

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ПАР-БАРВНИК І ФОРМУВАННЯ ГІБРИДНИХ МІЦЕЛ

Досліджено фізико-хімічні закономірності взаємодії катіонних і аніонних барвників (родамін 6Ж, еозин К, пірометен 580) з аніонними та катіонними поверхнево-активними речовинами (цетилтриметиламоній бромід й додецилсульфат натрію) в предміцелярному стані із застосуванням методу оптичної спектроскопії. Оцінено кількість молекул барвника, солюбілізованих в міцели і величини рівноважної константи формування комплексів ПАР-барвник. Показано, що при однаково заряджених компонентах системи кулонівські сили відштовхування значно понижують величини констант формування комплексів відносно протилежно заряджених пар.

**Ключові слова:** барвник, поверхнево-активна речовина, йонна пара, гібридні міцели.

Дослідження природи взаємодії аніонних та катіонних барвників і протилежно заряджених поверхнево-активних речовин (ПАР) є важливим для розуміння комбінованих електростатичних і гідрофобних взаємодій, характерних для біологічних систем та фізико-хімічних процесів [1], які, зокрема, відбуваються і при формуванні оптично-активних органо-неорганічних мезоструктурних золь-гель плівок [2; 3]. Спектральні зміни, які спостерігали при взаємодії таких систем при концентраціях, нижче критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), пояснюється різними типами взаємодій: утворенням йонних пар, агрегацією барвників, утворенням гібридних міцел, самоскладанням комплексів ПАР-барвник тощо [4–9]. Таким чином, природа взаємодії ПАР-барвник носить суперечливий характер.

При виготовленні композитних мезопористих чи мезоструктурних матеріалів гібридні міцели виступають як структурно-напрямні агенти, що визначають напрям золь-гель синтезу гібридних матеріалів і, як наслідок, їхні структурні та спектрально-люмінесцентні характеристики. Характер взаємодії ПАР-барвник є причиною зміни спектрів поглинання барвників [7–9], появи нових смуг поглинання, є наслідком рівноваги між мономерами ПАР, барвниками, агрегатами барвників, комплексами ПАР-барвник і барвниками, солюбілізованих міцелярними розчинами.

У протилежно заряджених системах виникають електростатичні сили і в результаті їхнього існування – утворюється йонна пара ПАР-барвник [8]. На рис. 1 наведено приклад йонної пари (комплекса) аніонного барвника еозин К й катіонної ПАР цетилтриметиламоній бромід.

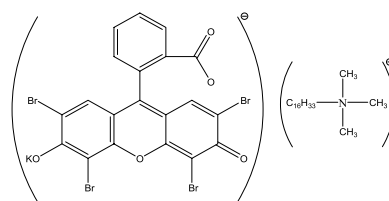


Рис. 1. Структура йонної пари ЕК:СТАВг

Метою роботи було дослідження характеру взаємодії між різно- та однаково зарядженими частками ПАР і барвників і встановлення закономірностей утворення комплексів ПАР-барвник, подальші перетворення яких призводять до формування гібридних міцел.

### Експериментальна частина

Флюоресцентні барвники родамін 6Ж (Rh6G), еозин К (ЕК), пірометен 580 (PM580) і поверхнево активні речовини: цетилтриметиламоній бромід

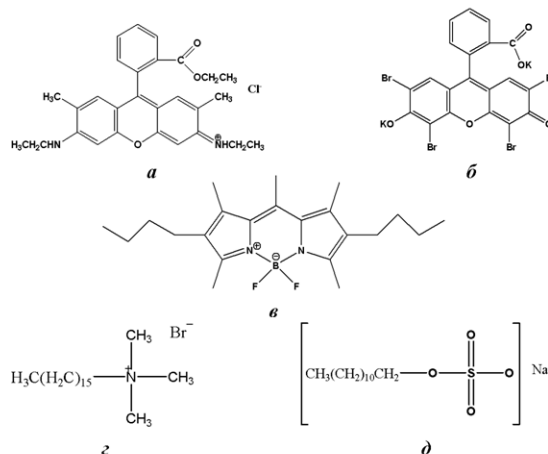


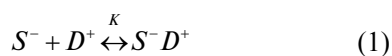
Рис. 2. Структурні формули Rh6G (а), ЕК (б), PM580 (в), СТАВ (з), SDS (д)

(СТАВr) і додецилсульфат натрію (SDS) виробництва Merck, Німеччина використовували без подальшого очищення. На рис. 2 наведено структурні формули речовин.

Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Specord 210 (Analytic Jena AG) з кюветою у 2 см у діапазоні 380–700 нм. Значення ККМ розчинів ПАР-барвник визначали за ізотермами поверхневого натягу, визначеного методом відриву кільця. Концентрацію кожного барвника підтримували постійною,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрацію ПАР змінювали в діапазоні 0,05–2 в шкалі ККМ. Для використаних ПАР у водному розчині значення ККМ становили 0,335 і 2,39 г/л для СТАВr і SDS, відповідно.

Величину рівноважної константи утворення ( $K$ ) йонної пари ПАР-барвник оцінювали для субміцелярних концентрацій ПАР. Згідно з літературними даними [10], при таких концентраціях ймовірно утворення комплексів  $xS^+yD^-$ , де  $x/y < 2$ , а  $S^+$  і  $D^-$  молекули ПАР і барвника, відповідно. Такі агрегати будуть наслідком утворення йонних пар  $D^- \cdot S^+$ .

Утворення комплексу  $S^+D^-$  між молекулами поверхнево-активної речовини  $S^+$  та молекулами барвника  $D^-$  можна представити у вигляді рівняння



Цей рівноважний процес характеризується константою рівноваги  $K$ , яка зв'язана з рівноважними концентраціями  $[S^+]$ ,  $[D^-]$  та  $[S^+D^-]$ :

$$K = \frac{[S^+D^-]}{[S^+][D^-]} \quad (2)$$

Припускаючи, що барвник  $D^-$  та утворюваний комплекс  $S^+D^-$  мають однакову довжину хвилі поглинання, та враховуючи, що поглинання відбувається за законом Бугера–Ламберта–Бера, рівноважна концентрація комплексу  $[S^+D^-]$  може бути визначена із співвідношення:

$$[S^+D^-] = \frac{A_0 - A}{\ell(\varepsilon_0 - \varepsilon)} = \frac{\Delta A}{\alpha} \quad (3),$$

де  $A_0$ ,  $A$  – оптичні густини чистого барвника та у присутності ПАР відповідно;

$\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  – відповідні коефіцієнти екстинції;

$\ell$  – довжина кювети.

Враховуючи, що загальна концентрація поверхнево-активної речовини  $C_S$  та загальна концентрація барвника  $C_D$  пов'язані з їхніми рівноважними концентраціями такими співвідношеннями  $C_S = [S^+] + [S^+D^-]$  та  $C_D = [D^-] + [S^+D^-]$ , константу рівноваги можна записати так:

$$K = \frac{\Delta A / \alpha}{(C_S - \Delta A / \alpha)(C_D - \Delta A / \alpha)} \quad (4)$$

Стандартна енергія Гібса ( $\Delta G^0$ ) утворення комплексу ПАР-барвник була розрахована за рівнянням:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5)$$

Приблизне число солубілізованих молекул ( $n$ ) барвника одною міцелою можна розрахувати, використовуючи рівняння:

$$n = \frac{[D_m]}{[M]}, \quad (6)$$

$$[M] = \frac{C_S - C_{ККМ}}{N} \quad (7),$$

де  $[D_m]$  – концентрація солубілізованого барвника;  $[M]$  – концентрація міцел;  $C_S$  – загальна концентрація ПАР;  $N$  – агрегаційне число ПАР. Значення агрегаційного числа використовували таке, як для ПАР за відсутності барвника. Значення агрегаційних чисел для СТАВr та SDS становить 80 та 63, відповідно [9].

Концентрацію солубілізованого барвника вираховували за рівнянням:

$$[D_m] = \frac{A_0 - A}{(\varepsilon_0 - \varepsilon)\ell} \quad (8),$$

де  $A_0$ ,  $A$  – оптичні густини чистого барвника та в розчині з ПАР, відповідно;  $\varepsilon_0$  – коефіцієнт екстинції розчину барвника,  $\varepsilon$  – коефіцієнт екстинції солубілізованого барвника за  $C_S > C_{ККМ}$ ,  $\ell$  – довжина кювети.

## Результати та їх обговорення

Взаємодію Rh6G із SDS та СТАВr можна простежити за зміною значень ККМ (табл. 1)

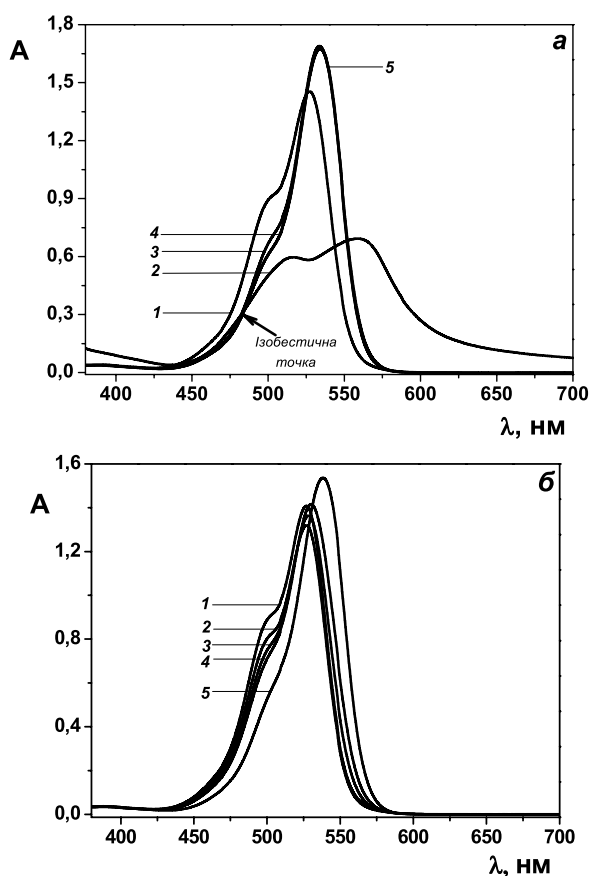
Таблиця 1. Критична концентрація міцелоутворення додецилсульфата натрію та цетилтриметиламоній броміду у присутності барвників

Барвник	ПАР	ККМ, моль/л
Rh6G	СТАВr	$8,5 \cdot 10^{-4}$
	SDS	$2,2 \cdot 10^{-3}$
ЕК	СТАВr	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	SDS	$4,0 \cdot 10^{-3}$

У розведених розчинах Rh6G перебуває у мономерній формі. На рис. 3а представлено спектри поглинання водного розчину Rh6G за різних концентрацій SDS. З рисунка видно, що у водному розчині барвник має максимум поглинання при 527 нм (поглинання мономеру) і плече при 503 нм. У присутності  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л SDS відбувається зменшення оптичної густини розчину. Одночасно спостерігається зміна форми спектра: максимум поглинання батохромно зміщується на 33 нм, а плече набуває форми смуги при 515 нм. Новоутворений максимум (515 нм) може

бути наслідком димеризації барвника у присутності ПАР. Отже, спектральні зміни пов'язані, вірогідно, з утворенням комплексів (ПАР-барвник), що сприяє зниженню сил відштовхування, з підвищенням гідрофобних взаємодій та дією ван-дерваальсових сил між однаково зарядженими молекулами барвників. Такі асоціати можуть викликати предміцелярну агрегацію ПАР і збільшувати сольобілізацію барвника. Наявність ізобестичної точки в спектрах розчинів Rh6G-SDS при 484 нм пов'язано з формуванням комплексу Rh6G:SDS = 1:1.

Із збільшенням концентрації SDS ( $\geq 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) збільшується інтенсивність поглинання, а максимум смуги батохромно зміщується на 7 нм, що може бути підтвердженням сольобілізації молекул барвника мицелярними розчинами ПАР.



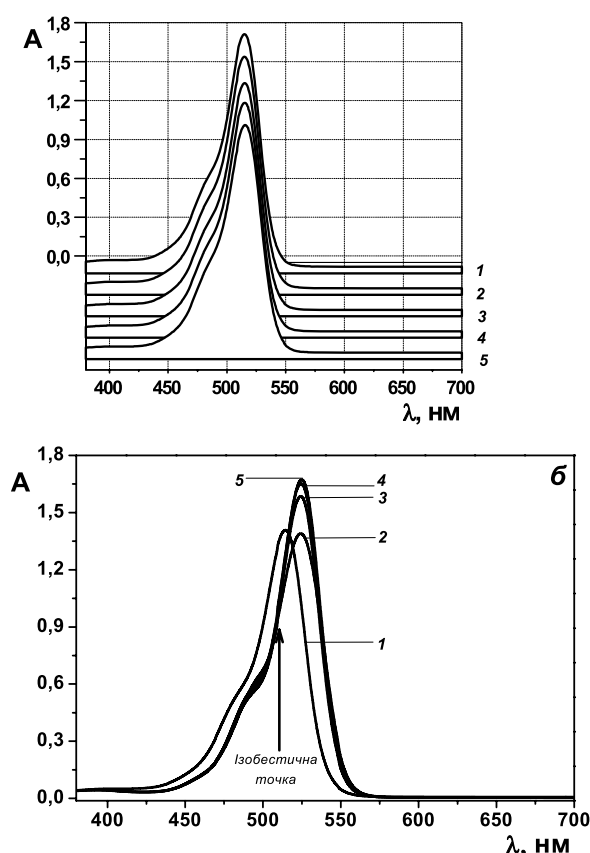
**Рис. 3.** Спектри поглинання водних розчинів Rh6G із SDS (а) та СТАВr (б).  $C_{\text{Rh6G}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{\text{ПАР}}$  моль/л: 1 – 0; 2 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{-1}$ ;  $\ell = 0,2$  см

При додаванні СТАВr до розчину барвника (рис. 3б) спостерігали невелике збільшення інтенсивності максимуму поглинання. Це можна пояснити тим, що сили відштовхування між однаково зарядженими молекулами барвника та СТАВr сильніші, ніж гідрофобні взаємодії та сили Ван-дер-Ваальса, і тому ми не спостеріга-

ли утворення стабільних йонних асоціатів. При максимальній концентрації СТАВr (0,1 моль/л) зменшується інтенсивність максимуму при 503 нм, а максимум основної смуги поглинання батохромно зміщується на 11 нм, що може бути свідченням інкорпорування барвника в мицели СТАВr.

Мономерна аніонна форма ЕК в розчинах проявляється смугою поглинання при 514 нм (рис. 4а). З рисунка видно, що оптичні характеристики ЕК в присутності SDS ідентичні характеристикам чистого барвника. Це означає, що сили відштовхування між однаково зарядженими молекулами барвника і SDS сильніші за гідрофобні взаємодії між ними.

Форма спектра поглинання ЕК у присутності СТАВr ідентична формі спектра чистого барвника (рис. 4б). Однак батохромне зміщення максимуму і збільшення його інтенсивності при збільшенні концентрації СТАВr, а також наявність ізобестичної точки (при 506 нм) є свідченням утворення нестійкої йонної пари ЕК:СТАВr = 1:1 та сольобілізації барвника в мицели (батохромне зміщення та гіперхромний ефект).



**Рис. 4.** Спектри поглинання водних розчинів ЕК із SDS (а) та СТАВr (б).  $C_{\text{ЕК}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{ПАР}}$  моль/л: 1 – 0; 2 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{-1}$ ;  $\ell = 0,2$  см

Пірометен 580 у розведених розчинах існує в нейтральній формі з максимумом поглинання 490 нм. Виходячи з особливостей структури, барвник залежно від полярності розчину може бути в катіонній або аніонній формі. Спектри поглинання чистого РМ580 та в присутності СТАВr і SDS представлені на рис. 5а і рис. 5б, відповідно. Можна очікувати, що в розчинах катіонного і аніонного ПАР спектральні властивості РМ580 будуть змінюватись залежно від типу ПАР. Так, при низьких концентраціях поверхнево-активної речовини ( $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) ми спостерігали гіпсохромний зсув на 9 нм (СТАВr) та 10 нм для (SDS). Зі зростанням концентрації ПАР ( $\geq 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) вага максимуму в короткохвильовій області падає, виникає новий максимум поглинання при 524 нм, який при концентрації ПАР 0,1 моль/л набуває максимальної інтенсивності. При 490 нм (СТАВr) і 492 нм (SDS) характерне існування ізобестичних точок, що пов'язано з формуванням комплексу РМ580:ПАР = 1:1. Збільшення максимуму при 524 нм і його інтенсивності зі зростанням концентрації ПАР є свідченням сольобілізації молекул барвника в міцелі поверхнево-активних речовин.

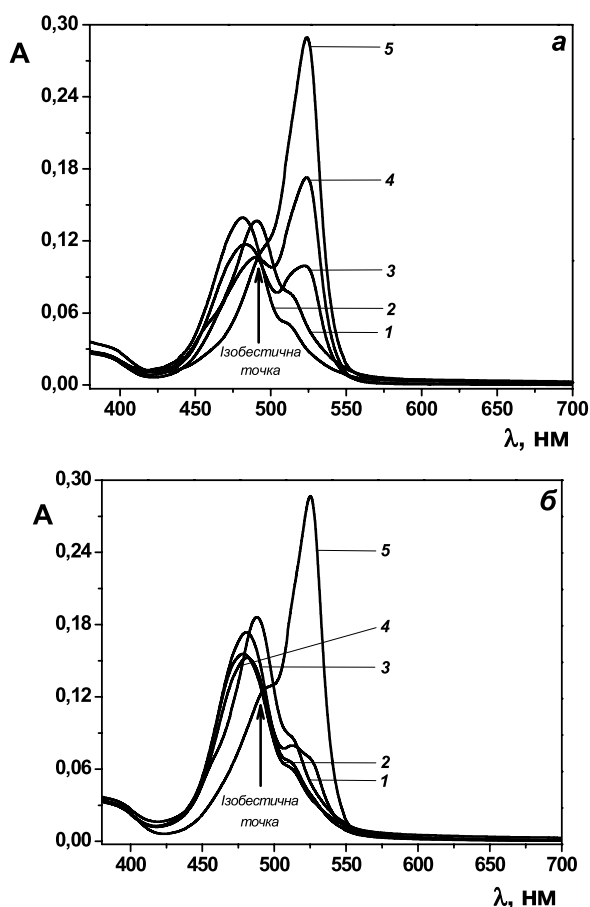


Рис. 4. Спектри поглинання водних розчинів РМ 580 з СТАВr (а) та SDS (б).  $C_{\text{PM580}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{ПАР}}$  моль/л: 1 – 0; 2 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{-1}$ ;  $\ell = 0,2$  см

У табл. 2 наведено величини константи та вільної енергії Гібса утворення комплексу ПАР-барвник.

Таблиця 2. Значення константи та стандартної енергії Гібса утворення йонної пари ПАР-барвник

Барвник	ПАР	K, л/моль	$-\Delta G^0$ , кДж/моль
Rh6G	SDS	$(7,91 \pm 0,06) \cdot 10^4$	$27,96 \pm 0,02$
	СТАВr	–	–
ЕК	SDS	–	–
	СТАВr	$(9,95 \pm 0,06) \cdot 10^2$	$17,11 \pm 0,01$
PM580	SDS	$(1,76 \pm 0,09) \cdot 10^4$	$24,23 \pm 0,12$
	СТАВr	$(1,30 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$17,77 \pm 0,12$

Порівняння значень вільної енергії утворення комплексів ПАР-барвник для СТАВ та SDS показує, що для катіонного ПАР величина  $\Delta G^0$  удвічі вища, ніж для аніонного. Такий факт може бути інтерпретовано як збільшення стабільності комплексів у розчинах, які мають у своєму складі катіонний ПАР і потребують значно менше енергії на їх формування.

У табл. 3 наведено експериментальні дані оптичної густини барвників у водних розчинах та мицелярних розчинах ПАР, а також розрахована кількість молекул барвника, сольобілізованих мицелю ПАР.

Таблиця 3. Значення оптичних густин барвників у водних розчинах ( $A_0$ ) та в мицелярних розчинах ПАР (A), та молекул барвника (n), сольобілізованих мицелю

Барвник	ПАР	$A_0$	A	n
Rh6G	SDS	1,292	1,672	1
	СТАВr	1,352	1,422	0,1
ЕК	SDS	1,793	1,765	0,5
	СТАВr	1,034	1,653	1
PM580	SDS	0,164	0,153	1
	СТАВr	0,051	0,173	0,1

Як видно з таблиці, число молекул барвника, сольобілізованого мицелярними розчинами ПАР, які мають такий самий з барвником заряд, менше 1. Це може свідчити про те, що електростатичні сили відштовхування між розчинами однозаряджених ПАР та барвника є сильнішими за інші можливі типи взаємодії (гідрофобні, ван-дерваальсові) в мицелярних розчинах і тому сольобілізації в таких системах неможлива.

### Висновки

Досліджено фізико-хімічні закономірності взаємодії катіонних і аніонних барвників (родамін 6Ж, еозин К, пірометен 580) з йонними поверхнево-активними речовинами (цетилтриметиламоній бромід й додецилсульфат натрію) в передмицелярному стані із застосуванням методу оптичної спектроскопії.

Показано, що наявність ізобестичної точки в спектрах поглинання систем, з протилежно зарядженими іонами ПАР та барвника, можуть бути свідченням утворення іонних пар у співвідношенні 1:1. При високих концентраціях ПАР ( $C_{\text{ПАР}} \geq \text{ККМ}$ ) відсутність змін у спектрах поглинання є свідченням солубілізації барвників міцелярними розчинами ПАР. Розраховано рівноважні константи та енергія Гібса утворення іонних пар. Високі значення констант утворення комплексних систем Rh6G-SDS, ЕК-СТАВr, РМ580-SDS та РМ580-СТАВr свідчать про силь-

ну взаємодію між протилежно зарядженими молекулами ПАР та барвника. У випадку однаково заряджених компонентів системи, результати вимірювань  $\Delta A$  не призводять до дійсних величин константи утворення іонної пари, що вказує на існування кулонівських взаємодій, які перешкоджають утворенню зазначеної іонної пари.

Встановлено дуалізм заряду пірометену 580 залежно від полярності розчину ПАР: в присутності катіонної ПАР він проявляє властивості аніонного, а в присутності аніонної ПАР-катіонного барвника.

#### Список літератури

1. Mechanically induced generation of counterions inside surface-grafted charged macromolecular films / O. Azzaroni, B. Trappmann, R. P. Van, F. Zhou // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 7440–7445.
2. Tikhonov E. A. Spectroscopic manifestation of dye pair interaction at high concentration in structurally organized SiO<sub>2</sub> films / E. A. Tikhonov, G. M. Telbiz // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2011. – Vol. 535. – P. 82–92.
3. Mesostructured hybrid organic–inorganic thin films / L. Nicole, C. Bossier, D. Grosso, C. Sanchez // *J. Mater. Chem.* – 2005. – Vol. 15. – P. 3598–3602.
4. Simoncic B. A study of anionic dye–cationic surfactant interactions in mixtures of cationic and nonionic surfactants / B. Simoncic, M. Kert // *Dyes and Pigments.* – 2002. – Vol. 54. – P. 221–237.
5. Chirila E. Spectrometric studies about some dyes — anionic surfactant interactions in aqueous solutions / E. Chirila, I. Carazeanu, S. Dobrinas // *Talanta.* – 2000. – Vol. 53. – P. 271–275.
6. Rathman J. F. Counterion binding on mixed micelles: effect of surfactant structure / J. F. Rathman and J. F. Scamehorn // *Langmuir.* – 1987. – Vol. 3. – P. 372–377.
7. Guan Y. Ionic self-assembly of dye-surfactant complexes: influence of tail lengths and dye architecture on the phase morphology / Y. Guan, M. Antonietti, C. F. J. Faul // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 5939–5945.
8. Sarkar M. Studies on the interaction of surfactants with cationic dye by absorption spectroscopy / M. Sarkar, S. Poddar // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 221. – P. 181.
9. Bielska M. Dye-surfactant interaction in aqueous solutions / M. Bielska, A. Sobczynska, K. Prochaska // *Dyes and Pigments.* – 2009. – Vol. 80. – P. 201–205.
10. Neumann M. The interaction of cationic dyes with anionic surfactants in the premicellar region / M. Neumann, M. Gehle // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1990. – Vol. 135. – No. 1. – P. 209–217.

*E. Leonenko, G. Telbiz, V. Grebennikov, V. Ordynsky*

### PHYSICO-CHEMICAL REGULARITY OF INTERACTION DYE-SURFACTANT AND FORMATION OF HYBRID MICELLE

*Physico-chemical regularity of interaction of cationic and anionic dyes (rhodamine 6G, eosin K pirometen 580) with ionic and cationic surfactants (cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate) in predmicellar range using optical spectroscopy method was investigated. A number of dye molecules solubilized in the micelle size and formation of dye-surfactant complexes was estimated. It is shown, that for single-charged components the repulsive force of Coulomb interaction can significantly reduce the value of constant relative to the formation of complexes with oppositely charged pairs.*

**Keywords:** dye, surfactant, ionic pairs, hybrid micelle.

*Матеріал надійшов 21.07.2013*