. A. Hydration of Chloride and Bromide Anions: Determination of Relative Free Energy by Computer Simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (25), 7193–7794.
104. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V. Molecular Dynamics Simulation Study of Cetylpyridinium Chloride and Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2016**, *27* (50), 25–30.
105. Jalali, F. Conductance Study of the Thermodynamics of Micellization of 1-Hexadecylpyridinium Bromide in (Water + Cosolvent). *J. Chem. Thermodynamics* **2000**, *32*, 755–765.
106. Huibers, P. D. T. Quantum-Chemical Calculations of the Charge Distribution in Ionic Surfactants. *Langmuir* **1999**, *15* (22), 7546–7550.
107. Фарафонов, В.С.; Лебедь, А.В. Гидратированность слоя Штерна мицелл ионогенных ПАВ по данным МД моделирования. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: Всеукраїнська наукова конференція: Матеріали конференції, 17-18 березня 2017 року, Видавництво Житомирський національний університет імені Івана Франка, Житомир, **2017**, с. 73.
108. Зефирова, Ю.В., Зоркий, П.М. Среднестатистические значения ван-дер-ваальсовых радиусов элементов-органогенов. *Журн. структур. химии* **1974**, *15* (1), 118–122.
109. Vitha, M. F.; Weckwerth, J. D.; Odland, K.; Dema, V.; Carr, P. W. Study of the Polarity and Hydrogen Bond Ability of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles by the Kamlet-Taft Solvatochromic Comparison Method. *J. Phys. Chem.*

- 1996**, *100* (48), 18823–18828.
110. Vitha, M. F.; Carr, P. W. Study of the Polarity and Hydrogen-Bond Ability of Dodecyltrimethylammonium Bromide Micelles by the Kamlet-Taft Solvatochromic Comparison Method. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (11), 1888–1895.
111. Hickey, A. L.; Rowley, C. N. Benchmarking Quantum Chemical Methods for the Calculation of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (20), 3678–3687.
112. Dahlgren, M. K.; Schyman, P.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. Characterization of Biaryl Torsional Energetics and its Treatment in OPLS All-Atom Force Fields. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53* (5), 1191–1199.
113. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Character of Localization and Microenvironment of Solvatochromic Reichardt's Betaine Dye in Sodium *n*-Dodecyl Sulfate and Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles: Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir* **2017**, *33* (33), 8342–8352.
114. Фарафонов, В.С.; Лебедь, А.В. МД моделювання стандартного індикатора Райхардта в мицелярних розчинах ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017): ХІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В. Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 197–198.
115. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Localization of the Standard Reichardt's Indicator in Micelles of Ionic Surfactants from Molecular Dynamics Simulations. Chemistry, Physics and Technology of Surface: Ukrainian conference with international participation: Book of abstracts, 24-25 May 2017, Kyiv, **2017**, p. 54.
116. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Molecular Dynamics Study of Locus of the Standard Reichardt's Indicator in Ionic Micelles. IXth International Chemistry Conference “Kyiv-Toulouse” dedicated

to the 100th anniversary of Fedir Babichev: Materials of reports and performances, 4-9 June 2017, Kyiv, **2017**, p. 273.

117. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Solvatochromic Reichardt's Dye in Micelles of Sodium Cetyl Sulfate: MD Modeling of Location Character and Hydration. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2017**, 28 (51), 5–11.
118. Kessler, M. A.; Wolfbeis, O. S. $E_T(33)$, A Solvatochromic Polarity and Micellar Probe for Neutral Aqueous Solutions. *Chem. Phys. Lipids* **1989**, 50 (1), 51–56.
119. Isaenko, Yu. V.; Vodolazkaya, N. A.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Reporter Molecules for Nanosized Lyophilic Dispersions. 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate in Aqueous Micellar Solutions of Colloidal Surfactants. *Funct. Mater.* **2006**, 13 (3), 423–425.
120. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Vodolazkaya N. A.; Kornienko N. A.; Karyakina, N. A.; Reichardt, C. Counterion-Induced Transformations of Cationic Surfactant Micelles Studied by Using the Displacing Effect of Solvatochromic Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes. *Langmuir* **2005**, 21 (16), 7090–7096.
121. Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Reichardt, C. Unusual Findings on Studying Surfactant Solutions: Displacing Solvatochromic Pyridinium *N*-Phenolate towards Outlying Areas of Rod-Like Micelles? *Colloids Surf., A* **2002**, 205 (3), 215–229.
122. Shekhovtsov, S. V.; Omelchenko, I. V.; Dyakonenko, V. V.; Shishkin, O. V.; Allmann, R.; Libor, T.; Reichardt, C.; Mchedlov-Petrossyan, N.O. Synthesis and Crystal Structure Determination of 2,6-di-tert-butyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate and its Corresponding Perchlorate Salt. *Dyes Pigm.* **2012**, 92, 1394–1399.
123. Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. Solvatochromism in Alcohol-Water Mixtures: Effects of the Molecular Structure of the Probe. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101 (1), 105–113.
124. Tada, E. B.; Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. Solvatochromism in Pure and

- Binary Solvent Mixtures: Effects of the Molecular Structure of the Zwitterionic Probe. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13* (11), 679–687.
125. Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D. Partition Coefficients and Their Uses. *Chem. Rev.* **1971**, *71* (6), 525–616.
126. Farafonov, V. S.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Solvatochromic Betaine Dyes of Different Hydrophobicity in Ionic Surfactant Micelles: Molecular Dynamics Modeling of Location Character. *Colloids Surf., A* **2018**, *538*, 583–592.
127. Liotta, C. L.; Hallett, J. P.; Pollet, P.; Eckert, C. A. Reactions in Nearcritical Water. In: *Organic Reactions in Water: Principles, Strategies and Applications*; Lindstrom, U. M.; Blackwell publishing: Oxford, UK, 2007.
128. Pimentel, G. C. Hydrogen Bonding and Electronic Transitions: The Role of the Franck-Condon Principle. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *79* (13), 3323–3326.
129. Фарафонов, В.С.; Лебедь, А.В. Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2016**, *26* (49), 73–79.
130. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Farafonov, V. S.; Lebed, A. V. Examining Surfactant Micelles via Acid-Base Indicators: Revisiting the Pioneering Hartley–Roe 1940 Study by Molecular Dynamics Modeling. *J. Mol. Liq.* **2018**, *264*, 683–690.
131. Farafonov, V. S.; Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Lebed, A. V. Locus and Local Environment of Two Dyes in Surfactant Micelles from Molecular Dynamics Simulations. *Physics of Liquid Matter: Modern Problems: 8th International conference: Abstracts, 18-22 May 2018, Kyiv*, **2018**, p. 121.
132. Hartley, G. S.; Roe, J. W. Ionic Concentrations at Interfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35*, 101–109.
133. Степанов, Б.И. *Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. Для вузов. — 3-е изд.*; Химия: Москва, 1984; с. 349.
134. Schäfer, L. V; Müller, E. M.; Gaub, H. E.; Grubmüller, H. Elastic Properties

- of Photoswitchable Azobenzene Polymers from Molecular Dynamics Simulations. *Angew. Chem. Int. Ed* **2007**, *46* (13), 2232–2237.
135. Lyklema, J. Joint Development of Insight into Colloid Stability and Surface Conduction. *Colloids Surf., A* **2014**, *440*, 161–169.
136. Lyklema, J. Surface charges and Electrokinetic Charges: Distinctions and Juxtapositionings. *Colloids Surf., A* **2014**, *376* (1–3), 2–8.
137. Hartland, G. V.; Grieser, F.; White, L. R. Surface Potential Measurements in Pentanol-Sodium Dodecyl Sulphate Micelles. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, *83* (3), 591–613.
138. Fromherz, P. Lipid Coumarin Dye as a Probe of Interfacial Electrical Potential in Biomembranes. *Methods Enzymol.* **1989**, *171*, 376–387.
139. Fernandez, M. S.; Fromherz, P. Lipoid pH Indicators as Probes of Electrical Potential and Polarity in Micelles. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (18), 1755–1761.
140. Pal, R.; Petri, W. A.; Ben-Yashar, V.; Wagner, R. R.; Barenholz, Y. Characterization of the Fluorophore 4-Heptadecyl-7-Hydroxycoumarin: A Probe for the Head-Group Region of Lipid Bilayers and Biological Membranes. *Biochemistry* **1985**, *24* (3), 573–581.
141. Ishizaka, S.; Kim, H.-B.; Kitamura, N. Time-Resolved Total Internal Reflection Fluorometry Study on Polarity at a Liquid/Liquid Interface. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (11), 2421–2428.
142. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Yakubovskaya, A. G.; Grigorovich, A. V.; Alekseeva, V. I.; Savvina, L. P. A Novel Probe for Determination of Electrical Surface Potential of Surfactant Micelles: *N,N'*-Di-*n*-Octadecylrhodamine. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20* (5), 332–344.
143. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Vodolazkaya, N. A.; Bezkrovnyaya, O. N. Fluorescent Dye *N,N'*-Dioctadecylrhodamine as a New Interfacial Acid–Base Indicator. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *69* (4), 1125–1129.
144. Takano, Y.; Houk, K. N. Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1* (1), 70–77.

ДОДАТОК А
КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ
БАРВНИКІВ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПАР

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації були представлені та обговорювались 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.).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. **Фарафонов, В.С.;** Лебедь, А.В. Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2016**, 26 (49), 73-79.
Здобувачем проведено визначення методом МДМ характеристик іона, адсорбованого міцелюю ДСН; написання та оформленні статті.
2. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V. Molecular dynamics simulation study of cetylpyridinium chloride and cetyltrimethylammonium bromide micelles. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2016**, 27 (50), 25-30.

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

3. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Solvatochromic Reichardt's dye in micelles of sodium cetyl sulfate: MD modeling of location character and hydration. *Вісник Харківського національного університету, серія «Хімія»* **2017**, 28 (51), 5-11.

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

Наукові праці у зарубіжних наукових фахових виданнях:

4. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V. Developing and validating a set of all-atom potential models for sodium dodecyl sulfate. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, 13 (6), 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.

5. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Character of localization and microenvironment of solvatochromic Reichardt's betaine dye in sodium *n*-dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micelles: molecular dynamics simulation study. *Langmuir* **2017**, 33 (33), 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.

6. **Farafonov, V. S.;** Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Solvatochromic betaine dyes of different hydrophobicity in ionic surfactant micelles:

Molecular dynamics modeling of location character. *Colloids Surf., A.* **2018**, 538, 583-592.

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

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

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

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях):

8. **Фарафонов, В.С.**; Лебедь, А.В. Изучение локализации иона тетрапропиламмония в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия методом молекулярно-динамического моделирования. Хімічні Каразінські читання – 2016 (ХКЧ'2016): VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2016 року, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків, **2016**, с. 195-196.

Здобувачем розроблена модель іона тетрапропіламонію, виконані МД моделювання мицели з адсорбованим іоном, визначені його характеристики, сформульовано зміст тези доповіді.

9. **Фарафонов, В.С.**; Лебедь, А.В. Разработка полноатомных потенциальных моделей для распространенных поверхностно-активных веществ. Сучасне матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика,

освіта: матеріали IV Міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції, 14-15 березня 2017 року, ПУЕТ, Полтава, **2017**, с. 51-52.

Здобувачем розроблені та валідовані потенціальні моделі двох ПАВ, сформульовано зміст тези доповіді.

10. **Фарафонов, В.С.**; Лебедь, А.В. МД моделирование стандартного индикатора Райхардта в мицеллярных растворах ПАВ. Хімічні Каразінські читання – 2017 (ХКЧ'2017): XIX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: Тези доповідей, 18-20 квітня 2017 року, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків, **2017**, с. 197-198.

Здобувачем виконані МД моделювання міцел із солубілізованим барвником Райхардта, визначена локалізація та орієнтація молекули барвника, сформульовано зміст тези доповіді.

11. **Фарафонов, В.С.**; Лебедь, А.В. Гидратированность слоя Штерна мицелл ионогенных ПАВ по данным МД моделирования. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: Всеукраїнська наукова конференція: Матеріали конференції, 17-18 березня 2017 року, Видавництво Житомирський національний університет імені Івана Франка, Житомир, **2017**, с. 73.

Здобувачем виконані МД моделювання міцел двох ПАВ та проведений аналіз результатів, сформульовано зміст тези доповіді.

12. **Farafonov, V. S.**; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Localization of the standard Reichardt's indicator in micelles of ionic surfactants from molecular dynamics simulations. Chemistry, physics and technology of surface: Ukrainian conference with international participation: Book of abstracts, 24-25 May 2017, Kyiv, **2017**, p. 54.

Здобувачем виконані МД моделювання міцел із солубілізованим барвником Райхардта, визначені характеристики молекули барвника, розглянуто трактування параметра полярності мицеллярних розчинів, сформульовано зміст тези доповіді.

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

Здобувачем виконані МД моделювання міцел із солюбілізованим барвником Райхардта в двох протолітичних формах, визначені характеристики барвника, зроблені висновки щодо його використання для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел, сформульовано зміст тези доповіді.

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

Здобувачем виконані МД моделювання двох протолітичних форм кислоотно-основних барвників 4-(4-дифенілазо)-2-нітрофенол і 4-н-гептадецил-7-гідроксикумарин у міцелах ПАР, визначені характеристики барвників, зроблені висновки щодо їх використання для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел, сформульовано зміст тези доповіді.

ДОДАТОК Б

Характеристики молекули індикатора метил-5-доксилстеарату,
солюбілізованої міцелами ПАР

Таблиця Б1

Склад мікрооточення групи NO[•] в міцелах ПАР.

міцели	вуглеводневе ядро	вода	головні групи ПАР
ДСН	$5,6 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,4$	$0,060 \pm 0,005$
ДТАБ	$6,63 \pm 0,09$	$2,4 \pm 0,11$	$1,2 \pm 0,10$

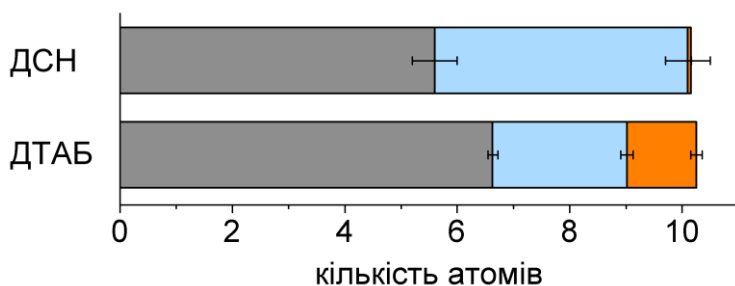
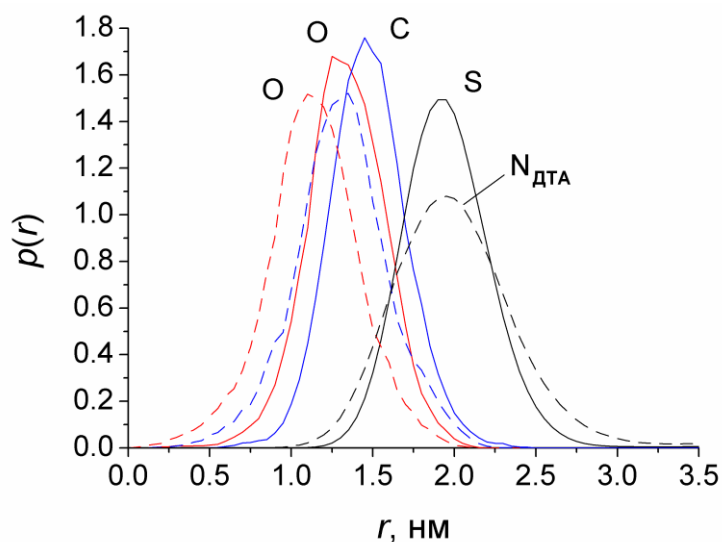
Рис. Б1 Склад мікрооточення групи NO[•] в міцелах ПАР.

Рис. Б2 ФРВ між ЦМ міцели та атомами O (у групі NO[•]) і C (у карбоксильній групі) МДС та атомами S (N) ПАР. Суцільні криві для міцел ДСН, пунктирні криві для міцел ДТАБ.

ДОДАТОК В

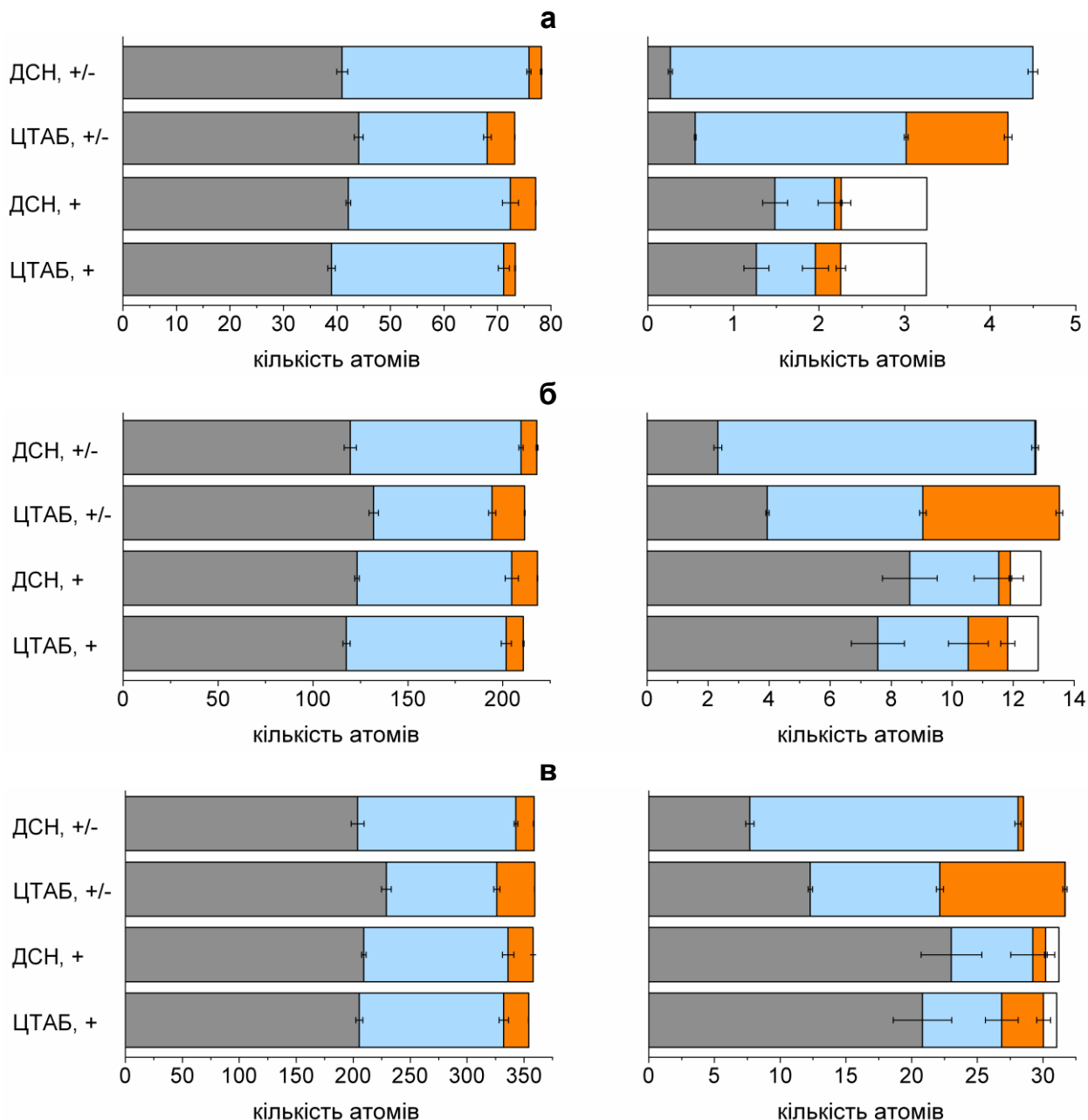
Характеристики сольватохромних барвників Райхардта,
адсорбованих міцелами ПАР

Рис. В1 Склад мікрооточення цвітер-іона і катіона BR-Ph у цілому (ліворуч) та їх атомів О (праворуч) при значеннях товщини мікрооточення d 0,3 нм (**а**); 0,4 нм (**б**); 0,5 нм (**в**). Секції відповідають (зліва направо): вуглеводневе ядро (сірий), вода (блакитний), головні групи (помаранчевий), атом Н гідроксильної групи (білий).

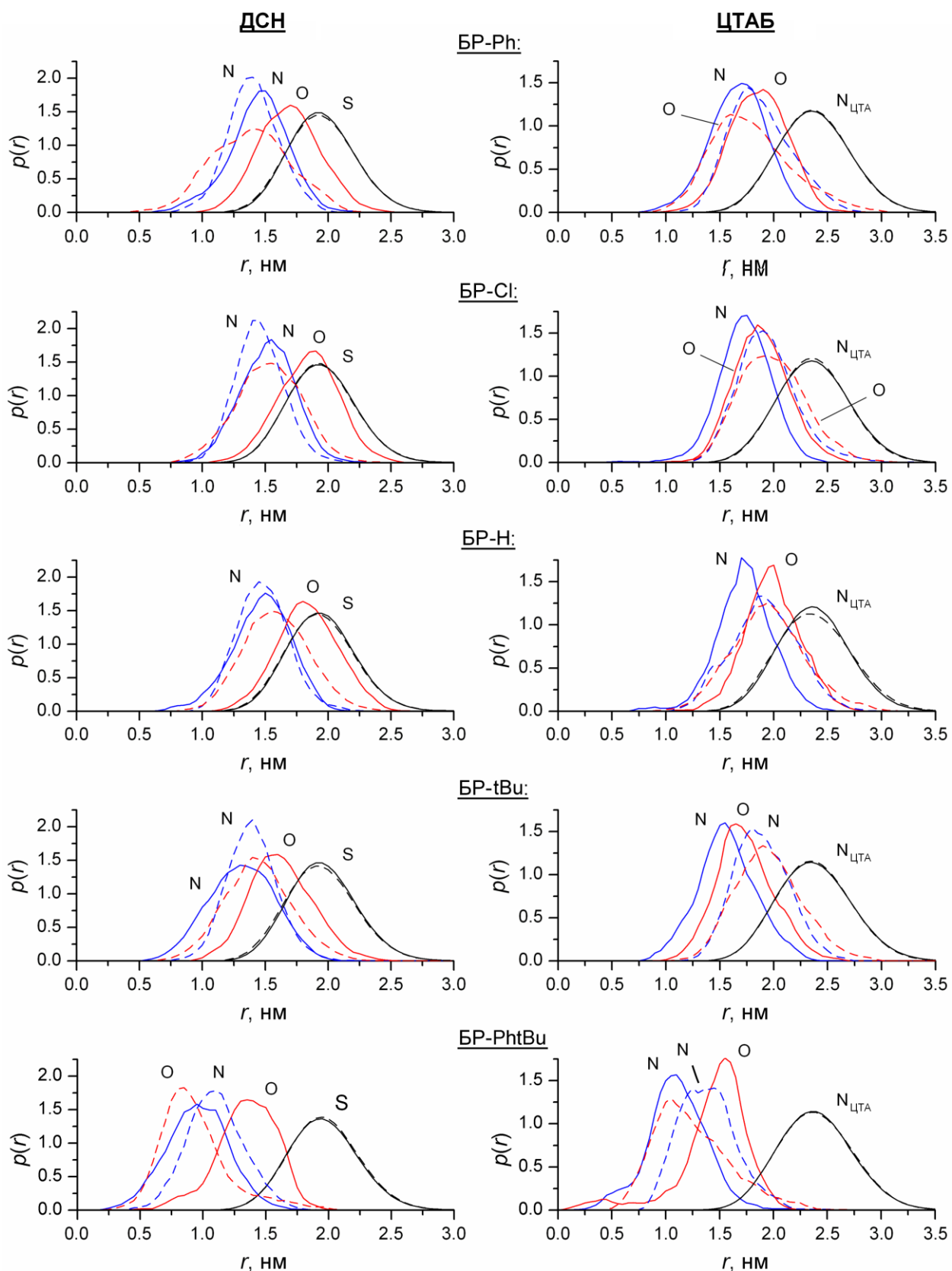


Рис. В2 Функції розподілу відстані між центром мас міцели та атомами N і O барвників Райхардта та атомами S (N) мономерів ПАР. Ліворуч: міцели ДСН; праворуч: міцели ЦТАБ. Суцільні криві для цвітер-іонних форм, пунктирні криві для катіонних форм.

ДОДАТОК Г
Характеристики іона тетрапропіламонію,
адсорбованого міцелами ДСН

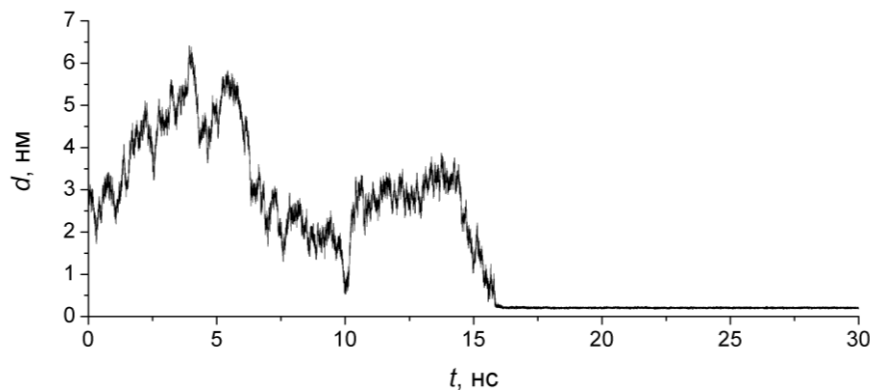


Рис. Г1 Залежність відстані між іоном $N(C_3H_7)_4^+$ і міцелою ДСН від часу в одному з моделювань.

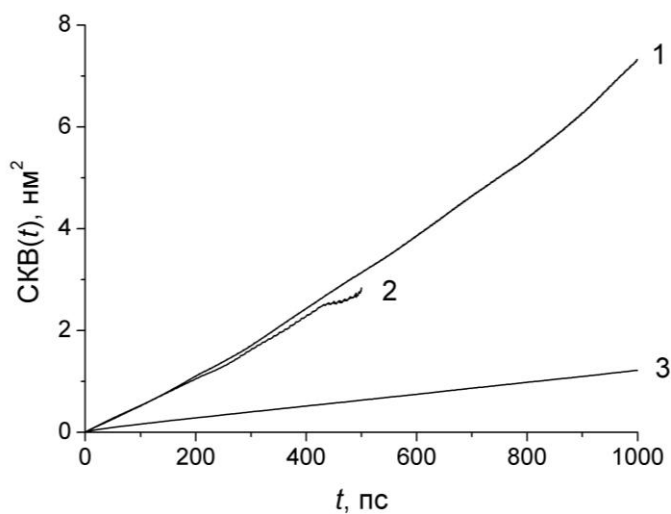


Рис. Г2 Графіки СКВ(t) іона $N(C_3H_7)_4^+$ у різних умовах. 1 — у чистій воді, 2 — у міцелярному розчині до адсорбції на міцелі, 3 — на поверхні міцели.

Таблиця Г1

Коефіцієнти дифузії іона $N(C_3H_7)_4^+$ у різних умовах.

	вода	розчин ДСН (до адсорбції)	поверхня міцели
$D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	1,2	1,0	0,2