

УДК 541.183

Макарова Р.А., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ И ДОДЕКАНОЛА С НИЗШИМИ СПИРТАМИ

Показана возможность образования молекулярных комплексов додецилсульфата натрия (ДСН) и додеканола (ДДК) с низшими спиртами (метилловый, этиловый и *n*-пропиловый). Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ рассчитаны энергетические характеристики и структура молекулярных комплексов. Средняя энергия водородных связей в комплексах ДСН×(РОН)₅ (-ΔE = 6,96 ÷ 9,05 ккал/моль) относится к средней по прочности, а в комплексах додеканола с низшими спиртами (-ΔE = 4,81 ÷ 6,06 ккал/моль) — к слабой.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, додеканол, низшие спирты, водородная связь, молекулярные комплексы, РМЗ.

Для регулирования процессов на межфазных границах обычно используют смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эффективность действия основного ПАВ можно усилить, применяя вспомогательные ПАВ, в качестве которых могут быть использованы различные низкомолекулярные вещества, такие как спирты, кислоты и др. [1, 2]. Известно [3, 4], что в смесях ПАВ часто наблюдается неидеальное поведение, которое может быть связано с синергизмом или антагонизмом. Это свойство смесей ПАВ широко используется в технологиях, поскольку именно смеси ПАВ являются более эффективными регуляторами свойств дисперсных систем (суспензии, эмульсии, пасты). Кроме того, во многих технологиях, связанных с дисперсными системами, применяют растворы сложного состава, в том числе водные растворы неэлектролитов.

Квантово-химические методы позволяют моделировать межмолекулярные взаимодействия в поверхностных слоях ПАВ [5], а также взаимодействие ПАВ с растворителем и тем самым прогнозировать регулируемую способность смесей ПАВ в дисперсных системах.

Для математического описания адсорбционных характеристик смесей ПАВ на границе раздела жидкость-газ используют аддитивную модель Файнермана–Миллера [6, 7], основное уравнение которой имеет вид:

$$\exp \bar{\Pi} = k_1 \exp \bar{\Pi}_1 + k_2 \exp \bar{\Pi}_2 - 1,$$

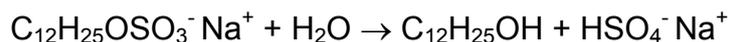
где $\bar{\Pi} = \Pi \omega / RT$, $\bar{\Pi}_1 = \Pi_1 \omega_1 / RT$, $\bar{\Pi}_2 = \Pi_2 \omega_2 / RT$ — безразмерные поверхностные давления смеси и индивидуальных растворов компонентов 1 и 2; Π , Π_1 , Π_2 — поверхностное давление смеси и индивидуальных растворов компонентов 1 и 2; $\Pi = \sigma_o - \sigma$, σ_o и σ — поверхностное натяжение растворителя и раствора; ω , ω_1 , ω_2 — парциальная молярная площадь поверхности смеси ПАВ и индивидуальных компонентов 1 и 2; k_1 и k_2 — коэффициенты.

Эта модель учитывает неидеальность поверхностного слоя, включая способность ПАВ переориентироваться и образовывать кластеры, однако она не учитывает возможность специфических взаимодействий между молекулами

ПАВ в смешанных адсорбционных слоях и взаимодействиях между молекулами ПАВ и растворителем.

В данной работе на примере додецилсульфата натрия и додеканола было проведено моделирование взаимодействий между ДСН/ДДК (ПАВ 1) и низшими спиртами (ПАВ 2) для прогнозирования процесса формирования поверхностных слоев ДСН на границе раздела водноспиртовой раствор–воздух.

Основной проблемой при работе с водными растворами додецилсульфата натрия является его гидролиз с образованием додеканола, который протекает по схеме [8]:



Образование в процессе измерения динамического поверхностного натяжения (σ) незначительного количества додеканола (порядка 0,05–0,10 ммоль/л) может вызвать понижение величины σ на 1–3 мН/м [8, 9]. Поэтому при изучении адсорбции ДСН из раствора следует учитывать, что на границе с воздухом адсорбционные слои состоят из смеси ДСН и додеканола.

Молекулярная геометрия и энергетические характеристики образования комплексов между ДСН, ДДК и ROH — ДСН×(ROH)₅ и ДДК×ROH — были рассчитаны на основе квантово-химического полуэмпирического метода PM3 с использованием пакета программ WIN MOPAC-2002 в рамках ограниченного метода Хартри-Фока.

Ранее [10] в результате квантово-химического моделирования взаимодействия додецилсульфата натрия с метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами было установлено, что наиболее прочные комплексы ДСН×(ROH)_{*n*} (*n* = 1–5) образуются при *n* = 5, и поэтому, в дальнейшем, именно ДСН×(ROH)₅ используется в сравнительном анализе межмолекулярных взаимодействий в водноспиртовых растворах ДСН.

Были проанализированы особенности образования водородной связи между атомами кислорода сульфогруппы додецилсульфата натрия как протоноакцептора и атомами водорода низших спиртов и воды для случая, когда сульфогруппа находится в состоянии контактной ионной пары (C₁₂H₂₅SO₄[−] Na⁺), т.е. когда заряд макроаниона (C₁₂H₂₅SO₄)[−] блокирован присутствием фонового электролита (NaCl). Это условие соответствует реальному состоянию додецилсульфата натрия в растворах, при котором этот ПАВ проявляет высокую эффективность действия [11].

Теплоту реакции комплексообразования, $\Delta(\Delta H)$, рассчитывали как разность теплот образования комплекса и исходных компонентов [12]. Для комплексов ДСН×(ROH)_{*n*} выражение имеет вид (для комплексов ДДК с ROH аналогично):

$$\Delta(\Delta H) = \Delta H [\text{ДСН} \times (\text{ROH})_n] - \Delta H (\text{ДСН}) - n \Delta H (\text{ROH}),$$

где $\Delta H [\text{ДСН} \times (\text{ROH})_n]$, $\Delta H (\text{ДСН})$ и $\Delta H (\text{ROH})$ — теплоты образования комплекса и составляющих его индивидуальных компонентов.

Для всех структур проводили полную оптимизацию геометрии. При расчете геометрических параметров (R_{H...O} — длина Н-связи; угол O...H-O между Н-связью и OH-группой спирта) использовали следующие критерии наличия водородных связей между молекулами спирта и ДСН/ДДК [12]:

$$R_{H...O} < 2.6 \text{ \AA} \text{ и } \angle O...H-O > 150^\circ.$$

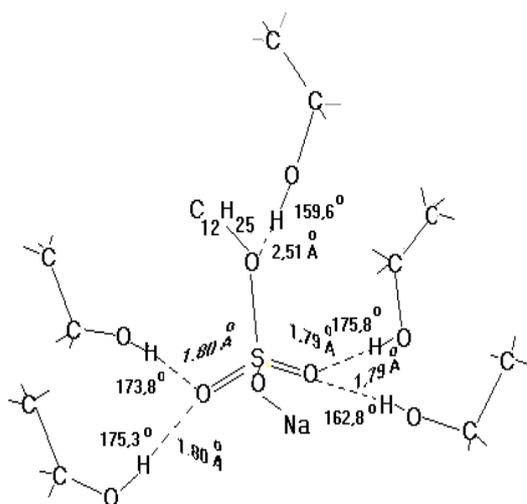


Рис. 1. Оптимизированная структура комплекса ДСН×(C₂H₅ОН)₅

На рисунке 1 приведена оптимизированная структура комплекса ДСН×(C₂H₅ОН)₅.

Согласно данным табл. 1, теплоты реакций образования комплексов ДСН×(ROH)₅ находятся в диапазоне $-\Delta(\Delta H) = 34,8 \div 45,3$ ккал/моль, а средняя энергия водородной связи $-\Delta E = -\Delta(\Delta H)/n = 7,0 \div 9,1$. Соответствующие величины для комплексов додеканола со спиртами, продуктов самоассоциации спиртов, а также комплексов последних с водой значительно меньше (табл. 2). Из этого следует, что при адсорбции

додецилсульфата натрия на границе раздела жидкость-газ преимущественный вклад в структуру адсорбционных поверхностных слоев должны вносить молекулярные взаимодействия между ДСН и спиртами.

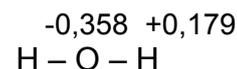
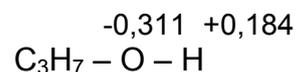
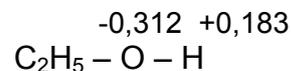
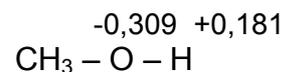
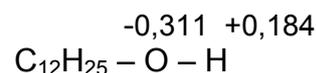
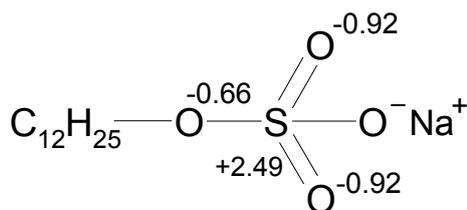
Таблица 1. Теплоты реакций образования, $-\Delta(\Delta H)$, и средняя энергия Н-связи, $-\Delta E$, молекулярных комплексов ДСН с низшими спиртами и водой

Комплекс	$-\Delta(\Delta H)$, ккал/моль	$-\Delta E$, ккал/моль
ДСН×(СН ₃ ОН) ₅	34,80	6,96
ДСН×(С ₂ Н ₅ ОН) ₅	43,90	8,78
ДСН×(С ₃ Н ₇ ОН) ₅	45,26	9,05
ДСН×(Н ₂ О) ₅	37,43	7,49

Таблица 2. Энергия Н-связи, $-\Delta E$, молекулярных комплексов додеканола со спиртами, продуктов самоассоциации спиртов и комплексов спиртов с водой

ROH	$-\Delta E$, ккал/моль		
	ДДК×ROH	ROH×ROH	ROH×H ₂ O
СН ₃ ОН	4,81	2,59	2,92
С ₂ Н ₅ ОН	5,84	6,37	3,20
С ₃ Н ₇ ОН	6,06	7,03	3,29
Н ₂ О	3,31	-	3,49

Средняя энергия Н-связи в комплексах ДСН×(ROH)₅ для этанола и *n*-пропанола заметно выше, чем для комплексов ДДК×ROH, ROH×H₂O и ROH×ROH. Высокие значения энергии Н-связи в комплексах ДСН с ROH, по-видимому, обусловлены величинами зарядов на атомах кислорода сульфогруппы ДСН, участвующих в ее образовании, которые значительно выше, чем величины зарядов на атомах кислорода ДДК, низших спиртов и воды (см. ниже).



Возможность образования комплексов ДСН и ДДК с низшими спиртами подтверждается данными расчетных ИК спектров (рис. 2). Значительное смещение в низкочастотную область полосы поглощения валентного колебания ОН-группы этанола ($\nu = 3908 \text{ см}^{-1}$) при взаимодействии с атомом кислорода сульфогруппы ДСН ($\nu = 3726 \text{ см}^{-1}$), $\Delta\nu = 182 \text{ см}^{-1}$, указывает на образование прочной межмолекулярной водородной связи. При взаимодействии с додеканолом полоса поглощения валентного колебания ОН-группы этанола смещается на $\Delta\nu = 80 \text{ см}^{-1}$.

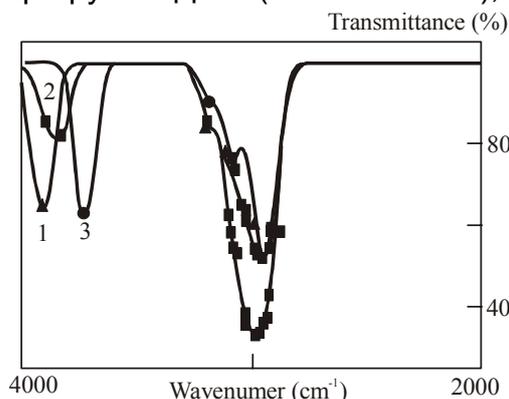


Рис. 2. Теоретические ИК-спектры по данным метода РМЗ: 1 — этанол, 2 — смесь (ДДК + этанол), 3 — смесь (ДСН + этанол)

Таким образом, квантово-химическим методом РМЗ доказана возможность образования комплексов додецилсульфата натрия и додеканола с низшими спиртами. Согласно предложенной в работе [12] классификации различают слабую ($-\Delta E = 0,5 \div 4-6$ ккал/моль), среднюю ($-\Delta E = 4-6 \div 15$ ккал/моль) и сильную ($-\Delta E = 15 \div 60$ ккал/моль)

водородную связь. Полученные в нашей работе расчетные данные, позволяют считать водородную связь в комплексах додецилсульфата натрия с низшими спиртами ($-\Delta E = 6,96 \div 9,05$ ккал/моль) средней по прочности, а в комплексах додеканола со спиртами ($-\Delta E = 4,81 \div 6,06$ ккал/моль) — слабой.

Литература

1. Williams J.M. // *Langmuir*, 1991. — V. 7. — N 7. — P. 1370–1374.
2. Chennamsetty N., Bock H., Scanu L.F., Siperstein F.R., Gubbins K.E. // *J. Chem. Phys.*, 2005. — V. 122. — P. 094710–094714.
3. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3-d ed. N.Y.: J. Willey & Sons, 2004. — 214 p.
4. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Щукин Е.Д. // *Коллоид. журн.*, 1996. — Т. 58. — № 2. — С. 188–192.
5. Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B. // *J. Phys. Chem. B.*, 2002. — V. 106. — № 1. — P. 121–124.
6. Fainerman V.B., Miller R., Aksenenko E.V. // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002. — V. 96. — P. 339–344.
7. Miller R., Fainerman V.B., Aksenenko E.V. // *Colloids and Surfaces*, 2004. — V. 242 A. — P. 123–126.

8. Bethell D., Fessey R.E., Namwindwa E. // J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2001. — № 2. — P. 1489–1491.
9. Lunkenheimer K., Fruhner H., Theil F. // Colloids Surfaces A, 1993. — V. 76. — P. 289–294.
10. Хилько С.Л., Макарова Р.А., Рыбаченко В.И. // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія, 2009. — Вип. 13(152). — С. 8–13.
11. Файнерман В.Б. // Успехи химии, 1985. — Т. 54. — № 10. — С. 1613–1631.
12. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982. — 312 с.

© Макарова Р.А., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И., 2010

Поступила в редакцию 10.09.2009 г.

УДК 539.192

Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б. (ДонНТУ)

СУПЕРПОЗИЦИОННО-АДДИТИВНЫЙ ПОДХОД В ОПИСАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

В данной работе изучена возможность применения суперпозиционно-аддитивного подхода в расчетах термодинамических параметров (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) образования и димеризации алканов, жирных спиртов, тиоспиртов, аминов, жирных и цис-моноеновых карбоновых кислот на поверхности раздела вода/воздух. Теоретической основой суперпозиционно-аддитивного подхода является постулат о существовании атомов в молекулах. Основная идея этого подхода базируется на трансферабельности и аддитивности атомных свойств в молекуле и заключается в том, что при мысленном наложении (суперпозиции) двух молекулярных графов свойства атомов остаются неизменными. В случае, когда одна и та же суперпозиция графов может быть достигнута разными способами, появляется возможность, зная структуру и свойства трех молекул (ионов, радикалов, кластеров) рассчитать соответствующие свойства четвертой молекулы (иона, радикала, кластера) без построения аддитивных схем. Показано, что возможно использование различных суперпозиционно-аддитивных схем, но наиболее корректные результаты дают те схемы, которые характеризуются максимальным перекрытием молекулярных графов. Метод был апробирован для широкого круга замещенных алканов.

Ключевые слова: суперпозиционно-аддитивный метод, термодинамические параметры, замещенные алканы, кластеры, монослои, поверхность раздела фаз вода/воздух.

Теоретические предпосылки суперпозиционно-аддитивного подхода

В настоящее время разнообразные аддитивные схемы находят самое широкое применение при расчетах тех или иных молекулярных характеристик [1–6]. В то же время предлагаемый в данной работе суперпозиционно-аддитивный подход является принципиально новым инструментом для проведения подобных вычислений. Его теоретической основой является