

Invloed van vezelmaterialen op het halochromisme van ethyloranje: een experimentele en computationele studie

Thierry De Meyer

Promotoren: prof. dr. ir. Karen De Clerck, prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck
Begeleiders: Lien Van der Schueren, dr. ir. Bart De Sterck

Masterproef ingediend tot het behalen van de academische graad van
Master in de ingenieurswetenschappen: materiaalkunde

Vakgroep Textielkunde
Voorzitter: prof. dr. Paul Kiekens

Vakgroep Toegepaste Fysica
Voorzitter: prof. dr. ir. Christophe Leys

Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2010-2011





Dit onderzoekswerk werd uitgevoerd binnen het Centrum voor Moleculaire Modelling en de Vakgroep Textielkunde.

Woord vooraf

Het is nu bijna een jaar geleden dat ik als “textielen in spe” afweek van het geëffende pad en een zijspoor opwandelde. Vrij snel stond ik voor een grote poort waarachter zich de mij volledig onbekende wereld van de computationele chemie bevond. Gewapend met een basiskennis natuurkunde en een vage herinnering aan de naam “Schrödinger” zette ik de eerste stap. Wat begon als duwen op een knopje, de computer laten rekenen en kijken naar het resultaat, resulteerde al snel in het besef hoe groot en rijk deze nieuwe wereld wel was. Ook al heb ik gedurende het jaar kennis opgedaan en nieuwe technieken geleerd om de vele hindernissen te overkomen, weet ik maar al te goed dat ik mij nog maar op het topje van de ijsberg bevind. Daarom zal ik de volgende jaren ditzelfde pad blijven bewandelen, in de hoop deze wereld nog beter te doorgronden. Ongetwijfeld zullen er zich ook langs dit pad verschillende zijsporen bevinden en zal ik steeds nieuwsgierig om het hoekje kijken...

Voor het tot stand komen van dit werk ben ik mijn promotoren Karen De Clerck en Veronique Van Speybroeck zeer erkentelijk. Naast de noodzakelijke materiële steun, kon ik bij beide steeds rekenen op hulp en raadgevingen. Aan interesse in mijn onderzoek ontbrak het hen zeker niet, integendeel, ik werd steeds bijgestuurd wanneer nodig. Ik waardeer ten zeerste hun tijd en moeite om voor mij en mijn thesisonderwerp een toekomst te verzekeren. Wat dat laatste betreft mag ik uiteraard ook Michel Waroquier niet vergeten.

Speciale dank gaat uit naar mijn begeleiders Lien Van der Schueren en Bart De Sterck. Lien was voor mij als een draad van Ariadne in het kluwen van trappen en gangen van de vakgroep Textielkunde. Mij wegwijs maken in de laboratoria, de werking van de toestellen uitleggen en soms zelfs meermaals per dag de trap oplopen om mij in het labo een handje toe te steken, zijn slechts enkele voorbeelden van de vele keren dat ik op haar kon rekenen. Daarnaast kon ik ook steeds bij haar terecht met vragen over de onzekere toekomst, iets wat ik ook zeker het vermelden waard vind.

Ik ben er zeker van dat het verkennen van die “nieuwe wereld” veel moeizamer zou verlopen zijn indien Bart mij niet bij ieder probleem te hulp gekomen was. Ook al zeggen ze dat er geen domme vragen bestaan, ben ik zeker dat ik er aan Bart, vooral in het begin, voldoende gesteld heb. Maar hij verloor nooit zijn geduld en was voor mij een ideale gids. Het is immers niet vanzelfsprekend iemand in een thesisjaar, naast het voorbereiden van eigen doctoraat, volledig nieuwe materie bij te brengen.

Beiden hebben ze dit werk keer op keer herlezen en verbeterd, waardoor het niveau dat deze scriptie gehaald heeft, mede dankzij hun inzet is.

Ook al was de afstand een grote hindernis, toch waren de gesprekken met Karen Hemelsoet steeds constructief. Veel dank gaat ook uit naar Ewald Pauwels. Na de goede begeleiding tijdens het keuzevak, bleef hij interesse tonen in mijn onderwerp en hulp bieden bij de dynamicasimulaties. Bij het Centrum voor Moleculaire Modelling kreeg ik verder ook van Wim Dewite en Jeroen Van der Mynsbrugge veel steun.

Dan wil ik nog Lieve Van Landuyt, Sabine De Bouver en Katrien Ver Eecke bedanken, voor het delen van hun expertise en ervaring, en Thomas Van de Putte, voor het verhelpen van de computerproblemen.

En dan zijn er uiteraard ook mijn jaargenoten en vrienden: Karen, Iline, Sofie en David en mijn vroegere ‘klasgenootjes’ Lennart, Kristof, Thomas, Jeroen en Stijn. Het was tevens aangenaam om mijn bureau te delen met Jeroen, Frédéric en Thomas. Naast het delen van lief en leed tijdens het werken aan deze scriptie, konden we samen onze problemen in een gezellige kroeg vergeten, waardoor ik de dag nadien nieuwe moed had om terug te keren naar de realiteit.

En, *last but not least*, wil ik ook mijn ouders eens op een voetstukje zetten. Het is vanzelfsprekend dat ik zonder hun continue steun deze laatste vijf jaar niet zou doorgekomen zijn. Ik zal hun eeuwig dankbaar blijven om mij deze kans te geven.

Natuurlijk bent ook u, lezer, bedankt om dit werk ter hand te nemen. Hopelijk bent u op het einde van deze scriptie, net zoals ik, even gefascineerd!

Thierry, 6 juni 2011

“Het leven is zo eenvoudig, maar de mensen hebben het zo ingewikkeld gemaakt”

- Louis Couperus (1863-1923)

Toegankelijkheidsverklaring

De auteur geeft de toelating deze masterproef voor consultatie beschikbaar te stellen en delen van de masterproef te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting de bron uitdrukkelijk te vermelden bij het aanhalen van resultaten uit deze scriptie.

Thierry De Meyer, 6 juni 2011

INVLOED VAN VEZELMATERIALEN OP HET HALOCHROMISME VAN ETHYLORANJE: EEN EXPERIMENTELE EN COMPUTATIONELE STUDIE

Thierry De Meyer

Promotoren: Prof. dr. ir. Karen De Clerck, Prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck

Begeleiders: Dr. ir. Bart De Sterck, Ir. Lien Van der Schueren

Scriptie ingediend tot het behalen van de academische graad van

Master in de ingenieurswetenschappen: materiaalkunde

Vakgroep Textielkunde

Voorzitter: Prof. dr. Paul Kiekens

Vakgroep Toegepaste Fysica

Voorzitter: Prof. dr. ir. Christophe Leys

Academiejaar 2010-2011

Samenvatting

In deze scriptie wordt het effect van de omgeving op het halochromisme van ethyloranje bestudeerd. Het doel is om de verandering van de halochrome shift in verschillende omgevingen (vast - vloeibaar - textielvezel) te verklaren. In oplossing vertoont het experimentele UV-VIS-spectrum van ethyloranje een piekverschuiving van 473 nm naar 507 nm wanneer de pH zakt van 5 naar 3. Samen met Ramanspectra wees dit op een structuurverandering van de molecule.

Door experimentele UV-VIS-spectra te vergelijken met berekende, kon de meest waarschijnlijke protonatiesite achterhaald worden. Ook waren gasfasemodellen succesvol om de algemene trends te voorspellen. Om de experimentele resultaten beter te reproduceren, moest het solvent in rekening gebracht worden. Dit werd eerst gedaan via een continu polarizeerbaar solvent model (IEF-PCM). Het verschil in golflengte tussen neutrale en geprotoneerde vorm werd door deze berekeningen vergelijkbaar met het experiment, maar de golflengtes waren nog te laag. Het expliciet in rekening brengen van het solvent via een QM/MM dynamicsimulatie gaf het beste resultaat, waarbij de experimentele golflengtes nagenoeg perfect gereproduceerd werden.

Ethyloranje werd ook aangeverfd op katoen en polyamide om de invloed op de halochrome eigenschappen te bestuderen. Experimenteel werd op basis van UV-VIS- en Ramanspectra bepaald dat er op katoen nagenoeg geen interactie is tussen kleurstof en textielvezel. Op polyamide vertoonden de UV-VIS- en Ramanspectra een verschuiving ten opzichte van oplossing, wat wees op een interactie. Door het berekenen van interactie-energieën met DFT-methoden kon geconcludeerd worden dat ethyloranje inderdaad sterk interageert met polyamide.

Trefwoorden: textiel, azokleurstoffen, ethyloranje, spectroscopie, TD-DFT, QM/MM, moleculaire dynamica

The halochromic behaviour of Ethyl Orange as a function of molecular environment: a combined theoretical and practical study

Thierry De Meyer

Supervisor(s): Prof. dr. ir. Karen De Clerck, Prof. dr. ir. Veronique Van Speybroeck, Dr. ir. Bart De Sterck, Ir. Lien Van der Schueren

Abstract—In this paper, the influence of the molecular environment on the halochromism of ethyl orange is described. Experimental UV-VIS and Raman spectra were measured, showing a halochromic shift in different environments (solid - liquid - fiber). *In vacuo* calculations proved to be successful in assigning the most probable protonation site. A QM/MM dynamic simulation combined with PCM TD-DFT calculations is able to reproduce the experimental UV-VIS spectrum. Experimentally measured UV-VIS and Raman spectra pointed at a strong interaction between the dye and polyamid, which was also confirmed by DFT calculations.

Keywords— textiles, azo dyes, ethyl orange, spectroscopy, TD-DFT, QM/MM, molecular dynamics

I. INTRODUCTION

The interest in halochromic dyes arises from their possible application in intelligent textiles. The change in colour from such materials is easy to perceive and can be used as a first warning signal. The application of pH indicators on conventional textile materials has created very usable sensors.[1] The experimental techniques used in this work to analyse interactions are UV-VIS and Raman spectroscopy. Azo dyes have recently also been the subject of molecular modeling studies. In these studies, DFT-methods (and more precisely, B3LYP) proved useful in predicting UV-VIS and Raman spectra.[2] The goal of this research is to describe the change in halochromic behavior of ethyl orange (Figure 1) as a function of molecular environment. Advanced molecular models will serve as a theoretical background to explain the experimental results.

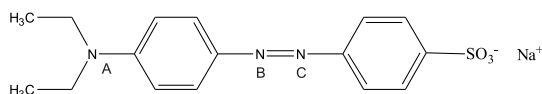


Fig. 1. Lewis structure of ethyl orange

II. METHODOLOGY

A. Computational methods

All *in vacuo* calculations in this research were carried out in Gaussian09,[3] using the B3LYP electronic structure method with a 6-31+G(d,p) basis set.[4, 5] When a more accurate description of van der Waals interactions is required, B97D/6-311++G(d,p) was used.[6] QM/MM calculations were carried out in the CP2K software package, using the standard algorithms.[7] Ethyl orange (QM-level) is surrounded by a water box of 44.9 x 33.8 x 39.7 Å containing 1830 water molecules

(MM-level). For the interaction between the QM and MM region, electrostatic embedding is used. Implicit solvation is modeled by using IEF-PCM and the SMD parameter set.[8] UV-VIS spectra were calculated with TD-DFT, using 30 excited states.

B. Experimental methods

Ethyl orange was supplied by Sigma-Aldrich, cotton by Utex-bel and polyamid 6 and 6.6 by Concordia Textiles. The dyeing machine used in this work is a Labomat from Mathis. Cotton was dyed at 2 %omf and polyamid 6/66 at 0.5 %omf. All fabrics were dyed with a liquid ratio of 50:1, using containers of 100 ml. Experimental UV-VIS spectra were measured by the spectrophotometer Lambda 900 from Perkin-Elmer. Transmission measurements in solution are recalculated to absorbance and reflection measurements on fabrics to Kubelka-Munk. The device used for measuring Raman spectra was a Spectrum GX from Perkin-elmer, which uses a Nd-YAG laser with primary emission in the NIR region at 1064 nm.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Ethyl orange in aqueous solution

In aqueous solution, the experimental UV-VIS spectrum of ethyl orange was measured and showed a shift from 473 nm at pH 5 to 507 nm at pH 3 (Figure 2). This points to a structural change, which was confirmed by experimental Raman spectra. At this point, the nature of this structural change as well as the influence of the solvent on the UV-VIS-spectra were still unclear. To interpret these spectra, molecular modeling was used.

In a first step, gas phase calculations were performed. The change in structure of ethyl orange (Figure 1) in acidic environment can be ascribed to a protonation on one or more of the three nitrogen atoms (A, B and C). By comparing the calculated UV-VIS spectra for all protonated forms, it was concluded that only a single protonation on the sites B or C could explain the experimental transition. Protonation on site C proved to be energetically more favorable by 18 kJ/mol, because of an energetically feasible resonance structure. These gas phase calculations succeeded in predicting the general change in the UV-VIS spectra (from 411 nm to 497 nm) and in determining the most favorable protonation site. In order to reproduce the experimental spectra more accurately, solvent effects were included in the calculations.

When IEF-PCM was applied to the neutral form of ethyl orange, the maximum absorption wavelength changed to 453nm.

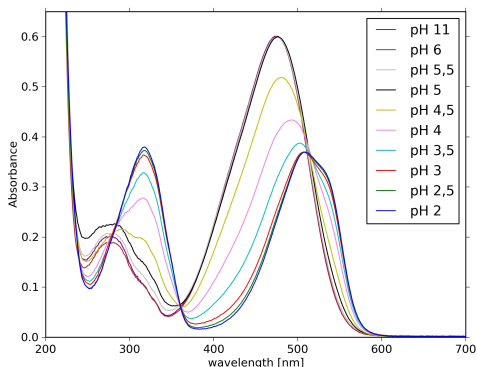


Fig. 2. Experimental UV-VIS spectrum of ethyl orange in aqueous solution at different pH-values

For the protonated form at site C, the maximum was at 470 nm. Even though the absolute change in wavelength is now comparable to the change in experiment, the values of the wavelengths are too low. In an attempt to improve this result, a dynamic simulation of ethyl orange solvated in water was performed, so as to include explicit solvation, temperature effects and flexibility of the system. After equilibration, 41 snapshots were taken from a simulation of 1.5 ps (consisting of 3000 steps of 0.5 fs) for the neutral form and 43 snapshots for the protonated form. From each snapshot the UV-VIS spectrum was calculated and an average of these spectra, together with the experimental spectra at pH 11 and pH 2, is shown in Figure 3. The maximum of the absorption peak of the neutral form is 469 nm and 510 nm for the dye protonated at site C. Compared to the 473 nm and 507 nm in experimental measurements, this is a remarkable result.

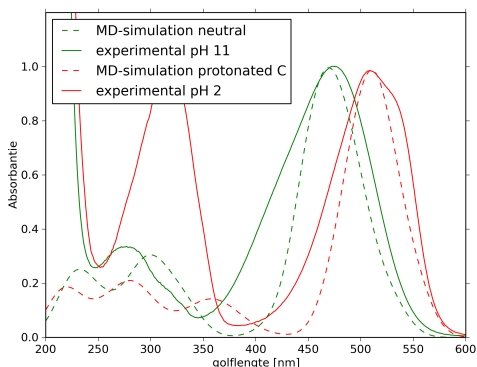


Fig. 3. Comparison of experimental UV-VIS spectra with the average spectra from the molecular dynamics simulations (calculated from snapshots)

B. Interaction with textile fibres

To examine the change in halochromism, three commercially important fabrics were chosen: cotton and polyamid 6 and 6.6. Ethyl orange was first dyed on cotton. Examining the UV-VIS spectra, almost no difference was noticeable in the maximum absorption wavelengths. The Raman spectra also showed no change in molecular structure of the

dye in the cotton matrix. The UV-VIS spectra of polyamid 6 and 6.6 dyed with ethyl orange showed different absorption characteristics: there were different maximum absorption wavelengths and a much more acidic environment was needed to get the colour shift. The Raman spectra showed different peaks on polyamid than in solution or powder, proving there was indeed an interaction. The Raman spectra also changed from basic to acidic environment, again showing that the colour change is indeed due to a change in molecular structure. This interaction was calculated between a piece of polyamid 6 ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$) and ethyl orange (with B97D). The interaction Gibbs free energy of the structure shown in Figure 4 was calculated to be up to 105 kJ/mol, proving the interaction found in the experimental Raman spectra. This simple model could not reproduce the experimental change in UV-VIS or Raman spectra and further research is thus required.

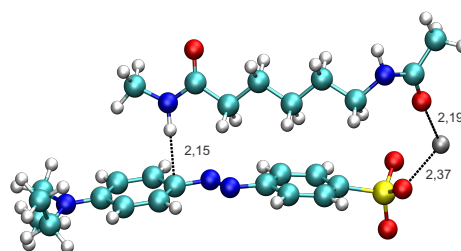


Fig. 4. Possible interaction of polyamid 6 with ethyl orange (distances are in Å)

IV. CONCLUSION

In this paper, experimentally measured UV-VIS and Raman spectra showed a change in halochromic properties. A combination of QM/MM dynamics and PCM TD-DFT calculations succeeded in reproducing the experimental UV-VIS spectrum. An experimental explanation was given for the changes in spectra when ethyl orange was dyed to polyamid. This research can serve as a starting point for further analysis of dyes in textile matrices.

REFERENCES

- [1] Van der Schueren, L. and De Clerck, K. *Textile Research Journal* **80**(7), 590–603 (2010).
- [2] Abbott, L. C., Batchelor, S. N., Oakes, J., Gilbert, B. C., Whitwood, A. C., Smith, J. R. L., and Moore, J. N. *Journal of Physical Chemistry A* **109**(12), 2894–2905 (2005).
- [3] Gaussian 09 Revision A.02, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [4] Becke, A. D. *Journal of Chemical Physics* **98**(7), 5648–5652 (1993).
- [5] Chengteh, L., Weitao, Y., and Parr, R. G. *Physical Review B (Condensed Matter)* **37**(2), 785–789 (1988).
- [6] Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **27**(15), 1787–1799 (2006).
- [7] {<http://cp2k.berlios.de/>}.
- [8] Marenich, A. V., Cramer, C. J., and Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry B* **113**(18), 6378–6396 (2009).

Inhoudsopgave

Woord vooraf	i
Toegankelijkheidsverklaring	iv
Samenvatting	v
Extended Abstract	vi
Inhoudsopgave	viii
Lijst van figuren	xii
Lijst van tabellen	xvii
Lijst met gebruikte afkortingen	xviii
1 Inleiding	1
1.1 Kleurvariërend textiel	1
1.1.1 Kleurvariërende materialen	1
1.1.2 De zuurtegraad	1
1.1.3 pH-sensitieve kleurstoffen	3
1.2 Azokleurstoffen	4
1.2.1 Kleur	4
1.2.2 E/Z-isomerie	5
1.2.3 Tautomerie	6
1.3 Modelleren van pH-sensitieve kleurstoffen	6
1.4 Doelstelling	8
2 Theoretische methodiek	10
2.1 Kwantummechanische methoden	10
2.1.1 Born-Oppenheimerbenadering	11
2.1.2 Hartree-Fock	11
2.1.3 Dichtheidsfunctionaaltheorie	12
2.1.4 Basissets	13
2.2 Continue Solventmodellen	14
2.3 Moleculaire dynamica	15

2.3.1	De ergodische hypothese	15
2.3.2	Moleculaire Mechanica	16
	Bindende interacties	16
	Niet-bindende interacties	17
2.4	QM-MM methoden	18
2.5	Praktische uitvoering	19
2.5.1	Gasfase berekeningen	19
	Optimalisaties	19
	Vibrationele spectra	19
	UV-VIS spectra	19
2.5.2	Moleculaire dynamica	20
3	Experimentele methodiek	21
3.1	Het verfproces	21
3.1.1	Vlotverhouding en hoeveelheid kleurstof	21
3.1.2	Kleurmetingen	22
	Absorbantie	22
	Kubelka-Munk	23
	Lab-waarden	23
3.1.3	Vibrationele spectroscopie	23
3.1.4	Uitputting	24
3.1.5	Waterechtheid	24
3.2	Materialen	24
3.2.1	Polymeren	24
3.2.2	pH-indicatoren	25
3.2.3	Zuren en basen	25
3.2.4	Perfixan	25
3.3	Experimentele methoden	25
3.3.1	pH-metingen	25
3.3.2	UV-VIS Spectroscopie	27
3.3.3	IR Spectroscopie	27
3.3.4	Raman Spectroscopie	27
3.3.5	Verfproeven	28
3.3.6	Bepalen waterechtheid	28
4	Keuze van de kleurstof	29
4.1	Voorwaarden	29
4.1.1	Goede substantiviteit	29
4.1.2	Goed gedefinieerd Ramanspectrum	29
4.2	Screening	30
4.2.1	Resultaten	30
4.3	Ethyloranje	32
4.4	Optimalisatie verfproces	32

4.4.1	Katoen	32
4.4.2	Polyamide	34
4.4.3	Wol	36
4.5	Conclusie	36
5	Gasfaseberekeningen	37
5.1	Ethyloranje	37
5.2	Protonering	37
5.3	Invloed op structuurparameters	39
5.4	Energieberekeningen	40
5.5	Vergelijking vorm A en C	42
5.5.1	Bepaling van het aantal geëxciteerde toestanden	42
5.5.2	UV-VIS-spectra van vormen A en C	44
5.5.3	Ramanspectra van vormen A en C	44
5.6	Protonering SO_3^-	46
5.7	Conclusie	47
6	Experimentele en theoretische spectra van ethyloranje in oplossing	48
6.1	UV-VIS-spectra in oplossing	48
6.2	Ramanspectra in poedervorm en oplossing	49
6.3	Statische UV-VIS-berekeningen	52
6.3.1	Gasfase	52
6.3.2	PCM	54
6.4	Dynamicasimulaties	56
6.4.1	Bespreking parameters	57
6.4.2	Radiale distributiefuncties	58
6.4.3	UV-VIS-spectra op basis van dynamica	60
	Vorm A	60
	Vorm C	62
6.5	Conclusie	64
7	Interactie van ethyloranje met polyamidevezels	65
7.1	Halochromisme van ethyloranje geleverd op polyamide	65
7.2	Ramanspectra van polyamide	69
7.2.1	Polyamide 6	69
7.2.2	Polyamide 6.6	70
7.2.3	pH-verandering	70
7.3	Modelleren van de interactie met polyamide	74
7.4	Verdere modellen	77
7.5	Geverfd op wol	78
7.6	Conclusie	79

8	Interactie van ethyloranje met katoenvezels	80
8.1	Halochromisme van ethyloranje geveerd op katoen	80
8.2	Raman	83
8.3	Conclusie	86
9	Algemene conclusie en toekomstperspectief	87
A	Ramanspectra kleurstoffen	90
B	Radiale distributiefuncties	98
	Bibliografie	102

Lijst van figuren

1.1	Verloop van de pH-waarde van de huid na een brandwonde	2
1.2	Lewisstructuur van Azobenzeen	4
1.3	Schematische weergave van elektronentransitie door invallend foton	5
1.4	Twee mogelijke overgangen van Z- naar E-isomeer	5
1.5	Azo/hydrazontautomerie bij azokleurstoffen met een fenolgroep	6
1.6	Azo/hydrazontautomerie bij azokleurstoffen met een naftolgroep	6
1.7	Azonium/ammoniumtautomerie bij geprotoneerde azokleurstoffen met een aminogroep, waarbij het azoniumtautomeer gestabiliseerd is door resonantie	7
2.1	Schematische weergave voor definitie oneigenlijke dihedraal, gebruikt om planaire groepen te definiëren	17
3.1	Schematische voorstelling van het temperatuurverloop tijdens de verfproeven	22
4.1	Ramanspectrum van katoen geverfd met cresolrood (voorbeeld van een kleurstof met een lage Ramanintensiteit)	31
4.2	Ramanspectrum van katoen geverfd met neutraalrood (voorbeeld van een kleurstof met een sterk afwijkende basislijn)	31
4.3	Verskil in kleurdiepte van katoen geverfd met 2% omf ethyloranje door de toevoeging van Perfixan aan het verfbad of als nabehandeling	34
4.4	Kleurdiepte van katoen geverfd met ethyloranje bij verschillende hoeveelheden kleurstof (Perfixan toegevoegd aan het verfbad)	35
4.5	UV-VIS-spectra van polyamide 6.6 geverfd met ethyloranje bij verschillende vlotverhoudingen en hoeveelheden kleurstof	35
4.6	Uitputting van ethyloranje geverfd op polyamide 6.6 bij verschillende vlotverhoudingen en hoeveelheden kleurstof	36
5.1	Lewisstructuur van ethyloranje (vorm A)	37
5.2	Geoptimaliseerde gasfasestructuur van vorm A (B3LYP/6-31+G(d,p))	38
5.3	Lewisstructuren van mogelijk geprotoneerde vormen van ethyloranje	38
5.4	Geoptimaliseerde gasfasestructuur van enkelgeprotoneerde (B-D) en dubbelgeprotoneerde vormen (E-G) van ethyloranje (B3LYP/6-31+G(d,p))	39
5.5	Vorm A met enkele atomen aangeduid voor bespreking structuurparameters	39
5.6	Energieverschillen van de mogelijke, geprotoneerde structuren van ethyloranje (vormen B-G) met vorm A (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	41

5.7	UV-VIS-spectra van vorm A bij verschillend aantal geëxciteerde toestanden (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	43
5.8	Overgang van HOMO naar LUMO bij excitatie van vorm A (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	43
5.9	UV-VIS-spectra van vormen A en C (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	44
5.10	Overgang van HOMO naar LUMO bij excitatie van vorm C (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	45
5.11	Ramanspectra van vormen A en C met aanduiding van de belangrijkste pieken (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	45
5.12	Geoptimaliseerde structuur van ethyloranje met H_3O^+ in plaats van het natrium tegenion (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	46
5.13	UV-VIS-spectra van vorm A en vorm A met H_3O^+ in plaats van het natrium tegenion (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	46
5.14	Ramanspectra van vorm A en vorm A met H_3O^+ in plaats van het natrium tegenion (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	47
6.1	UV-VIS-spectra van ethyloranje in waterige oplossing bij verschillende pH-waarden (experimenteel)	49
6.2	Ramanspectra van ethyloranje in poedervorm: neutraal en aangezuurd (experimenteel)	50
6.3	Vergelijking Ramanspectra van ethyloranje in poedervorm en oplossing bij pH 5 (experimenteel)	51
6.4	Vergelijking Ramanspectra van ethyloranje in zure poedervorm en oplossing bij pH 2 (experimenteel)	51
6.5	Ramanspectra van ethyloranje in waterige oplossing bij pH 2 en pH 5 (experimenteel)	52
6.6	UV-VIS-spectra van vorm A en enkelgeprotoneerde vormen van ethyloranje, vormen B-D , (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	53
6.7	UV-VIS-spectra van vorm A en dubbelgeprotoneerde vormen van ethyloranje, vormen E-G (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	53
6.8	UV-VIS-spectra van vorm A berekend met CAM-B3LYP, M06 en B3LYP, zowel met als zonder PCM (steeds met 6-31+G(d,p) basisset)	54
6.9	UV-VIS-spectra van vorm C berekend met CAM-B3LYP, M06 en B3LYP (steeds met PCM en 6-31+G(d,p) basisset)	55
6.10	UV-VIS-spectra van vorm C bij verschillend aantal geëxciteerde toestanden (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	55
6.11	Voornaamste overgang in het UV-gebied bij excitatie van vorm C (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p), overgang van energieniveau 88 naar 100)	56
6.12	Ethyloranje (vorm A) en een deel van de waterbox (na optimalisatie)	57
6.13	Verloop van behouden grootheid en temperatuur gedurende dynamicsimulatie	57
6.14	RDF van zuurstofatomen (afkomstig van water) rond het natrium tegenion tijdens dynamicsimulatie	58

6.15	Cumulatieve RDF van zuurstofatomen (afkomstig van water) rond het natrium tegenion tijdens dynamicasimulatie	59
6.16	Omringing van het natriumion door 5 watermoleculen (snapshot uit dynamicasimulatie)	59
6.17	Uitgemiddeld UV-VIS-spectrum van vorm A op basis van 41 snapshots uit de dynamicasimulatie (met en zonder PCM, B3LYP/6-31+G(d,p)) versus het experimenteel spectrum bij pH 11 (pieken genormaliseerd op 1)	61
6.18	Lewisstructuur van vorm A met aangeduide massamiddelpunten	61
6.19	Verloop van hoek A-B-C en dihedraal a-b-c-d gedurende de dynamicasimulatie van vorm A	61
6.20	Uitgemiddeld UV-VIS-spectrum van vorm C zonder natrium tegenion op basis van 43 snapshots uit de dynamicasimulatie (met en zonder PCM, B3LYP/6-31+G(d,p)) versus het experimenteel spectrum bij pH 2 (pieken genormaliseerd op 1)	62
6.21	Verloop van hoek A-B-C en dihedraal a-b-c-d gedurende de dynamicasimulatie van vorm C	63
6.22	Verloop van de afstand van het proton tot het vlak gedefinieerd door a, b en c en de dihedraal tussen a, b, c en het proton gedurende de dynamicasimulatie van vorm C	63
7.1	Lewisstructuur van polyamide 6	65
7.2	Lewisstructuur van polyamide 6.6	65
7.3	UV-VIS-spectra van polyamide 6 geleverd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden (experimenteel, genormaliseerd)	66
7.4	Foto van polyamide 6 geleverd met ethyloranje bij pH 2 (links) en pH 6 (rechts)	67
7.5	UV-VIS-spectra van polyamide 6.6 geleverd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden (experimenteel, genormaliseerd)	67
7.6	Foto van polyamide 6.6 geleverd met ethyloranje bij pH 2 (links) en 6 (rechts)	68
7.7	UV-VIS-spectra van ethyloranje in oplossing en geleverd op polyamide 6 en polyamide 6.6 bij pH 5 (experimenteel, genormaliseerd)	68
7.8	UV-VIS-spectra van ethyloranje in oplossing en geleverd op polyamide 6 en polyamide 6.6 bij pH 2 (experimenteel, genormaliseerd)	69
7.9	Ramanspectra van blanco polyamide 6 en polyamide 6 geleverd met ethyloranje, samen met de Ramanspectra van ethyloranje in oplossing en in poedervorm (experimenteel)	71
7.10	Ramanspectra van blanco polyamide 6.6 en polyamide 6.6 geleverd met ethyloranje, samen met de Ramanspectra van ethyloranje in oplossing en in poedervorm (experimenteel)	72
7.11	Ramanspectra van polyamide 6 en 6.6 geleverd met ethyloranje bij pH 5 en 2 (experimenteel)	73
7.12	Lewisstructuur van N-methylacetamide	74
7.13	Lewisstructuur van het model voor polyamide 6	74

7.14	Mogelijke interactiesites van N-methylacetamide met ethyloranje (alle afstanden zijn weergegeven in Å), berekend met B3LYP/6-31+G(d,p)	75
7.15	Mogelijke interactiesites van het gedeelte van polyamide 6 met ethyloranje (alle afstanden zijn weergegeven in Å), berekend met B97D/6-311++G(d,p)	76
7.16	UV-VIS-spectra van wol geveerd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden (experimenteel, genormaliseerd)	78
7.17	Foto van wol geveerd met ethyloranje bij pH 2 (links) en pH 6 (rechts)	79
8.1	Lewisstructuur van cellulose	80
8.2	UV-VIS-spectra van katoen geveerd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden, waarbij Perfixan toegevoegd werd aan het verfbad (experimenteel, genormaliseerd)	81
8.3	UV-VIS-spectra van katoen geveerd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden, zonder toevoeging van Perfixan (experimenteel, genormaliseerd)	82
8.4	Foto van de kleurovergang van katoen geveerd met ethyloranje (zonder toevoeging van Perfixan) bij pH 2 (boven) en pH 6 (onder)	83
8.5	Ramanspectra van blanco katoen en katoen geveerd met ethyloranje (pH 5, zonder Perfixan), samen met ethyloranje in oplossing (pH 5) (experimenteel)	84
8.6	Ramanspectra van blanco katoen en katoen geveerd met ethyloranje (pH 2, zonder Perfixan), samen met ethyloranje in aangezuurde poedervorm (experimenteel)	84
8.7	Ramanspectra van katoen geveerd met ethyloranje bij pH 5 en 2 (experimenteel)	85
A.1	Ramanspectrum van alizarinerood geveerd op katoen	90
A.2	Ramanspectra van Aurine	91
A.3	Ramanspectra van Broomcresolpaars	92
A.4	Ramanspectra van Broomthymolblauw	93
A.5	Ramanspectra van Cresolrood	94
A.6	Ramanspectra van Ethyloranje	95
A.7	Ramanspectra van Methylrood	96
A.8	Ramanspectrum van Neutraalrood op katoen	97
B.1	RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond de twee stikstofatomen van de azobinding	99
B.2	Cumulatieve RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond de twee stikstofatomen van de azobinding	99
B.3	RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond het stikstofatoom van de aminegroep	100
B.4	Cumulatieve RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond het stikstofatoom van de aminegroep	100
B.5	RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond een zuurstofatoom van SO_3^-	101

B.6	Cumulatieve RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond een zuurstofatoom van SO_3^-	101
-----	--	-----

Lijst van tabellen

3.1	Geteste pH-indicatoren met het gebied waar de kleurovergang plaats heeft, samen met de kleuren waartussen de overgang gebeurt	25
3.2	Lewisstructuren van de geteste pH-indicatoren	26
4.1	Samenvatting van de resultaten van de screening: beoordeling substantiviteit en bruikbaarheid Ramanspectrum (+: goed, ±: matig en -: onbruikbaar) . . .	32
4.2	Resultaten van de waterrechtheidstest van katoen geleverd met ethyloranje: verschil tussen de toevoeging van Perfixan aan het verfbad of als nabehandeling .	33
5.1	Belangrijkste verandering in structuurparameters door protonering van ethyloranje, vormen A-G (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	40
7.1	Interactie-energieën van N-methylacetamide met ethyloranje (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))	77
7.2	Interactie-energieën van het model voor polyamide 6 met ethyloranje (gasfase, B97D/6-311++G(d,p))	77

Lijst met gebruikte afkortingen

DFT	Dichtheidsfunctionaaltheorie
FT	<i>Fourier Transform</i> , Fourier getransformeerd
HF	Hartree-Fock
HOMO-LUMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital - Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> Hoogst bezette molecuair orbitaal - Laagst onbezette molecuair orbitaal
IR	Infrarood
K-M	Kubelka-Munk
MM	<i>Molecular Mechanics</i> , Moleculaire mechanica
NIR	Nabije infrarood
omf	<i>On Mass Fiber</i>
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i> , Polarizeerbaar continuuamodel
QM	<i>Quantum Mechanics</i> , Kwantummechanica
UV	Ultraviolet licht
VIS	<i>Visible light</i> , zichtbaar licht

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Kleurvariërend textiel

1.1.1 Kleurvariërende materialen

De kleurwijziging van kledij onder invloed van de omgeving is een effect dat reeds lang gekend is.^[1] Dit kleurvariërend gedrag wordt echter door de consument niet gewaardeerd.^[2] In het kader van intelligent textiel kunnen deze stoffen toch positief aangewend worden.

Een kleurvariatie is eenvoudig waar te nemen en kan op die manier dienen als een eerste waarschuwing. Wanneer kleurvariërende kleurstoffen aangebracht worden op textiel, worden flexibele sensoren verkregen die goed draagbaar zijn. Ook zijn textielsensoren toepasbaar over grote oppervlaktes, waarbij deze toch een lokaal signaal geven door een plaatselijke verkleuring. Kleurvariërende textielmaterialen kunnen dienen om een eerste signaal te geven en zo duidelijk te maken wanneer gedetailleerder onderzoek nodig is.

Kleurstoffen kunnen door verschillende invloeden van kleur veranderen: temperatuur (thermochromisme), licht (fotochromisme, meestal onder invloed van UV-licht), polariteit van het solvent (solvatochromisme), mechanische wrijving (tribochromisme), wijziging in de pH (halochromisme) enzovoort.^[3] Ook al is er recent meer interesse in deze kleurstoffen, toch is het onderzoek ernaar nog vrij beperkt en zeker wanneer het gaat over de applicatie op textielmaterialen.

1.1.2 De zuurtegraad

De zuurtegraad van een waterige oplossing wordt gekarakteriseerd door de pH-waarde. In waterige oplossing bestaat het evenwicht tussen zuur (H_3O^+) en alkali (OH^-), zoals weergegeven in vergelijking 1.1.^[4,5]



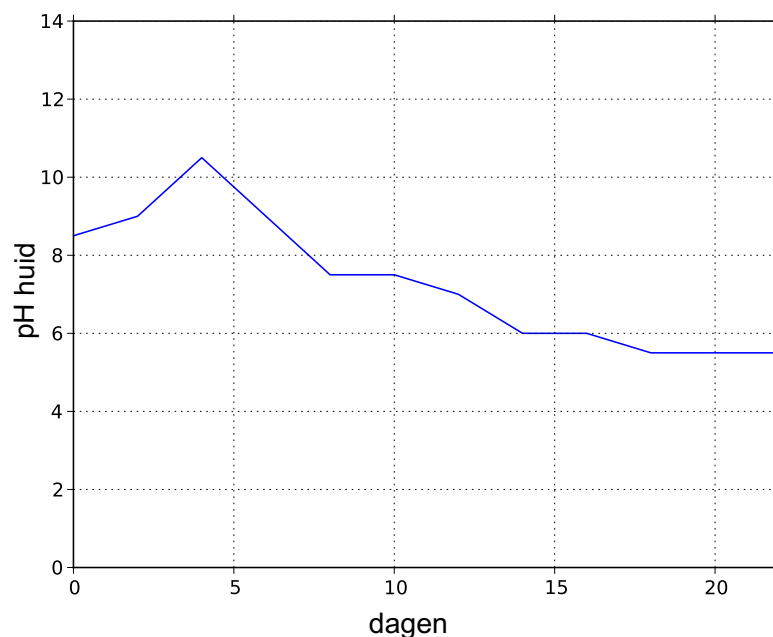
De pH-waarde wordt gedefinieerd als het negatieve logaritme van de activiteit van het hydroniumion. Hier wordt gebruik gemaakt van de activiteit, omdat de pH enkel afhankelijk is van de hoeveelheid *beschikbare* waterstofionen.^[6]

$$pH = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) \quad (1.2)$$

Het product van de activiteiten van H_3O^+ en OH^- is steeds gelijk aan 10^{-14} . Bij een neutrale oplossing (beide activiteiten gelijk aan elkaar) is de pH dus gelijk aan 7. Een zure oplossing (een hogere activiteit van waterstofionen) geeft dus een lage pH, met hoe lager, hoe zuurder. Een pH hoger dan 7 (en dus een hogere activiteit van hydroxide-ionen), betekent een basische of alkalische oplossing.^[4]

Veel chemische en biologische processen zijn afhankelijk van de pH, waardoor deze waarde vaak gemeten wordt. Zo een meting is niet alleen essentieel voor de controle van chemische reacties, maar ook lichaamsvochten hebben een specifiek pH-bereik.^[6] Het is bijvoorbeeld zo dat het lichaam pas kan functioneren als de pH van het bloed 7,3-7,4 bedraagt.^[7,8]

Ook volgen genezingsprocessen veelal een bepaald pH-verloop. Een welgekend voorbeeld is de variatie van de pH-waarde bij genezing van de huid na een brandwonde. In Figuur 1.1 wordt dit verloop weergegeven. Na een 20-tal dagen neemt de pH terug de normale waarde van 5,5 aan.^[9]



Figuur 1.1: Verloop van de pH-waarde van de huid na een brandwonde

1.1.3 pH-sensitieve kleurstoffen

Halochromisme is een kleurverandering die veroorzaakt wordt door een verandering van de zuurtegraad. Een bathochrome shift is een verschuiving van de absorptiepiek naar hogere golflengtes. Een verschuiving naar lagere golflengtes noemt men een hypsochrome shift. Positief halochromisme betekent een bathochrome shift bij stijgende pH, negatief halochromisme is een hypsochrome shift bij stijgende pH.^[3]

De meest gekende pH-sensitieve kleurstoffen zijn degene die als pH-indicatoren in de analytische chemie aangewend worden. Deze stoffen kunnen een reactie met H_3O^+ of OH^- ionen ondergaan, waardoor hun elektronenconfiguratie gewijzigd wordt en ze van kleur veranderen (zie 1.2.1). Het klassieke gebruik van pH-indicatoren neemt steeds verder af, ten gunste van meer nauwkeurige methoden zoals de glaselektrode.^[3] Wanneer pH-indicatoren echter op textiel geapliceerd worden, kan hieruit een hele nieuwe klasse van sensoren ontwikkeld worden.

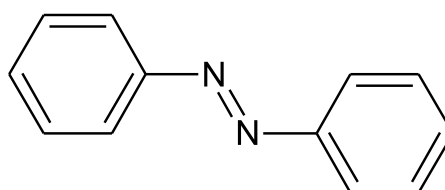
De spectrale eigenschappen van dergelijke indicatoren zijn bijna uitsluitend in oplossing bestudeerd. Vaak wordt in de literatuur een reeks gelijkaardige kleurstoffen onderzocht. Hieruit kan dan afgeleid worden welk effect verschillende substituenten hebben op de halochrome eigenschappen. Juang et al.^[10] bijvoorbeeld hebben het effect van substituenten op een chinolinekleurstof onderzocht. Wanneer een sterkere elektronendonor gebonden werd, gaf dit een elektronenrijke structuur die gemakkelijker geprotoneerd kon worden. De halochrome shift trad dus op bij minder zure pH dan bij structuren waar minder sterke elektronendonoren gebruikt werden.

Recent worden pH-sensitieve kleurstoffen steeds meer als onderdeel van sensoren aangewend. Deze worden meestal geïmmobiliseerd op polymeren of andere materialen om verlies van kleurstof te voorkomen. Egawa et al.^[11] hebben een multilaag-dunne-filmstructuur gemaakt van polyallylamine en briljant geel, waarbij de kleuromslag in zuur milieu zeer snel gebeurt. Bij dergelijke immobilisaties wordt er steeds op gelet dat de halochrome eigenschappen niet verloren gaan.^[12,13]

Er is nog maar weinig onderzoek uitgevoerd naar de immobilisatie van halochrome kleurstoffen op conventionele textielmaterialen. Congo-rood bijvoorbeeld is reeds geleverd op gemodificeerd cellulose, maar zonder het pH-gedrag verder te bestuderen.^[14] Staneva et al. hebben een fluorescente, halochrome kleurstof aangebracht op viscose. Deze actie heeft de eigenschappen van de pH-gevoelige kleurstof niet gewijzigd.^[15] Een fluorescente halochrome kleurstof geeft geen visuele wijziging, waardoor deze als rechtstreekse waarschuwingssensor niet bruikbaar is. Op de vakgroep Textielkunde van de Universiteit Gent is echter wel reeds onderzoek uitgevoerd naar halochrome kleurstoffen die geïmmobiliseerd worden op conventioneel textiel.^[16,17] Dit onderzoek toont aan dat dergelijke materialen goed bruikbaar zijn. Ook werd onderzocht welk effect de dichtheid van de textielmaterialen heeft op de snelheid van de halochrome shift.

1.2 Azokleurstoffen

Azokleurstoffen vormen de belangrijkste klasse van kleurstoffen, aangezien meer dan 50% van alle gekende kleurstoffen azokleurstoffen zijn.^[18] Deze kleurstoffen zijn opgebouwd uit minstens één azo groep ($-N=N-$), gebonden aan twee aromatische structuren. De meest eenvoudige structuur wordt dus bekomen wanneer deze aromaten benzeenringen zijn: azobenzeen (Figuur 1.2). De veelzijdigheid van het reactiemechanisme voor de synthese zorgt ervoor dat er ontelbaar veel azokleurstoffen zijn. Zo kunnen er meerdere ringen aan elkaar gekoppeld worden en verschillende substituenten op de basisstructuur geplaatst worden. Door deze wijzigingen kan iedere denkbare kleur verkregen worden.



Figuur 1.2: Lewisstructuur van Azobenzeen

1.2.1 Kleur

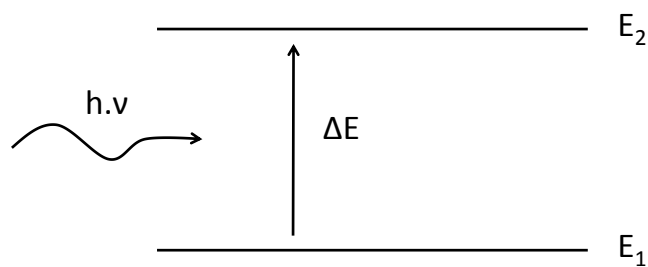
Om te begrijpen waarom de structuur van de azokleurstoffen ervoor zorgt dat deze een kleur hebben, wordt hier kort ingegaan op het mechanisme achter kleurvorming.^[18] Invallende fotonen kunnen elektronen uit de π -wolk op een hoger energieniveau brengen (Figuur 1.3). Dit gebeurt enkel wanneer de energie van het invallend foton gelijk is aan het energieverval tussen twee energieniveaus in de molecule:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1.3)$$

met h de constante van Planck en ν de frequentie van het invallend licht.

Wanneer deze energie overeenstemt met een golflengte in het zichtbare licht, krijgt deze molecule een kleur. Uit invallend wit licht (bijvoorbeeld zonlicht) wordt een deel van het spectrum geabsorbeerd. Het licht dat niet geabsorbeerd wordt, wordt teruggekaatst. Dit teruggekaatste licht bevat dan niet meer het volledige spectrum en heeft bijgevolg een kleur.

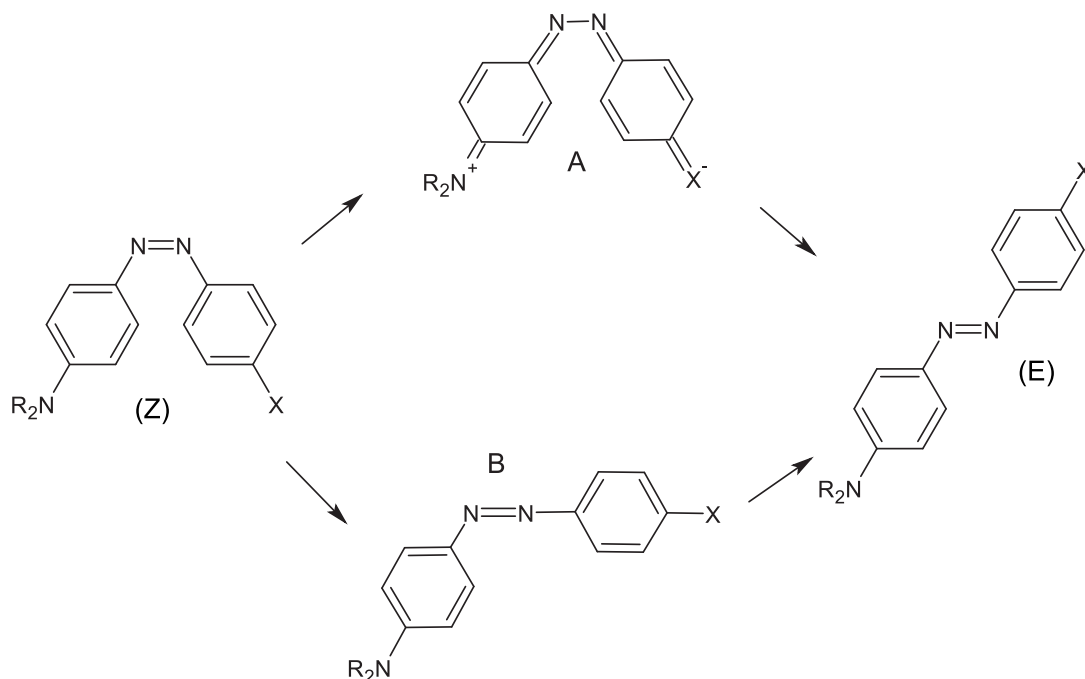
Bij niet-aromatische of kleine, aromatische systemen is het energieverval tussen beide niveaus redelijk groot, waardoor dit correspondeert met fotonen in het UV-gebied. Bij een groot, geconjugeerd systeem liggen de energieniveaus dichter bij elkaar en stemmen de energieverval overeen met fotonen in het zichtbaar licht. Azobenzeen (Figuur 1.2) is het typevoorbeeld van een groot, geconjugeerd systeem dat in het zichtbare gebied absorbeert.



Figuur 1.3: Schematische weergave van elektronentransitie door invallend foton

1.2.2 E/Z-isomerie

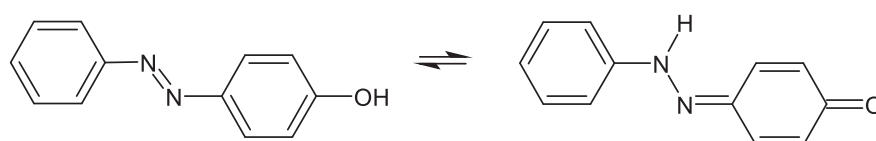
In een azokleurstof kunnen twee isomeren voorkomen.^[19] Beide eindgroepen kunnen zich in het vlak van de molecule langs dezelfde kant van de azobinding bevinden (Z-isomeer, *Zusammen*) of elk langs een andere kant (E-isomeer, *Entgegen*). De overgang van Z- naar E-isomeer kan op twee manieren gebeuren (Figuur 1.4). Voor de overgang via vorm A is een elektronenzuigende groep nodig (hier X) en een elektronendonor (hier R₂N). Via vorm B kan de overgang nagenoeg altijd gebeuren. Hierbij neemt één van de twee stikstofatomen tijdelijk een andere hybridisatie aan, met name een soort sp-hybride toestand. Men kan eenvoudig inzien dat het E-isomeer het meest stabiel is door de afwezigheid van sterische hindering.



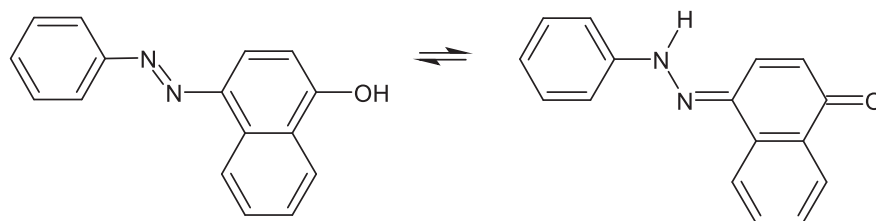
Figuur 1.4: Twee mogelijke overgangen van Z- naar E-isomeer

1.2.3 Tautomerie

Tautomerie^[2,19–25] is een veel voorkomend fenomeen bij azokleurstoffen. De meest gekende is azo/hydrazontautomerie. Bij fenolen (Figuur 1.5) ligt het evenwicht bijna volledig aan de kant van de azovorm. Bij naftolen daarentegen (Figuur 1.6) zijn beide vormen stabiel. Het hydrazontautomeer heeft een andere elektronenverdeling dan het azotautomeer en daardoor hebben beiden (volgens sectie 1.2.1) een andere kleur. Wanneer deze twee structuren in evenwicht zijn met elkaar, is dit in feite een mengsel van twee kleurstoffen. Dit zorgt voor een spreiding in het absorptiespectrum, waardoor dit mengsel een doffere kleur krijgt.



Figuur 1.5: Azo/hydrazontautomerie bij azokleurstoffen met een fenolgroep

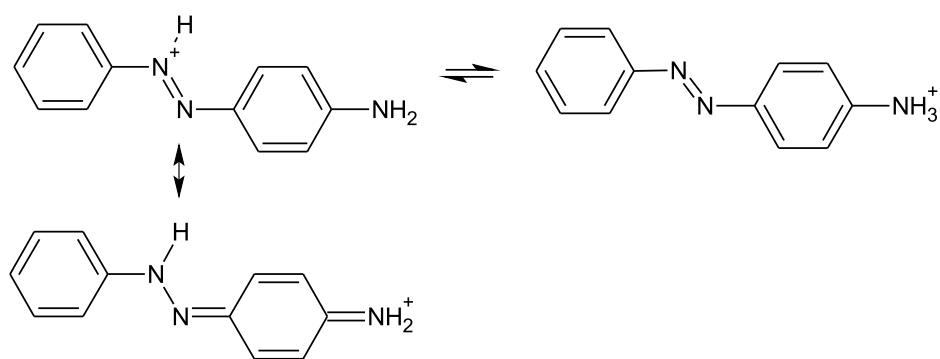


Figuur 1.6: Azo/hydrazontautomerie bij azokleurstoffen met een naftolgroep

Een andere veel voorkomende vorm van tautomerie is azonium/ammoniumtautomerie die voorkomt bij geprotoneerde azokleurstoffen met een aminogroep (Figuur 1.7). De azoniumvorm is bovendien gestabiliseerd door resonantie. Het azoniumtautomeer geeft meestal een vrij intense kleur, terwijl het ammoniumtautomeer veelal gekenmerkt wordt door een doffere kleur.^[26]

1.3 Modelleren van pH-sensitieve kleurstoffen

Het modelleren van halochrome kleurstoffen kan helpen om de kleuromslag beter te begrijpen. Door het gebruik van kwantummechanische modellen kan de waargenomen kleurwijziging gekoppeld worden aan een verandering in moleculaire structuur. Ook kunnen deze modellen helpen om de interacties met textielvezels in kaart te brengen. Computatieve methoden zijn al meermaals toegepast op kleurstoffen, doch nooit om interacties met textielvezels of andere vaste stoffen te beschrijven. Hieronder worden enkele voorbeelden gegeven van kleurstoffen die reeds computationeel onderzocht geweest zijn. De betekenis van de vermelde methoden wordt toegelicht in sectie 2.1. In de meeste gevallen gaat het over experimentele spectra



Figuur 1.7: Azonium/ammoniumtautomerie bij geprotoneerde azokleurstoffen met een aminogroep, waarbij het azoniumtautomeer gestabiliseerd is door resonantie

(zowel vibrationeel als UV-VIS) die vergeleken worden met berekende spectra. Deze scriptie richt zich op de kleur van de moleculen, maar aangezien vibrationele spectra gemakkelijker te interpreteren zijn (zie sectie 3), wordt hieraan ook aandacht besteed.

Biswas et al.^[27] hebben op basis van Dichtheidsfunctionaaltheorie-berekeningen (Density Functional Theory, DFT, zie 2.1) met de B3LYP functionaal aangetoond dat gesubstitueerde azokleurstoffen een grotere mate van conjugatie vertonen dan azobenzene. Hierdoor verschuiven de typische Raman-absorptiebanden (zoals van de azobinding) naar lagere energieën. Ook is de B3LYP-functionaal erin geslaagd de vibrationele spectra correct te voorspellen. In de literatuur zijn verschillende auteurs tot dezelfde resultaten gekomen in verband met de conjugatie en telkens hebben ze met de B3LYP-functionaal succesvol de vibrationele spectra voorspeld.^[28-30]

Theoretische methoden kunnen ook een uitweg bieden om de meest stabiele structuur van een molecule te achterhalen.^[31] Uçun et al.^[32] hebben tien mogelijk tautomere structuren onderzocht van een heterocyclische azokleurstof. Van deze structuren werden de vibrationele spectra berekend en vergeleken met de experimentele. Hierdoor kon de werkelijke structuur achterhaald worden. Deze structuur was tevens energetisch de meest gunstige, waardoor ook aangetoond werd dat een goede theoretische methode gekozen werd.

Ook azo/hydrazontautomerie is reeds onderzocht door Abbott et al.^[33] Zij hebben met B3LYP theoretische spectra berekend van zowel de azo- als de hydrazonvorm. Door deze met experimentele spectra te vergelijken, kon de ligging van het azo/hydrazon evenwicht afgeleid worden in water en in dimethylsulfoxide. Hierdoor werd theoretisch aangetoond dat het solvent een grote invloed kan uitoefenen op de geometrie van de molecule en bijgevolg op de spectra. Dit doet vermoeden dat ook polymeren een invloed kunnen hebben op de spectra.

Naast vibrationele spectra vindt men in de literatuur ook veel artikelen waarin UV-VIS-spectra theoretisch berekend werden.^[33-36] Hiervoor werd telkens gebruik gemaakt van Hartree-Fock (HF, zie 2.1) en DFT (B3LYP). Wanneer deze spectra vergeleken werden met de experimentele, gaven DFT-methoden steeds de beste overeenkomsten. Jacquemin et al.^[37] hebben

gebruik gemaakt van het Polariseerbaar Continuum Model (Polarizable Continuum Model, PCM, zie 2.2) om solventeffecten in rekening te brengen. Zij hebben geconcludeerd dat voor nauwkeurige berekeningen PCM-modellen noodzakelijk zijn. Briquet et al.^[38] zijn tot dezelfde conclusie gekomen door aan te tonen dat solventeffecten de energie van de elektronenovergang sterk kunnen wijzigen.

Op basis van het voorgaande kan gesteld worden dat DFT-methoden (en meer specifiek B3LYP) goede resultaten geven. Dit wil zeggen dat de berekende spectra (zowel Raman als UV-VIS) goed vergelijkbaar zijn met de experimenteel waargenomen spectra. In dit werk zal dus voor deze methode gekozen worden (zie ook 2.1.3).

Met behulp van experimentele, vibrationele spectra kan de interactie tussen de molecule en een oppervlak onderzocht worden. Holmgren et al.^[39] hebben met behulp van DRIFT- en Ramanspectra de interactie tussen een kleurstof en een fluorietmineraal onderzocht. Zo hebben ze kunnen aantonen dat in een bepaald pH-gebied de kleurstof gebonden werd aan het oppervlak. Park et al.^[40] hebben via FT-Raman aangetoond dat gedeprotoneerd methylrood absorbeert op γ -alumina en dubbelgeprotoneerd methylrood absorbeert op silica-alumina. Dat wil zeggen dat γ -alumina zich als een Brønsted base gedraagt en silica-alumina als een Brønsted zuur. Op basis van het voorgaande blijkt dat vibrationele spectra een goede methode zijn om, naast de moleculaire structuur, ook interacties te karakteriseren. Het is dus aan te raden dergelijke interacties tussen kleurstoffen en textielmaterialen theoretisch te modelleren.

1.4 Doelstelling

Ook al zijn kleurstoffen reeds apart onderzocht, kan op basis van het voorgaande geconcludeerd worden dat een belangrijk element ontbreekt in het huidig onderzoek binnen deze discipline: het modelleren van de interactie van pH-sensitieve kleurstoffen met een textielvezel. Dergelijke interacties zijn reeds experimenteel onderzocht op basis van vibrationele spectra, maar hieruit kan slechts gespeculeerd worden naar de werkelijke interactie. Er is dus duidelijk nood aan een computationeel onderzoek om deze interacties beter in kaart te brengen en theoretisch te onderbouwen.

In deze scriptie zal de kleurverandering onder invloed van de pH in waterige oplossing beschreven worden, omdat dit een goed gekend systeem is. Eens een goed model gekozen is om het effect van water op de kleurstofmolecule te beschrijven, kan dit model uitgebreid worden om textielvezels te imiteren. De kleurstof die hiervoor gekozen wordt, zal aan een aantal voorwaarden moeten voldoen. Er wordt gezocht naar een pH-sensitieve kleurstof die een goed gedefinieerd, vibrationeel spectrum vertoont, alsook een goede aanverfbaarheid op katoen, polyamide 6 en polyamide 6.6. Zowel UV-VIS- als vibrationele spectra kunnen theoretisch berekend worden. Door deze te linken aan de experimentele spectra, kan de accuraatheid van de theoretische methodes worden gestaafd. Wanneer een kleurstof gekozen wordt met een

goede aanverfbaarheid op twee commercieel belangrijke textielmaterialen, kan dit onderzoek als basis dienen om de interactie met textielvezels te modelleren.

Eens een betere kennis van de interactie van de kleurstof met zijn omgeving verworven is, kan deze gebruikt worden om eigenschappen van kleurstoffen theoretisch te voorspellen. Dit onderzoek zou dus ook kunnen bijdragen tot de ontwikkeling van nieuwe pH-sensitieve kleurstoffen.

Hoofdstuk 2

Theoretische methodiek

2.1 Kwantummechanische methoden

In dit deel wordt een korte schets gegeven van de gebruikte, kwantummechanische methoden (QM).^[41] Meer gedetailleerde beschrijvingen hiervan vindt men in de literatuur.^[42–45]

Om de geometrie en elektronenverdeling van een molecule te berekenen wordt vertrokken van de stationaire Schrödingervergelijking.

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Deze beschrijft een veeldeeltjessysteem bestaande uit kernen en elektronen en wordt opgelost naar de golffunctie Ψ , waarbij $\hat{\mathbf{H}}_{mol}$ de Hamiltoniaan of energieoperator is en E de totale energie. De hamiltoniaan $\hat{\mathbf{H}}_{mol}$ bevat de kinetische energie $\hat{\mathbf{T}}$, de potentiële energie $\hat{\mathbf{V}}$ (die bestaat uit de elektron-kern en kern-kern interacties) en de tweedeeltjesinteracties $\hat{\mathbf{W}}$ (interacties tussen de elektronen onderling):

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{W}} \quad (2.2)$$

Een volledig analytische oplossing van deze vergelijking is slechts mogelijk voor zeer eenvoudige systemen (zoals het waterstofatoom), door het bestaan van de tweedeeltjesinteracties. Twee belangrijke veeldeeltjestechieken zijn gangbaar om een oplossing te construeren. Enerzijds het Hartree-Fock (HF) formalisme en anderzijds de Dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Een essentieel verschil tussen beide methodes is dat het Hartree-Fock schema per constructie een benaderende oplossing als resultaat geeft, terwijl het DFT schema, althans in principe, formeel de exacte oplossing kan leveren. In wat volgt wordt kort ingegaan op beide methodes.

2.1.1 Born-Oppenheimerbenadering

In de Born-Oppenheimerbenadering^[46] wordt de beweging van de elektronen gescheiden van deze van de kernen. Er wordt aangenomen dat de elektronen zich bewegen in een elektrostatisch veld gegenereerd door een vaste positie van de kernen. Deze benadering is aanvaardbaar door het grote massaverschil tussen de elektronen en de kernen, waardoor de elektronen zich ogenblikkelijk kunnen aanpassen aan een verplaatsing van de kernen. Wiskundig wil dit zeggen dat de golffunctie van de elektronen enkel *parametrisch* gaat afhangen van de geometrie van de kernen, wat dan geschreven kan worden als vergelijking 2.3.

$$\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_{nucl} \quad (2.3)$$

2.1.2 Hartree-Fock

Door de Born-Oppenheimer benadering is het probleem computationeel al een stuk eenvoudiger geworden. Het exact berekenen van orbitalen en energieën blijft echter enkel mogelijk blijft voor zeer eenvoudige systemen. Voor meer ingewikkelde moleculen moeten verdere benaderingen doorgevoerd worden. De Hartree-Fock (HF) zelf-consistente-veldmethode (*Self-Consistent Field*, SCF) is één van de oudste en belangrijkste methoden.^[47,48]

De totale golffunctie wordt hier opgebouwd uit ééndeeltjesorbitalen $\chi_n(x)$ (2.4) bestaande uit het product van een spatiale orbitaal $\psi(r)$ (afhankelijk van de positie van het elektron) en een spinorbitaal $\alpha(\omega)$ of $\beta(\omega)$ (afhankelijk van de spincoördinaat).

$$\chi_n(x) = \chi_n(x, \omega) = \psi(\vec{r}) \cdot \begin{cases} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{cases} \quad (2.4)$$

De Hartree-Fockbenadering bestaat er dan uit de totale golffunctie te schrijven als een antisymmetrische Slaterdeterminant (2.5):

$$\psi_{el}(x) = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_{N_{el}}(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_{N_{el}}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_{N_{el}}) & \chi_2(x_{N_{el}}) & \cdots & \chi_{N_{el}}(x_{N_{el}}) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Na afleiding kan het probleem herleid worden tot het oplossen van een stelsel Hartree-Fockvergelijkingen voor de ééndeeltjesorbitalen:

$$\hat{\mathbf{F}}\psi_n(x) = \epsilon_n\psi_n(x) \quad (2.6)$$

waarbij de zogenaamde Fock-operatorgegeven wordt door

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{h}} + \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{K}} \quad (2.7)$$

en met $\hat{\mathbf{h}}$ de ééndeeltjesoperator

$$\hat{\mathbf{h}} = \frac{p_i^2}{2m_e} + \hat{\mathbf{V}}_{el-el} \quad (2.8)$$

waarbij $\hat{\mathbf{V}}_{el-el}$ de interactiepotentiaal tussen alle elektronen voorstelt.

De Fockoperator (2.7) wordt dus gegeven door de som van de ééndeeltjesoperator $\hat{\mathbf{h}}$, de Coulomboperator $\hat{\mathbf{J}}$ en de zogenaamde exchangeoperator $\hat{\mathbf{K}}$. De betekenis van de Coulomboperator kan klassiek eenvoudig begrepen worden: het stelt de interactie van het elektron voor in het veld gegenereerd door alle andere elektronen. De exchangeoperator daarentegen heeft geen klassieke tegenhanger en is een puur kwantummechanisch effect. Voor de oplossing van dit probleem wordt, vertrekkende van een gegokte $\chi_n(x)$, iteratief te werk gegaan.

In dit formalisme wordt één energieterm niet in rekening gebracht, de *correlatie-energie*.^[49] Hieruit volgt dat de Hartree-Fockmethode formeel een benadering vormt. Dit is te wijten aan het feit dat er slechts één Slaterdeterminant gebruikt wordt, waardoor de theoretisch maximale nauwkeurigheid beperkt wordt. Verdere verfijning van deze theorie is onder andere mogelijk via de post-HF methoden.^[50]

2.1.3 Dichtheidsfunctionaaltheorie

In plaats van zoals in de Hartree-Fockmethode op zoek te gaan naar de golffunctie van een veeldeeltjessysteem, richt de dichtheidsfunctionaaltheorie zich naar de elektronendichtheid.^[42,51] Hier wordt niet vertrokken van de verschillende ééndeeltjesorbitalen, maar van een elektronendichtheid $\rho(r)$, die enkel afhangt van de carthesische coördinaten x , y en z . Dat dit een correcte beschrijving kan geven, werd bewezen door Hohenberg en Kohn.^[52] De essentie van hun eerste theorema luidt als volgt:

[...] de externe potentiaal $V_{ext}(r)$ is (op een constante na) een unieke functie van $\rho(r)$; daar $V_{ext}(r)$ $\hat{\mathbf{H}}$ bepaalt, zien we dat de grondtoestand van het veeldeeltjessysteem een unieke functionaal is van $\rho(r)$ [...]

Hier wordt verder niet op de gevolgen voor de berekening van de energie ingegaan. Essentieel is wel dat uit het tweede theorema volgt dat de energie, berekend volgens deze methoden, een bovengrens van de werkelijke grondtoestand voorstelt:

$$E_0 \leq E_{DFT}[\rho] \quad (2.9)$$

Op basis van het vorige kan de totale energie dan geschreven worden als

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + W[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + F_{HK}[\rho] \quad (2.10)$$

met $F_{HK}[\rho]$ de zogenaamde *universele functionaal*.

Op dezelfde manier kan dan een iteratieve procedure afgeleid worden als bij Hartree-Fock.^[53] Hier wordt ook een puur kwantummechanische term in de uitdrukking voor de totale functionaal bekomen, de exchange-correlatieoperator. In dit formalisme is de correlatie-energie wel inbegrepen, waardoor DFT formeel een exacte oplossing biedt. Omdat de exacte uitdrukking van de universele functionaal niet gekend is, bestaan er verschillende methoden om deze te benaderen.

De methode die in dit werk gebruikt zal worden, is B3LYP. Deze functionaal is samengesteld uit Becke's (B) exchangefunctionaal en de Lee-Yang-Parr (LYP) correlatiefunctie.^[54,55] Beide worden in de B3LYP functionaal gecombineerd. B3LYP is ook een zogenaamde hybride functionaal, omdat een deel van de exchange wordt berekend via Hartree-Fock. Deze functionalen werden ook gefit aan een reeks experimentele data.

Het grote voordeel van DFT-methoden is dat er veel minder rekenkracht nodig is en toch correlatie in rekening gebracht kan worden. Een nadeel aan deze methode is dat men nooit zeker kan zijn dat de resultaten functionaal-onafhankelijk zijn. Veel functionalen worden gefit aan experimentele data, waardoor deze niet noodzakelijk voor iedere molecule een goed resultaat geven. Het is dus steeds aan te bevelen de resultaten met andere data of met veel nauwkeurigere methoden te vergelijken.

In sectie 1.3 is aangetoond dat B3LYP een functionaal is die goede resultaten geeft in studies gelijkaardig aan dit werk. Daarnaast zijn de prestaties van deze functionaal reeds uitvoerig onderzocht. Zo is het voor de moleculen uit de uitgebreide G2-testset reeds aangetoond dat B3LYP zeer gelijkaardige vormingsenthalpieën geeft als de nauwkeurige post-HF MP2 methode.^[56] Bryantsev et al. hebben kunnen aantonen dat B3LYP ook de solvatatie van ionen vrij goed kan beschrijven.^[57] Tirado-Rives et al. hebben voor 622 organische moleculen (met elementen C, H, N en O) vormingsenthalpieën en andere thermodynamische grootheden berekend, telkens met een goede overeenkomst met de praktijk.^[58]

2.1.4 Basissets

Om het probleem nog verder te vereenvoudigen wordt het radiale deel van de ééndeeltjesorbitalen $\psi(r)$ geschreven als een lineaire combinatie van een aantal vaste basisfuncties:

$$\psi(r) = \sum_k C_k \phi_k(r) \quad (2.11)$$

Het oplossen van de Schrödinger vergelijking wordt dus herleid tot het bepalen van de coëfficiënten C_k . De orbitalen zijn historisch gegeven door de zogenaamde Slater-type orbitalen (STOs), gecentreerd rond ieder atoom. In moderne berekeningen worden deze orbitalen echter benaderd door Gaussische functies van de vorm (2.12), die eenvoudiger te integreren zijn (vandaar de naam van het softwarepakket GAUSSIAN^[59]).

$$g \propto e^{-\alpha r^2} \quad (\alpha = c^e) \quad (2.12)$$

2.2 Continue Solventmodellen

Het effect van een solvent op een molecule kan in twee luiken opgedeeld worden. Enerzijds is er het bulkeffect, dat bestaat uit elektrostatische interacties en die grotendeels gekarakteriseerd worden door de diëlektrische constante van de vloeistof. Anderzijds kunnen specifieke interacties optreden tussen de molecule en een solventmolecule (zoals bijvoorbeeld een waterstofbrug).

Het bulkeffect van een solvent kan in rekening gebracht worden met behulp van een impliciet of continu solventmodel. Dergelijke methoden maken gebruik van zelf-consistente reactievelden (*Self-Consistent Reaction Field*, SCRF). De methode geïmplementeerd in Gaussian09 is IEF-PCM. Dit is de wiskundig meest onderbouwde variant van het Polariseerbaar-continuümmodel (*Polarizable Continuum Model*, PCM), waarbij het Integraalvergelijkingsformalisme (*Integral Equation Formalism*, IEF) gebruikt wordt.^[60–62] In dit model wordt het systeem in een vacuüm holte geplaatst, omgeven door een continu diëlektrisch medium. De parameters van dit continuüm worden gekozen om het werkelijke solvent zo goed mogelijk te benaderen (in Gaussian09 zijn dit de parameters bepaald door Marenich et al.).^[63] PCM geeft ook een correctere beschrijving van vibrationele en UV-VIS-spectra.^[64]

Ook is het mogelijk de specifieke interacties te modelleren en in dit geval spreekt men van expliciete solvatatie. Computationeel betekent dit dat een aantal discrete solventmoleculen worden toegevoegd aan het systeem. De moeilijkheid bij deze methode is een correcte positionering van deze solventmoleculen. Hiertoe kan moleculaire dynamica een uitweg bieden (zie 2.3 en 6.4).

Beide interacties kunnen samen in rekening gebracht worden in het gecombineerd impliciet/expliciet model (*combined implicit/explicit model*). Hierin wordt het systeem, samen met een aantal expliciete solventmoleculen, in een continu polariseerbaar medium geplaatst. Deze methode kan een zeer nauwkeurige beschrijving geven en biedt een goede uitweg wanneer reacties in oplossing beschreven moeten worden.^[65–67]

2.3 Moleculaire dynamica

Moleculaire dynamica beschrijft de posities in het veeldeeltjessysteem in functie van de tijd. Hier wordt een korte schets gegeven van de achterliggende theorie, voor een meer gedetailleerde beschrijving wordt naar de literatuur verwezen.^[68–70]

Er wordt vertrokken van een willekeurige configuratie van de moleculen en willekeurige snelheid van ieder deeltje. Op ieder atoom wordt de resulterende kracht berekend door alle andere atomen (\vec{F}). Dit kan zowel kwantummechanisch als met moleculaire mechanica (zie 2.3.2) en omvat onder andere elektrostatische en Van der Waals-interacties en allerlei bindingsenergiën. De kracht op ieder deeltje kan berekend worden via de bewegingsvergelijking van Newton (vergelijking 2.13). De verandering van de beweging is recht evenredig met de resulterende kracht en volgt de rechte lijn waarin de kracht werkt:

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (2.13)$$

Hierin is $\vec{a} = \frac{\delta\vec{v}}{\delta t}$ de versnelling met \vec{v} de snelheid.

Op basis van deze versnelling wordt dan een nieuwe snelheid berekend, die wordt aangehouden gedurende een vooraf gekozen tijdstap. Na deze tijdstap worden opnieuw de krachten, versnelling en nieuwe snelheid berekend. Op deze manier bekomen we een simulatie die zo lang kan doorgaan als vereist is. Het is eenvoudig in te zien dat hoe langer deze simulatie loopt, hoe kleiner het effect wordt van de willekeurig gekozen begintoestand.

2.3.1 De ergodische hypothese

Ieder systeem bestaat uit een eindig aantal elementen en kan een eindig aantal toestanden aannemen, gegeven enkele randvoorwaarden. De verzameling van alle mogelijke toestanden wordt een *ensemble* genoemd. Een NVT-ensemble (waarvan in dit werk gebruikt gemaakt wordt) heeft een constante hoeveelheid deeltjes, een constant volume en een constante temperatuur. Wanneer we het gemiddelde van een thermodynamische grootte willen berekenen, nemen we het gemiddelde over alle mogelijke toestanden, gewogen naar de waarschijnlijkheid van iedere toestand. Dit gemiddelde wordt het *ensemblegemiddelde* genoemd. Nemen we nu om de gedachten te vestigen als voorbeeld energie E . Het ensemblegemiddelde wordt gegeven door vergelijking 2.14. Hierbij wordt gesommeerd over alle mogelijke toestanden, waarbij P_i de fractie toestanden is met energie E_i , of dus ook de kans dat een willekeurige toestand energie E_i heeft.

Zoals hierboven geschetst, wordt in moleculaire dynamica gekeken naar de tijdsevolutie van één systeem. Wanneer we op basis van deze simulatie een gemiddelde berekenen over de tijd, is dit het *tijdsgemiddelde*. Met als voorbeeld energie wordt het tijdsgemiddelde weergegeven in vergelijking 2.15.

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i \quad (2.14)$$

$$\bar{E} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' E(t') \quad (2.15)$$

Bij dynamicsimulaties wordt verondersteld dat het gedrag van een veeldeeltjessysteem bestudeerd kan worden door de natuurlijke tijdsevolutie (numeriek) te modelleren.^[71] Er wordt van uit gegaan dat een systeem gedurende een grote tijdsspanne iedere mogelijke toestand zal doorlopen. Onderstel een (groot genoeg) systeem van allemaal dezelfde moleculen (een vloeistof bv). Dit systeem heeft een gemiddelde energie $\langle E \rangle$ op een bepaald tijdstip. Veronderstellen we nu dat de molecule in twee toestanden kan voorkomen. Toestand j heeft energie E_j en kans op voorkomen P_j , analoog voor de tweede toestand. Wanneer P_j nu bijvoorbeeld gelijk is aan 5%, is het intuïtief aan te voelen dat wanneer we één molecule bekijken in de tijd, toestand j slechts 5% van de gehele tijdsspanne gaat voorkomen. Wanneer we deze redenering veralgemenen en uitbreiden naar een willekeurig aantal toestanden, kan algemeen gesteld worden dat het tijdsgemiddelde gelijk is aan het ensemblegemiddelde:

$$\bar{E} = \langle E \rangle \quad (2.16)$$

De vergelijking 2.16 is de ergodische hypothese. Er moet hierbij benadrukt worden dat het wel degelijk om een *hypothese* gaat. Vergelijking 2.16 kan niet bewezen worden, omdat deze niet steeds opgaat. Niettemin is de afwijking in de meeste gevallen aanvaardbaar en zal in deze scriptie verondersteld worden dat de ergodische hypothese steeds voldaan is.

2.3.2 Moleculaire Mechanica

Naast een kwantummechanische berekening van de krachten, bestaan ook moleculaire mechanica (MM) methoden. Deze geven een eenvoudigere beschrijving van het veeldeeltjessysteem door de elektronen niet expliciet in rekening te brengen. Deze methoden zijn vooral ontworpen om grote systemen computationeel mogelijk te maken. Het krachtveld is een verzameling formules waarmee de krachten in een moleculair mechanische beschrijving berekend worden. In dit werk wordt gebruik gemaakt van het CHARMM-krachtveld (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics).^[72] In wat volgt wordt een opsomming gegeven van de voornaamste formules om de interactiekrachten te berekenen.

Bindende interacties

De potentiële energie bij een covalente binding tussen atomen i en j wordt benaderd door een harmonische functie rond de evenwichtsafstand r_{ij}^0 en met krachtsconstante K_{ij}^{cov} :

$$V_{cov}(r_{ij}) = K_{ij}^{cov} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.17)$$

Bij de afwijking van een bindingshoek wordt de potentiële energie gegeven door:

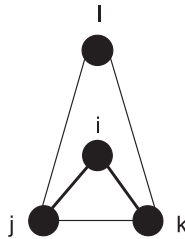
$$V_{hoek}(\theta_{ijk}) = K_{ijk}^{hoek} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.18)$$

Bij dihedralen:

$$V_{dih}(\phi_{ijkl}) = K_{ijkl}^{dih} [1 + \cos(n_{ijkl}\phi_{ijkl} - \phi_{ijkl}^0)]^2 \quad (2.19)$$

Hierbij is n_{ijkl} de periodiciteit en ϕ_{ijkl}^0 de fase (vaak 0° of 180°).

Dan zijn er tenslotte nog zogenaamde *oneigenlijke* dihedralen (improper dihedrals), die gedefinieerd worden om de planariteit van een groep te behouden. Op basis van de schematische weergave in Figuur 2.1 kan formule 2.20 opgesteld worden, waarbij ξ_{ijkl} de hoek tussen de vlakken (ijk) en (jkl) voorstelt.



Figuur 2.1: Schematische weergave voor definitie oneigenlijke dihedraal, gebruikt om planaire groepen te definiëren

$$V_{imp}(\xi_{ijkl}) = K_{ijkl}^{imp} (\xi_{ijkl} - \xi_{ijkl}^0)^2 \quad (2.20)$$

Niet-bindende interacties

Er zijn twee types niet-bindende interacties, van der Waals en Coulomb. De van der Waals interacties worden berekend via formule 2.21. Om de parameters ϵ_{ij} en σ_{ij} niet voor ieder atoompaar te moeten berekenen, wordt gebruik gemaakt van de Lorentz-Berthelot regels (2.22 en 2.23) waarbij de indices ii en jj de parameters beduiden voor interactie tussen twee dezelfde atomen. Deze regels hebben hun beperkingen en kunnen soms een zeer grove benadering vormen. [73]

$$V_{vdw}(i, j) = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (2.22)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2.23)$$

De Coulombinteractie wordt gegeven door (2.24), met K een schaalfactor, q_i de lading van atoom i en ϵ de diëlektrische constante van het medium.

$$V_{Coulomb}(r_{ij}) = K \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.24)$$

Om het geheel nog verder te vereenvoudigen, wordt gebruik gemaakt van atoomtypes. Het is bijvoorbeeld eenvoudig in te zien dat een koolstofatoom in een CH_2 -groep zich in propaan in nagenoeg dezelfde toestand bevindt als in butaan. Op basis van deze redenering worden atomen in gelijkaardige omgevingen beschouwd als eenzelfde atoomtype. Hierdoor kan het aantal bindingsparameters dat gedefinieerd moet worden sterk verkleind worden.

2.4 QM-MM methoden

Zowel de kwantummechanische (QM) als de moleculaire mechanicamethoden (MM) hebben hun voor- en nadelen. QM-berekeningen hebben geen vaste ladingen, gebruiken zo min mogelijk parametrisatie, beschrijven zeer goed de elektronische structuur en laten verandering toe van de connectiviteit van de molecule (kunnen dus met andere woorden reacties beschrijven). Dit zijn voordelen die MM-methoden niet vertonen. Aan de andere kant zijn berekeningen op MM-niveau sneller, kunnen ze toegepast worden op veel grotere systemen en hebben ze een correctere beschrijving van van der Waals interacties.

Door deze voor- en nadelen naast elkaar te leggen, is het idee ontstaan beide methoden te combineren. In deze zogenaamde QM-MM methoden wordt een bepaald deel van het systeem kwantummechanisch beschreven en het andere deel met moleculaire mechanica. Ook kan gekozen worden hoe de interacties tussen beide delen beschreven worden. Meestal wordt gekozen om bindingskrachten op MM-niveau te berekenen, alsook de van der Waals interacties. Voor de elektrostatische interactie bestaan er verschillende mogelijkheden. Deze kan op MM- of QM-niveau berekend worden, of zelfs weggelaten. Het hangt van het systeem af of een nauwkeurige beschrijving van de elektrostatische interactie noodzakelijk is.

Deze methoden bieden een ideale uitweg wanneer van een groot systeem slechts een klein deel kwantummechanisch beschreven moet worden. Dit kan bijvoorbeeld zijn omdat er voor dat deel van het systeem geen bindingsparameters gekend zijn of dat er een reactie moet beschreven worden.

2.5 Praktische uitvoering

2.5.1 Gasfase berekeningen

Alle gasfaseberekeningen zijn uitgevoerd in het softwarepakket GAUSSIAN09.^[59] In dit werk wordt gekozen voor DFT methoden, met name B3LYP. Zoals aangetoond in sectie 1.3 is dit een goede functionaal voor dergelijke berekeningen. Steeds wordt de commandolijn *int(grid=ultrafine)* toegevoegd. Dit zorgt voor kleinere integratiestappen in de numerieke benadering voor een betere convergentie en nauwkeurigere resultaten.

Optimalisaties

De gekozen basisset is $6-31+G(d,p)$.

6-31 bepaalt de set van de Gaussische functies die gebruikt worden in de berekening (zie vergelijking 2.11). Door het plusteken worden diffuse functies gebruikt voor elementen zwaarder dan Helium. Deze functies beschrijven de effecten van ladingen en dergelijke nauwkeuriger op grotere afstanden. Op deze manier kunnen ionaire interacties nauwkeuriger beschreven worden. De toevoeging $G(d,p)$ kent d-type orbitalen toe aan elementen die normaal enkel s- en p-orbitalen hebben (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) en p-orbitalen aan elementen die enkel s-orbitalen hebben (H en He). Door deze extra orbitalen in rekening te brengen wordt het aantal basisfuncties verhoogd en dus ook de nauwkeurigheid.

De eigenlijke optimalisatie gebeurt via een iteratief proces, zoals geschetst in 2.1.

Vibrationele spectra

In GAUSSIAN worden de vibrationele spectra *statisch* berekend. Dit wil zeggen dat voor ieder atoom de tweede orde afgeleide van de energie naar de plaats berekend wordt. Dit geeft de kromming van de potentiaalput van dit deeltje, wat evenredig is met de energie geassocieerd aan de verplaatsing van dit atoom in de ruimte. Die energie kan dan gekoppeld worden aan een golfengte en zo kan berekend worden in welke mate deze energie door de molecule geabsorbeerd wordt. De frequenties die op deze manier berekend worden, zijn meestal overschat. Merrick et al.^[74] hebben voor verschillende methoden en basissets schaalfactoren bepaald, die in dit werk zullen toegepast worden.

UV-VIS spectra

Elektronentransities worden berekend via de zogenaamde TD-DFT methoden. TD staat hier voor *time-dependent*. Er worden een vooraf op te geven aantal geëxciteerde toestanden berekend. Uit het energieverschil tussen deze toestanden kan een overeenkomstige golfengte

berekend worden die door de molecule kan geabsorbeerd worden. Samen met de kans op deze overgang kan daaruit het UV-VIS spectrum gegenereerd worden. Het aantal geëxciteerde toestanden wordt bepaald in sectie 5.5.1.

2.5.2 Moleculaire dynamica

De initiële geometrieën van de gesolvateerde kleurstof werden gegenereerd met het *solvate* pakket uit VMD.^[75] De eigenlijke berekeningen werden uitgevoerd in het softwarepakket CP2K, waarbij gebruik gemaakt werd van de QM/MM-methode (zie 2.4). Voor berekeningen in de QM-regio werd gebruik gemaakt van het Quickstep algoritme^[76] en de BLYP-functionaal, bestaande uit Becke's (B) exchangefunctionaal^[54] en de Lee-Yang-Parr (LYP) correlatiefunctie.^[55] Voor de MM-regio werd gebruik gemaakt van het FIST algoritme^[77] en het CHARMM-krachtveld.^[72] Ook werd gebruik gemaakt van periodieke randvoorwaarden. Dit houdt in dat de molecule en waterbox zich in alle richtingen oneindig veel keren herhalen. De waterbox moet groot genoeg gekozen worden zodat de molecule niet met zijn periodiek beeld kan interageren. Om het effect van ladingen doorheen de periodieke grenzen van de box te beschrijven, wordt in dit werk gebruik gemaakt van de Ewaldsommatie.^[78]

De interactie tussen de QM- en MM-regio werd berekend via elektrostatische embedding. Dit houdt in dat de ladingen van de QM-regio beïnvloed worden door de MM-regio. De interacties werden niet berekend op basis van puntladingen, maar werden beschreven door Gaussische functies gecentreerd rond ieder atoom (*Gaussian Expansion of the Electrostatic Potential*, GEEP).^[79,80]

In dit werk wordt steeds gekozen voor het canonisch ensemble of NVT-ensemble. Hierin is het aantal deeltjes (N), het volume (V) en de temperatuur (T) constant. Een keten van vijf Nosé-Hoover thermostaten wordt gebruikt om de temperatuur op 300 K te houden voor zowel de QM- als de MM-regio. Door gebruik te maken van twee aparte thermostaten, wordt vermeden dat het temperatuursverschil tussen beide regio's te hoog oploopt en enkel de gemiddelde temperatuur gelijk blijft aan 300 K. De tijdstap werd ingesteld op 0,5 fs, wat klein genoeg is om iedere moleculaire beweging te beschrijven en om een goede convergentie te vergemakkelijken. Tenslotte werden ook nog empirische dispersiecorrecties toegevoegd om van der Waalsinteracties beter te beschrijven.^[81]

Hoofdstuk 3

Experimentele methodiek

In dit hoofdstuk worden de experimentele methoden kort uitgelegd, samen met een vermelding van alle gebruikte materialen.

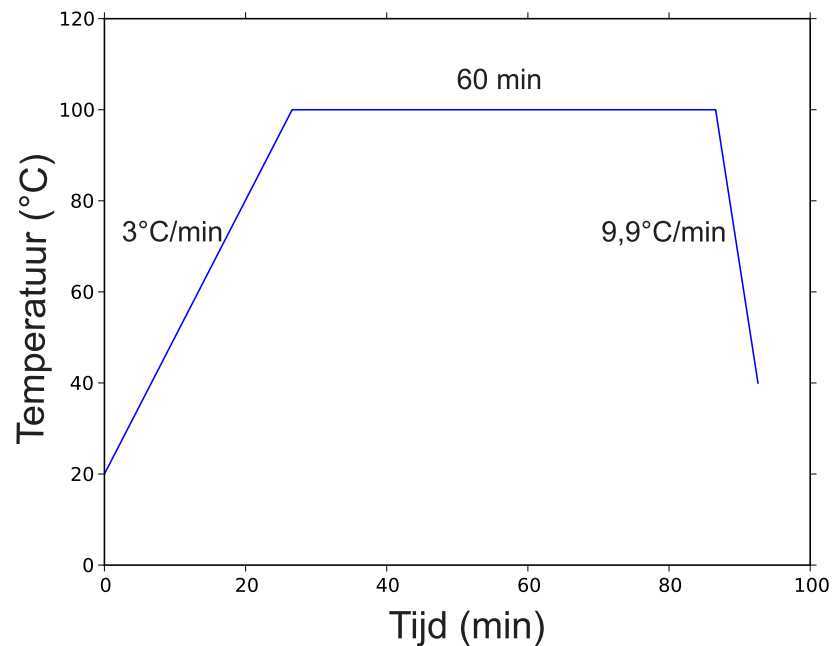
3.1 Het verfproces

Het verfproces is een van de basisbewerkingen uit de textielkunde, waarin een kleurstof aangebracht wordt op de textielvezels. In dit proces wordt het weefsel gedurende een bepaalde tijd in een kleurstofoplossing gebracht. Wanneer de kleurstof zich in monomoleculaire vorm in de oplossing (water) bevindt, kan deze in de vezel diffunderen. De temperatuur speelt hierin een belangrijke rol. Bij een hogere temperatuur zijn de amorf delen van de vezel immers toegankelijker voor de kleurstof en wordt aldus een hogere diffusiesnelheid bekomen. Het feit dat dit een diffusieproces is, toont ook aan dat het verfproces sterk afhankelijk is van de gebruikte materialen. Omdat het onderzoeken van de temperatuursafhankelijkheid geen deel uitmaakt van dit onderzoeksonderwerp, wordt hier steeds het verloop gebruikt dat schematisch weergegeven is in Figuur 3.1, tenzij expliciet anders vermeld.

3.1.1 Vlotverhouding en hoeveelheid kleurstof

Naast de temperatuur, zijn de vlotverhouding en de hoeveelheid kleurstof twee belangrijke parameters. De invloed van beiden op het verfproces wordt hieronder kort besproken.

De vlotverhouding is de verhouding tussen het volume van het verfbad en de massa weefsel in het verfbad. Deze grootte wordt uitgedrukt in ml/g. Op de wiskundige afleiding wordt hier niet dieper ingegaan, maar het resultaat is dat een dalende vlotverhouding een verhoogde uitputting geeft. Een dalende vlotverhouding bij eenzelfde hoeveelheid kleurstof heeft immers een hogere concentratie aan kleurstof, waardoor er een grotere drijvende kracht is voor diffusie in de vezel.



Figuur 3.1: Schematische voorstelling van het temperatuurverloop tijdens de verfproeven

De massa kleurstof die toegevoegd wordt, wordt uitgedrukt in percentage ten opzichte van de massa weefsel, met als eenheid %omf (*on mass fibre*). Zolang geen verzadigingseffecten optreden, geldt dat hoe meer kleurstof toegevoegd wordt aan het verfbad, hoe meer het weefsel aangeverfd wordt.

3.1.2 Kleurmetingen

De spectroscopische methode die in dit werk het meest gebruikt zal worden, is UV-VIS-spectroscopie. Deze techniek meet de reflectie (op weefsels) of transmissie (in vloeistoffen) van fotonen in het UV-gebied en in zichtbaar licht. Fotonen van bepaalde golflengtes gaan geabsorbeerd worden, waardoor de moleculen een kleur heeft (zie ook 1.2.1). Deze absorptie is dus nauw verbonden met de moleculaire structuur. Er zit echter veel spreiding op deze spectra, waardoor deze soms moeilijk te interpreteren zijn.

Zowel transmissie- als reflectiespectra zijn niet lineair met de kleurstofconcentratie. Om hieraan te verhelpen werden onderstaande formules opgesteld. Een lineair model is bijvoorbeeld handig om kleurrecepten te maken.

Absorbantie

De absorbantie A is een grootte berekend uit een transmissiemeting. Wanneer $T(\lambda)$ de transmissie voorstelt van een bepaalde golflengte λ , wordt de absorbantie berekend volgens vergelijking (3.1). Wanneer de absorbantie kleiner is dan 1, geldt volgens de wet van Lambert-

Beer een evenredig verband met de concentratie kleurstof c (vergelijking 3.2).

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) \quad (3.1)$$

$$A(\lambda) = a(\lambda)cl \quad (3.2)$$

met l de lengte die de straling aflegt door de oplossing en $a(\lambda)$ de extinctiecoëfficiënt, een constante van de kleurstof.

Kubelka-Munk

Net zoals bij de transmissiemeting, is er ook een formule opgesteld voor reflectie. De wet van Kubelka-Munk geldt enkel onder strikte voorwaarden, zoals bijvoorbeeld difuse belichting en reflectie en het monster moet de brekingsindex van lucht hebben. Ook al wordt in de praktijk nooit aan alle voorwaarden voldaan, blijft formule (3.3) bruikbaar.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.3)$$

met K de absorptiecoëfficiënt, S de scatteringcoëfficiënt en R de reflectiefactor.

Lab-waarden

Wanneer kleur los van de structuur gekarakteriseerd wordt, gebeurt dit op basis van Lab-waarden. Deze drie getallen (L , a en b) stellen de kleur van een weefsel voor in een driedimensionale ruimte.^[18] L is de helderheids-as, gaande van 0 (zwart) tot +100 (wit). De a -as gaat van -60 (groen) tot +60 (rood) en de b -as gaat van -60 (blauw) tot +60 (geel). Het kleurverschil kan in deze ruimte gekwantiseerd worden als de Euclidische afstand tussen twee punten. Wanneer dit kleurverschil (ΔE) groter is dan één, is het kleurverschil visueel merkbaar.

3.1.3 Vibratoire spectroscopie

Vibratoire spectra zijn, evenals de UV-VIS-spectra, nauw verbonden met de moleculaire structuur. Deze hebben echter als voordeel dat er veel minder spreiding op iedere piek zit en deze daardoor gemakkelijker toegewezen kunnen worden. Hierdoor kunnen deze gebruikt worden om interpretaties te maken in verband met de moleculaire structuur. Deze kunnen ook dienen om de interactie tussen vezel en kleurstof te karakteriseren.^[82]

3.1.4 Uitputting

De uitputting van het verfbad wordt gedefinieerd als de massa aan kleurstof opgenomen door de vezel m_{vt} , gedeeld door de initieel aanwezige massa kleurstof in het verfbad m_{b0} . Wanneer er vanuit gegaan wordt dat wat niet meer in het verfbad aanwezig is, opgenomen is aan de vezel, kan de uitputting ook geschreven worden in functie van de concentratie in het verfbad c_b (vergelijking 3.4).

$$Uitputting(\%) = 100 \cdot \frac{m_{vt}}{m_{b0}} \cong 100 \cdot \frac{c_{b0} - c_{bt}}{c_{b0}} \quad (3.4)$$

met m_{vt} en m_{bt} de massa kleurstof in de vezel en het bad respectievelijk, beiden op tijdstip t . Analoog voor de concentratie c .

Wanneer de wet van Lambert-Beer opgaat (dus als $A < 1$), kan door het rechtlijnig verband tussen concentratie en absorptantie de uitputting ook geschreven worden als in vergelijking 3.5.

$$Uitputting(\%) = 100 \cdot \frac{A_0 - A_t}{A_t} \quad (3.5)$$

met A_t de absorptantie op tijdstip t .

Wanneer bij het transmissie-experiment de absorptantie boven de waarde 1 uitstijgt, kan de oplossing verdund worden tot de wet van Lambert-Beer wel opgaat. De uitputting kan dan toch via de absorptantie berekend worden door de verdunning in rekening te brengen.

3.1.5 Waterechtheid

De waterechtheid is een maat voor de migratie van de kleurstof in waterig milieu. Het weefsel wordt tussen twee andere weefsels gebracht, bevochtigd en vervolgens onder lichte druk in een oven op 37 °C geplaatst (volgens NBN EN ISO 105-E01:1996). In het geval van katoen zijn de andere weefsels blanco katoen en wol. De waterechtheid wordt beoordeeld op de mate waarmee de kleurstof naar de andere weefsels gemigreerd is.

De waterechtheid is dus ook een maat voor hoe sterk de kleurstof gebonden is aan het weefsel. Door het bevochtigen dient het water als transportmedium tussen de weefsels.

3.2 Materialen

3.2.1 Polymeren

Het gebruikte katoenweefsel is afkomstig van de firma Utexbel, polyamide 6 en polyamide 6.6 van de firma Concordia Textiles. De weefsels zijn geleverd klaar voor het verven.

3.2.2 pH-indicatoren

Tabel 3.1 geeft de onderzochte pH-indicatoren (Sigma-Aldrich) weer, met telkens het pH-gebied waar de kleurverandering in oplossing doorgaat en om welke kleurverandering het gaat. Tabel 3.2 bevat de chemische structuur van de vermelde pH-indicatoren.

Kleurstof	pH-gebied	Kleur bij lage pH	Kleur bij hoge pH
Alizarinerood	5,5 - 6,8	geel	rood
Aurine	5,0 - 6,8	geel	roze
Broomcresolpaars	5,2 - 6,8	geel	violet
Broomthymolblauw	6,0 - 7,6	geel	blauw
Cresolrood	7,2 - 8,8	geel	rood
Ethyloranje	3,0 - 4,8	rood	oranje
Methylrood	4,4 - 6,0	roze	geel
Neutraalrood	6,8 - 8,0	rood	geel

Tabel 3.1: Geteste pH-indicatoren met het gebied waar de kleurovergang plaats heeft, samen met de kleuren waartussen de overgang gebeurt

3.2.3 Zuren en basen

In dit werk wordt gebruik gemaakt van natriumhydroxide (Sigma-Aldrich, 50 gew%) en zoutzuur (Sigma-Aldrich, 1 mol/l)

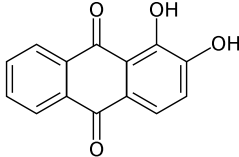
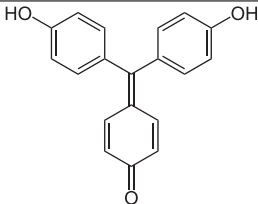
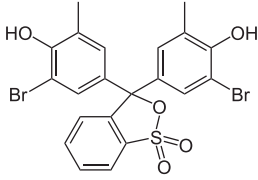
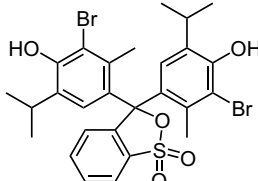
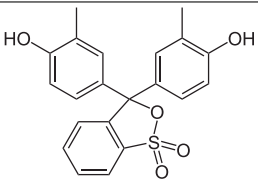
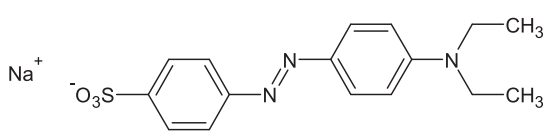
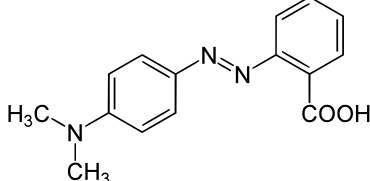
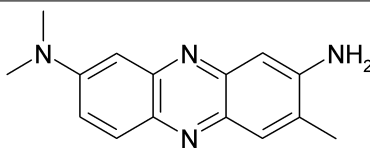
3.2.4 Perfixan

Perfixan RDV (Chemotex) wordt normaal gebruikt voor de verbetering van de waterechtheiden bij direct geverfde cellulosevezels. Perfixan is een (formaldehydevrije) polyquaternaire verbinding die geen negatieve invloed heeft op de greep en de lichtechtheid van het textiel.^[83]

3.3 Experimentele methoden

3.3.1 pH-metingen

Voor alle pH-metingen wordt gebruik gemaakt van een glaselektrode van de firma Hamilton met een sympHony pH meter. Voor gebruik werd de pH-meter steeds gekalibreerd met twee oplossingen, een zure op pH 4,00 en een neutrale op pH 7,00. Bij het instellen van de pH-waarde in een bad wordt het bad zuur gemaakt met HCl en basisch met NaOH. Opdat de activiteitscoëfficiënt γ constant zou blijven gedurende de meting wordt er kaliumnitraat (Vel, 98% zuiverheid) toegevoegd (10^2 mol/l).

Alizarinerood	
Aurine	
Broomcresolpaars	
Broomthymolblauw	
Cresolrood	
Ethyloranje	
Methylrood	
Neutraalrood	

Tabel 3.2: Lewisstructuren van de geteste pH-indicatoren

3.3.2 UV-VIS Spectroscopie

De UV-VIS-spectra worden opgenomen met een UV-VIS-NIR spectrofotometer Lambda 900 van de firma Perkin-Elmer. De transmissiemetingen op oplossingen gebeuren met cuvetten met een dikte van 1 cm. Reflectiemetingen op weefsels gaan door met behulp van een geïntegreerde sfeer. Men voert steeds twee metingen uit: eerst wordt de referentie opgenomen en vervolgens wordt de eigenlijke meting uitgevoerd. Deze referentie is een blanco oplossing voor transmissie en een witte tegel voor reflectie. De transmissiemetingen op oplossingen worden met behulp van Perkin Elmer Spectrum software omgezet naar absorbantie. De reflectiemetingen op weefsels worden omgezet naar Kubelka-Munk omdat dit een beter geoptimaliseerde waarde is voor reflectiemetingen.

De UV-VIS-spectra op weefsels worden genormaliseerd op de piek in het visuele gebied met het programma Spectrum van Perkin-Elmer. Hierdoor zijn er geen effecten van eventuele vrijgave van de kleurstof in het verfbad en kunnen deze spectra bijgevolg gemakkelijker geïnterpreteerd worden.

3.3.3 IR Spectroscopie

De infraroodmetingen worden uitgevoerd met een Perkin Elmer Spectrum GX toestel. In dit werk maakt men enkel gebruik van het midden IR gebied (van 4000 tot 400 cm^{-1}). Er worden telkens 16 scans uitgevoerd.

Bij metingen op weefsels wordt de diffuse reflectie gemeten, dit noemt men de DRIFT analyse-techniek. Voor elke opname met de IR-spectrometer moet de achtergrond opgenomen worden. Voor de opname van weefsels is de achtergrond een blanco cirkeltje. Om het spectrum van een kleurstof te verkrijgen, wordt er 0,001 g kleurstof gemengd met 0,1 g kaliumbromide (BDH Spectrosol) en dat wordt dan geperst tot een pellet. Vervolgens wordt de transmissie gemeten. De achtergrond hier is een pellet van 0,1 g zuivere kaliumbromide.

3.3.4 Raman Spectroscopie

De Ramanmetingen worden eveneens uitgevoerd met een Perkin Elmer Spectrum GX toestel. Dit toestel bevat een Nd-YAG laser met primaire emissie in het nabije IR-gebied bij 1064 nm. Voor de opname van de spectra wordt telkens gescand over het gebied tussen 3500 en 100 cm^{-1} . Bij Ramanmetingen moet er geen achtergrond worden opgenomen.

Om een Ramanspectrum van een kleurstofoplossing in water op te meten, wordt er 10 mg kleurstof aan 10 ml gedemineraliseerd water toegevoegd. Kleurstofpoeder kan rechtstreeks, zonder menging met een andere stof, gemeten worden.

Bij de opname van katoenweefsels en kleurstofoplossingen worden er 128 scans uitgevoerd, bij polyamide en kleurstofpoeders gaat het om 64 scans. Het vermogen van de laser wordt in-

gesteld op 500 mW. Bij de opname van kleurstofpoeders wordt het vermogen evenwel verlaagd tot 50 mW.

3.3.5 Verfproeven

Alle verfexperimenten zijn verricht met het toestel Labomat van de firma Mathis. Ieder verfproces is uitgevoerd volgens de instellingen in Figuur 3.1, tenzij expliciet anders vermeld.

Bij het verven wordt er steeds zacht water gebruikt. Dit om de precipitatie van sommige kleurstoffen tot calcium- of magnesiumzouten te voorkomen.

Voor katoen werkt men onder neutrale omstandigheden en wordt er steeds een zekere hoeveelheid zout, hier natriumchloride, toegevoegd.

Bij het verven van polyamide wordt het verfbad ingesteld op een zure pH van 5. Dit gebeurt met azijnzuur. Er wordt telkens een bufferoplossing toegevoegd (mengsel van 70 ml wateraceetaat 1 mol/l en 30 ml natriumacetaat 1 mol/l) met een concentratie van 1 ml/l.

3.3.6 Bepalen waterechtheid

Het bepalen van de kleurechtheden van de weefsels tegen water gebeurt volgens de norm NBN EN ISO 105-E01:1996. De echtheid wordt beoordeeld met behulp van een grijsschaal. Deze grijsschaal kan waarden aannemen tussen één en vijf. Vijf betekent geen verandering van kleur ten opzichte van het begin, één betekent de grootste verandering.

Hoofdstuk 4

Keuze van de kleurstof

In dit hoofdstuk wordt de kleurstof gekozen waar deze scriptie zich verder op zal richten. Theoretisch zijn er uiteraard geen beperkingen, voor nagenoeg ieder systeem bestaat er een methode om het systeem te modelleren. Experimenteel moet de kleurstof echter wel aan twee voorwaarden voldoen.

4.1 Voorwaarden

4.1.1 Goede substantiviteit

Substantiviteit is een kwalitatieve maat voor de affiniteit van een kleurstof voor een bepaald polymeer. Commerciële kleurstoffen zijn geformuleerd om een optimale substantiviteit te vertonen voor een welbepaald weefsel. Hierdoor bestaan deze kleurstoffen slechts voor een bepaald percentage uit de zuivere kleurstof, aangezien deze gemengd worden met “hulpstoffen”. In deze scriptie wordt gewerkt met de zuivere kleurstof, waardoor we een molecule nodig hebben die zonder begeleidende stoffen een voldoende substantiviteit vertoont voor zowel polyamide als katoen.

Het is niet de bedoeling ‘de beste’ kleurstof te kiezen, maar een kleurstof die *voldoende* substantiviteit vertoont. Bovendien is er nog geen optimalisatie van het verfproces uitgevoerd, dus het hieronder bekomen resultaat kan nog verbeterd worden.

4.1.2 Goed gedefinieerd Ramanspectrum

Vibrationele spectra zijn nauw verbonden met de moleculaire structuur. Wanneer theoretische spectra gegenereerd worden die sterk vergelijkbaar zijn met de experimentele, kan er van uitgegaan worden dat de theoretische beschrijving de werkelijkheid goed benadert. Dit houdt dus in dat de vibrationele spectra goed experimenteel meetbaar moeten zijn.

Er wordt in dit werk geconcentreerd op Ramanspectra. Zowel polyamide als katoen zijn immers beiden sterk infraroodactief. Wanneer het spectrum van een geverfd weefsel vergeleken wordt met dat van een blanco weefsel, is er nagenoeg geen verschil merkbaar omdat het spectrum van het weefsel zo uitgesproken is. Beide polymeren zijn echter veel minder Ramanactief, waardoor bij Ramanmetingen de kleurstof wel zichtbaar is. Een belangrijke voorwaarde is dus dat de kleurstof op zich een goed Ramanspectrum geeft.

In principe is er nog een derde voorwaarde, met name een goede waterrechtheid. Op deze voorwaarde zal echter na de screening dieper ingegaan worden (zie 4.4).

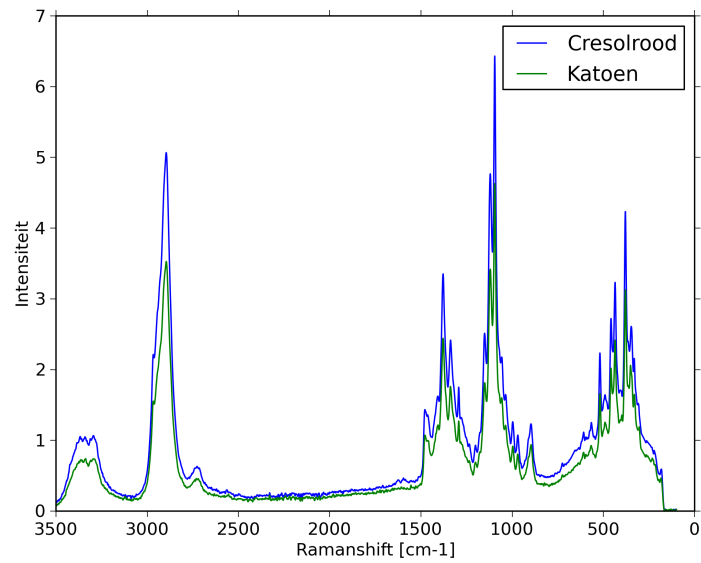
4.2 Screening

Om een kleurstof te kiezen die het best aan bovenstaande voorwaarden voldoet, werd er als volgt te werk gegaan. Er werden acht gekende pH-indicatoren gekozen om als kleurstof te testen (zie Tabellen 3.1 en 3.2). Katoen en polyamide 6 werden aangeverfd met deze kleurstoffen, waarbij gebruik gemaakt werd van 10% omf kleurstof en een vlotverhouding van 50:1. Dit wil zeggen 0,1g kleurstof en 50ml water per gram weefsel. Omdat het hier om een eerste screening ging, werd de substantiviteit visueel beoordeeld. Na het verfproces vertoonden alle weefsels een duidelijke kleur, dus werd de substantiviteit voor alle weefsels voldoende bevonden. De resultaten van deze beoordeling zijn opgelijst in Tabel 4.1, waarbij + staat voor goede substantiviteit en \pm voor matige substantiviteit.

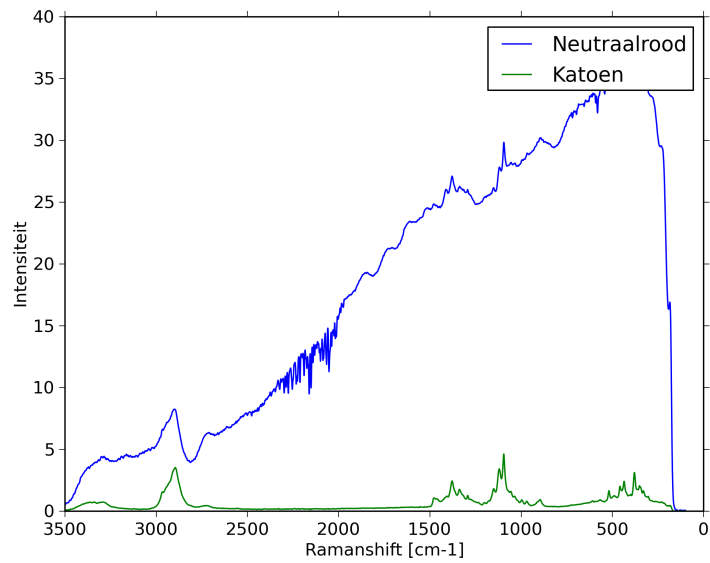
Van deze weefsels werd het Ramanspectrum opgemeten en vergeleken met het blanco weefsel. Er zijn twee redenen waarom een kleurstof een onbruikbaar Ramanspectrum kan geven. De eerste reden is dat de kleurstof voldoende Ramanactief moet zijn. Wanneer de kleurstof in se enkel pieken vertoont met een lage intensiteit, kunnen deze nagenoeg onzichtbaar worden door de pieken afkomstig van het weefsel. Dit is het geval voor cresolrood geverfd op katoen (Figuur 4.1). De tweede reden is dat de kleurstof een sterk afwijkende basislijn kan vertonen. Hierdoor worden karakteristieke pieken moeilijk zichtbaar, zoals voor neutraalrood geverfd op katoen (Figuur 4.2). Dit kan te wijten zijn aan opwarming of fluorescentie.

4.2.1 Resultaten

Alle spectra zijn weer te vinden in Bijlage A, het resultaat van de screening wordt samengevat in Tabel 4.1. Voor de substantiviteit betekent + een goede substantiviteit en \pm een matige substantiviteit, voor het Ramanspectrum betekent + een duidelijk spectrum, \pm een matig spectrum en – een onbruikbaar spectrum.



Figuur 4.1: Ramanspectrum van katoen geverfd met cresolrood (voorbeeld van een kleurstof met een lage Ramanintensiteit)



Figuur 4.2: Ramanspectrum van katoen geverfd met neutraalrood (voorbeeld van een kleurstof met een sterk afwijkende basislijn)

	Substantiviteit	Ramanspectrum
Alizarinerood	+	±
Aurine	±	±
Broomcresolpaars	±	±
Broomthymolblauw	±	±
Cresolrood	±	±
Ethyloranje	+	+
Methylrood	+	-
Neutraalrood	+	-

Tabel 4.1: Samenvatting van de resultaten van de screening: beoordeling substantiviteit en bruikbaarheid Ramanspectrum (+: goed, ±: matig en -: onbruikbaar)

Op basis van bovenstaande resultaten werd gekozen voor de kleurstof ethyloranje. Deze kleurstof vertoont een voldoende substantiviteit (zeker voor polyamide 6) en heeft een goed gedefinieerd Ramanspectrum.

4.3 Ethyloranje

Ethyloranje behoort dankzij de sulfongroep tot de klasse van de anionische azokleurstoffen. Deze stoffen worden vaak zure kleurstoffen genoemd, verwijzend naar het verfproces op proteïne- of polyamidevezels. De anionische SO_3^- groep kan immers een ionaire interactie geven. Wanneer deze stoffen gebruikt worden als directe kleurstof op cellulosevezels, is het echter wenselijk om een grote planaire interactie te hebben. Hoe groter de molecule (dus hoe meer azobindingen), hoe groter de interactie. Aangezien ethyloranje slechts één azobinding heeft, is de te verwachten substantiviteit eerder laag. Door het verfproces te optimaliseren is de stof echter wel bruikbaar (zie 4.4).

Aangezien beide eindgroepen benzeenringen zijn, is ethyloranje ook een carbocyclische kleurstof. Deze klasse van azokleurstoffen vormt, aangezien ze afgeleid wordt uit benzeen en naftaleen, de meest gebruikte groep van azokleurstoffen.

4.4 Optimalisatie verfproces

4.4.1 Katoen

De waterrechtheid van het geverfd katoen was vrij laag, de meeste kleurstof kon zo onder de kraan weggespoeld worden, wat te verwachten was uit de moleculaire structuur. Een nabehandeling om de waterrechtheid te verbeteren was dus aan te raden.

Uit de literatuur is gebleken dat het complexeermiddel Perfixan de waterrechtheid sterk kan

verbeteren.^[16,17] Een complex is groter dan de enkelvoudige kleurstofmolecule en dus kan men een grotere interactie met het weefsel verwachten. Ook kan een complexeermiddel ervoor zorgen dat de kleurstof mechanisch gevangen zit in de textielmatrix. Perfixan wordt toegevoegd met een concentratie van 5 %omf.

De behandeling met Perfixan kan op twee manieren gebeuren. Perfixan kan toegevoegd worden in het verfbad. Hierdoor wordt de molecule in oplossing gecomplexed en dit complex wordt vervolgens aangeverfd. Hierbij moet op twee zaken gelet worden. Wanneer het complex te groot wordt, kan het misschien niet meer door de poriën van het weefsel dringen. Ook is het mogelijk dat een groot complex zijn oplosbaarheid verliest. De tweede manier is de nabehandeling, zoals Perfixan klassiek gebruikt wordt. Hierbij wordt na verven en drogen het materiaal in een nieuw bad gebracht (de Perfixan oplossing) met een vlotverhouding van 20:1. Dit wordt gedurende 30 min op 35 °C gehouden.

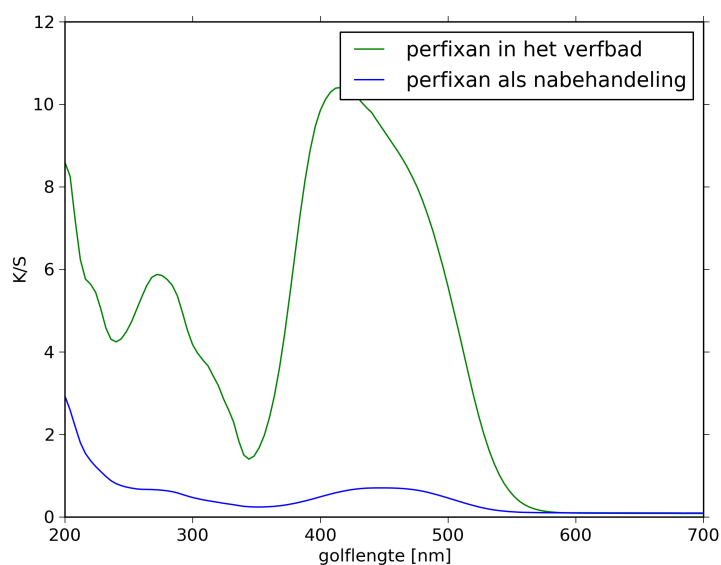
Om de beste methode te bepalen, werden verschillende hoeveelheden kleurstof toegevoegd, telkens met Perfixan in het verfbad of als nabehandeling. Dit alles werd uitgevoerd met een vlotverhouding 50:1. Voor de verschillende weefsels werden dan waterechtheden opgemeten (Tabel 4.2). Voor de betekenis van deze waarden en het begrip waterechtheid, wordt verwezen naar 3.1.5 en 3.3.6.

%omf	aanbloeding wol	aanbloeding katoen
<i>Perfixan in het verfbad</i>		
1	2/3	3/4
2	2/3	3
3	1/2	3/4
5	1/2	3/4
7	2	3
10	1/2	3
<i>Perfixan als nabehandeling</i>		
1	3	4/5
2	2/3	4
3	2/3	4
5	2/3	4
7	2/3	3/4
10	2/3	4

Tabel 4.2: Resultaten van de waterechtheidstest van katoen geverfd met ethyloranje: verschil tussen de toevoeging van Perfixan aan het verfbad of als nabehandeling

Op basis van deze test, lijkt Perfixan als nabehandeling een betere oplossing, maar echt een groot verschil was er niet. Wat deze test niet weergeeft, is de hoeveelheid kleurstof die uiteindelijk op het weefsel aangeverfd was. Wanneer Perfixan als nabehandeling toegevoegd wordt, gaat er zoveel kleurstof verloren, dat deze niet meer zichtbaar is in het Ramanspectrum. In Figuur 4.3 zijn de Kubelka-Munk (K-M) spectra weergegeven voor katoen geverfd met

2%omf ethyloranje (zie ook sectie 3.1.2).

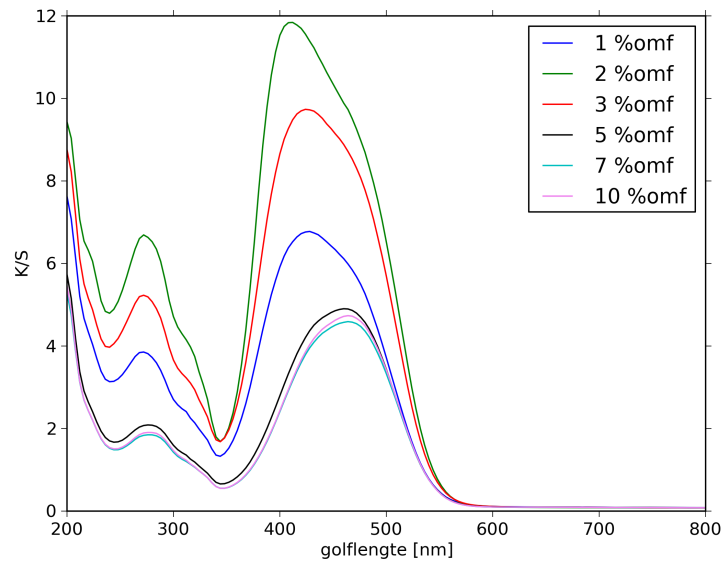


Figuur 4.3: Verschil in kleurdiepte van katoen geverfd met 2%omf ethyloranje door de toevoeging van Perfixan aan het verfbad of als nabehandeling

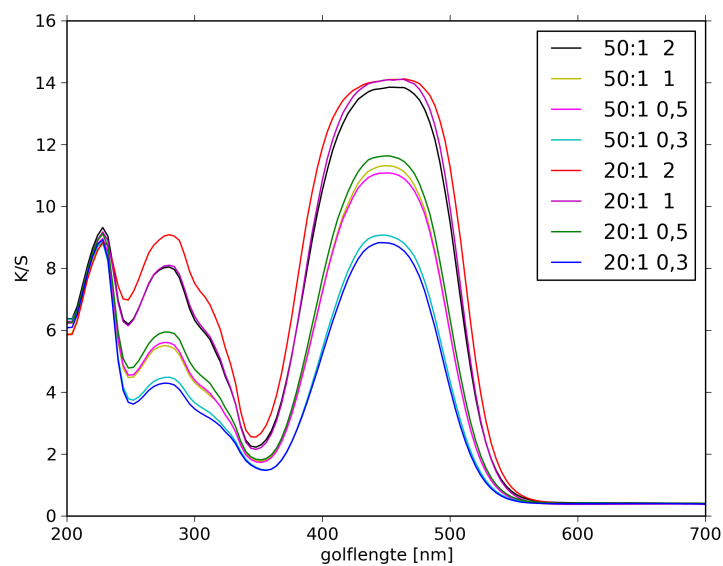
Op basis van bovenstaande resultaten lijkt het dus de beste oplossing om Perfixan toe te voegen in het verfbad. Visueel was duidelijk merkbaar dat het weefsel geverfd met 2%omf kleurstof het diepst geverfd was, wat ook bevestigd werd in de UV-VIS-spectra (Figuur 4.4). Het toevoegen van meer kleurstof resulteerde in een minder diep geverfd weefsel. Dit kan begrepen worden door het feit dat Perfixan een complex vormt. Wanneer er te veel kleurstof toegevoegd wordt, is het mogelijk dat het complex te groot wordt om nog in het weefsel te kunnen binnendringen. Aangezien de structuur van Perfixan niet gekend is, kan hierover uiteraard niets met zekerheid gezegd worden.

4.4.2 Polyamide

Aangezien ethyloranje een zure kleurstof is en dus een ionaire binding kan vormen met polyamide, geeft het verfproces veel minder problemen. Het verfproces werd geoptimaliseerd op polyamide 6.6. De hier bekomen parameters zullen op dezelfde manier toegepast worden voor polyamide 6, waardoor de resultaten gemakkelijk te vergelijken zijn. Er werden twee vlotverhoudingen getest (20:1 en 50:1), samen met vier concentraties van ethyloranje (0,3; 0,5; 1 en 2%omf). Aangezien polyamide steeds goed aanverft, gaf meer kleurstof steeds een dieper geverfd weefsel (Figuur 4.5). Om hier toch een keuze te kunnen maken, werd de uitputting gemeten. Deze grootte geeft weer hoeveel kleurstof door het weefsel geabsorbeerd wordt, in verhouding tot de hoeveelheid oorspronkelijk aanwezig in het verfbad. Het resultaat van deze meting is weergegeven in Figuur 4.6.

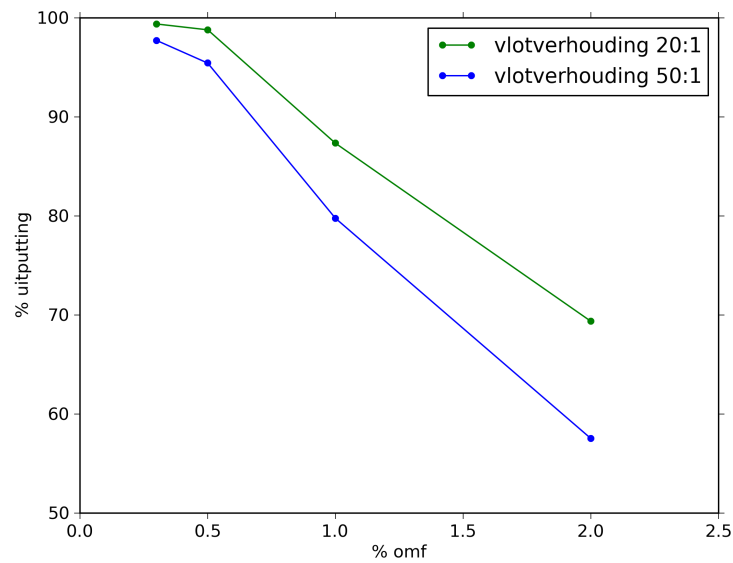


Figuur 4.4: Kleurdiepte van katoen geverfd met ethyloranje bij verschillende hoeveelheden kleurstof (Perfixan toegevoegd aan het verfbad)



Figuur 4.5: UV-VIS-spectra van polyamide 6.6 geverfd met ethyloranje bij verschillende vlotverhoudingen en hoeveelheden kleurstof

Op basis van Figuur 4.6 is het logisch te kiezen voor een vlotverhouding van 20:1. Er werd gekozen om de concentratie van ethyloranje in te stellen op 0,5 %omf. Dit geeft een dieper geverfd weefsel dan 0,3 %omf, maar toch nog steeds een goede uitputting (99%). Ook was het weefsel geverfd met 0,5 %omf kleurstof goed zichtbaar in Ramanspectra (zie 7.2).



Figuur 4.6: Uitputting van ethyloranje geleverd op polyamide 6.6 bij verschillende vlotverhoudingen en hoeveelheden kleurstof

4.4.3 Wol

Door de gelijkaardige structuur van polyamide en wol, zullen van dit laatste ook de halochrome eigenschappen onderzocht worden. Om de resultaten gemakkelijk vergelijkbaar te maken, werd dit weefsel op dezelfde manier geleverd als polyamide, met name 0,5 %omf en een vlotverhouding 20:1.

4.5 Conclusie

In dit hoofdstuk werd ethyloranje gekozen uit acht pH-indicatoren omwille van voldoende substantiviteit voor katoen, polyamide 6 en polyamide 6.6 en een goed gedefinieerd Ramanspectrum. Na een korte bespreking van de eigenschappen van deze kleurstof, werd het verfproces geoptimaliseerd.

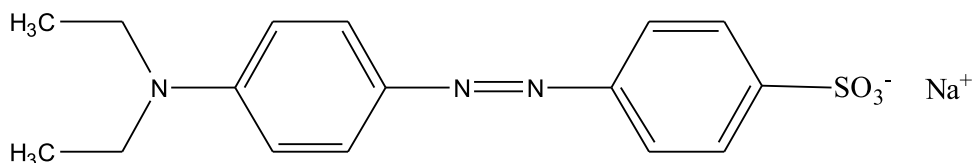
Hoofdstuk 5

Gasfaseberekeningen

Alle berekeningen in dit hoofdstuk gebeuren in de gasfase (*in vacuo*). Met DFT-methoden zullen de meest stabiele geprotoneerde structuren achterhaald worden. Ook kunnen deze methoden reeds de algemene trend voorspellen in de UV-VIS- en Ramanspectra.

5.1 Ethyloranje

In Hoofdstuk 4 werd aangetoond dat ethyloranje een goede kleurstof is om als sensor aan te brengen op textiel. De Lewisstructuur is weergegeven in Figuur 5.1. Deze structuur zal verder als vorm **A** aangeduid worden. Ethyloranje werd vervolgens geoptimaliseerd met B3LYP/6-31+G(d,p) (Figuur 5.2).

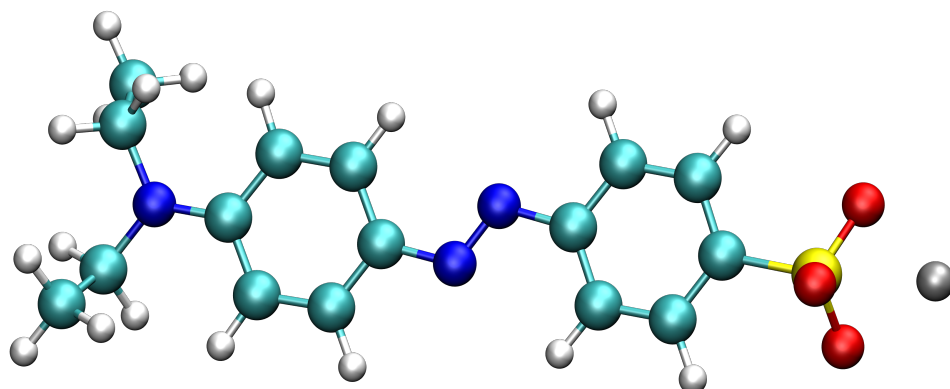


Figuur 5.1: Lewisstructuur van ethyloranje (vorm **A**)

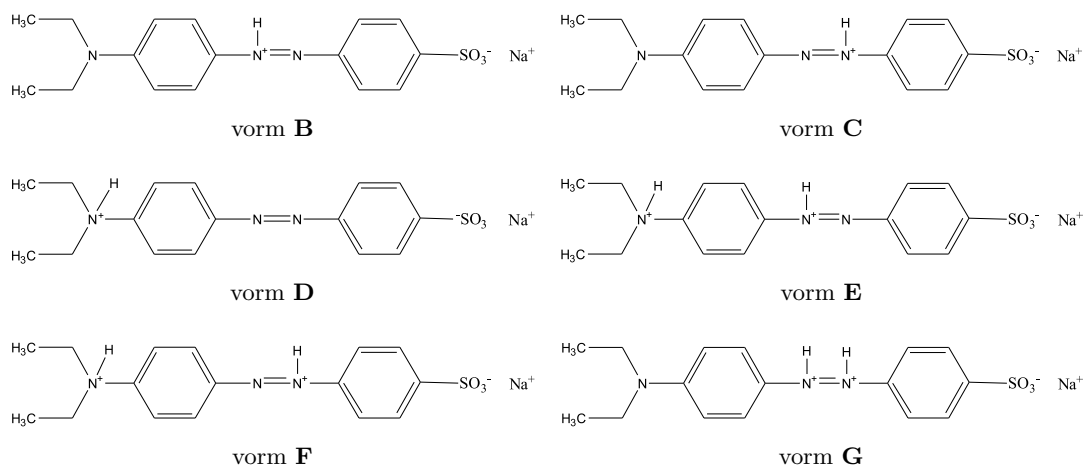
5.2 Protonering

Ethyloranje is een pH-indicator die een kleuromslag heeft in zuur milieu (zie Tabel 3.1). Dit wil zeggen dat er een structuurverandering optreedt als de pH verandert. Kijkend naar de structuur van vorm **A**, kan de molecule op drie plaatsen geprotoneerd worden, met name de drie stikstofatomen. Alle mogelijke geprotoneerde structuren zijn weergegeven in Figuur 5.3. Vormen **B-D** zijn de enkelgeprotoneerde en **E-G** de dubbelgeprotoneerde structuren. Een eventueel drievoudig geprotoneerde structuur wordt hier niet in rekening gebracht. Al

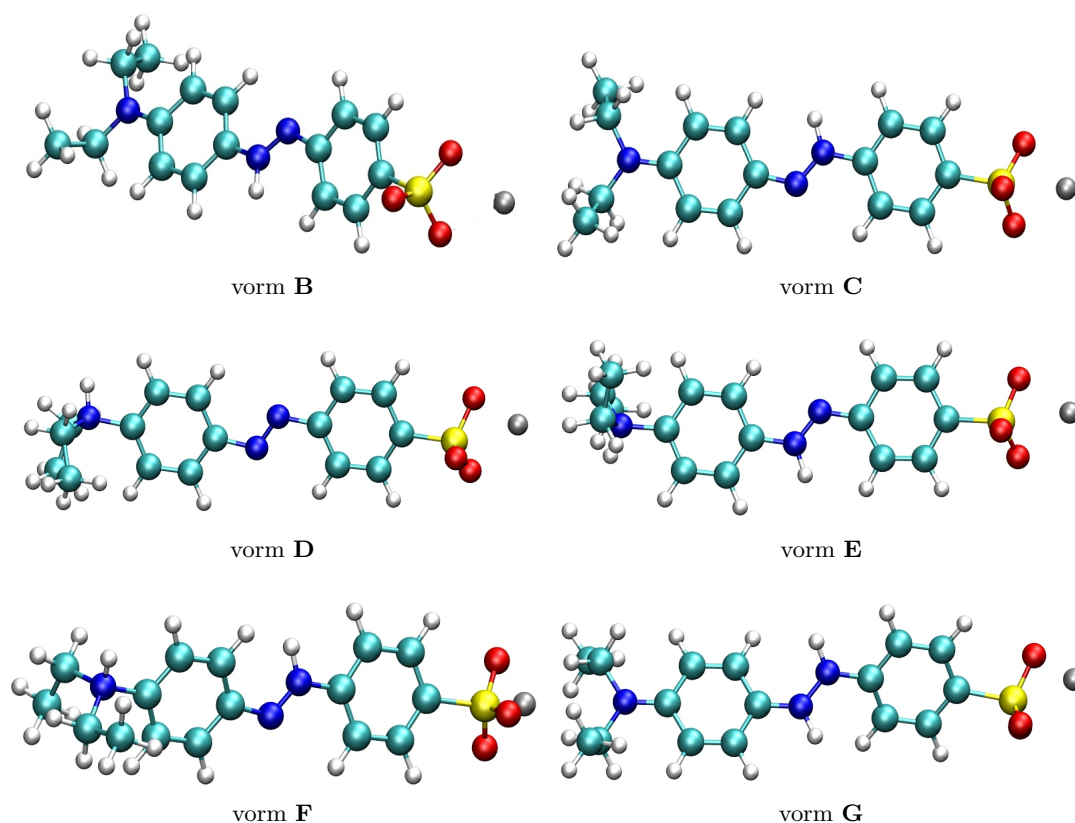
deze structuren zijn geoptimaliseerd met B3LYP. In Figuur 5.4 worden de geoptimaliseerde vormen van de enkel- en dubbelgeprotoneerde structuren weergegeven.



Figuur 5.2: Geoptimaliseerde gasfasestructuur van vorm **A** (B3LYP/6-31+G(d,p))



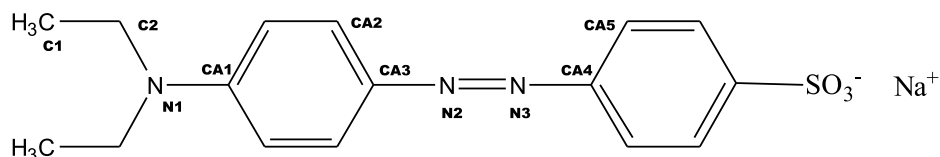
Figuur 5.3: Lewisstructuren van mogelijk geprotoneerde vormen van Ethyloranje



Figuur 5.4: Geoptimaliseerde gasfasestructuur van enkelgeprotoneerde (**B-D**) en dubbelgeprotoneerde vormen (**E-G**) van ethyloranje (B3LYP/6-31+G(d,p))

5.3 Invloed op structuurparameters

Op basis van Figuren 5.2 en 5.4 is het duidelijk zichtbaar dat protonering een invloed heeft op de moleculaire structuur van ethyloranje. In Figuur 5.5 worden op structuur **A** verschillende plaatsen benoemd, het effect van protonering wordt dan weergegeven in Tabel 5.1.



Figuur 5.5: Vorm **A** met enkele atomen aangeduid voor bespreking structuurparameters

Door protonering wordt de elektronenwolk telkens over een extra proton verdeeld. Dit gaat, zeker lokaal, een lagere elektronendichtheid geven, waardoor bindingsafstanden toenemen. Zo is de azobinding ($N2=N3$) 1,26 Å voor vorm **A** en **D**, neemt deze toe tot 1,27-1,29 Å wanneer de azogroep één keer geprotoneerd wordt en tot 1,33 Å wanneer beide stikstoffen geprotoneerd worden. Het dubbele-bindingskarakter daalt dus naarmate de molecule meer geprotoneerd wordt. De bindingsafstand tussen $N1$ en $CA1$ neemt ongeveer 0,1 Å toe wan-

	Vorm						
	A	B	C	D	E	F	G
Afstanden							
N1-CA1	1,38	1,36	1,35	1,49	1,49	1,48	1,33
N2-N3	1,26	1,28	1,29	1,26	1,28	1,27	1,33
CA6-S	1,80	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81
Dihedralen							
C1-C2-N1-CA1	87,90	88,57	88,83	119,73	95,15	96,16	88,94
CA2-CA3-N2-N3	-0,22	3,00	0,09	-0,96	0,77	-15,49	10,21
CA3-N2-N3-CA4	179,73	-177,64	179,07	179,03	179,02	176,05	-159,61
N2-N3-CA4-CA5	179,31	-176,65	-197,81	-197,39	-177,21	178,28	-155,87

Tabel 5.1: Belangrijkste verandering in structuurparameters door protonering van ethyloranje, vormen **A-G** (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

neer N1 geprotoneerd wordt. De bindingsafstand tussen de SO_3^- -groep en de aromatische ring blijft ongeveer constant en de afstand tussen het geprotoneerde stikstofatoom en het waterstofatoom bedraagt steeds 1,02-1,03 Å (niet opgenomen in tabel).

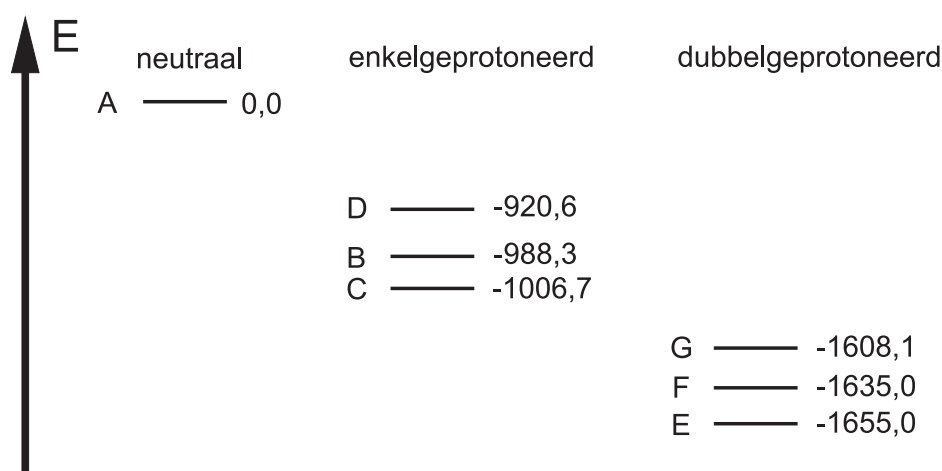
De laatste drie dihedralen in Tabel 5.1 zijn een goede maat voor de planariteit van de molecule. De meest planaire structuur is, zoals te verwachten was, vorm **A**. Hier is de elektronenstructuur niet verstoord en kan een nagenoeg perfecte planaire structuur aangenomen worden (dihedralen gelijk aan 0 of 180°). Bij vorm **B** is de afwijking van de planariteit groter dan bij vorm **C**. Het proton bevindt zich in vorm **B** dichter tegen een waterstofatoom van de benzeenring, waardoor de structuur afwijkt van volledige planariteit door repulsie tussen de waterstofatomen. Bij vormen **F** en **G** is de afwijking van de planariteit het grootst. Bij vorm **G** hebben we dezelfde sterische hindering als bij vorm **B** en bij zowel vorm **F** als **G** spelen ladingseffecten een rol (zie 5.4).

Planariteit is ook belangrijk voor het verven op katoen. Wanneer geen reactieve kleurstoffen gebruikt worden, moet de interactie gebeuren via interacties zoals waterstofbruggen, maar vooral van der Waalsinteracties zijn van belang. Een grote planaire structuur kan een sterke interactie hebben met de ringen van cellulose (zie ook Hoofdstuk 8). Wanneer een kleurstof experimenteel goed aanverft op katoen, zal de structuur van deze kleurstof planair zijn en dient deze bijgevolg ook zo gemodelleerd te worden.

5.4 Energieberekeningen

Een belangrijke manier om de hierboven gedefinieerde structuren te bespreken is op basis van hun energie. Aangezien de referentie-energieën verschillend zijn voor verschillende functionalen, is de absolute energie afhankelijk van de gebruikte methode (in dit geval B3LYP). Zolang steeds dezelfde methode gebruikt wordt, kunnen de energieën dus zonder problemen

vergeleken worden. In deze berekeningen wordt de energie uitgedrukt in Hartree per deeltje (*Hartree per particle*, H/p), waarbij geldt dat $1 H/p$ gelijk is aan $2625,50 \text{ kJ/mol}$. De energieën schematisch weergegeven in Figuur 5.6 zijn omgerekend naar kJ/mol en zijn ook reeds gecorrigeerd voor de minimale vibrationele energie, de nulpuntsenergie. Om de resultaten gemakkelijk interpreteerbaar te maken, wordt in Figuur 5.6 telkens het energieverval met vorm **A** weergegeven.



Figuur 5.6: Energieverschillen van de mogelijke, geprotoneerde structuren van ethyloranjone (vormen **B-G**) met vorm **A** (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

Een eerste protonering brengt een energiedaling van ongeveer 1000 kJ/mol met zich mee en een tweede protonering nogmaals ongeveer 600 kJ/mol . Deze sterke energiedalingen zijn in eerste instantie te wijten aan het feit dat we (per protonatie) een nieuw atoom introduceren, wat op zich een energiedaling met zich meebrengt. Het toevoegen van een proton aan het gedelokaliseerd π -systeem van ethyloranjone, zorgt ervoor dat de elektronenwolk over een extra atoom kan verdeeld worden. Dit resulteert in een hoger aantal vrijheidsgraden, dat nogmaals een energiedaling met zich meebrengt. Het heeft dus fysisch enkel zin de energieën binnen de enkelgeprotoneerde en binnen de dubbelgeprotoneerde te vergelijken.

Bij de enkelgeprotoneerde is vorm **C** het meest stabiel, wat kan verklaard worden door de resonantiestructuur zoals in Figuur 1.7. Het verschil met vorm **B** is klein, slechts 18 kJ/mol , het verschil met vorm **D** bedraagt 86 kJ/mol . Vorm **B** bevindt zich iets hoger in energie, wat te wijten is aan repulsie tussen waterstofatomen zoals aangehaald in sectie 5.4. Bij vorm **D** is de distortie van de twee ethylgroepen vrij groot, deze bevinden zich nu elk langs dezelfde kant en ondergaan daardoor een grotere sterische hindering. Ook kan de lading op deze plaats minder goed verdeeld worden, het proton had op deze plaats de grootste resterende lading ($0,477 e$, met $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ de elementaire lading).

Op basis van de mogelijke resonantiestructuren van vorm **C**, kan gezegd worden dat de lading ook deels gedragen wordt door het stikstofatoom van de aminefunctie. Wanneer nu net op deze plaats een tweede protonering gebeurt, kan de positieve lading minder goed verdeeld

worden. Samen met de sterische hindering leidt dit ertoe dat vorm **F** minder stabiel is dan vorm **E**. Structuur **G** tenslotte is het onstabielst van de dubbelgeprotoneerde. Omdat de twee protonen zich zo dicht bij elkaar bevinden, is het moeilijker de lading te verdelen over het π -systeem en ook hier is er sprake van sterische hindering.

Op dit moment kan reeds gesteld worden dat vorm **C** met een grote zekerheid voorkomt. Ook al zou in een sterk zuur milieu één van de dubbelgeprotoneerde vormen stabielere kunnen zijn, gaat nooit een dubbelgeprotoneerde vorm voorkomen vooraleer deze eerst in minder zuur milieu enkelgeprotoneerd was. Daarenboven wordt in Hoofdstuk 6 aangetoond dat de enkelgeprotoneerde vormen het best overeen komen met het experiment.

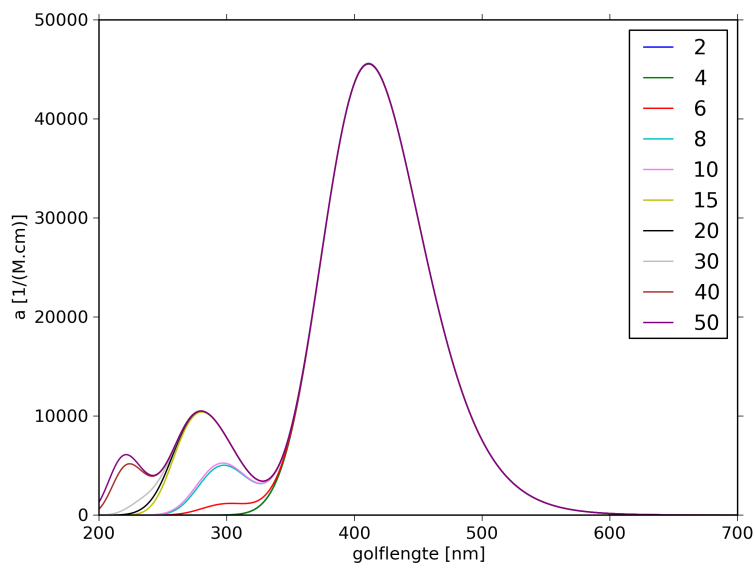
Gebaseerd op de resultaten in deze paragraaf kan dus besloten worden dat vorm **C** de hoogste waarschijnlijkheid heeft om voor te komen. Dat deze structuur het meest stabiel is, kon ook op basis van de literatuur voorspeld worden (zie sectie 1.2.3). Door het kleine energieverschil met vorm **B**, kan zich een mengsel tussen de twee vormen instellen.

5.5 Vergelijking vorm A en C

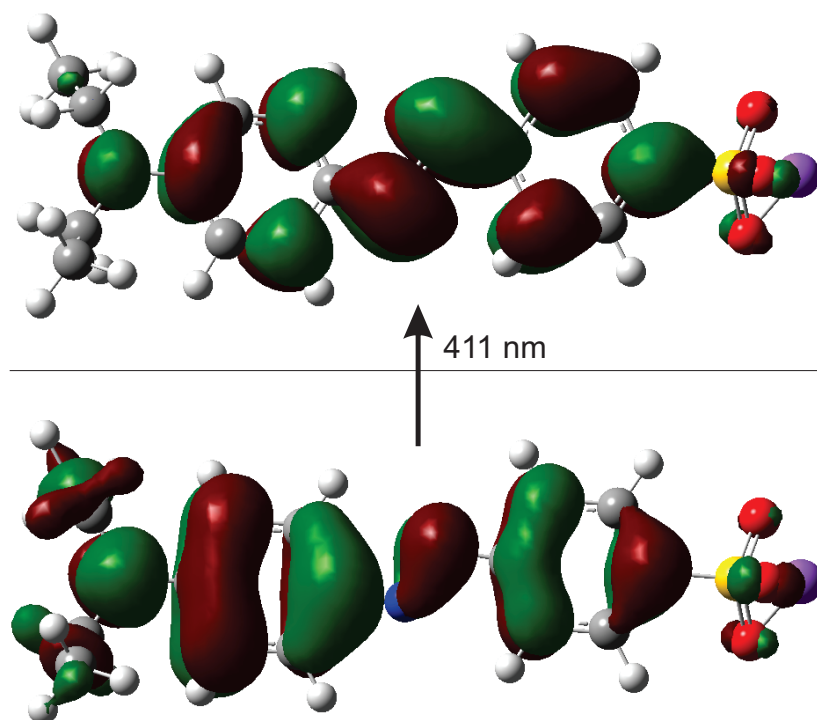
In dit werk dienen de theoretische berekeningen vooral om de experimentele resultaten te begrijpen en de interpretaties te ondersteunen. Dit neemt niet weg dat de theoretische berekeningen op zich reeds kunnen helpen om het gedrag van bepaalde systemen te begrijpen. In deze sectie worden de UV-VIS- en Ramanspectra van de neutrale vorm (structuur **A**) vergeleken met de spectra van de stabielste enkelgeprotoneerde vorm (structuur **C**).

5.5.1 Bepaling van het aantal geëxciteerde toestanden

In Figuur 5.7 wordt het UV-VIS-spectrum van vorm **A** weergegeven in functie van het aantal geëxciteerde toestanden dat in rekening gebracht wordt. Deze berekeningen worden uitgevoerd op de in gasfase geoptimaliseerde vorm **A**, via dezelfde methode en basisset (B3LYP/6-31+G(d,p)). De constante a is een maat voor de absorptie van die golflengte en is afkomstig uit de wet van Lambert-Beer (zie sectie 3.1.2). Er is geen verschil merkbaar tussen de grote pieken in het visuele gebied, waar in deze scriptie op geconcentreerd wordt. Door het vergroten van het aantal geëxciteerde toestanden, worden steeds overgangen in rekening gebracht die een hogere energie vergen. Hierdoor wordt door een hoger aantal toestanden het UV-gebied steeds correcter beschreven. Om een compromis te maken tussen benodigde rekenkracht en nauwkeurigheid, zullen in dit werk telkens 30 geëxciteerde toestanden in rekening gebracht worden. De overgang met de grootste intensiteit is deze bij 411 nm, die de overgang voorstelt tussen het hoogst bezette moleculair orbitaal (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) naar het laagst onbezette moleculair orbitaal (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Beide orbitalen zijn weergegeven in Figuur 5.8.



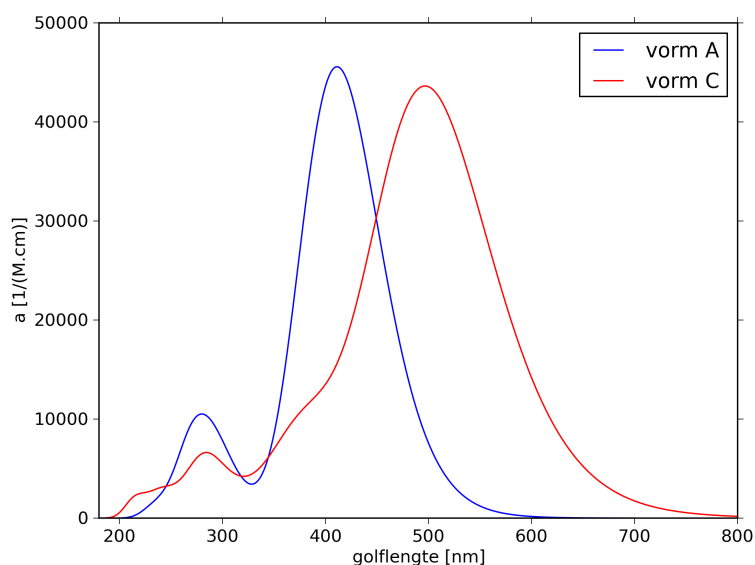
Figuur 5.7: UV-VIS-spectra van vorm **A** bij verschillend aantal geëxciteerde toestanden (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))



Figuur 5.8: Overgang van HOMO naar LUMO bij excitatie van vorm **A** (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

5.5.2 UV-VIS-spectra van vormen A en C

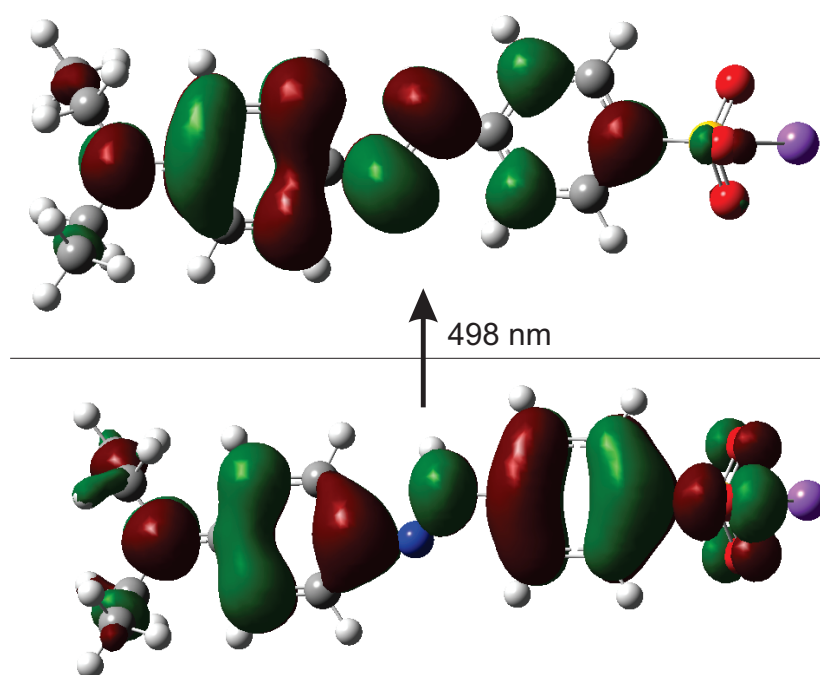
In Figuur 5.9 worden de UV-VIS-spectra weergegeven van vormen **A** en **C**, berekend met TD-DFT. De voornaamste piek bij vorm **C**, deze bij 498 nm, is ook hier afkomstig van de overgang van het HOMO- naar het LUMO-orbitaal (Figuur 5.10). Op basis van Figuur 5.9 kunnen reeds twee zaken afgeleid worden. We verkrijgen een verschuiving van de absorptiepiek naar hogere golflengtes, samen met een verbreding en verlaging van de piek. Naast een andere tint, betekent dit een minder diepe en doffere kleur.



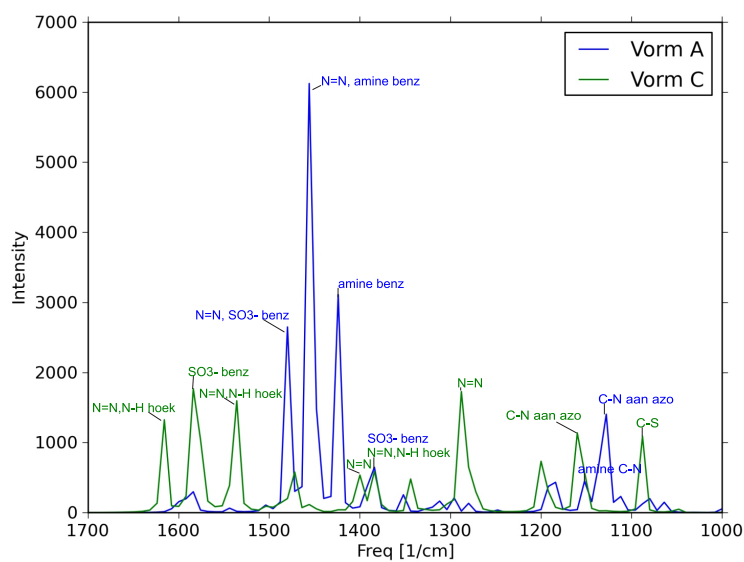
Figuur 5.9: UV-VIS-spectra van vormen **A** en **C** (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

5.5.3 Ramanspectra van vormen A en C

In Figuur 5.11 worden de Ramanspectra van beide structuren vergeleken. Ook zijn de belangrijkste pieken aangeduid, waarbij telkens vermeld wordt welke groepen oscilleren (benz staat voor benzeen en azo voor de azogroep N=N). Protonering heeft naast kleinere veranderingen, zoals een piekverschuiving van de C-N stretch (1127 cm^{-1} naar 1160 cm^{-1}) en verandering in Ramanintensiteit (C-S stretch bijvoorbeeld), vooral een groot effect op de oscillaties waarbij de azogroep betrokken is. De protonering zorgt ervoor dat de paar sterke vibrationele modes uit elkaar vallen in meerdere, kleinere vibrationele modes waarbij het proton meebeweegt. Bij deze nieuwe modes treedt dus nog steeds een N=N stretch op, maar door de aanwezigheid van het proton zijn de energieën geassocieerd met deze bewegingen sterk veranderd.



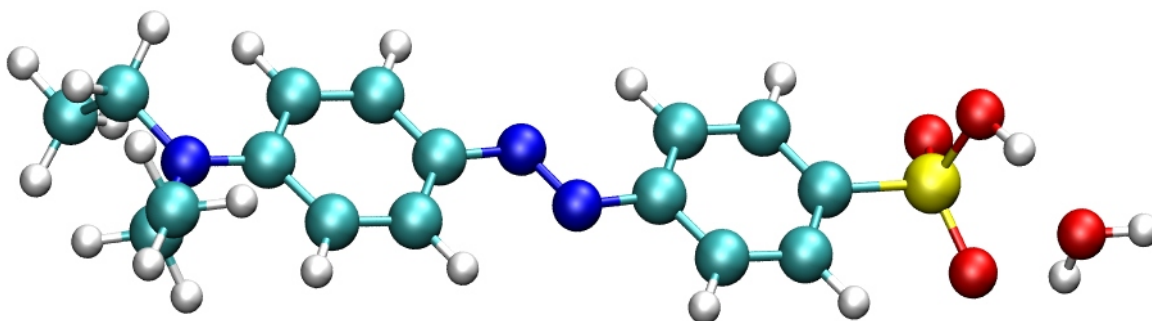
Figuur 5.10: Overgang van HOMO naar LUMO bij excitatie van vorm C (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))



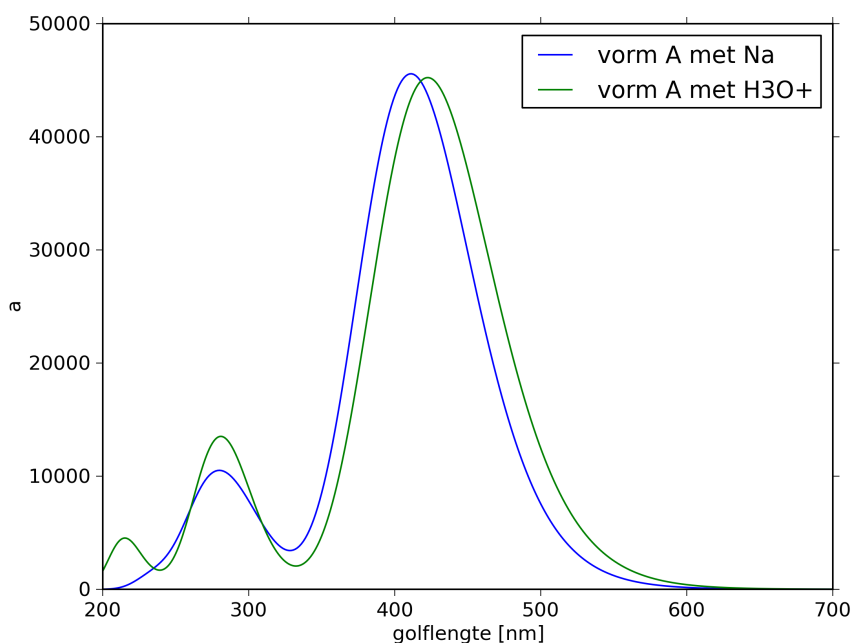
Figuur 5.11: Ramanspectra van vormen A en C met aanduiding van de belangrijkste pieken (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

5.6 Protonering SO_3^-

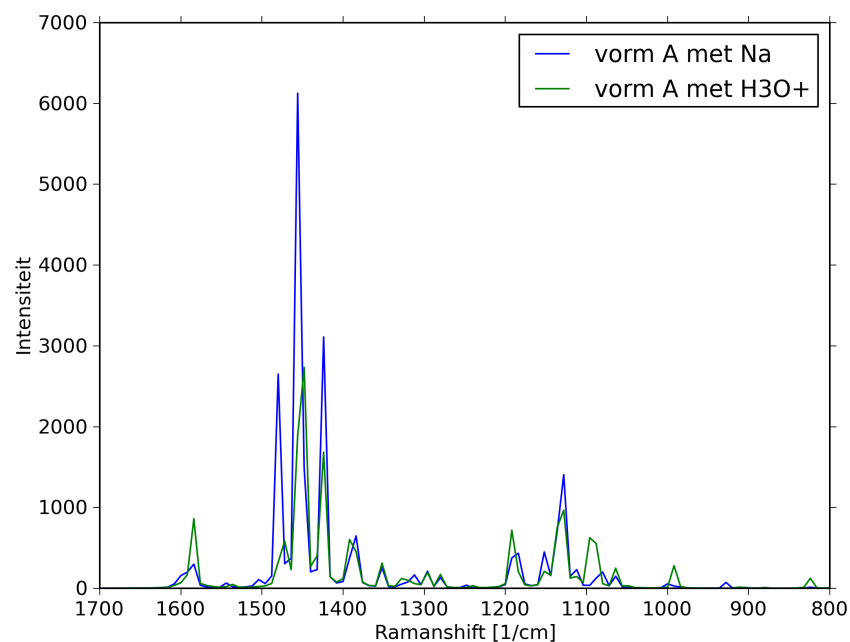
Aangezien water een sterk polair solvent is, is het uiteraard mogelijk dat het natriumion wegmigreert van ethyloranje. In zuur milieu is het ook mogelijk dat de sulfongroep geprotonerd wordt. Daarom werd een optimalisatie in de gasfase uitgevoerd waarbij het Na-ion vervangen werd door een hydroniumion, H_3O^+ . Hierbij gaf het hydroniumion direct een proton af aan de sulfongroep waardoor de structuur in Figuur 5.12 bekomen werd. De UV-VIS- en Ramanspectra van deze structuur werden vergeleken met vorm **A** (Figuren 5.13 en 5.14).



Figuur 5.12: Geoptimaliseerde structuur van ethyloranje met H_3O^+ in plaats van het natrium tegenion (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))



Figuur 5.13: UV-VIS-spectra van vorm **A** en vorm **A** met H_3O^+ in plaats van het natrium tegenion (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))



Figuur 5.14: Ramanspectra van vorm **A** en vorm **A** met H_3O^+ in plaats van het natrium tegenion (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

In Figuur 5.13 is er door protonering van de sulfongroep een piekverschuiving van 411 nm naar 422 nm. De intensiteit van de UV-piek wordt groter en er komt één piek bij op 215 nm. Door het vervangen van het natriumion met een proton, is ook de inertie van het systeem veranderd. De invloed van deze verandering heeft echter weinig invloed op het Ramanspectrum (Figuur 5.14), op intensiteitsveranderingen na.

5.7 Conclusie

Op basis van gasfaseberekeningen werd de meest waarschijnlijke enkelgeprotoneerde structuur bepaald, met name vorm **C** (Figuur 5.3). Deze stabiliteit is te wijten aan de afwezigheid van sterische hindering en door de beste ladingsverdeling (door resonantie). Op basis van TD-DFT-berekeningen werd de algemene trend van de UV-VIS-spectra voorspeld en op basis van vibrationele berekeningen de voornaamste veranderingen in het Ramanspectrum. In dit hoofdstuk werden met DFT-methoden de verschillende structuren geanalyseerd. Deze resultaten en meer geavanceerde modellen zullen verder in dit werk gebruikt worden om de experimentele waarnemingen te verklaren.

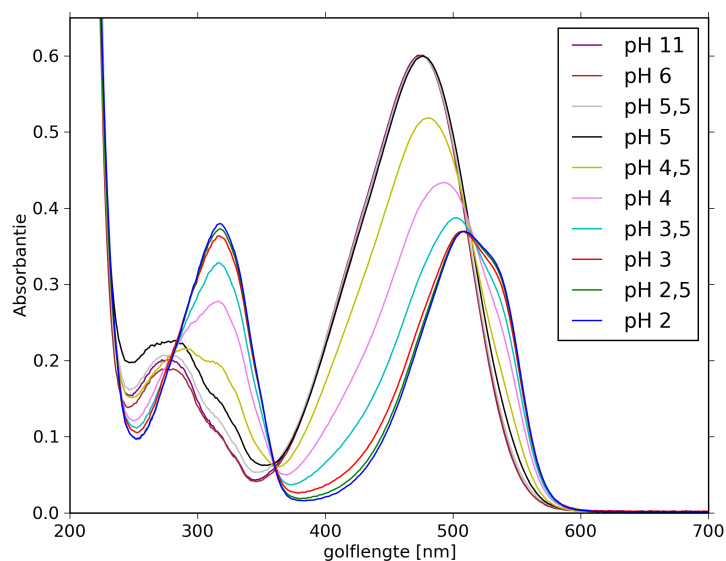
Hoofdstuk 6

Experimentele en theoretische spectra van ethyloranje in oplossing

In dit hoofdstuk worden de UV-VIS- en Ramanspectra gegeven van ethyloranje in poedervorm en in oplossing. De veranderingen in functie van de pH worden eerst experimenteel besproken, waarna deze vergeleken worden met moleculaire modellen. Deze modellen zullen steeds meer verfijnd worden om het experiment beter te benaderen.

6.1 UV-VIS-spectra in oplossing

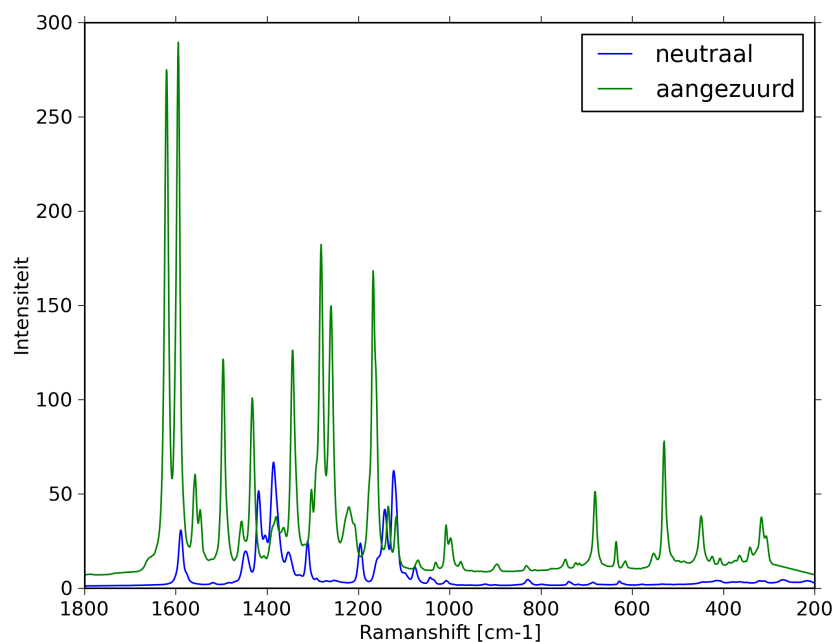
De UV-VIS-spectra van ethyloranje in waterige oplossing zijn weergegeven in Figuur 6.1 bij veranderende pH. Gaande van pH 5 tot pH 3 is er een piekverschuiving van 473 nm tot 507 nm, wat ook in de literatuur weer te vinden is.^[12] Het verloop van het spectrum wijst op één overgang, waarbij de schouder op 531 nm kan wijzen op een mengsel van twee moleculaire structuren in zuur milieu. In zuur milieu daalt de hoogte van de piek en wordt deze breder. Dit geeft respectievelijk een minder diepe en doffere kleur, wat ook visueel waar te nemen is. In het UV-gebied is er een overgang van 277 nm naar 317 nm. Deze overgang is niet visueel waarneembaar, maar kan eventueel wel helpen om de juiste geprotoneerde vorm te kiezen in het model.



Figuur 6.1: UV-VIS-spectra van ethyloranje in waterige oplossing bij verschillende pH-waarden (experimenteel)

6.2 Ramanspectra in poedervorm en oplossing

Op ethyloranje in poedervorm werden enkel Ramanmetingen uitgevoerd, dit zowel van de neutrale als van de zure vorm. Dit laatste gebeurde door op het poeder geconcentreerd zoutzuur te druppelen en te laten drogen. Beide spectra zijn weer te vinden in Figuur 6.2, waarin direct opvalt dat de zure vorm van ethyloranje een veel sterker uitgesproken Ramanspectrum heeft. De bespreking van dit spectrum zal gebeuren samen met de Ramanspectra in oplossing.

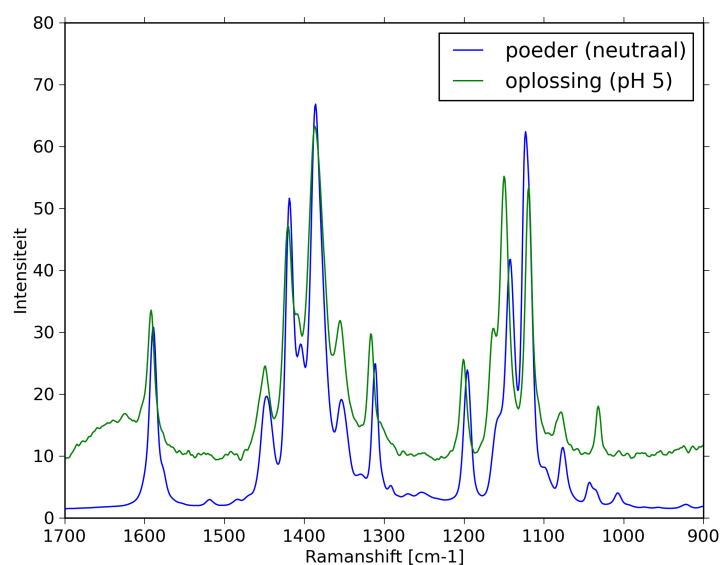


Figuur 6.2: Ramanspectra van ethyloranje in poedervorm: neutraal en aangezuurd (experimenteel)

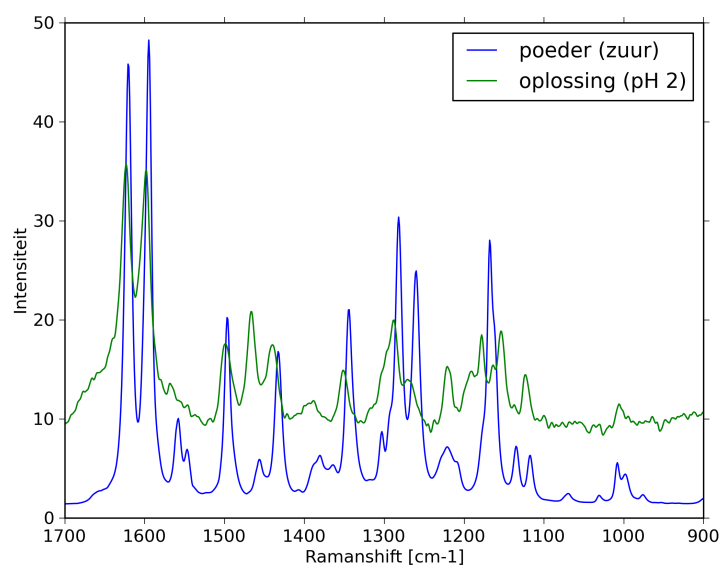
Net zoals bij de UV-VIS-spectra hebben we een geleidelijke overgang in de Ramanspectra vanaf pH 5. Om de figuren niet te overladen, worden hier slechts twee uitersten gegeven, namelijk pH 5 en pH 2. In Figuren 6.3 en 6.4 worden de Ramanspectra in oplossing en poedervorm weergegeven, respectievelijk de basische en zure vorm van de kleurstof. Hierbij valt op dat poeder en oplossing een grote gelijkheid vertonen. De spectra uit oplossing zijn met een factor 30 vermenigvuldigd om ze gemakkelijker vergelijkbaar te maken met deze in poedervorm. Het spectrum bij pH 2 vertoont toch een grotere afwijking van het spectrum in poedervorm dan de spectra in alkalisch milieu. In alkalisch milieu is de π -wolk van ethyloranje negatief geladen, waardoor kleurstof-kleurstof interacties ($\pi - \pi$ interacties) weinig tot niet zullen voorkomen. Wanneer op de poedervorm HCl gedruppeld wordt, wordt ethyloranje geprotoneerd en hierdoor neutraal (wanneer een enkele protonatie verondersteld wordt). Het natriumion reageert dan met Cl^- . Wanneer ethyloranje neutraal is, worden kleurstof-kleurstof interacties meer waarschijnlijk. Hierdoor zal het spectrum bij pH 2 sterker afwijken van de poedervorm dan het geval is bij pH 5.

In Figuur 6.5 zijn de Ramanspectra van ethyloranje in oplossing opgenomen bij pH 2 en pH 5. De algemene trends van de overgang komen goed overeen met de theoretisch voorspelde Ramanspectra in sectie 5.5.3 (Figuur 5.11). Het meest opvallende in het spectrum van de alkalische vorm van de kleurstof, zijn de drie grote pieken rond 1400 cm^{-1} die te wijten zijn aan vibraties van de azobinding en beide benzeenringen. Wanneer de molecule geprotoneerd wordt, vallen deze vibrationele modes uit elkaar in meerdere, kleinere modes waarbij het proton meebeweegt. Net zoals bij de theoretische spectra, hebben deze vibrationele modes

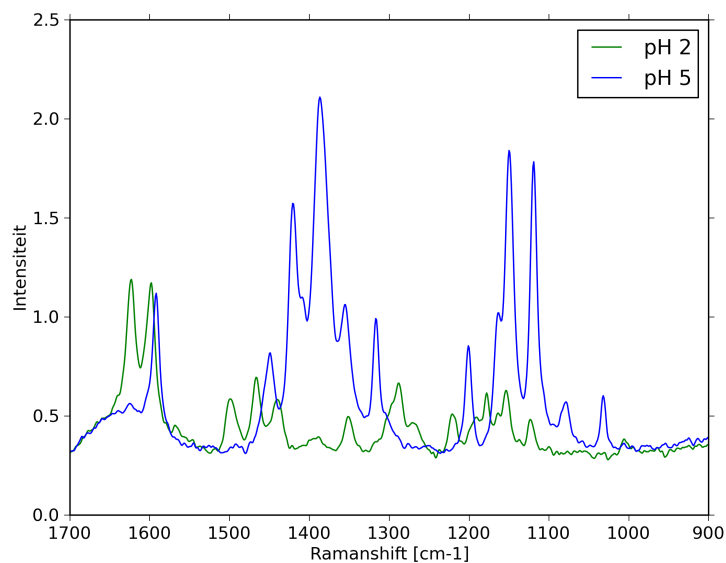
hogere golfgetallen en zijn deze de oorzaak van de pieken in het gebied van $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bij pH 2. In het gebied $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ zijn er piekverschuivingen en intensiteitsveranderingen. Deze pieken zijn te wijten aan de enkelvoudige bindingen in het systeem, namelijk alledrie de C–N bindingen en de C–S binding. Ook de piek in het gebied rond 1300 cm^{-1} (afkomstig van een stretch van de azobinding) wordt in het model correct voorspeld.



Figuur 6.3: Vergelijking Ramanspectra van ethyloranje in poedervorm en oplossing bij pH 5 (experimenteel)



Figuur 6.4: Vergelijking Ramanspectra van ethyloranje in zure poedervorm en oplossing bij pH 2 (experimenteel)



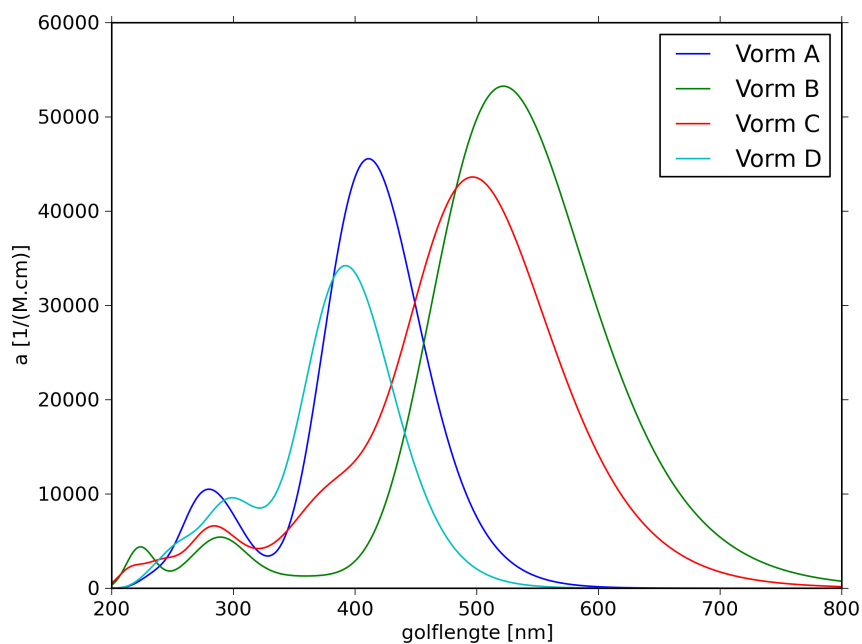
Figuur 6.5: Ramanspectra van ethyloranje in waterige oplossing bij pH 2 en pH 5 (experimenteel)

6.3 Statische UV-VIS-berekeningen

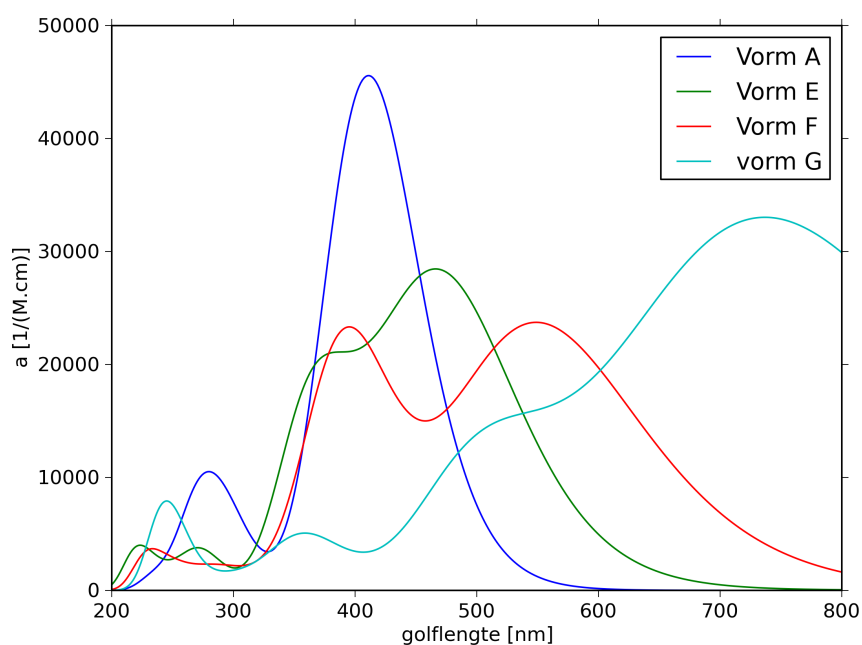
6.3.1 Gasfase

In Hoofdstuk 5 is vorm **A** reeds vergeleken met de meest stabiele enkelgeprotoneerde structuur, vorm **C**. Op basis hiervan kon de overgang in het UV-VIS-spectrum voorspeld worden (Figuur 5.9), waarbij de algemene trend vrij goed overeenkomt met het experimentele UV-VIS-spectrum (Figuur 6.1). Vooraleer conclusies kunnen getrokken worden over de werkelijke structuur, worden hier de UV-VIS-spectra van alle enkel- en dubbelgeprotoneerde structuren berekend (respectievelijk Figuur 6.6 en Figuur 6.7).

De spectra van vormen **B** en **C** kunnen de experimentele overgang goed verklaren. Er is een verschuiving naar rechts waarbij het spectrum van vorm **C** de dominante piek vormt. De piek afkomstig van vorm **B** ligt op hogere golflengtes, waardoor deze de schouder kan verklaren in Figuur 6.1. De spectra van de overige structuren vertonen nagenoeg geen overeenkomst met het experiment. Zo heeft vorm **D** een verschuiving naar lagere golflengtes en hebben de dubbelgeprotoneerde een veel te breed spectrum. Op basis van deze vergelijking kan gesteld worden dat er geen dubbelgeprotoneerde structuren voorkomen. De overige resultaten bevestigen de theoretische voorspellingen uit sectie 5.4. Het spectrum van vorm **D** vertoont geen gelijkennis met het experiment en had in het model een veel hogere energie. Het energieverschil tussen vormen **B** en **C** was klein, waardoor een evenwicht mogelijk wordt, wat in deze spectra bevestigd wordt.



Figuur 6.6: UV-VIS-spectra van vorm **A** en enkelgeprotoneerde vormen van ethyloranje, vormen **B-D**, (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

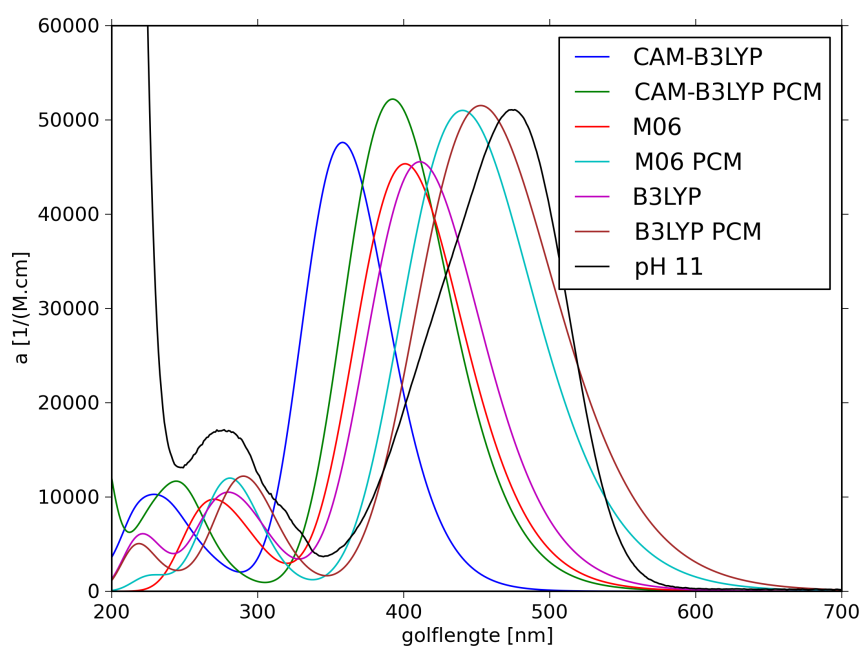


Figuur 6.7: UV-VIS-spectra van vorm **A** en dubbelgeprotoneerde vormen van ethyloranje, vormen **E-G** (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

6.3.2 PCM

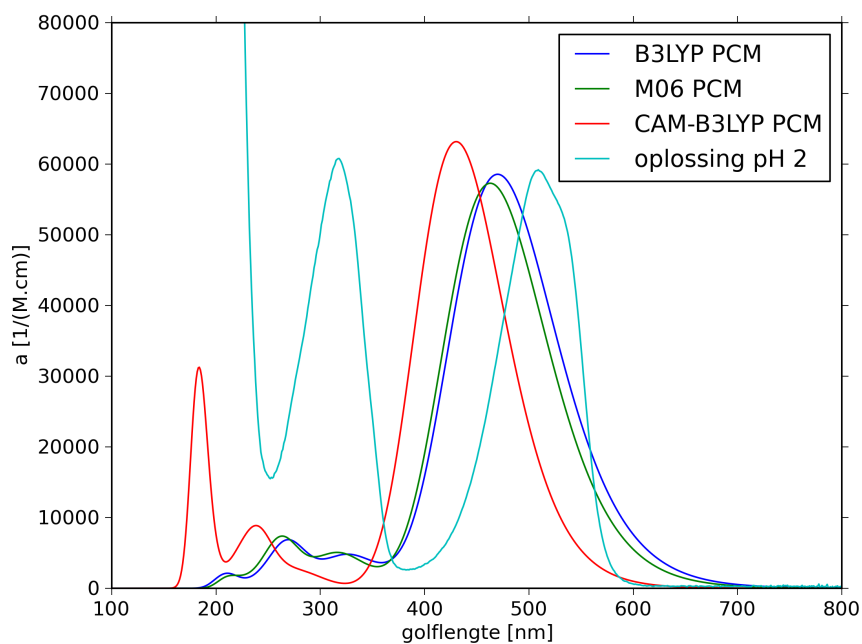
De spectra in de vorige paragraaf zijn berekend op basis van gasfasemodellen, zonder enige invloed van het solvent in rekening te brengen. Het doel van dit hoofdstuk is het experiment zo goed mogelijk te benaderen, dus zal in deze paragraaf het solvent in rekening gebracht worden met het PCM-model (zie 2.2). Om zeker te zijn dat B3LYP een goede functionaal is om dit systeem te beschrijven, worden de spectra ook berekend met twee andere DFT-methoden. Hierbij wordt gekozen voor CAM-B3LYP^[84] en M06,^[85] twee functionalen die ontworpen zijn om gedelocaliseerde systemen nauwkeuriger te beschrijven.

In Figuur 6.8 worden de spectra van de drie functionalen weergegeven, met en zonder het solvent in rekening te brengen. Het spectrum van B3LYP met PCM benadert het beste het experimentele spectrum in oplossing (pH 11), waardoor we kunnen besluiten dat B3LYP het beste de neutrale vorm (vorm **A**) beschrijft. Omdat dit slechts één systeem is, wordt in Figuur 6.9 gekeken naar de UV-VIS-spectra van vorm **C**. We zien dat ook hier B3LYP met PCM het beste resultaat geeft.

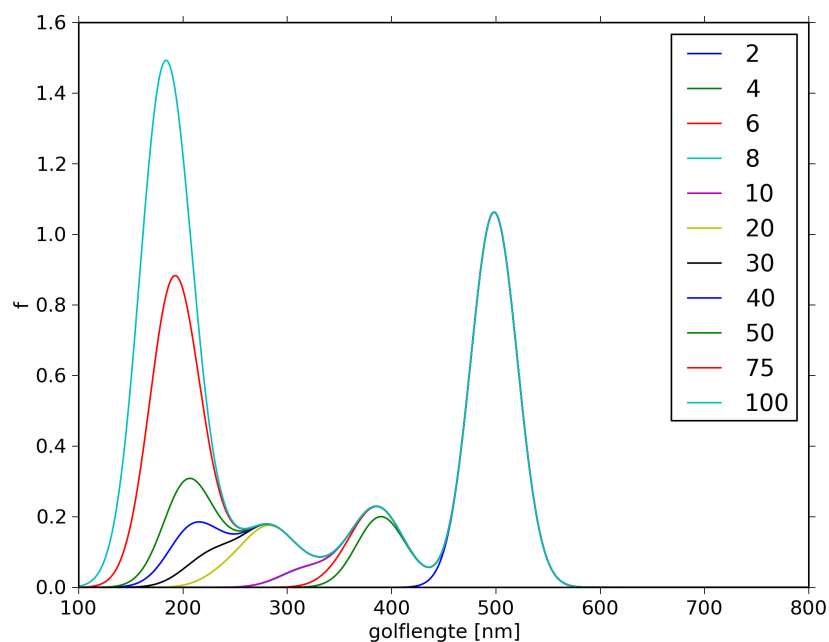


Figuur 6.8: UV-VIS-spectra van vorm **A** berekend met CAM-B3LYP, M06 en B3LYP, zowel met als zonder PCM (steeds met 6-31+G(d,p) basisset)

Wat in Figuur 6.9 opvalt is dat het UV-gebied in alle drie de gevallen slecht beschreven wordt. Dit doet vermoeden dat het in rekening brengen van 30 geëxciteerde toestanden (zoals bepaald in sectie 5.5.1) te weinig is. Daarom werd in Figuur 6.10 het UV-VIS-spectrum van vorm **C** in functie van het aantal geëxciteerde toestanden opgenomen (gasfase), waarbij f een maat is voor de absorptie van die golflengte. Hieruit kan afgeleid worden dat door het aantal geëxciteerde toestanden op te voeren naar 100, de piek in het UV-gebied wel zichtbaar wordt.

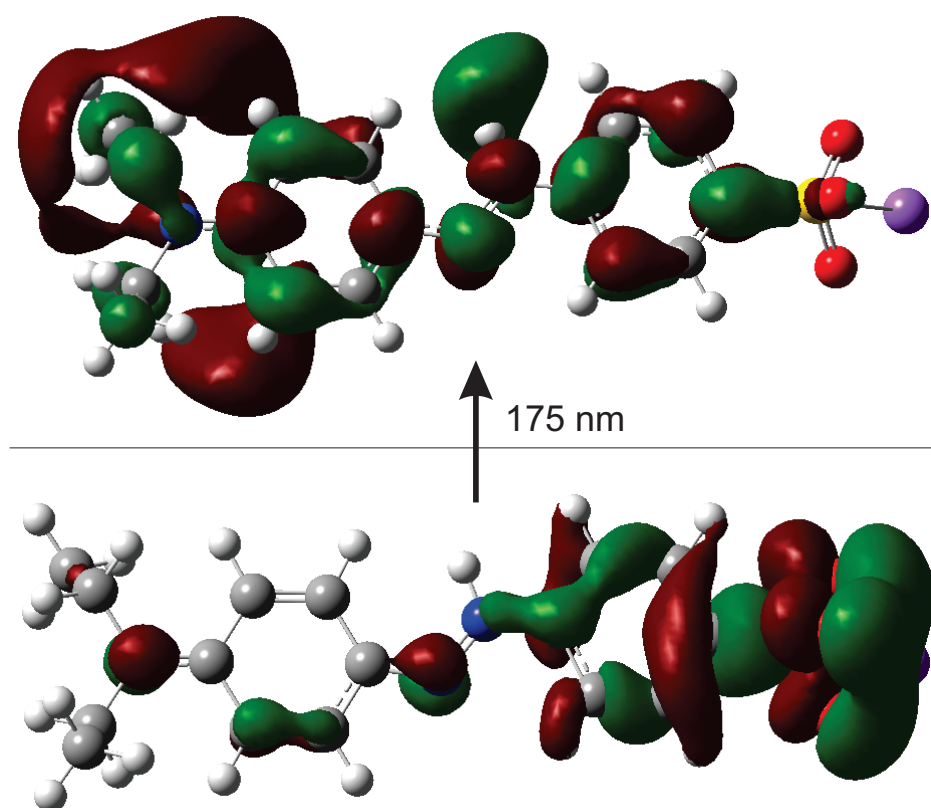


Figuur 6.9: UV-VIS-spectra van vorm **C** berekend met CAM-B3LYP, M06 en B3LYP (steeds met PCM en 6-31+G(d,p) basisset)



Figuur 6.10: UV-VIS-spectra van vorm **C** bij verschillend aantal geëxciteerde toestanden (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

De golflengte van de UV-piek in Figuur 6.10 wijkt echter sterk af van deze die experimenteel waargenomen werd (pH 2 in Figuur 6.9). Hierdoor werd gekeken naar de orbitalen betrokken bij de overgang met de grootste intensiteit in het UV-gebied. De overgang tussen deze orbitalen is schematisch weergegeven in Figuur 6.11. Bij deze transitie verplaatst het elektronenpaar zich van de ene naar de andere kant van de molecule, wat een ladingstransfer (*charge transfer*) genoemd wordt. Dreuw en Head-Gordon^[86] hebben aangetoond dat B3LYP voor dergelijke geëxciteerde toestanden zeer slechte excitatie-energieën berekent, hetgeen de grote afwijking met het experiment verklaart.



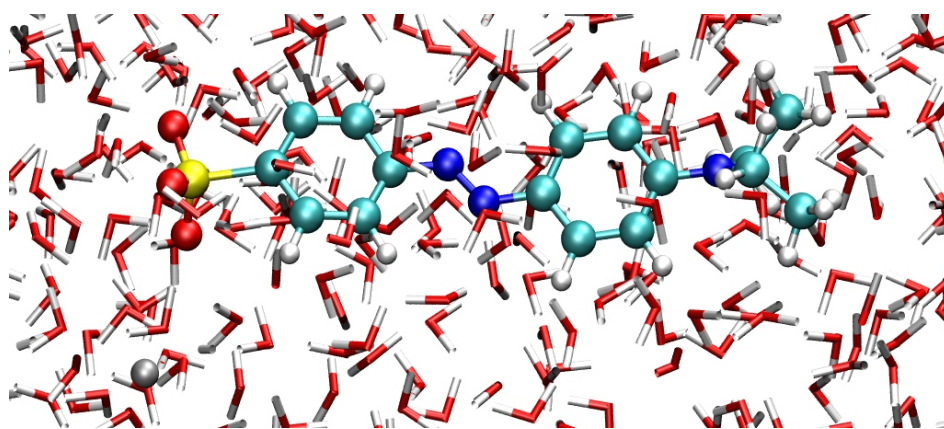
Figuur 6.11: Voornaamste overgang in het UV-gebied bij excitatie van vorm **C** (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p), overgang van energieniveau 88 naar 100)

6.4 Dynamicasimulaties

In deze paragraaf worden met moleculaire modellen de belangrijkste interactiesites tussen ethyloranje en water geanalyseerd. Via een QM/MM dynamicasimulatie wordt gekeken naar eventuele solvatatielagen. Indien er een solvatatie is die de chromofore groep kan beïnvloeden, dient deze ook op QM-niveau beschreven te worden. Eens een stabiele dynamicasimulatie bekomen is, kan hieruit op basis van snapshots een gemiddeld UV-VIS-spectrum berekend worden.

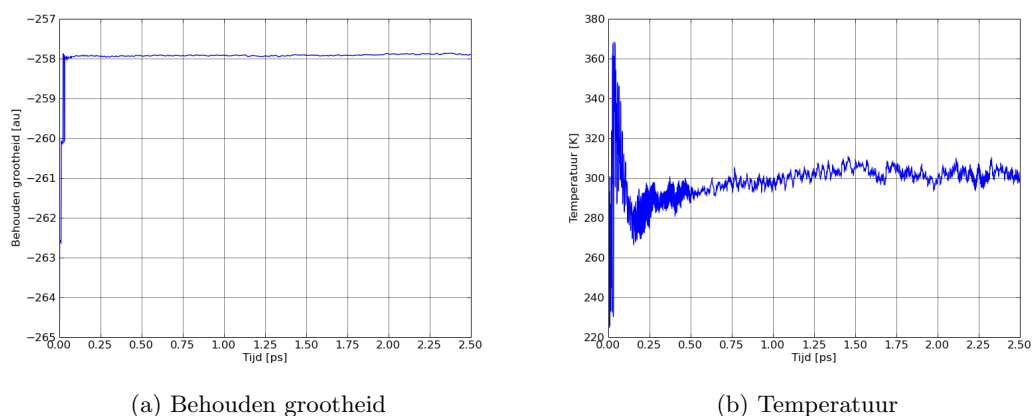
6.4.1 Bespreking parameters

In deze dynamicsimulatie wordt ethyloranje (vorm **A**) ingebed in een waterbox die in iedere richting 15 Å groter is dan de molecule zelf (Figuur 6.12). De totale boxgrootte bedroeg 44,9 x 33,8 x 39,7 Å en bestond uit 1830 watermoleculen. In eerste instantie wordt enkel ethyloranje (met tegenion) op QM-niveau berekend en de watermantel volledig op MM-niveau. Pas na een eerste simulatie kan op basis van solvatatie (RDF, zie verder) besloten worden of er watermoleculen al dan niet op QM-niveau berekend moeten worden. Voor het uitvoeren van de dynamica wordt eerst een optimalisatie uitgevoerd om een betere beginstructuur van de dynamica te verkrijgen. Er worden 5000 stappen van 0,5 fs berekend, waarbij de temperatuur op 300 K gehouden wordt.



Figuur 6.12: Ethyloranje (vorm **A**) en een deel van de waterbox (na optimalisatie)

In Figuur 6.13 wordt het verloop van de behouden grootte (*conserved quantity*) en de temperatuur weergegeven. Voor een fysisch relevante simulatie, moeten beiden constant zijn. Wanneer de temperatuur meer dan 75 K afweek van de ingestelde waarde van 300 K, werden de snelheden herschaald zodat de gemiddelde temperatuur terug 300 K bedroeg. Dit verklaart de sprongen in de behouden grootte in het begin van de simulatie.

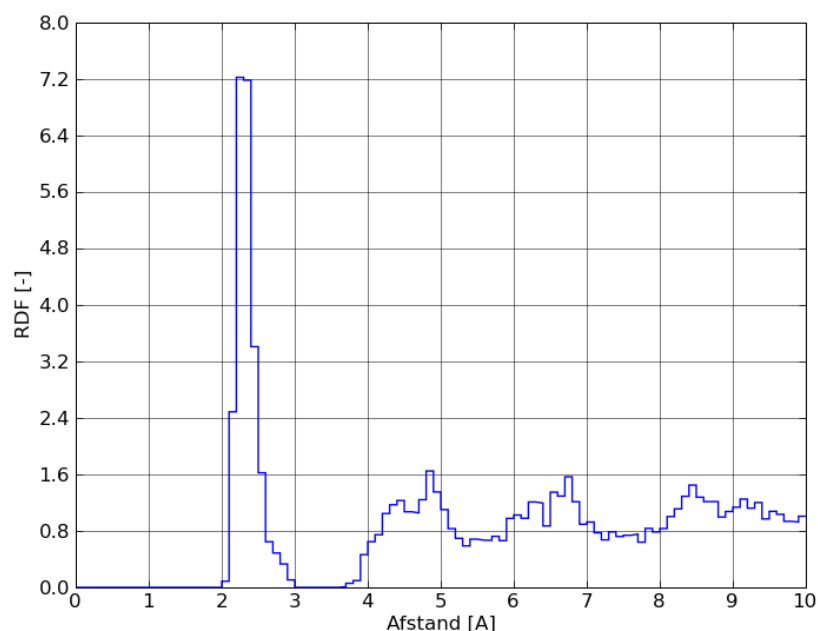


Figuur 6.13: Verloop van behouden grootte en temperatuur gedurende dynamicsimulatie

Vanaf het punt dat de behouden grootte en temperatuur constant blijven, wordt verondersteld dat de willekeurig gekozen begintoestand geen invloed meer heeft. In deze simulatie is duidelijk dat vanaf 1 ps de dynamicasimulatie stabiel blijft. De verdere analyse van deze dynamica beperkt zich dus tot het deel vanaf 1 ps, of dus 3000 stappen van 0,5 fs.

6.4.2 Radiale distributiefuncties

Een manier om een molecule in oplossing te karakteriseren is het bekijken van radiale distributiefuncties (RDFs). Deze geven in functie van de afstand tot een atoom (of groep van atomen) een relatieve hoeveelheid andere atomen. Meer specifiek bijvoorbeeld de hoeveelheid zuurstofatomen (afkomstig van water) in functie van de afstand tot het natriumion zoals weergegeven in Figuur 6.14.

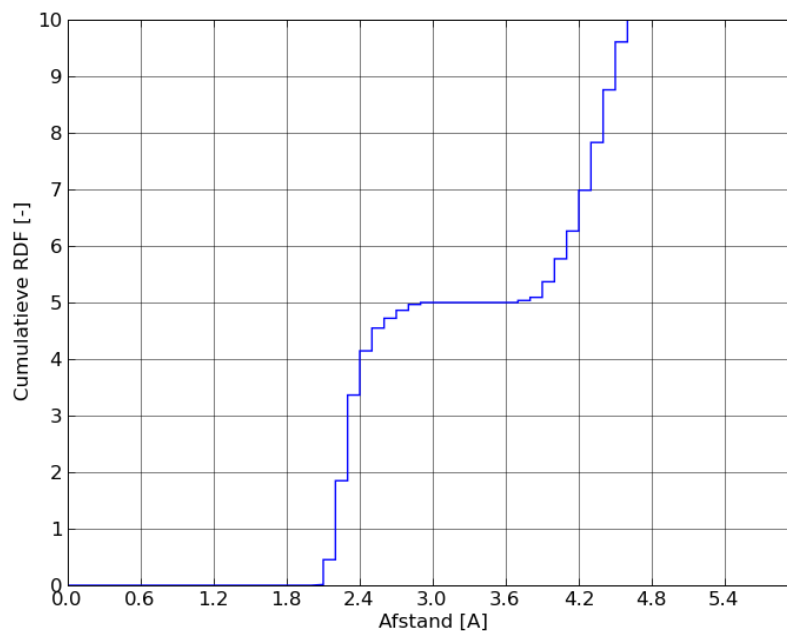


Figuur 6.14: RDF van zuurstofatomen (afkomstig van water) rond het natrium tegenion tijdens dynamicasimulatie

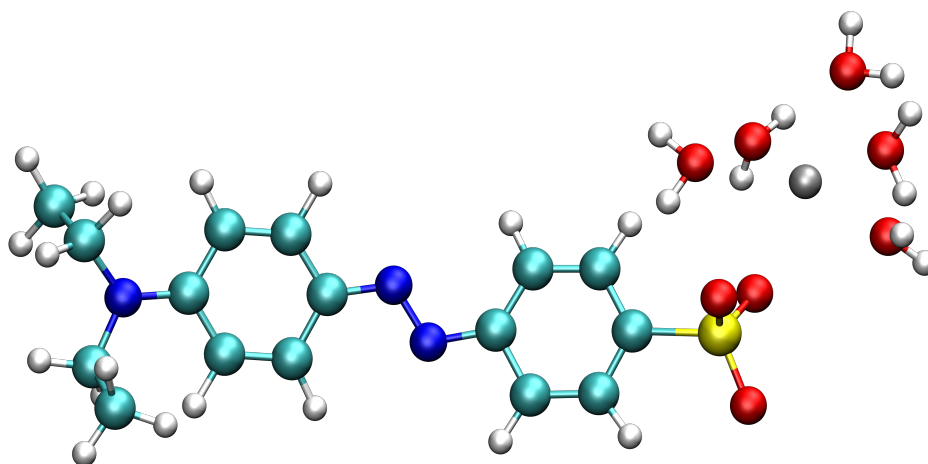
De 'hoeveelheid' in Figuur 6.14 is de hoeveelheid zuurstofatomen op een bepaalde afstand ten opzichte van de gemiddelde hoeveelheid in deze simulatie. Een RDF wordt bovendien steeds uitgemiddeld over de tijd gedurende de dynamicasimulatie. Eén tijdsopname (bijvoorbeeld een geoptimaliseerde structuur) zegt immers weinig over hoe natrium gemiddeld omgeven wordt door water.

Op een afstand van ongeveer 2 Å is de hoeveelheid zuurstofatomen meer dan zeven keer zo hoog dan de gemiddelde hoeveelheid. Bij deze piek spreekt men van een eerste solvatatielaag. Bijgevolg gaat net na deze laag de relatieve concentratie aan zuurstofatomen lager zijn dan één

(de totale hoeveelheid blijft immers hetzelfde). De relatieve hoeveelheid blijft dan oscilleren tot deze weer gelijk wordt aan één. De invloed van het natriumion is na 4 Å niet zo groot meer. Om dit gebied nauwkeuriger te beschrijven is een langere simulatie vereist.



Figuur 6.15: Cumulatieve RDF van zuurstofatomen (afkomstig van water) rond het natrium tegenion tijdens dynamicsimulatie



Figuur 6.16: Omringing van het natriumion door 5 watermoleculen (snapshot uit dynamicsimulatie)

Om nu te bepalen hoeveel zuurstofatomen (en dus hoeveel watermoleculen) het natriumion omringen, wordt gekeken naar de cumulatieve RDF (Figuur 6.15). Op deze figuur zien we hoe de cumulatieve RDF blijft stijgen tot vijf zuurstofatomen bij 3 Å. Dit betekent dat het natriumion omgeven is door gemiddeld vijf watermoleculen (Figuur 6.16). De solvatatie van

het natriumion heeft echter weinig invloed op de chromofore groep van ethyloranje en dus zal deze solvatatie niet op QM-niveau besproken worden.

Het natriumion is een zeer geladen plaats van de molecule, dus was een sterke solvatatie te verwachten. Andere plaatsen waar solvatatie onderzocht werd zijn de azobinding, het stikstofatoom van de aminegroep en de zuurstofatomen van de sulfogroep. Na analyse van de RDFs kan besloten worden dat nergens een sterke solvatatie optreedt. De radiale distributiefuncties zijn opgenomen in Bijlage B. Op basis hiervan wordt verwacht dat voornamelijk het bulkeffect van water zorgt voor de solvatatie van ethyloranje. Dit kan de verklaring zijn waarom het experimentele Ramanspectrum van de poedervorm zo gelijkaardig is aan het spectrum in oplossing bij pH 5. Er treden weinig kleurstof-kleurstof interacties op in poedervorm en in oplossing is er geen specifieke solvatatie.

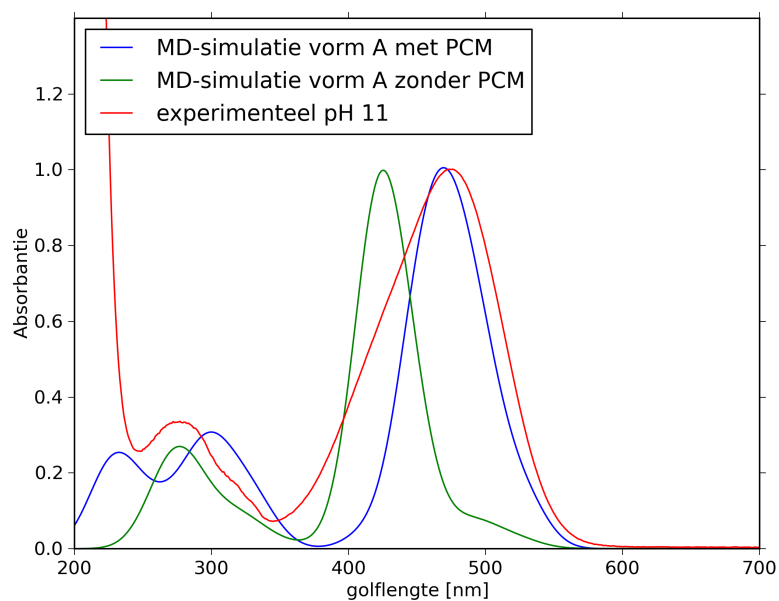
6.4.3 UV-VIS-spectra op basis van dynamica

Vorm A

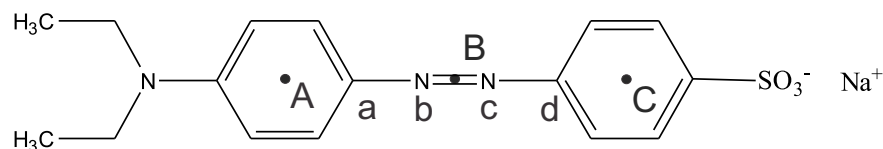
Voor het berekenen van het UV-VIS-spectrum van Vorm A op basis van de dynamicasimulatie werd als volgt te werk gegaan. Van het bruikbare deel (de laatste 3000 stappen) werden 41 snapshots genomen (om de 75 stappen). Van elke snapshot werd van ethyloranje (met tegenion) het UV-VIS-spectrum berekend. Om bij deze berekening van het spectrum de invloed van het solvent na te gaan, werden deze berekeningen uitgevoerd met en zonder IEF-PCM. Zo werden er tweemaal 41 spectra bekomen, die na uitmiddeling in Figuur 6.17 vergeleken worden met het experiment.

De overeenkomst in Figuur 6.17 tussen het experimenteel en berekend spectrum met PCM is opmerkelijk. De berekende absorptiepiek bevindt zich op 469 nm, terwijl het experiment een absorptiepiek op 473 nm opleverde. Dat de dynamica een veel beter resultaat geeft dan de statische berekeningen, wil zeggen dat de molecule bepaalde geometrieën aanneemt die een grote invloed heeft op het π -systeem. Ook is de invloed van de polarisatie door het solvent opmerkelijk. Aangezien ethloranje een negatieve lading draagt, wordt de golffunctie sterk gepolariseerd door het solvent.

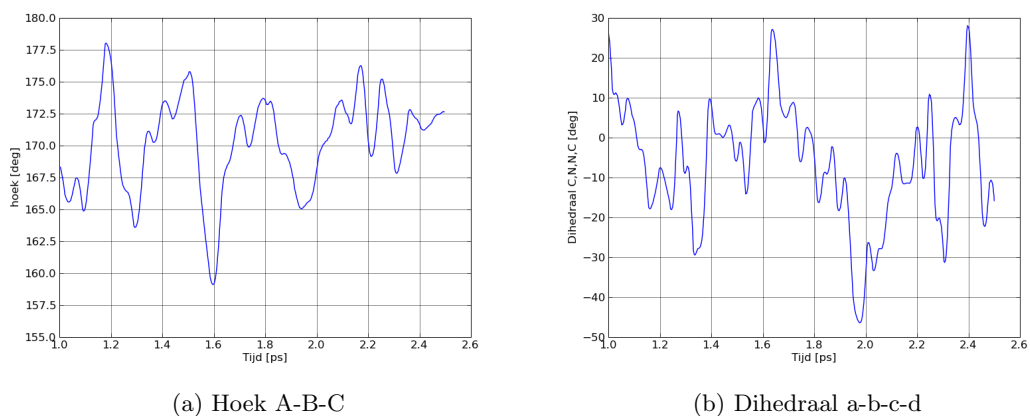
Tijdens de simulatie maakte ethyloranje in oplossing een soort “vlinderbeweging” en een torsiebeweging. Om deze bewegingen te karakteriseren, werd de hoek berekend tussen A, B en C en de dihedraal tussen de atomen a,b,c en d (Figuur 6.18). Hierin zijn A en C de massamiddelpunten van de benzeenringen en is B het massamiddelpunt van de azogroep. Het verloop van beide hoeken tijdens de simulatie is weergegeven in Figuur 6.19. Beide bewegingen hebben een sterke verstoring van het π -systeem tot gevolg, een effect dat in statische berekeningen niet aan bod komt.



Figuur 6.17: Uitgemiddeld UV-VIS-spectrum van vorm **A** op basis van 41 snapshots uit de dynamicsimulatie (met en zonder PCM, B3LYP/6-31+G(d,p)) versus het experimenteel spectrum bij pH 11 (pieken genormaliseerd op 1)



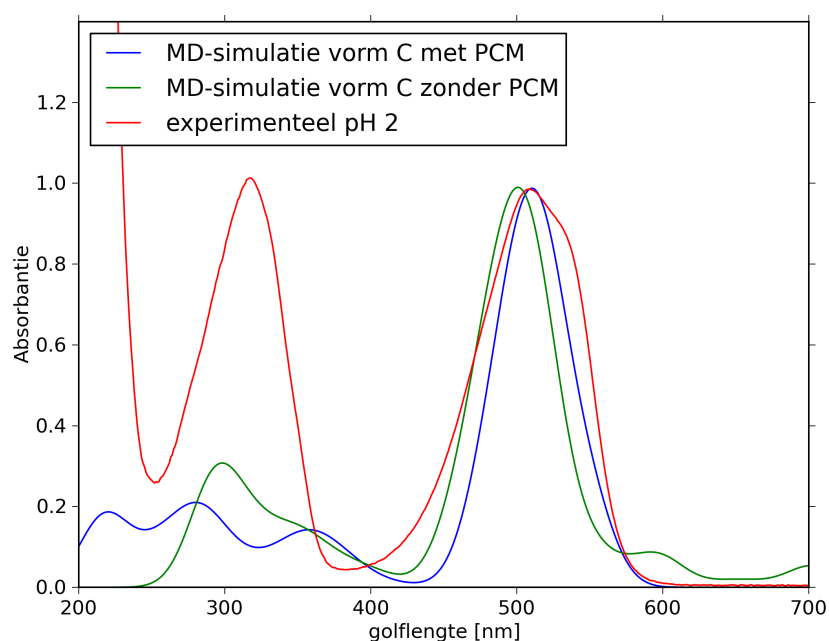
Figuur 6.18: Lewisstructuur van vorm **A** met aangeduide massamiddelpunten



Figuur 6.19: Verloop van hoek A-B-C en dihedraal a-b-c-d gedurende de dynamicsimulatie van vorm **A**

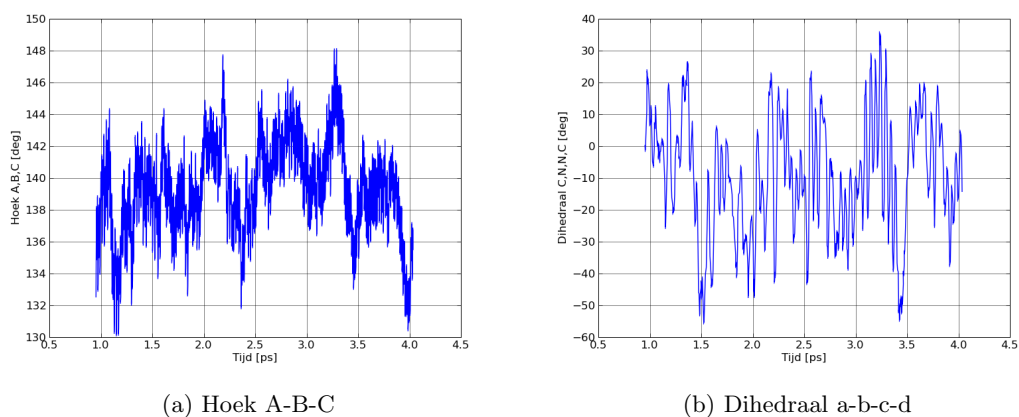
Vorm C

Dezelfde methode is ook toegepast op vorm **C**. Om een neutraal systeem te behouden, is het natriumion tijdens de simulatie weggelaten. Aangezien vorm **C** (zonder tegenion) neutraal geladen is, heeft het natriumion geen affiniteit meer voor ethyloranje, waardoor dit in oplossing zou wegmigreren. Na stabilisatie van de dynamicsimulatie (behouden grootte en temperatuur) werden 43 snapshots genomen en van iedere snapshot werd met B3LYP/6-31+G(d,p) (met en zonder PCM) het UV-VIS-spectrum berekend. Het uitgemiddeld spectrum is weergegeven in Figuur 6.20.

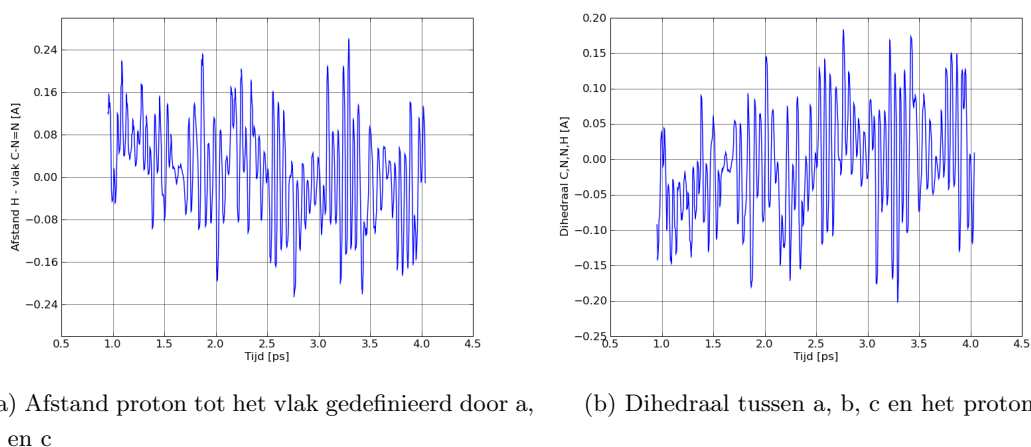


Figuur 6.20: Uitgemiddeld UV-VIS-spectrum van vorm **C** zonder natrium tegenion op basis van 43 snapshots uit de dynamicsimulatie (met en zonder PCM, B3LYP/6-31+G(d,p)) versus het experimenteel spectrum bij pH 2 (pieken genormaliseerd op 1)

Het maximum van de berekende absorptiepiek met PCM bevindt zich op 510 nm, wat opnieuw zeer dicht tegen de experimentele waarde van 507 nm ligt. Het spectrum berekend zonder PCM ligt veel dicht bij het werkelijk spectrum dan het geval was voor vorm **A**. De invloed van de polarisatie door het solvent is dus veel kleiner. Zoals hierboven reeds werd aangehaald is geprotoneerd ethyloranje neutraal geladen, waardoor de invloed van het solvent kleiner is. Deze molecule kent ook een “vlinderbeweging” en torsiebeweging zoals hierboven gedefinieerd (Figuur 6.21). In Figuur 6.22 is de beweging van het proton weergegeven. Figuur 6.22(a) geeft het verloop van de afstand van het proton tot het vlak gedefinieerd door a, b en c (zie Figuur 6.18) en 6.22(b) geeft de dihedraal tussen a, b, c en het proton.



Figuur 6.21: Verloop van hoek A-B-C en dihedraal a-b-c-d gedurende de dynamicsimulatie van vorm **C**



Figuur 6.22: Verloop van de afstand van het proton tot het vlak gedefinieerd door a, b en c en de dihedraal tussen a, b, c en het proton gedurende de dynamicsimulatie van vorm **C**

De maximale afwijkingen van de planariteit zijn bij vorm **C** groter dan de afwijkingen bij vorm **A**. Aangezien planariteit van de molecule van groot belang is bij de interactie met textielvezels (zeker bij katoen), kan dit een eventuele interactie beïnvloeden.

De schouder bij lage pH in Figuur 6.1 komt niet voor in het berekende spectrum van vorm **C** (Figuur 6.20). Zoals reeds aangehaald in sectie 6.3.1 heeft vorm **B** de maximale absorptie bij een iets hogere golflengte dan vorm **C**, waardoor de schouder waarschijnlijk aan vorm **B** kan toegeschreven worden.

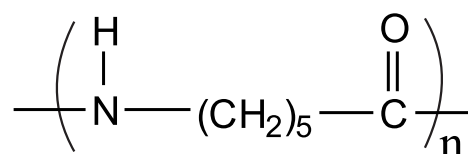
6.5 Conclusie

In dit hoofdstuk werd op basis van experimentele UV-VIS- en Ramanspectra afgeleid dat de molecule een structuurverandering ondergaat in zuur milieu. Met behulp van gasfase TD-DFT-berekeningen kon achterhaald worden welke geprotoneerde structuur het meest waarschijnlijk is. Door IEF-PCM berekeningen werd het solvent in rekening gebracht, maar toch waren de berekende UV-VIS-spectra nog niet in goede overeenstemming met experimentele resultaten. Tijdens een QM/MM-dynamica werd een “vlinderbeweging” en torsiebeweging van de molecule opgemerkt die beiden een grote invloed hebben op het π -systeem. Wanneer op basis van deze dynamica dan een gemiddeld UV-VIS-spectrum berekend werd met PCM, was het resultaat in zeer goede overeenstemming met het experiment. Wanneer dezelfde berekeningen uitgevoerd werden zonder PCM, waren de resultaten veel minder overeenstemmend. Hieruit kan besloten worden dat, om een goede beschrijving te hebben van het systeem, zowel variaties in de geometrie als de invloed van de omgeving in rekening gebracht moeten worden.

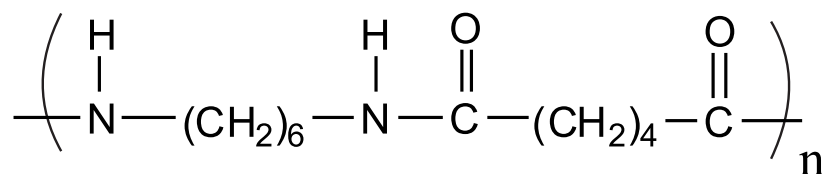
Hoofdstuk 7

Interactie van ethyloranje met polyamidevezels

In dit hoofdstuk worden de UV-VIS- en Ramanspectra gegeven van ethyloranje geveerd op zowel polyamide 6 als polyamide 6.6 (Figuur 7.1 en 7.2 respectievelijk). Eerst wordt de invloed van de pH experimenteel besproken. Daarna zal de interactie tussen ethyloranje en polyamide gemodelleerd worden.



Figuur 7.1: Lewisstructuur van polyamide 6

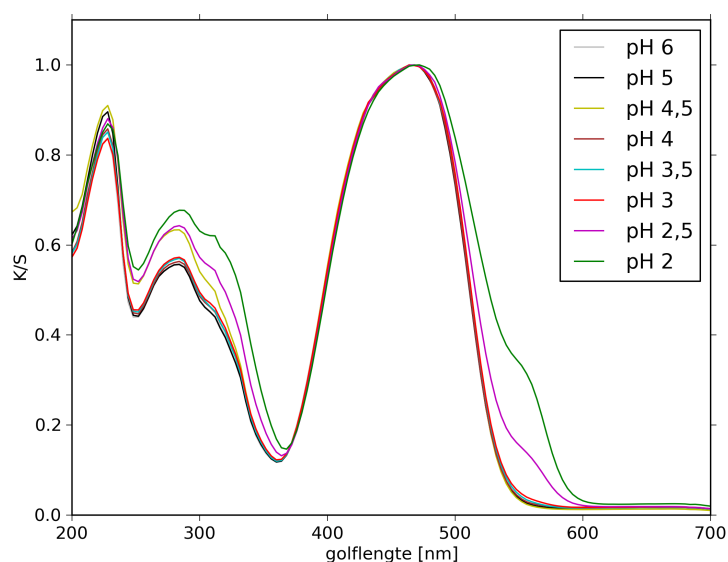


Figuur 7.2: Lewisstructuur van polyamide 6.6

7.1 Halochromisme van ethyloranje geveerd op polyamide

In Figuur 7.3 wordt het UV-VIS-spectrum weergegeven van ethyloranje geveerd op polyamide 6. Wat direct opvalt, is dat een veel lagere pH nodig is om enige kleurverandering te verkrijgen. Het maximum van de absorptiepiek bij pH 6 bevindt zich op 467 nm, wat niet zo veel afwijkt

van de piek op 473 nm in waterige oplossing (zie sectie 6.1). Toch is de breedte van de piek op polyamide 6 een stuk groter, waardoor het weefsel niet dezelfde kleur heeft als de oplossing. De kleuromslag bij lage pH (beneden pH 3) resulteert in een verbreding van de piek met een schouder op 555 nm. In waterige oplossing was er in alkalisch milieu een absorptiepiek bij 507 nm, dus de afwijking ten opzichte van oplossing is een stuk groter. De overgang bij dalende pH heeft hier een volledig ander verloop, wat wijst op een interactie tussen de kleurstof en het weefsel. Om geen invloed van eventuele vrijgave van de kleurstof in het pH-bad te hebben, worden dit UV-VIS-spectrum genormaliseerd (en ook alle volgende). De Lab-waarden (zie 3.3.2) werden bepaald als zijnde $L = 50,9$; $a = 17,6$ en $b = 48,9$. In Figuur 7.4 is een foto van geverfd polyamide 6 weergegeven bij pH 6 en 2. In deze foto valt op dat polyamide 6 snel terugkeert naar de alkalische kleur.



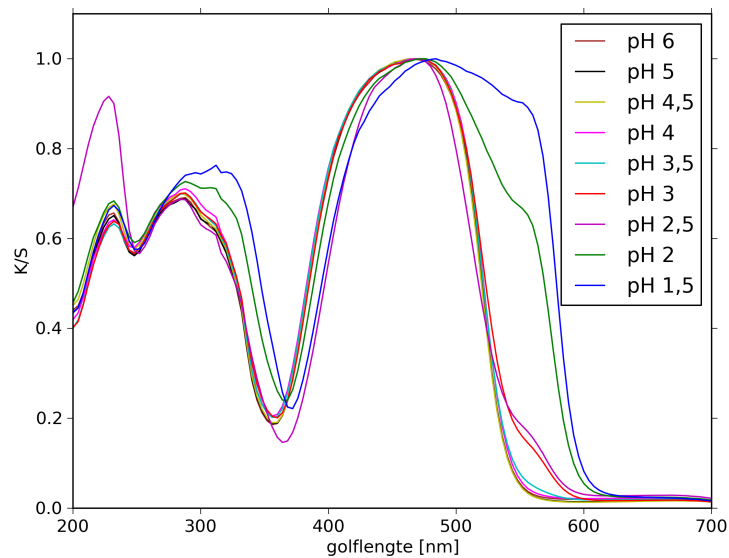
Figuur 7.3: UV-VIS-spectra van polyamide 6 geverfd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden (experimenteel, genormaliseerd)

Het UV-VIS-spectrum van ethyloranje geverfd op polyamide 6.6 (Figuur 7.5) vertoont een gelijkaardig verloop. De absorptiepiek bevindt zich op 469 nm bij pH 6, wat weinig afwijkt van zowel de waterige oplossing als polyamide 6. Bij pH 3,5 of hoger is er geen verandering merkbaar, bij lagere pH begint de kleuromslag. Aangezien de kleuromslag bij polyamide 6.6 bij hogere pH-waarden begint dan bij polyamide 6, kan dit wijzen op een minder sterke interactie bij polyamide 6.6. Hier treedt ook een verbreding van de piek op en een schouder bij 555 nm, wat analoog is aan het spectrum van polyamide 6. Ook al is er weinig verschil merkbaar in de absorptiespectra, toch is er een visueel kleurverschil (foto bij pH 6 en 2 in Figuur 7.6). Hier was $L = 56,5$; $a = 15,6$ en $b = 53,6$, waarop het kleurverschil met polyamide 6 kan berekend worden met behulp van formule 7.1 (zie ook sectie 3.1.2). Het kleurverschil ΔE bedraagt meer dan één en is daardoor inderdaad visueel merkbaar.

$$\begin{aligned}\Delta E &= \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + (b_1 - a_b)^2 + (c_1 - c_2)^2} \\ &= \sqrt{(56,5 - 50,9)^2 + (15,6 - 17,6)^2 + (53,6 - 48,9)^2} = 7,6\end{aligned}\quad (7.1)$$



Figuur 7.4: Foto van polyamide 6 geverfd met ethyloranje bij pH 2 (links) en pH 6 (rechts)

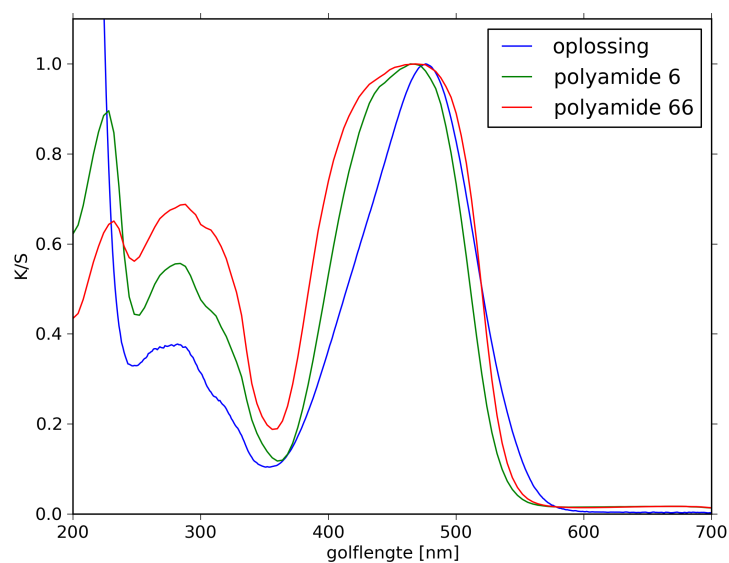


Figuur 7.5: UV-VIS-spectra van polyamide 6.6 geverfd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden (experimenteel, genormaliseerd)

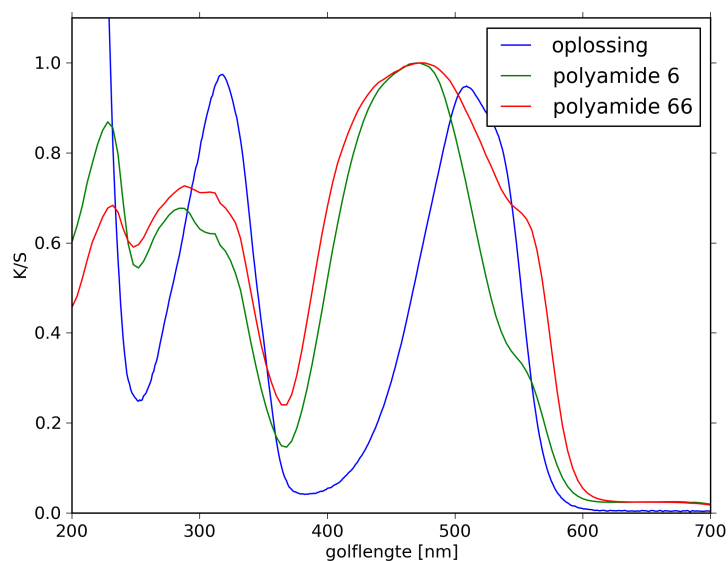


Figuur 7.6: Foto van polyamide 6.6 geïmpregneerd met ethyloranje bij pH 2 (links) en 6 (rechts)

Ter vergelijking worden in Figuren 7.7 en 7.8 de UV-VIS-spectra van ethyloranje in oplossing en geïmpregneerd op polyamide 6 en polyamide 6.6 weergegeven, respectievelijk bij pH 5 en pH 2. Dit bevestigt dat polyamide invloed heeft op de halochrome eigenschappen van ethyloranje en wijst er ook op dat de interactie in zuur milieu bij polyamide niet verloren gaat, maar verandert. Hierbij zal de ionaire binding tussen de kleurstof en de vezel behouden blijven. Het grotere verschil tussen ethyloranje in oplossing en geïmpregneerd op polyamide bij zuur milieu kan toegewezen worden aan de moleculaire beweging.



Figuur 7.7: UV-VIS-spectra van ethyloranje in oplossing en geïmpregneerd op polyamide 6 en polyamide 6.6 bij pH 5 (experimenteel, genormaliseerd)



Figuur 7.8: UV-VIS-spectra van ethyloranje in oplossing en geveerd op polyamide 6 en polyamide 6.6 bij pH 2 (experimenteel, genormaliseerd)

In sectie 6.4.3 was aangetoond dat de zure vorm van ethyloranje moleculaire bewegingen kent met een grotere amplitude dan de neutrale vorm. Door de interactie tussen polyamide en ethyloranje, zijn de moleculaire bewegingen van ethyloranje veel beperkter in de vezelmatrix dan in oplossing. Dit heeft als resultaat dat de spectra in zuur milieu sterker verschillen van deze in oplossing dan in alkalisch milieu.

7.2 Ramanspectra van polyamide

In deze paragraaf worden de Ramanspectra van polyamide 6 en 6.6 (pH 2 en 5) vergeleken met blanco polyamide 6 en 6.6 en zuivere kleurstof (poeder en oplossing). Het is de bedoeling om kleurstofpieken die verschoven zijn ten opzichte van oplossing of poedervorm te identificeren. Deze verschuivingen duiden op interacties.

7.2.1 Polyamide 6

Het Ramanspectrum van polyamide 6 geveerd met ethyloranje wordt in zure en alkalische omgeving weergegeven in Figuur 7.9. Het spectrum van polyamide 6 geveerd met ethyloranje in zuur milieu (Figuur 7.9(a)) vertoont een gelijkaardig verloop aan het blanco polyamide 6. Toch zijn er enkele extra pieken (aangeduid met een zwarte lijn). Wanneer men kijkt naar de spectra in oplossing en poedervorm, is duidelijk zichtbaar dat deze extra pieken afkomstig zijn van ethyloranje. De pieken op 1419 , 1051 , 1619 , 1592 , 1491 en 1213 cm^{-1} vertonen een verschuiving ten opzichte van het spectrum van ethyloranje in oplossing of poedervorm. Het

spectrum in alkalische omgeving vertoont gelijkaardige verschuivingen. De piek op 1419 cm^{-1} is afkomstig van de alkalische vorm van de kleurstof en komt ook voor in zuur milieu. Dit wil zeggen dat de interactie die deze vibrationele mode beïnvloedt hetzelfde is in zuur en alkalisch milieu. In sectie 6.2 is aangetoond dat de vibraties rond 1400 cm^{-1} afkomstig zijn van de azogroep. Deze spectra tonen dus duidelijk aan dat ethyloranje interageert met de polymeermatrix.

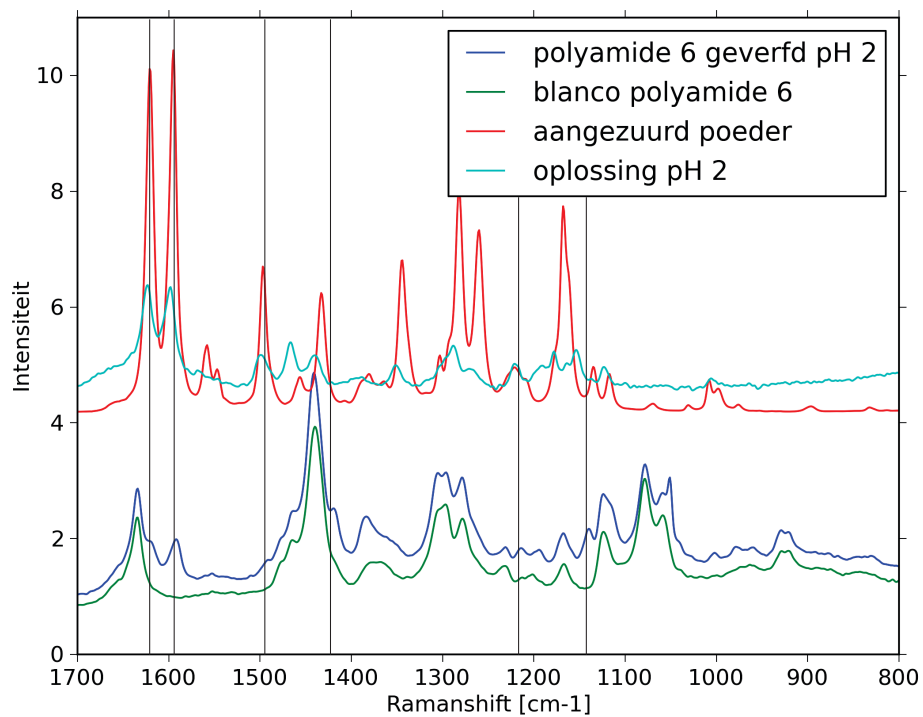
7.2.2 Polyamide 6.6

De Ramanspectra voor polyamide 6.6 zijn weergegeven in Figuur 7.10 en vertonen een zeer gelijkaardig verloop als voor polyamide 6. Het meest opvallende is de schouder op 1419 cm^{-1} die ook bij polyamide 6 weer te vinden was. De interactie die bij polyamide 6 aanwezig was, is dus ook hier aanwezig. Deze spectra tonen ook hier aan dat ethyloranje interageert met de polymeermatrix, wat (gezien de gelijkaardige structuur met polyamide 6) te verwachten was.

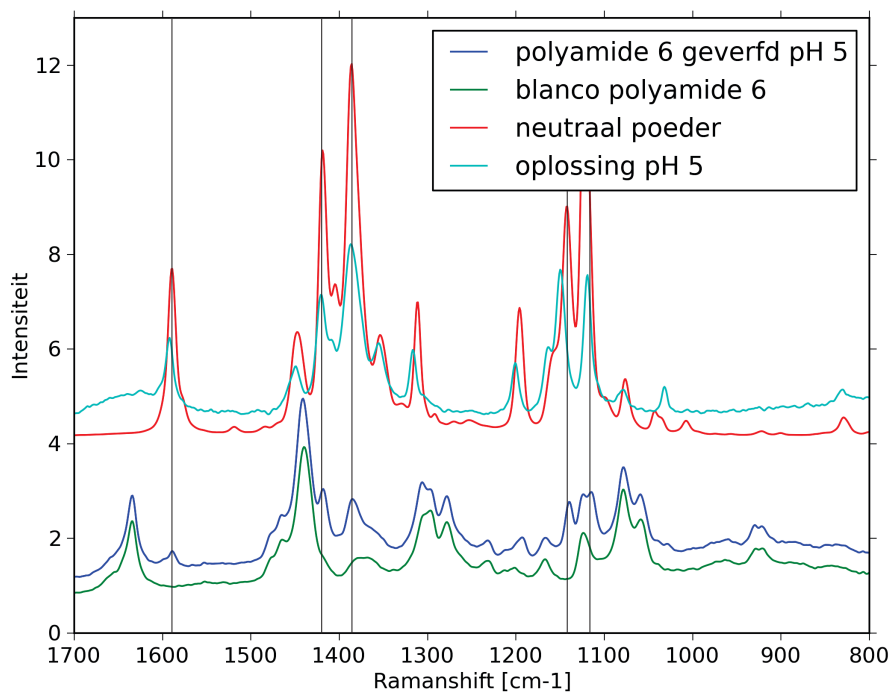
7.2.3 pH-verandering

In Figuur 7.11 zijn de spectra van respectievelijk polyamide 6 en 6.6 geleverd met ethyloranje opgenomen bij zowel pH 5 als pH 2. In beide figuren wijzigen de Ramanspectra bij veranderende pH (aangeduid met zwarte lijn). Dit bevestigt de resultaten van de UV-VIS-spectra (sectie 7.1), met name dat er een structuurwijziging optreedt. De veranderingen in deze spectra zijn veel minder intens dan deze in oplossing (Figuur 6.1), wat twee oorzaken heeft. Om te beginnen is de kleurstof in veel lagere concentratie aanwezig dan de polyamidevezel, waardoor het spectrum van het weefsel het totale spectrum blijft overheersen. Daarnaast vertoont de kleurstof een interactie met polyamide. De analyse van de Ramanspectra hierboven heeft reeds geleid tot de conclusie dat de interactie in zuur en alkalisch milieu vergelijkbaar is. Deze interactie gaat als gevolg hebben dat bepaalde vibrationele modes dezelfde blijven, wat ook tot minder verandering in het spectrum leidt.

Voorgaande experimentele analyse heeft duidelijk aangetoond dat de halochrome eigenschappen van ethyloranje een wijziging ondergaan wanneer de kleurstof aangebracht wordt op polyamide. Met behulp van Ramanspectra is bevestigd dat dit te wijten is aan een structuurverandering. Zowel UV-VIS- als Ramanspectra wijzen op een interactie tussen ethyloranje en de textielvezel. Dit zal in de volgende paragraaf met behulp van gasfaseberekeningen theoretisch bevestigd worden.

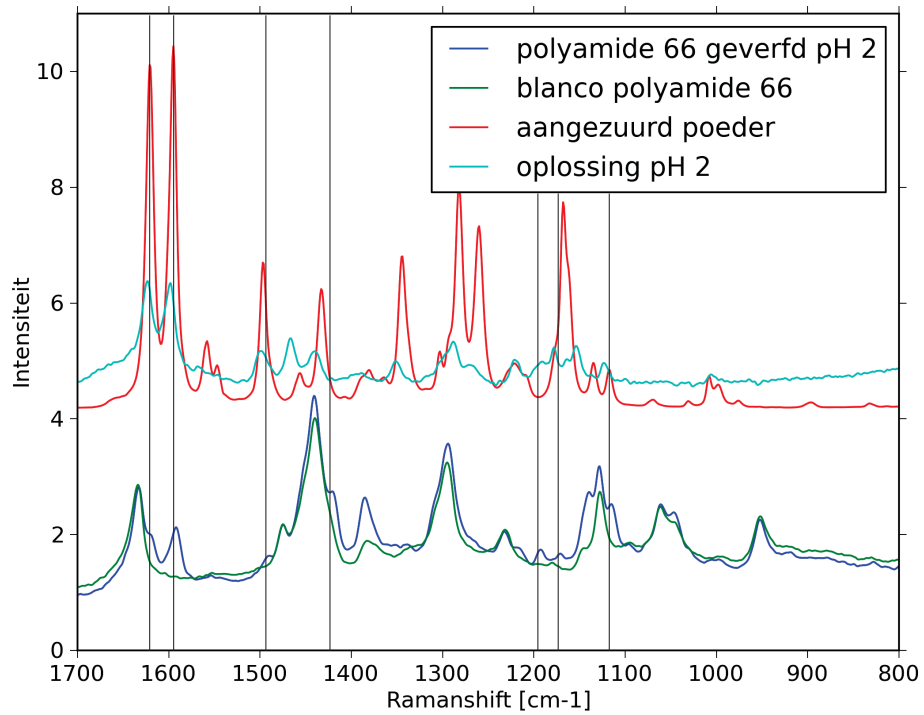


(a) pH 2

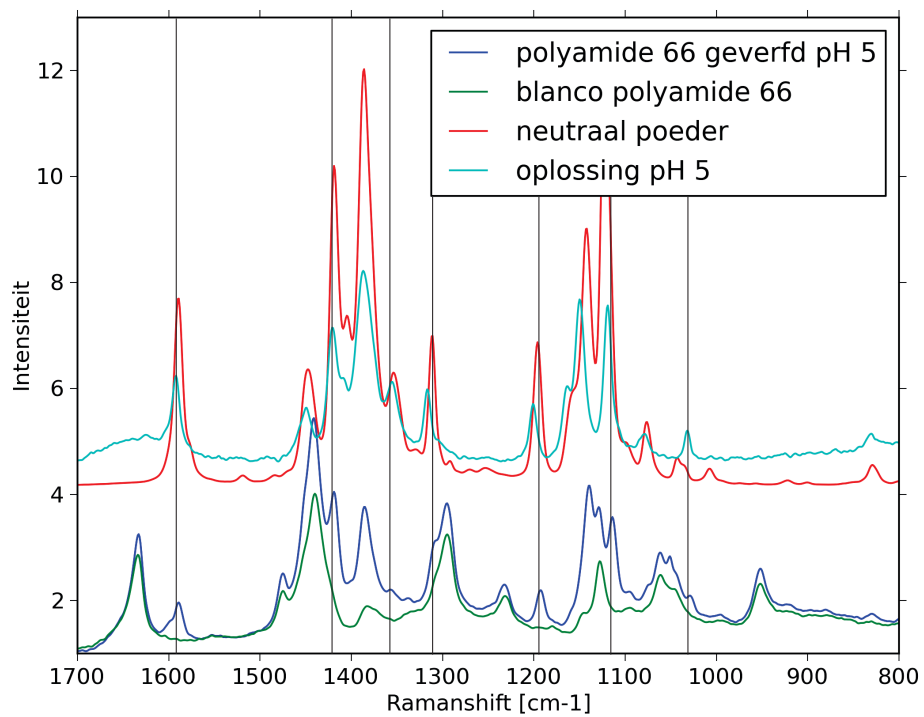


(b) pH 5

Figuur 7.9: Ramanspectra van blanco polyamide 6 en polyamide 6 geverfd met ethyloranje, samen met de Ramanspectra van ethyloranje in oplossing en in poedervorm (experimenteel)

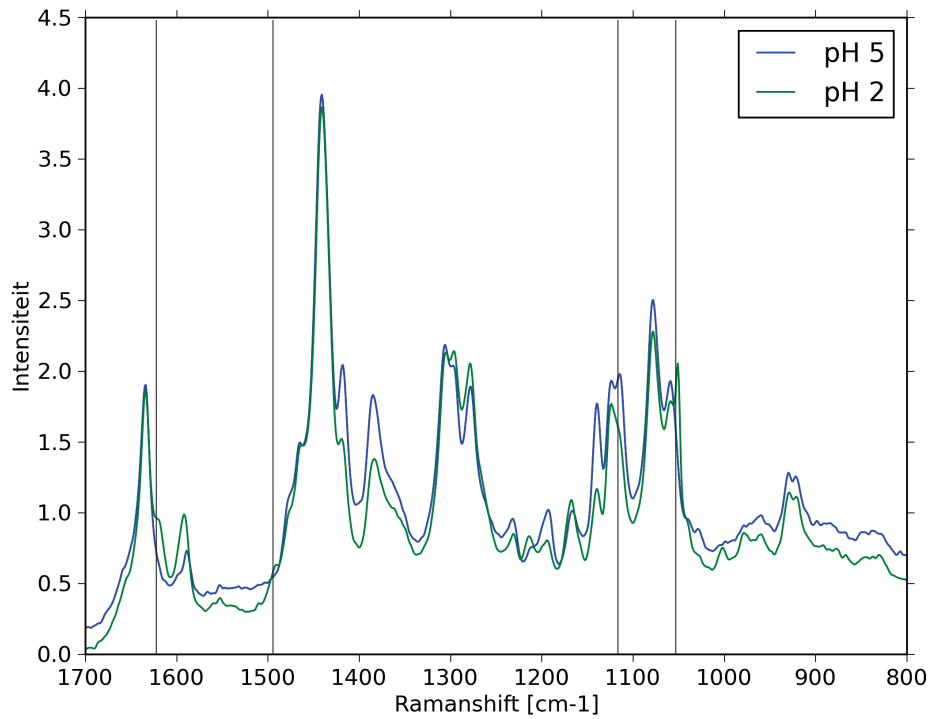


(a) pH 2

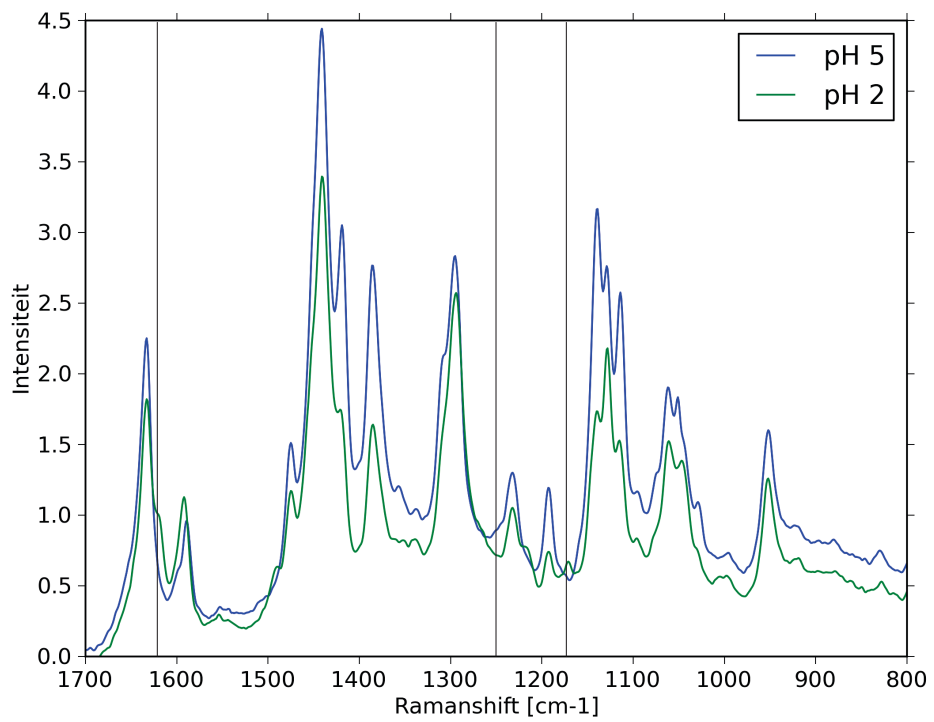


(b) pH 5

Figuur 7.10: Ramanspectra van blanco polyamide 6.6 en polyamide 6.6 geverfd met ethyloranje, samen met de Ramanspectra van ethyloranje in oplossing en in poedervorm (experimenteel)



(a) polyamide 6

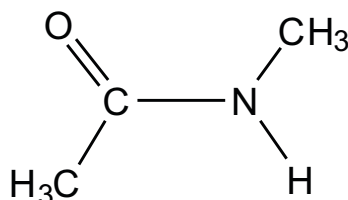


(b) polyamide 6.6

Figuur 7.11: Ramanspectra van polyamide 6 en 6.6 geveerd met ethyloranje bij pH 5 en 2 (experimenteel)

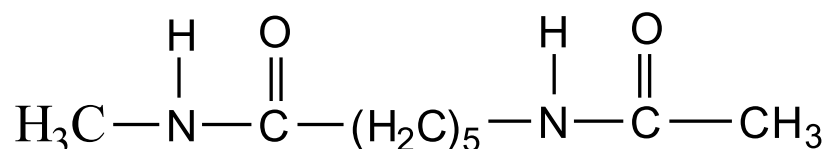
7.3 Modelleren van de interactie met polyamide

Aangezien ethyloranje tot de klasse van zure kleurstoffen behoort, is algemeen geweten dat deze kleurstof een ionaire binding kan vormen met polyamide (of proteïnevezels).^[18] Om deze interacties beter in kaart te brengen, werden in de gasfase verschillende interactie-energieën berekend. In deze sectie wordt gekeken naar polyamide 6, maar door de grote gelijkenis met polyamide 6.6 zijn deze resultaten uitbreidbaar. De mogelijke interactie-energieën werden afgeschat op basis van de interactie van ethyloranje met N-methylacetamide (Figuur 7.12). Dit is een eenvoudige molecule waarin de amidefunctie zich in een gelijkaardige omgeving bevindt. In Figuur 7.14 worden de verschillende oriëntaties weergegeven. In Figuur 7.14(a) is N-methylacetamide georiënteerd naar de azogroep en in Figuren 7.14(b)-(c) naar de sulfogroep, respectievelijk met en zonder natriumion. Dit laatste omdat verondersteld wordt dat het natriumion niet mee diffundeert in de vezel tijdens het verfproces. De interactie-energieën zijn weergegeven in Tabel 7.1.

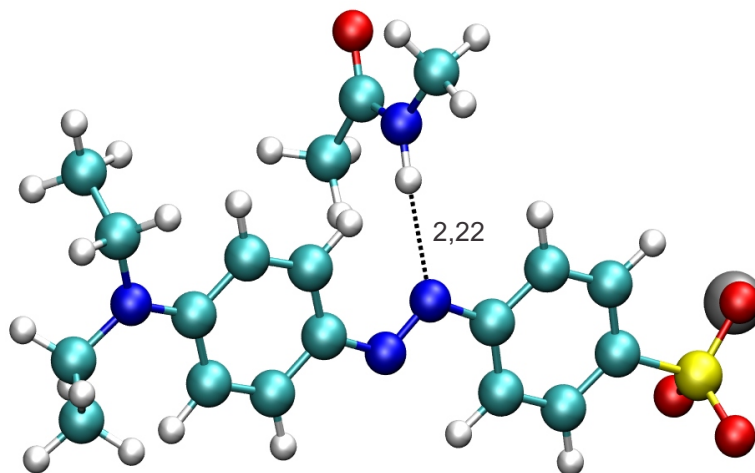


Figuur 7.12: Lewisstructuur van N-methylacetamide

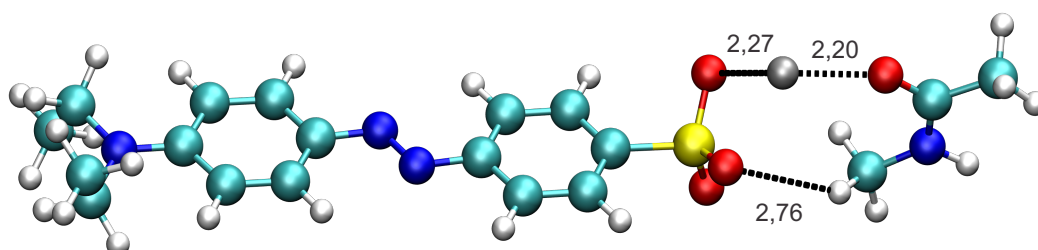
Omdat een kleine molecule als N-methylacetamide zich toch anders gedraagt dan een polymeer, werd ervoor gekozen ook de interactie tussen ethyloranje en een gedeelte polyamide 6 te berekenen (Figuur 7.13). Het resultaat na optimalisatie is weergegeven in Figuur 7.15, zowel met als zonder natriumion. Deze optimalisaties zijn uitgevoerd met B97D/6-311++G(d,p). B97D^[87] is een functionaal die dispersiecorrecties bevat, waardoor van der Waalsinteracties nauwkeuriger berekend worden. In de literatuur is aangetoond dat CH- π interacties belangrijk kunnen zijn, waardoor een goede beschrijving van de van der Waalsinteracties nodig is.^[88] Ook leidt de uitgebreidere basisset en de toevoeging van extra diffuse functies tot een nauwkeuriger resultaat. Deze interactie-energieën zijn weergegeven in Tabel 7.2.



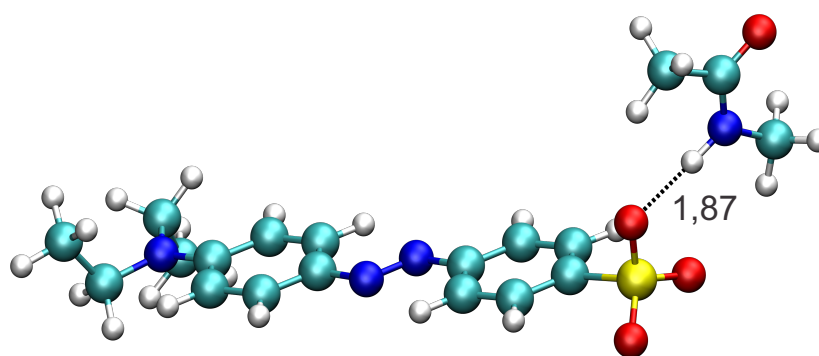
Figuur 7.13: Lewisstructuur van het model voor polyamide 6



(a) Geoptimaliseerde gasfasestructuur met N-methylacetamide aan azogroep

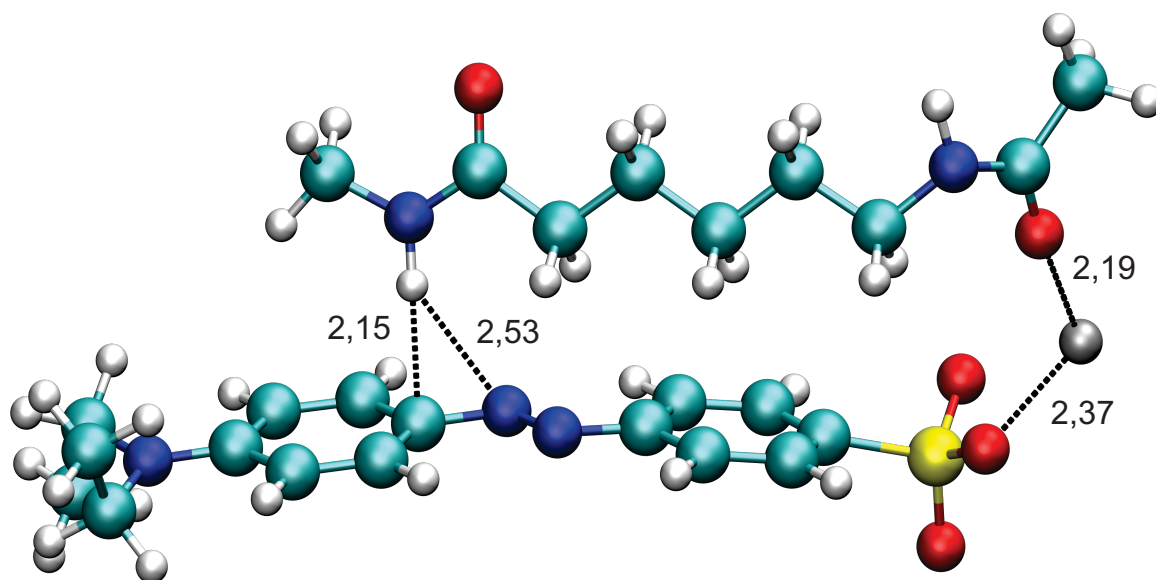


(b) Geoptimaliseerde gasfasestructuur met N-methylacetamide aan sulfongroep met natriumion

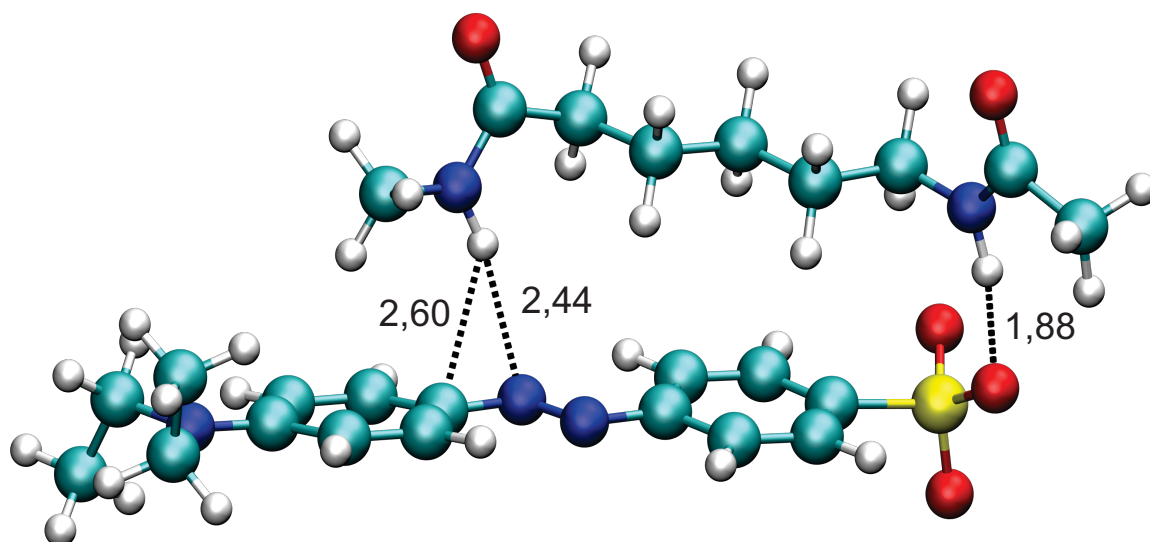


(c) Geoptimaliseerde gasfasestructuur met N-methylacetamide aan sulfongroep zonder natriumion

Figuur 7.14: Mogelijke interactiesites van N-methylacetamide met ethyloranje (alle afstanden zijn weergegeven in Å), berekend met B3LYP/6-31+G(d,p)



(a) Met natrium tegenion



(b) Zonder natrium tegenion

Figuur 7.15: Mogelijke interactiesites van het gedeelte van polyamide 6 met ethyloranje (alle afstanden zijn weergegeven in Å), berekend met B97D/6-311++G(d,p)

Interactieplaats	Interactie-energie $\Delta E_{0,int}$ (kJ/mol)	Interactie Gibbs vrije-energie $\Delta G_{int,298K}$ (kJ/mol)
azogroep	-13,4	-19,1
sulfongroep (met natrium)	-89,9	-50,7
sulfongroep (zonder natrium)	-68,4	-28,9

Tabel 7.1: Interactie-energieën van N-methylacetamide met ethyloranje (gasfase, B3LYP/6-31+G(d,p))

	Interactie-energie $\Delta E_{0,int}$ (kJ/mol)	Interactie Gibbs vrije-energie $\Delta G_{int,298K}$ (kJ/mol)
met natrium	-149,2	-105,6
zonder natrium	-127,1	-79,6

Tabel 7.2: Interactie-energieën van het model voor polyamide 6 met ethyloranje (gasfase, B97D/6-311++G(d,p))

De interactie-energieën weergegeven Tabellen 7.1 en 7.2 zijn groot, alsook de interactie Gibbs vrije-energieverandering. Deze sterke interacties kunnen verklaren waarom ethyloranje geveerd op polyamide pas in een veel zuurder milieu van kleur verandert. De functionele groepen van het polyamide zorgen voor een afscherming van de azobinding in ethyloranje, waardoor een hogere concentratie protonen nodig is om de interactie te kunnen doorbreken.

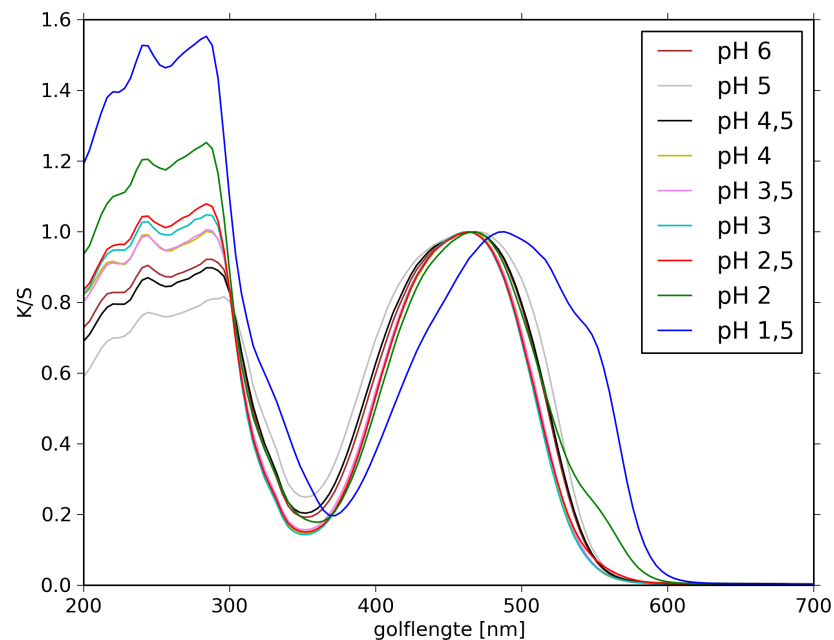
7.4 Verdere modellen

Ook al slaagt dit eenvoudig gasfasemodel erin om een sterke interactie aan te tonen, toch was dit model niet voldoende om de experimentele UV-VIS- of Ramanspectra te reproduceren. In dit model zijn enkel specifieke interacties in rekening gebracht. Zoals aangetoond voor waterige oplossing in Hoofdstuk 5, is het nodig om ook veranderingen in de geometrie in rekening te brengen. Hiertoe kunnen, net zoals in oplossing, dynamicsimulaties een uitweg bieden. Polyamide is ook een molecule met sterk polaire groepen. Hierdoor is het ook nodig het bulkeffect van polyamide in rekening te brengen. Dit kan, net zoals in oplossing, ook gebeuren via PCM-modellen. Verder onderzoek is dus noodzakelijk om de wijzigingen in experimentele spectra te kunnen toewijzen.

7.5 Geverfd op wol

Door het gelijkaardig verfproces van polyamide en wol (ionaire interactie met aminogroepen), werd ook dit laatste aangeverfd met ethyloranje. Hiervan werd echter enkel het UV-VIS-spectrum opgenomen (Figuur 7.16).

Tot pH 2 is er nagenoeg geen verandering in het UV-VIS-spectrum, tot de plotse overgang bij pH 1,5. Het maximum van de absorptiepiek bij pH 1,5 is bij 486 nm, wat niet gelijk is aan de piek in oplossing van 507 nm. Hier geldt dezelfde conclusie als bij polyamide: de interactie in zuur milieu gaat niet verloren, maar verandert. Ook hier zal de ionaire binding tussen de kleurstof en de vezel behouden blijven. De Lab-waarden bedragen $L = 55,1$; $a = 29,1$ en $b = 60,8$ en een foto van de kleurovergang is opgenomen in Figuur 7.17.



Figuur 7.16: UV-VIS-spectra van wol geverfd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden (experimenteel, genormaliseerd)



Figuur 7.17: Foto van wol geverfd met ethyloranje bij pH 2 (links) en pH 6 (rechts)

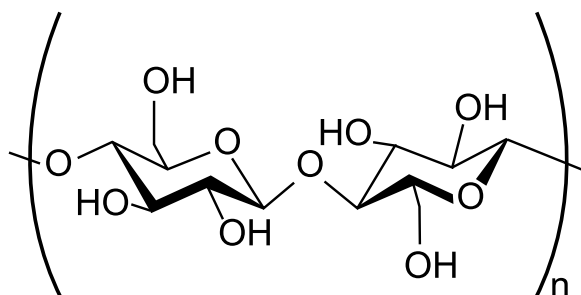
7.6 Conclusie

In dit hoofdstuk werd experimenteel aangetoond dat ethyloranje een interactie ondergaat met polyamide. Ondanks deze interactie, blijft de moleculaire structuur van de kleurstof veranderen wanneer deze geverfd is op polyamide. In een poging deze interactie te modelleren, werd de interactie-energie berekend tussen ethyloranje en moleculen met functionele groepen gelijkwaardig aan deze in polyamide. Op basis hiervan werden grote interactie-energieën berekend, wat de experimentele resultaten bevestigt.

Hoofdstuk 8

Interactie van ethyloranje met katoenvezels

In dit hoofdstuk wordt op basis van UV-VIS- en Ramanspectra de interactie tussen ethyloranje en katoen gekarakteriseerd, alsook de invloed van Perfixan. In Figuur 8.1 is de Lewisstructuur van cellulose weergegeven, het polymeer waaruit katoen is opgebouwd.

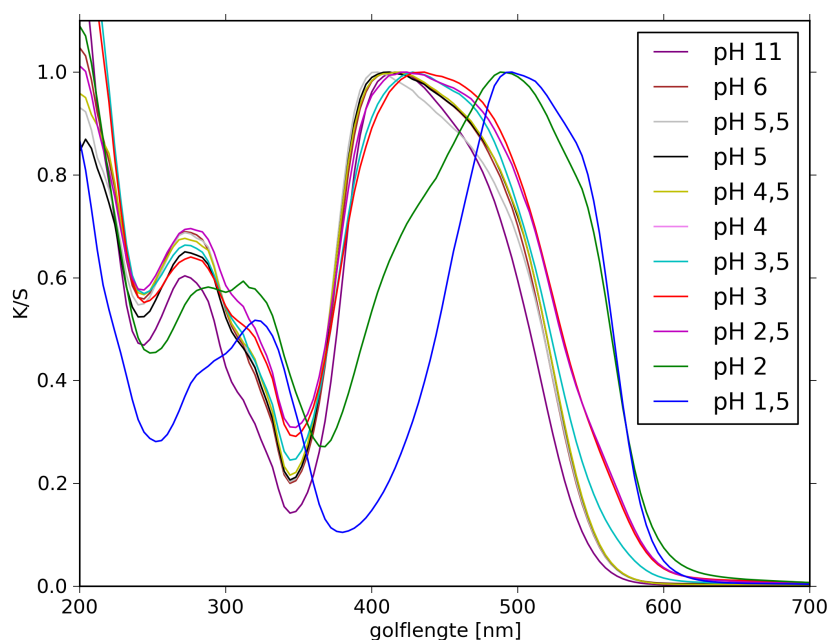


Figuur 8.1: Lewisstructuur van cellulose

8.1 Halochromisme van ethyloranje geverfd op katoen

Het UV-VIS-spectrum van katoen aangeverfd met ethyloranje en met Perfixan toegevoegd aan het verfbad, is weergegeven in Figuur 8.2. In zure omstandigheden komt de kleurstof heel gemakkelijk los van het weefsel, waardoor de intensiteit van de absorptiepieken afneemt. Omdat dit (ongewenst) effect het moeilijker maakt de piekverschuiving te observeren, werd ervoor gekozen alle spectra te normaliseren.

Hier treden twee effecten op. Tussen pH 4 en 2,5 verschuift de absorptiepiek van 412 nm naar 440 nm, wat ongeveer dezelfde grootteorde is als de overgang in oplossing (zie Figuur 6.1). Deze verschuiving is visueel amper waar te nemen, waarschijnlijk omdat de piek echter weinig van vorm verandert. Vanaf pH 2 is er een plotse verschuiving van de absorptiepiek



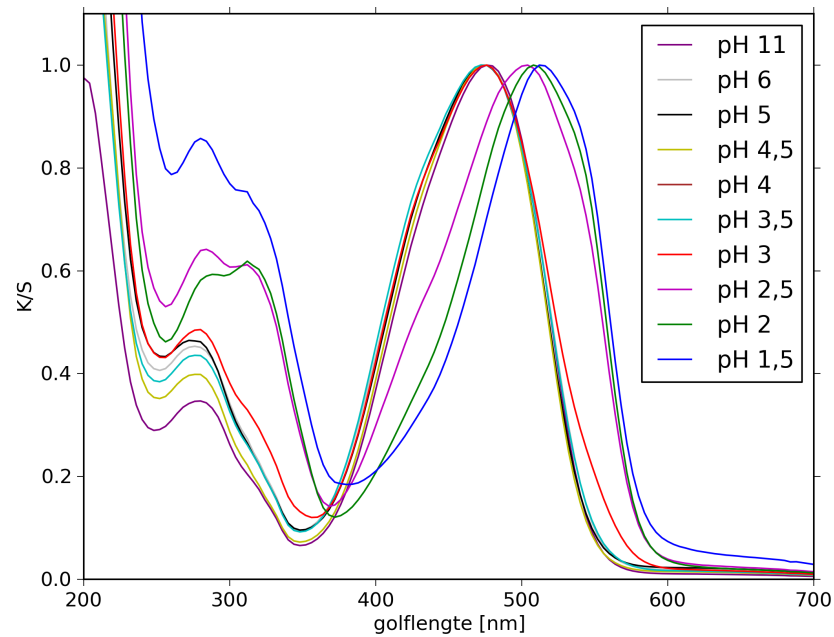
Figuur 8.2: UV-VIS-spectra van katoen geverfd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden, waarbij Perfixan toegevoegd werd aan het verfbad (experimenteel, genormaliseerd)

naar 507 nm, wat dezelfde golflengte is als in oplossing bij zure pH. Tijdens het experiment was duidelijk zichtbaar dat vanaf deze pH de kleurstof als het ware losbrak van het weefsel. Wat hier bij zure pH opgemeten wordt, is dus de kleurstof in waterige oplossing die zich nog op het oppervlak van het weefsel bevindt, maar hier nagenoeg niet mee gebonden is.

Deze plotse overgang was onverwacht en deed vermoeden dat het toevoegen van Perfixan voor dit effect zorgde. Om dit te controleren werd eenzelfde oplossing gemaakt als in het verfbad (Perfixan en ethyloranje). Dit werd na omroeren een melkachtige oplossing, wat aantoont dat het in feite geen oplossing meer was, maar een emulsie. Ethyloranje interageert dus sterk met Perfixan en vormt een stabiel complex. Wanneer dit mengsel echter aangezuurd werd, werd het geheel een heldere, rode oplossing vanaf pH 2. Dit wil zeggen dat beneden pH 2 het complex openbreekt, waardoor de kleurstof vrijkomt en in zuur milieu omslaat van kleur. De plotse overgang in Figuur 8.2 is dus volledig te wijten aan de aanwezigheid van Perfixan.

Hierboven is aangetoond dat Perfixan een invloed heeft op de absorptiespectra, dus werden deze ook opgenomen op katoen zonder de toevoeging van Perfixan (Figuur 8.3). Door de slechte aanverfbaarheid werd tijdens deze proef het verfbad gedurende twaalf uur op 100°C gehouden om zo de diffusie van de kleurstof in de vezels zo optimaal mogelijk te laten verlopen. Omdat de kleurstof zonder Perfixan een veel lagere substantiviteit vertoonde, kwam de kleurstof zeer gemakkelijk los in de pH-baden. Deze grote vrijgave van kleurstof wijst op een lage of nagenoeg onbestaande interactie. Hierdoor werd ervoor gekozen het weefsel zeer kortstondig onder te dompelen in het pH-bad. Dit kan verklaren waarom (zoals in Figuur

8.3 weergegeven) een lagere pH nodig is vooraleer er verandering merkbaar is in het UV-VIS-spectrum. De golflengtes waartussen de overgang gebeurt zijn zeer gelijkaardig aan deze in oplossing. Het absorptiemaximum bevindt zich op 475nm tot pH 3 en stijgt naar 514nm bij pH 1,5. Voor dit weefsel was $L = 61,8$; $a = 18,2$ en $b = 39,5$ en een foto van de kleurovergang is weergegeven in Figuur 8.4.



Figuur 8.3: UV-VIS-spectra van katoen geverfd met ethyloranje bij verschillende pH-waarden, zonder toevoeging van Perfixan (experimenteel, genormaliseerd)

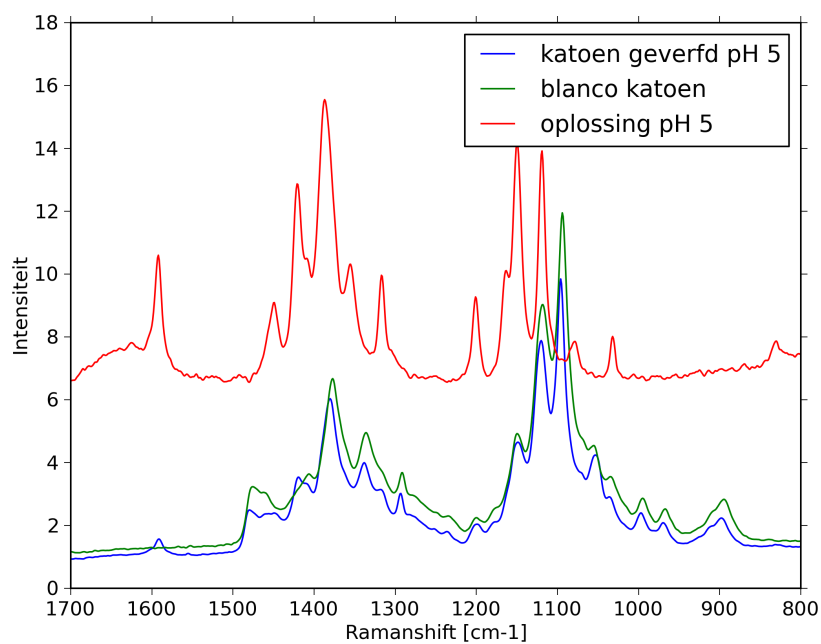


Figuur 8.4: Foto van de kleurovergang van katoen geverfd met ethyloranje (zonder toevoeging van Perfixan) bij pH 2 (boven) en pH 6 (onder)

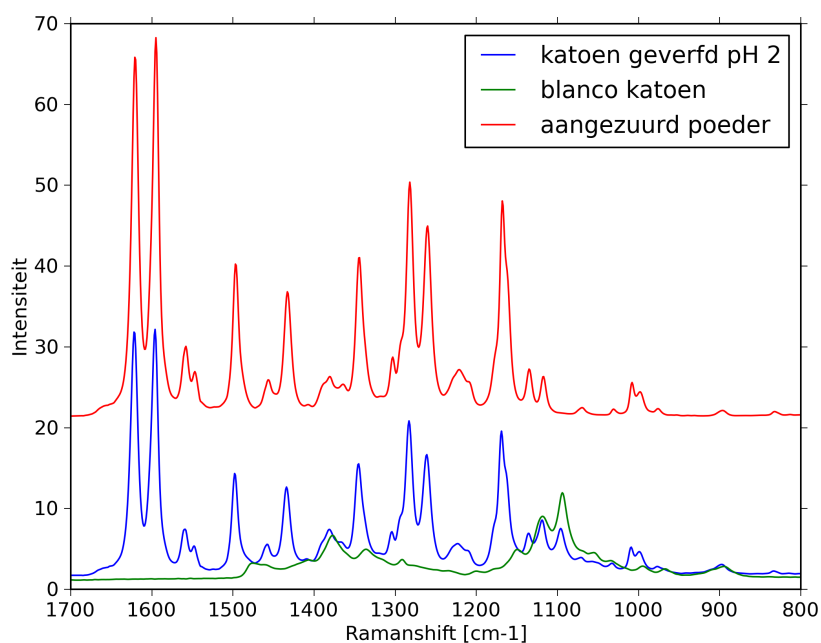
8.2 Raman

In deze paragraaf worden de Ramanspectra van katoen (pH 5 en 2) vergeleken met blanco katoen en zuivere kleurstof (poeder of oplossing). Hier wordt gezocht naar kleurstofpieken die verschoven zijn ten opzichte van oplossing of poedervorm, wat wijst op een interactie.

In Figuur 8.5 wordt het geverfde katoen op pH 5 vergeleken met zowel blanco katoen als ethyloranje in oplossing bij pH 5. Het spectrum van het geverfde weefsel is bijna volledig hetzelfde als het spectrum van ongeverfd katoen. De enige duidelijke afwijking is de piek op 1592 cm^{-1} , welke toe te wijzen is aan de kleurstof in oplossing. Dezelfde spectra zijn ook opgenomen bij pH 2 (Figuur 8.6). Het verschil tussen geverfd en ongeverfd weefsel is groter dan bij pH 5, de pieken van de zure vorm van ethyloranje zijn dus veel sterker uitgesproken dan de alkalische vorm. Dit neemt echter niet weg dat alle pieken nagenoeg perfect toe te wijzen zijn aan de kleurstof in poedervorm.



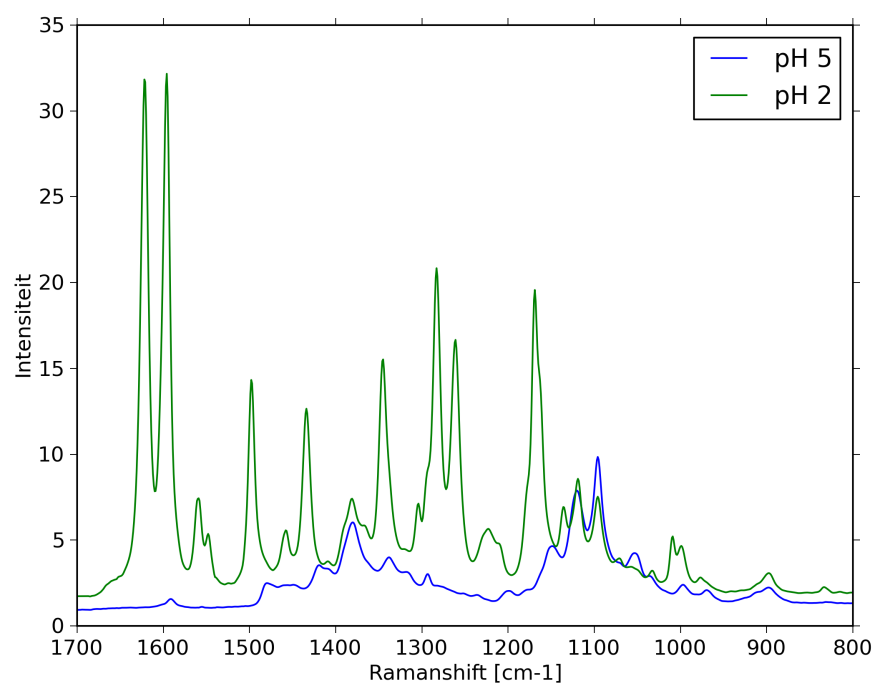
Figuur 8.5: Ramanspectra van blanco katoen en katoen geverfd met ethyloranje (pH 5, zonder Perfixan), samen met ethyloranje in oplossing (pH 5) (experimenteel)



Figuur 8.6: Ramanspectra van blanco katoen en katoen geverfd met ethyloranje (pH 2, zonder Perfixan), samen met ethyloranje in aangezuurde poedervorm (experimenteel)

Zowel in zuur als in basisch milieu is dus geen enkele interactiepiek of piekverschuiving meetbaar. Wat wel opvalt, is dat in alkalisch milieu het spectrum het meest lijkt op het spectrum in oplossing en in zuur milieu het spectrum het meest lijkt op dat in poedervorm. Dit wijst erop dat in basisch milieu de interactie het grootst is met het resterende water in het weefsel (afkomstig van het pH-bad). In zuur milieu daarentegen is de interactie groter tussen de kleurstofmoleculen onderling. Dit bevestigt nogmaals het feit dat in de geprotoneerde vorm de neutrale π -wolken met elkaar kunnen interageren, zoals reeds gesteld in sectie 6.2.

Ter vergelijking is in Figuur 8.7 het Ramanspectrum van katoen geverfd met ethyloranje bij pH 5 en 2 opgenomen. Hierin zien we nogmaals duidelijk dat de kleurwijziging te wijten is aan een structuurverandering. Net zoals in sectie 6.2 valt op dat de zure vorm een veel intenser spectrum heeft dan de neutrale. Ethyloranje vertoont op katoen dus nog steeds een structuurverandering, maar Figuren 8.5 en 8.6 wijzen op nagenoeg geen interactie. De structuurverandering die ethyloranje hier ondergaat, is dus nagenoeg dezelfde als deze in oplossing.



Figuur 8.7: Ramanspectra van katoen geverfd met ethyloranje bij pH 5 en 2 (experimenteel)

Wanneer geen reactieve kleurstof gebruikt wordt, is de interactie tussen kleurstof en katoen steeds op basis van van der Waalsinteracties tussen de π -wolken van de kleurstof en de ringen van cellulose, waardoor de planariteit van de molecule dus zeer belangrijk is. Aangezien ethyloranje een relatief kleine kleurstof is (in vergelijking met bijvoorbeeld bis- of trisazokleurstoffen), is de substantiviteit op zich reeds laag. Dat ethyloranje in zuur milieu gemakkelijker loskomt van het weefsel, kan toegewezen worden aan de moleculaire beweging. Zoals

aangetoond in sectie 6.4.3 is de torsie groter bij de geprotoneerde vorm (vorm **C**) dan bij de neutrale vorm. Wanneer de kleurstof geprotoneerd wordt, wijkt deze in haar vibraties nog sterker af van een planaire structuur dan de neutrale vorm, waardoor deze gemakkelijker los komt.

8.3 Conclusie

Experimenteel werd waargenomen dat ethyloranje een lage substantiviteit vertoont voor katoen. Deze waarneming werd in dit hoofdstuk bevestigd via Raman- en UV-VIS-spectra. Tevens werd aangetoond dat ethyloranje met Perfixan een complex vormt dat een aanzienlijke invloed heeft op de de halochrome eigenschappen. Door de dynamicsimulatie in Hoofdstuk 6 kon beredeneerd worden waarom ethyloranje in zuur milieu een lagere waterrechtheid heeft voor katoen dan in alkalisch milieu.

Hoofdstuk 9

Algemene conclusie en toekomstperspectief

De doelstelling van deze scriptie was om het effect van de omgeving (vast, vloeibaar, vezel) op de halochrome eigenschappen van pH-sensitieve kleurstoffen te onderzoeken met experimentele en theoretische methoden. Dit werk kadert in het onderzoek naar het creëren van pH-sensitieve textielmaterialen.

In deze scriptie werd in eerste instantie geconcentreerd op waterige oplossing, omdat dit systeem relatief eenvoudig te karakteriseren valt en een goede benchmark is voor vergelijking tussen experiment en model. De link tussen experiment en computationeel model wordt gelegd met behulp van UV-VIS- en Ramanspectra. Hiertoe werd gezocht naar een kleurstof die een goed gedefinieerd vibrationeel spectrum gaf. Met het oog op applicatie op vezelmaterialen, werd als bijkomende voorwaarde een goede substantiviteit op katoen, polyamide 6 en polyamide 6.6 gesteld. Na screening van acht pH-indicatoren, werd gekozen voor ethyloranje.

De waterige oplossing werd gekarakteriseerd in functie van de pH met behulp van UV-VIS- en Ramanspectra. Het UV-VIS-spectrum van ethyloranje vertoont een piekverschuiving van 473 nm naar 507 nm wanneer de pH zakt van 5 naar 3. Deze piekverschuiving wijst op een structuurverandering, wat bevestigd werd met behulp van Ramanspectra. De oorzaak van deze verandering werd dan achterhaald met moleculaire modellen. Eerst werden gasfase berekeningen uitgevoerd, waarna het solvent impliciet en expliciet in rekening gebracht werd.

Op basis van de structuur van ethyloranje kon beredeneerd worden dat er in zuur milieu een protonering plaatsvond op een van de drie stikstofatomen. Er werden bijgevolg drie enkel- en drie dubbelgeprotoneerde structuren in rekening gebracht. Met behulp van energieberekeningen en een vergelijking van berekende en experimentele UV-VIS-spectra, werd de meest waarschijnlijke protonatiesite bepaald. Deze energetisch meest gunstige protonatiesite is het stikstofatoom van de azobinding het verst verwijderd van de aminofunctie. In de literatuur staat beschreven hoe voor deze structuur een resonantiestructuur geschreven kan worden en dat deze daardoor het stabielst is. Literatuur en berekeningen bevestigen elkaar hier.

Eens de meest waarschijnlijke structuur bepaald was, konden meer geavanceerde modellen gebruikt worden om de solventeffecten van water te beschrijven. Het solvent werd eerst impliciet in rekening gebracht met een continu polarizeerbaar solventmodel (PCM) met als belangrijkste parameter de diëlektrische constante. De UV-VIS-spectra op basis van deze berekeningen vertonen een betere gelijkenis met de experimentele spectra; het golflengteverschil tussen neutrale en zure vorm is vergelijkbaar met het experiment. Toch waren deze golflengtes nog te laag. Daarom werd een QM/MM dynamica uitgevoerd op de neutrale vorm, waarbij ethyloranje (QM-niveau) omgeven werd door een waterbox (MM-niveau). In deze dynamica vertoonde ethyloranje een “vlinderbeweging” en een sterke torsie. Beide bewegingen hebben een grote invloed op de structuur van het π -systeem en kunnen niet in rekening gebracht worden in statische berekeningen. Uit deze dynamica werd op basis van 41 snapshots een gemiddeld UV-VIS-spectrum berekend, dat een opmerkelijke overeenkomst vertoont met het experimenteel spectrum (maximale absorptie bij 469 nm). Eenzelfde dynamicasimulatie werd uitgevoerd voor de meest waarschijnlijke geprotoneerde vorm. Op basis van 43 snapshots werd ook hiervan een gemiddeld UV-VIS-spectrum berekend, met maximale absorptie bij 510 nm, wat opnieuw een zeer goede overeenkomst vertoont met het experiment. Wanneer de berekeningen van de UV-VIS-spectra zonder polarisatie (PCM) werden uitgevoerd, was het niet mogelijk het experimentele spectrum te reproduceren.

We kunnen hieruit dus besluiten dat de afwijkingen van het gasfasemodel ten opzichte van het experiment twee oorzaken hebben. Ten eerste is er de geometrie van de molecule. Bepaalde vibraties kunnen in statische modellen niet in rekening gebracht worden, waartoe dynamicasimulaties een uitweg kunnen bieden. Ten tweede zijn er omgevingseffecten die in rekening gebracht moeten worden. In waterige oplossing is polariseerbaarheid een zeer belangrijk effect, wat in rekening kan gebracht worden via PCM-methoden. Om een goede beschrijving van het systeem te bekomen moet dus zowel de geometrie als de omgeving in rekening gebracht worden.

Ethyloranje werd aangeverfd op katoen, polyamide 6 en polyamide 6.6 om de invloed van de textielvezel op de halochrome eigenschappen te bestuderen. Experimenteel werd op basis van UV-VIS- en Ramanspectra bepaald dat er nagenoeg geen interactie is tussen de kleurstof en de katoenvezel. In zuur milieu is de substantiviteit nog lager, wat kan toegewezen worden aan de sterkere moleculaire bewegingen van de geprotoneerde kleurstof in vergelijking met de neutrale. Bij polyamide 6 en polyamide 6.6 werden wel interacties gevonden. De UV-VIS- en Ramanpieken van polyamide geverfd met ethyloranje vertoonden een verschuiving ten opzichte van ethyloranje in oplossing of poedervorm. Ook bleef het weefsel van kleur veranderen in functie van de pH. Door de Ramanspectra kon bevestigd worden dat ook hier een structuurverandering optrad, terwijl alles erop wees dat de kleurstof wel gebonden bleef. Door het berekenen van de interactie-energie van ethyloranje met moleculen die gelijkaardige functionele groepen hebben, kon geconcludeerd worden dat ethyloranje inderdaad sterk interageert met polyamide. Dit model was echter ontoereikend om de veranderingen in de UV-VIS- of Ramanspectra te verklaren. Wel kon beredeneerd worden dat door de sterke interactie ethyloranje meer “gevangen” zit in de polymeermatrix. Hierdoor kunnen de mole-

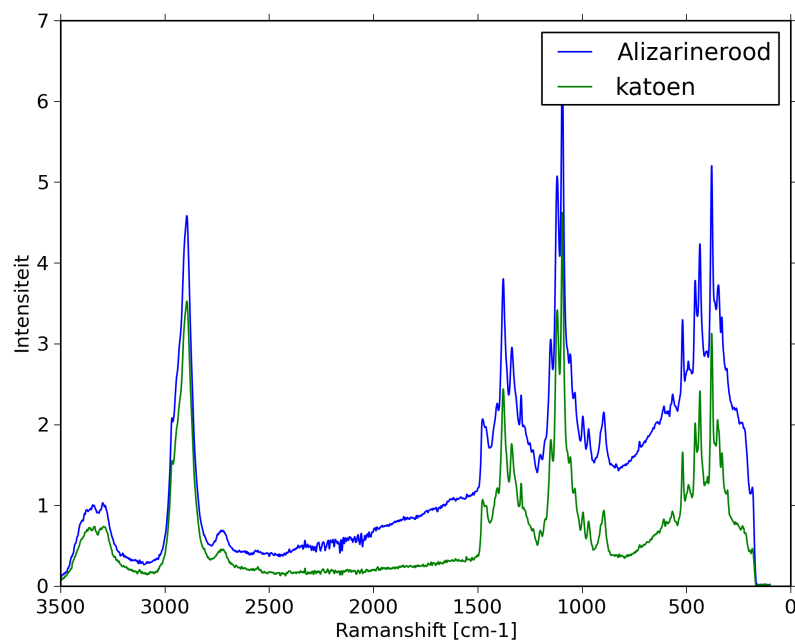
culaire bewegingen minder veranderen wanneer de kleurstof geprotoneerd wordt en dit zorgt voor een kleinere verandering in de UV-VIS- en Ramanspectra.

Deze resultaten tonen de noodzaak aan naar verder onderzoek om de interactie van kleurstoffen met textielmaterialen nauwkeuriger te beschrijven. De modellen gebruikt in deze scriptie zijn erin geslaagd de waterige oplossing nauwkeurig te beschrijven, waardoor deze modellen verder uitgebreid kunnen worden om een textielmatrix te imiteren. Eens deze interactie tussen kleurstof en textielvezel goed beschreven is, kunnen deze methoden dienen om eigenschappen van kleurstoffen te voorspellen. Op lange termijn zou dit onderzoek dus kunnen bijdragen tot de ontwikkeling van nieuwe kleurstoffen.

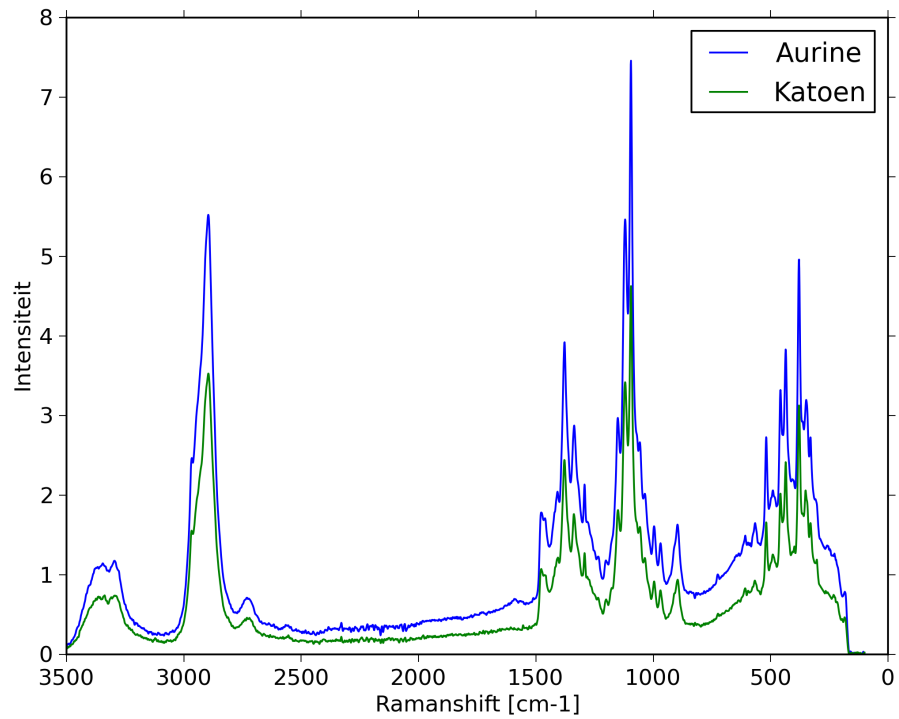
Bijlage A

Ramanspectra kleurstoffen

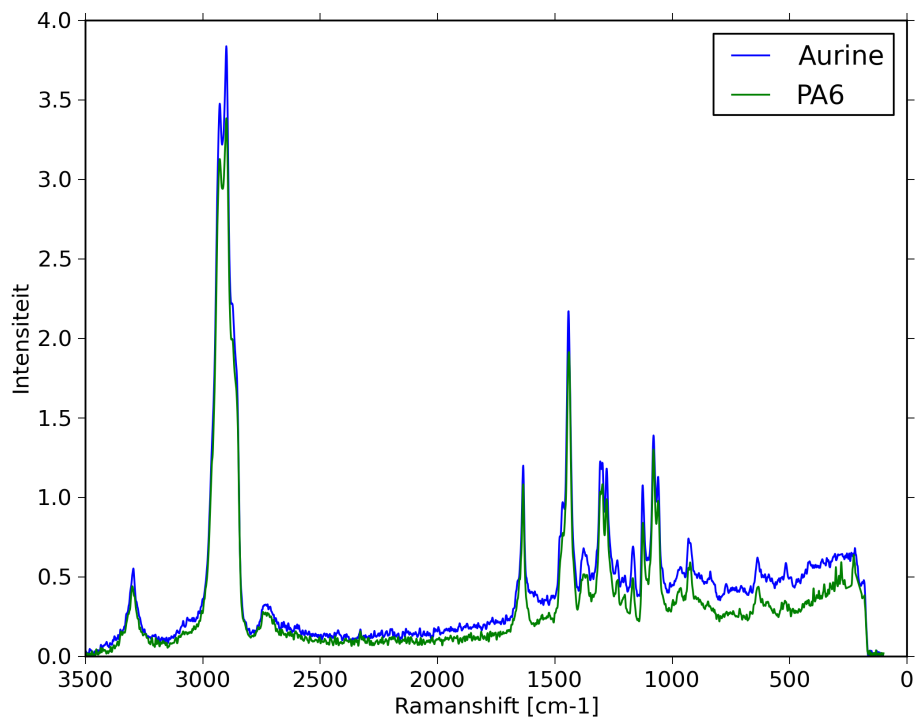
In deze bijlage worden de Ramanspectra weergegeven van alle geteste kleurstoffen uit Hoofdstuk 4. Daarna wordt de reden gegeven waarom ze geweigerd of aanvaard werden. Ethyloranje was van deze kleurstoffen degene die een voldoende substantiviteit had voor katoen, polyamide 6 en polyamide 6.6 en geen afwijkende basislijn vertoonde in het Ramanspectrum.



Figuur A.1: Ramanspectrum van alizarinerood geverfd op katoen

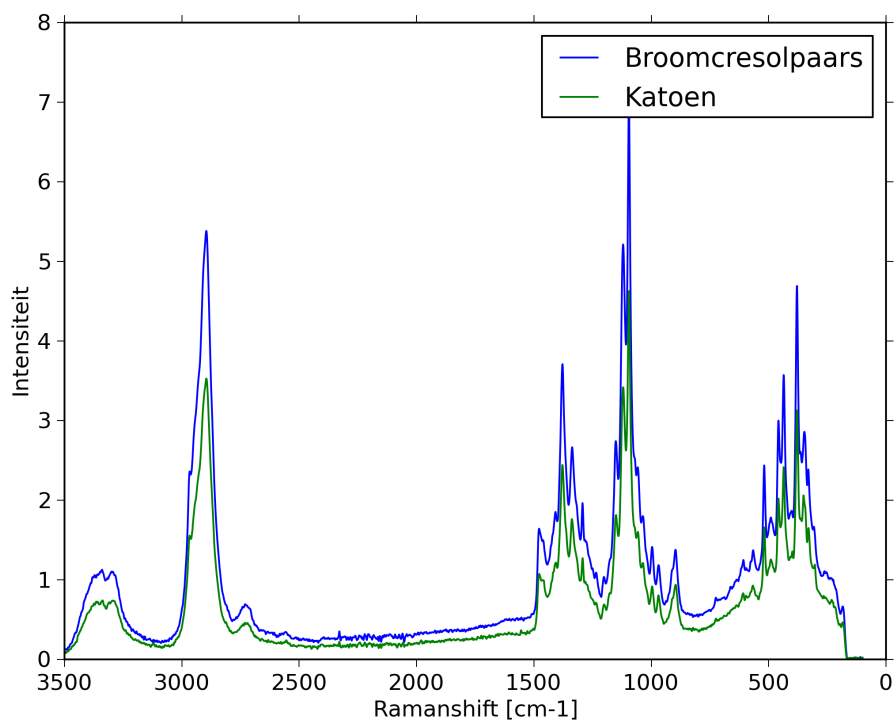


(a) katoen

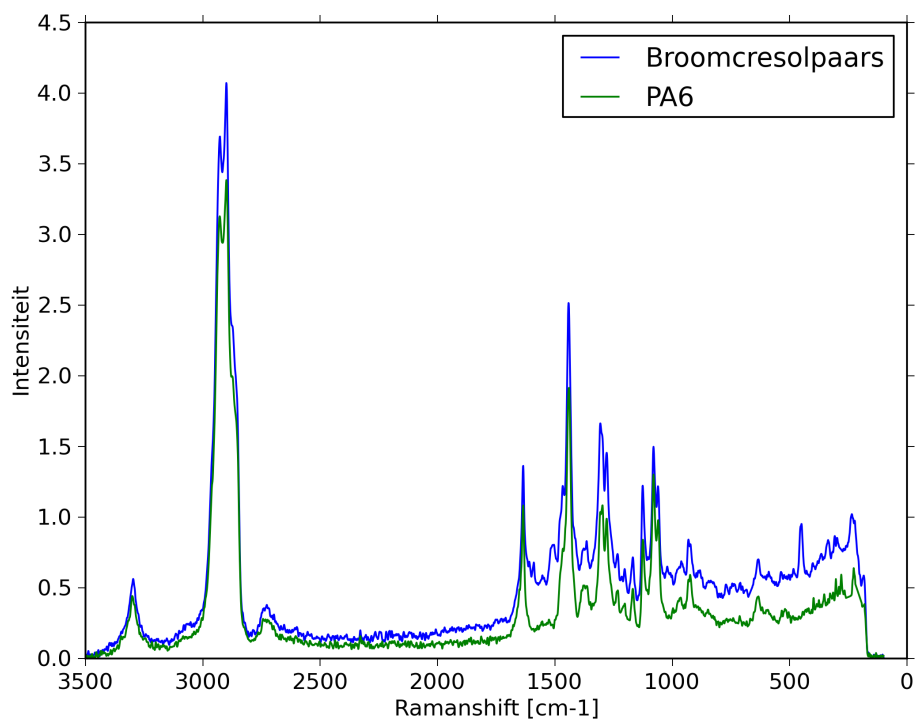


(b) polyamide 6

Figuur A.2: Ramanspectrum van aurine gevefd op katoen en polyamide 6

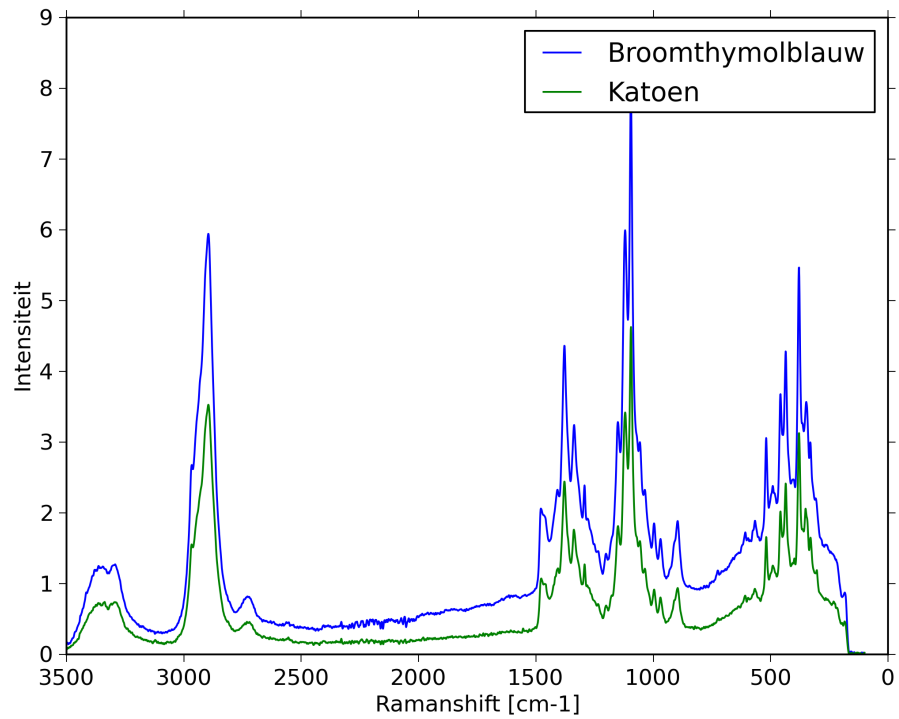


(a) katoen

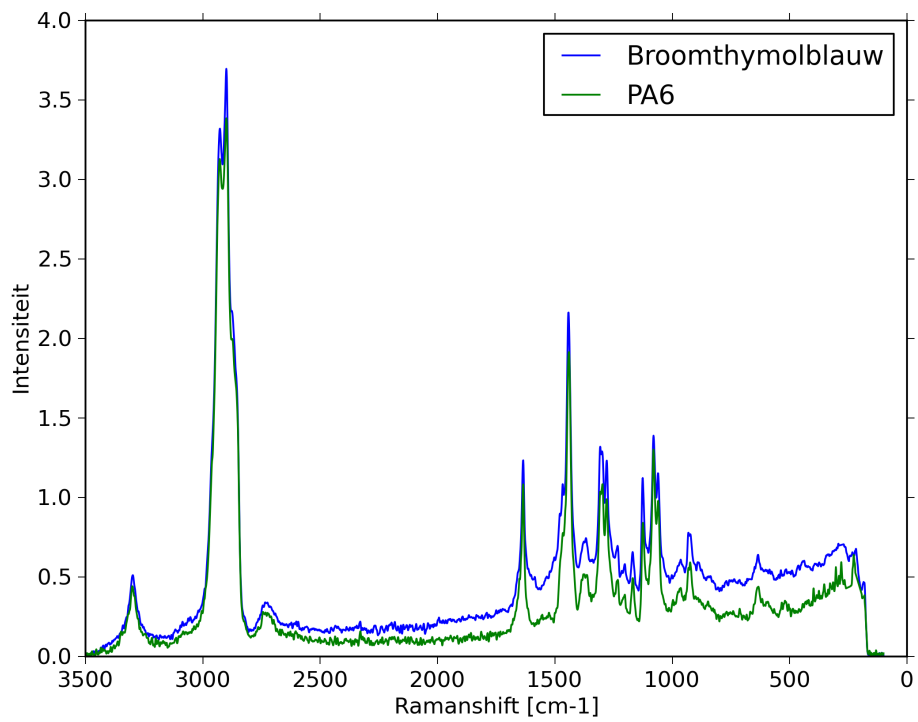


(b) polyamide 6

Figuur A.3: Ramanspectrum van broomcresolpaars geveerd op katoen en polyamide 6

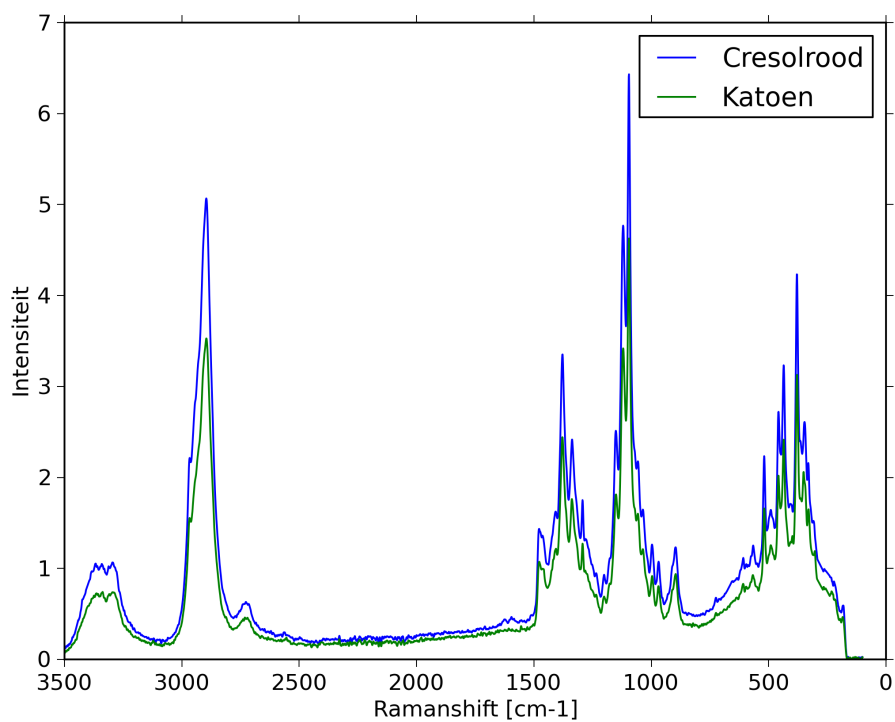


(a) katoen

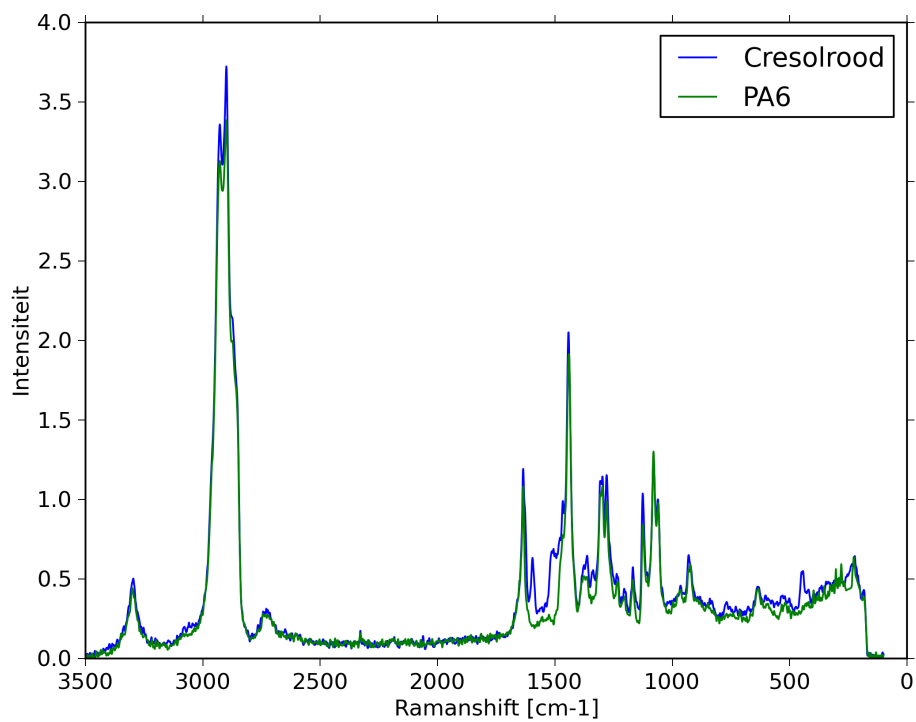


(b) polyamide 6

Figuur A.4: Ramanspectrum van broomthymolblauw geveerd op katoen en polyamide 6

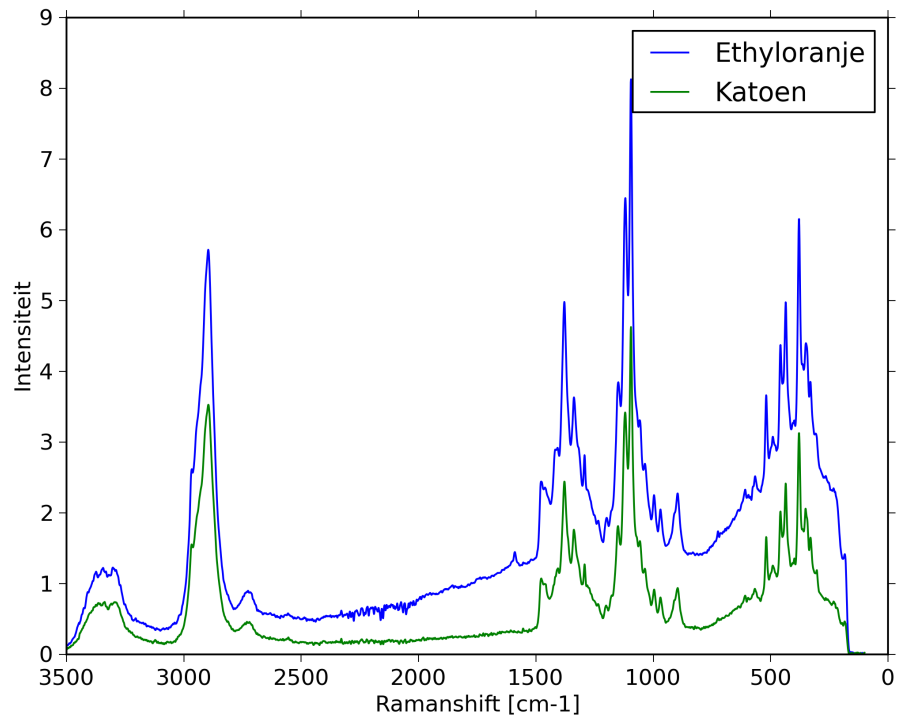


(a) katoen

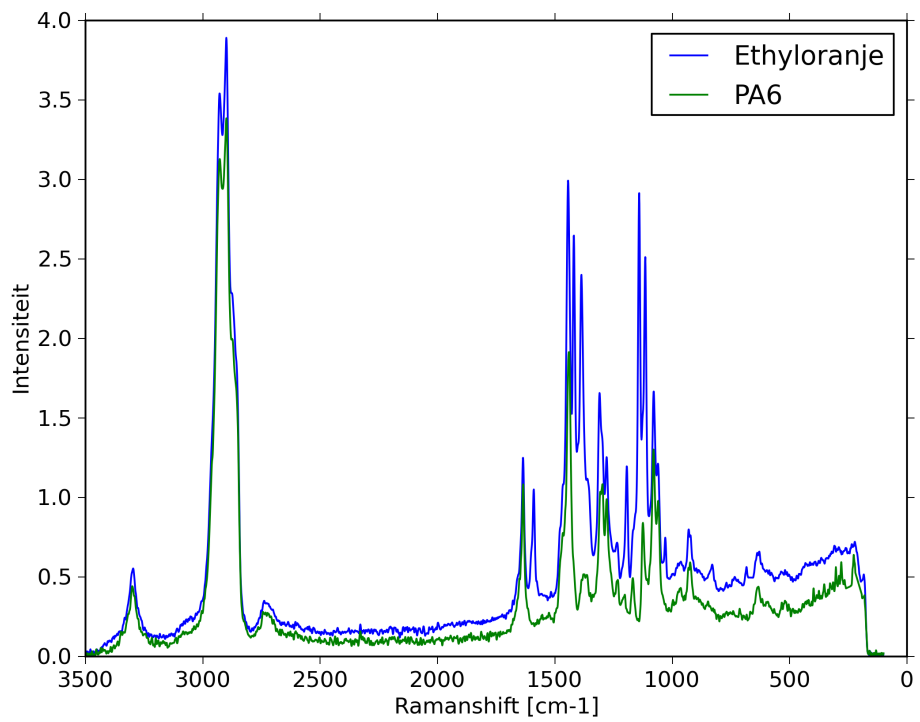


(b) polyamide 6

Figuur A.5: Ramanspectrum van cresolrood geveerd op katoen en polyamide 6

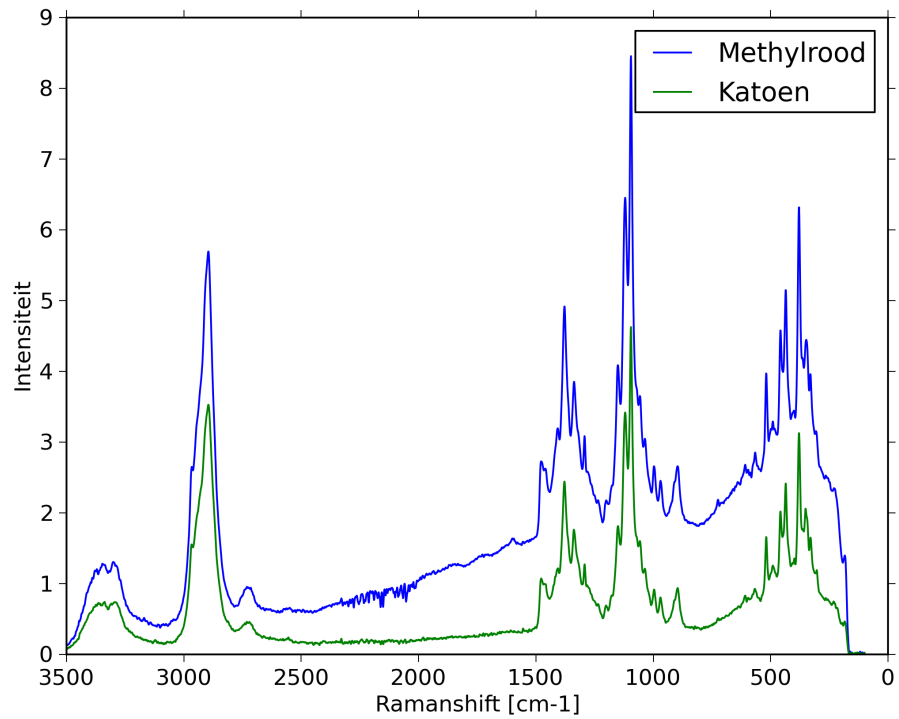


(a) katoen

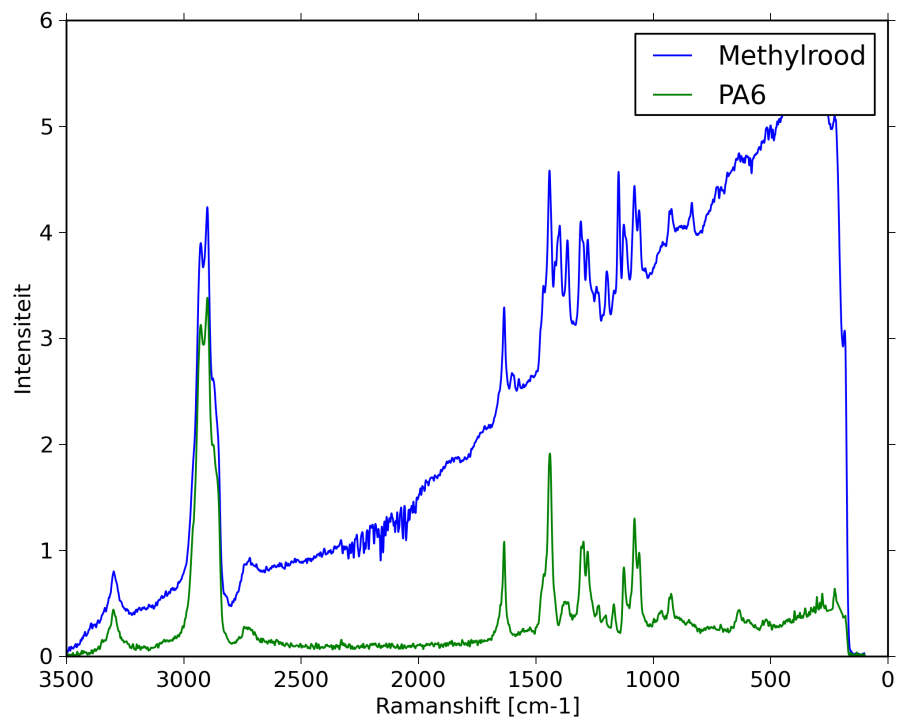


(b) polyamide 6

Figuur A.6: Ramanspectrum van ethyloranje gevefd op katoen en polyamide 6

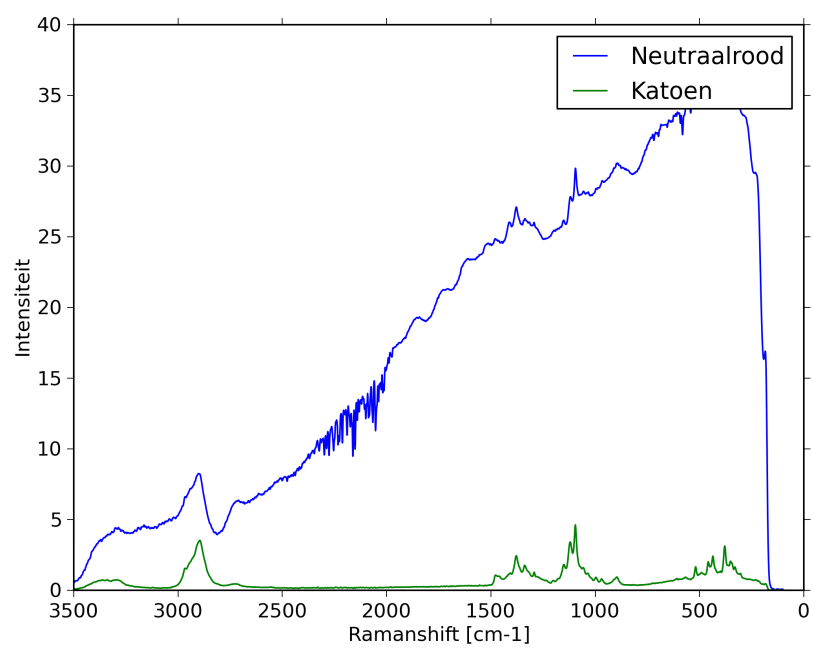


(a) katoen



(b) polyamide 6

Figuur A.7: Ramanspectrum van methylrood geveerd op katoen en polyamide 6



Figuur A.8: Ramanspectrum van Neutraalrood op katoen

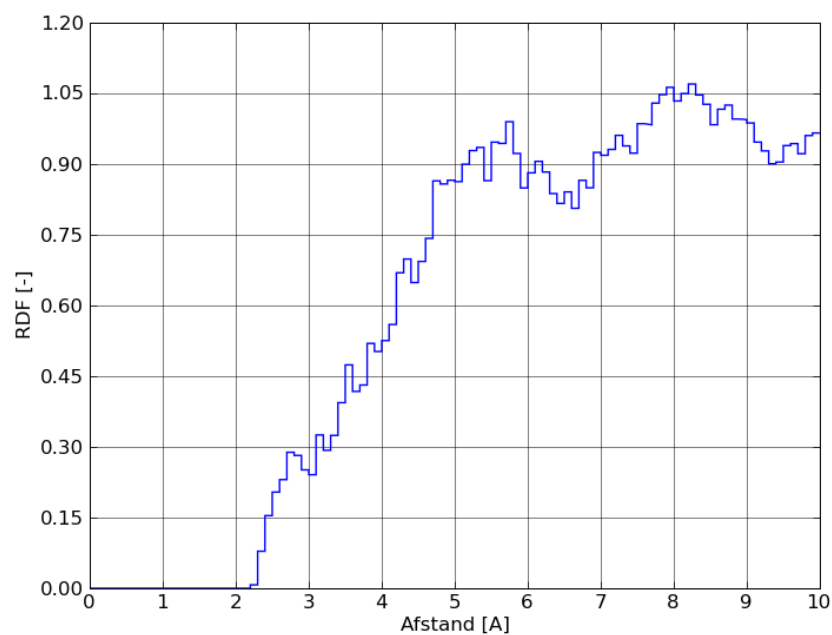
Bijlage B

Radiale distributiefuncties

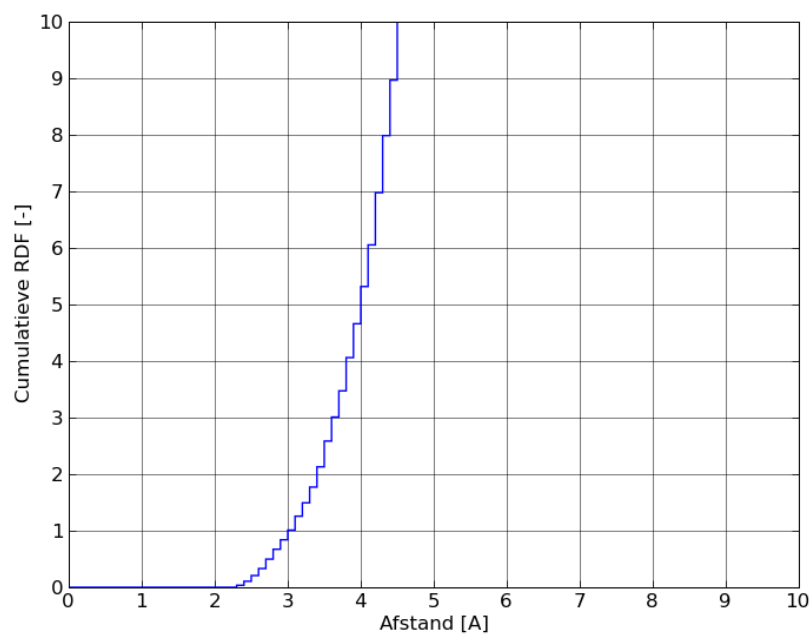
In deze bijlage worden de radiale distributiefuncties (RDF) gegeven na de eerste dynamica-simulatie. Voor de RDF van zuurstofatomen rond het natriumion en een algemene uitleg van de simulatie wordt verwezen naar sectie 6.4.1.

De distributie van waterstofatomen rond de twee stikstofatomen van de azobinding (Figuren B.1 en B.2) vertoont een gelijkaardig verloop met de distributie van waterstofatomen rond het stikstofatoom van de aminegroep (Figuren B.3 en B.3). Op de RDF is geen solvatatielaag merkbaar en de cumulatieve RDF vertoont een stijgende lijn.

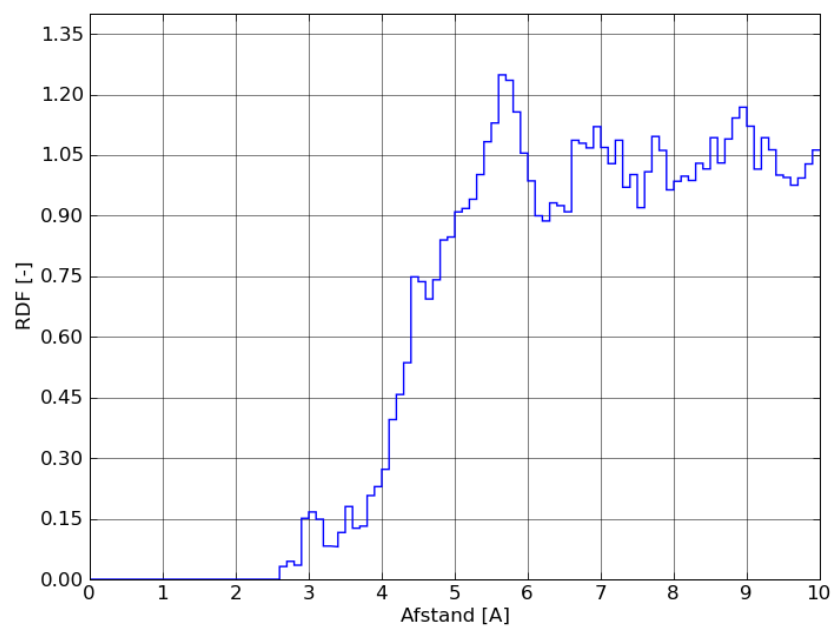
Voor de solvatatie van het zuurstofatoom van de sulfongroep werd het zuurstofatoom gekozen dat zich het verst weg bevindt van het natriumion (zie Figuur 6.16). De daling van de RDF rond 3 \AA in Figuur B.5 is te wijten aan het natriumion dat zich op ongeveer deze afstand bevindt. Buiten deze plotse daling hebben Figuren B.5 en B.6 hetzelfde verloop en is hier dus ook geen duidelijke solvatatie.



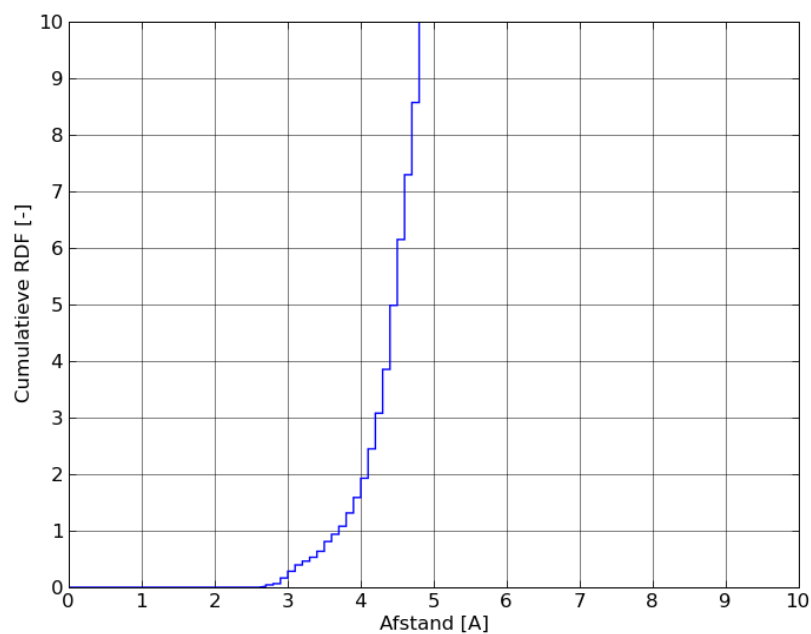
Figuur B.1: RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond de twee stikstofatomen van de azobinding



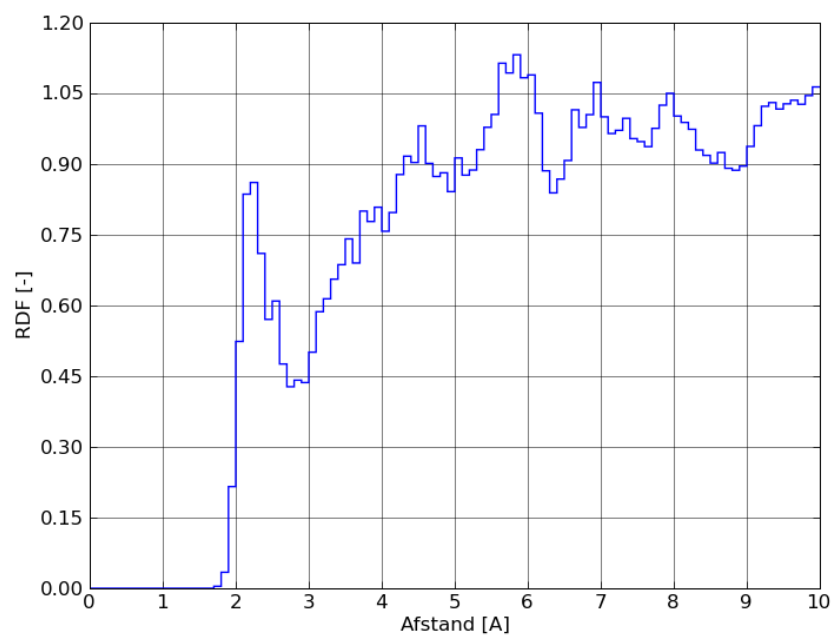
Figuur B.2: Cumulatieve RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond de twee stikstofatomen van de azobinding



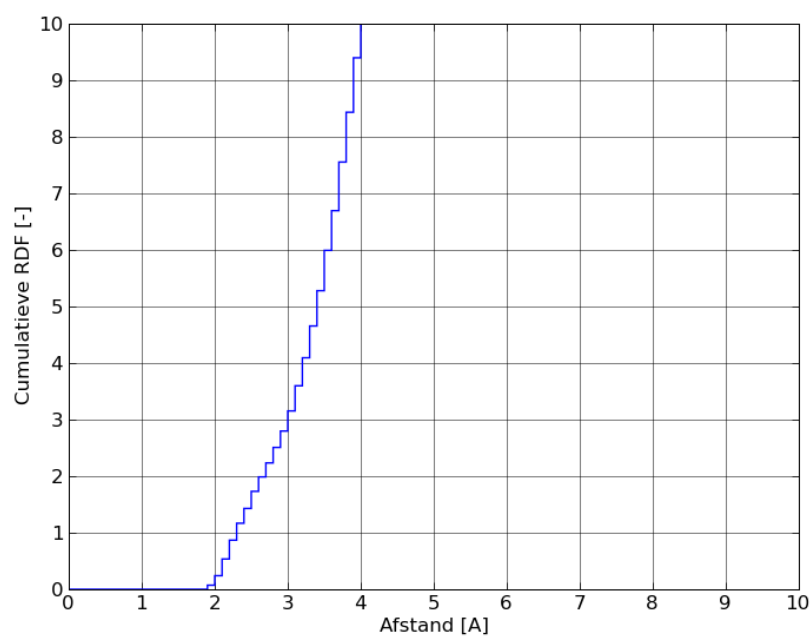
Figuur B.3: RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond het stikstofatoom van de aminegroep



Figuur B.4: Cumulatieve RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond het stikstofatoom van de aminegroep



Figuur B.5: RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond een zuurstofatoom van SO_3^-



Figuur B.6: Cumulatieve RDF van waterstofatomen (afkomstig van water) rond een zuurstofatoom van SO_3^-

Bibliografie

- [1] <http://www.chriscooksey.demon.co.uk/tyrian/>.
- [2] K. Wojciechowski. Halochromic effects of azophthalimide dyes and their prediction by PPP method. *Dyes and Pigments*, 32(4):199–208, 1996.
- [3] P. Bamfield. *Chromic Phenomena, Technological applications of colour chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2001.
- [4] <http://www.chem.ubc.ca/courseware/pH/index.html>.
- [5] http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=58.
- [6] Y. Q. Miao, J. R. Chen, and K. M. Fang. New technology for the detection of pH. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 63(1):1–9, 2005.
- [7] Sheena M. A. Hubble. Acid-base and blood gas analysis. *Anaesthesia and intensive care medicine*, 5(11):380–383, 2004.
- [8] <http://www.mcvitamins.com/is-your-body-too-acid.htm>.
- [9] E. Osti. *Skin pH Variations from the Acute Phase to Re-Epithelialization in Burn Patients Treated with New Materials (Burnshield, Semipermeable Adhesive Film, Dermasilk, and Hyalomatrix). Non-Invasive Preliminary Experimental Clinical Trial*. Annals of Burns and Fire Disasters. 2007.
- [10] J. Y. Jaung. Synthesis and halochromism of new quinoxaline fluorescent dyes. *Dyes and Pigments*, 71(3):245–250, 2006.
- [11] Y. Egawa, R. Hayashida, and J. I. Anzai. Multilayered assemblies composed of brilliant yellow and poly(allylamine) for an optical pH sensor. *Analytical Sciences*, 22(8):1117–1119, 2006.
- [12] H. Wang and P. M. Callahan. Adsorption studies of azo dyes as resonance raman spectroscopic probes at solid-liquid interfaces. *Journal of Chromatography A*, 828(1-2):121–134, 1998.
- [13] M. V. Canamares, J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, and S. Sanchez-Cortes. Surface-enhanced raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on ag nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(11):921–927, 2004.

- [14] S. B. Yamaki, D. S. Barros, C. M. Garcia, P. Socoloski, O. N. Oliveira, and T. D. Z. Atvars. Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of congo red and tinopal cbs with modified cellulose fibers. *Langmuir*, 21(12):5414–5420, 2005.
- [15] D. Staneva, R. Betcheva, and J. M. Chovelon. Fluorescent benzo de anthracen-7-one pH-sensor in aqueous solution and immobilized on viscose fabrics. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 183(1-2):159–164, 2006.
- [16] L. Van der Schueren and K. De Clerck. The use of ph-indicator dyes for pH-sensitive textile materials. *Textile Research Journal*, 80(7):590–603, 2010.
- [17] L. Van der Schueren, T. Mollet, O. Ceylan, and K. De Clerck. The development of polyamide 6.6 nanofibres with a pH-sensitive function by electrospinning. *European Polymer Journal*, 46(12):2229–2239, 2010.
- [18] H. Zollinger. *Color Chemistry: Synthesis, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VHCA en WILEY-VCH, 2003.
- [19] S. Patai. *The chemistry of functional groups*. John Wiley and Sons., 1964.
- [20] A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, and F. A. Taromi. Synthesis and spectroscopic studies of some naphthalimide based disperse azo dyestuffs for the dyeing of polyester fibres. *Dyes and Pigments*, 69(1-2):79–92, 2006.
- [21] K. Wojciechowski and J. Szadowski. Spectrophotometric investigation and PPP-MO calculations of some phenylazophthalimide dyes. *Dyes and Pigments*, 16(1):35–56, 1991.
- [22] G. Hallas and A. D. Towns. Dyes derived from aminothiophenes. Part 2. Spectroscopic properties of some disperse dyes derived from 2-aminothiophenes. *Dyes and Pigments*, 33(3):205–213, 1997.
- [23] G. Hallas and A. D. Towns. Dyes derived from aminothiophenes. Part 5: Spectral properties of some nitro-substituted thiophene-based azo disperse dyes. *Dyes and Pigments*, 34(2):133–146, 1997.
- [24] J. Koh, A. J. Greaves, and J. P. Kim. Synthesis and spectral properties of alkali-clearable azo disperse dyes containing a fluorosulfonyl group. *Dyes and Pigments*, 56(1):69–81, 2003.
- [25] J. Griffiths and R. Cox. Colour and halochromic properties of azo dyes derived from 10-methyl-9-methylene-9,10-dihydroacridine as coupling component. *Dyes and Pigments*, 47(1-2):65–71, 2000.
- [26] G. Hallas and A. D. Towns. *Topics in Applied Chemistry: The Chemistry and Application of Dyes*. Plenum Press, 1990.
- [27] N. Biswas and S. Umapathy. Structures, vibrational frequencies, and normal modes of substituted azo dyes: Infrared, raman, and density functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(12):2734–2745, 2000.

- [28] M. Snehalatha, N. Sekar, V. S. Jayakumar, and I. H. Joe. Quantum chemical computations and fourier transform infrared spectral studies of a nonlinear food dye E110. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(1):82–90, 2008.
- [29] T. J. Jia, G. Song, P. W. Li, T. C. He, Y. J. Mo, and Y. T. Cui. Vibrational modes study of methyl orange using SERS-measurement and the DFT-method. *Modern Physics Letters B*, 22(29):2869–2879, 2008.
- [30] H. A. Dabbagh, A. Teimouri, A. N. Chermahini, and M. Shahraki. DFT and ab initio study of structure of dyes derived from 2-hydroxy and 2,4-dihydroxy benzoic acids. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(2):449–459, 2008.
- [31] Z. Seferoglu, E. Aktan, and N. Ertan. Spectral characterisation and computational studies of some novel phenylazoindol-2-one dyes. *Coloration Technology*, 125(6):342–351, 2009.
- [32] F. Uzun, A. Saglam, I. Kara, and F. Karci. Investigation of ground state tautomeric form of a heterocyclic disazo dye derived from barbituric acid by ab initio hartree-fock and density functional theory calculations. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 868(1-3):94–100, 2008.
- [33] L. C. Abbott, S. N. Batchelor, J. Oakes, B. C. Gilbert, A. C. Whitwood, J. R. L. Smith, and J. N. Moore. Experimental and computational studies of structure and bonding in parent and reduced forms of the azo dye orange II. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(12):2894–2905, 2005.
- [34] A. Teimouri, A. N. Chermahini, and M. Emami. Synthesis, characterization, and DFT-studies of a novel azo dye derived from racemic or optically active binaphthol. *Tetrahedron*, 64(51):11776–11782, 2008.
- [35] A. Teimouri, A. N. Chermahini, K. Taban, and H. A. Dabbagh. Experimental and CIS, TD-DFT, ab initio calculations of visible spectra and the vibrational frequencies of sulfonyl azide-azoic dyes. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72(2):369–377, 2009.
- [36] M. Snehalatha, C. Ravikumar, and I. H. Joe. Spectroscopic investigations and ab initio computations of the dye chromotrope 2r. *Solid State Sciences*, 11(7):1275–1282, 2009.
- [37] D. Jacquemin, J. Preat, E. A. Perpète, D. P. Vercauteren, J.-M. André, I. Ciofini, and C. Adamo. Absorption spectra of azobenzenes simulated with time-dependent density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2010.
- [38] L. Briquet, D. P. Vercauteren, J.-M. Andr, E. A. Perpte, and D. Jacquemin. On the geometries and UV/VIS spectra of substituted trans-azobenzenes. *Chemical Physics Letters*, 435(4-6):257–262, 2007.
- [39] A. Holmgren, L. M. Wu, and W. Forsling. Fourier transform infrared and raman study of alizarin red S adsorbed at the fluorite-water interface. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(9):1721–1730, 1999.

- [40] S. K. Park, C. K. Lee, K. C. Min, and N. S. Lee. Fourier transform raman studies of methyl red adsorbed on gamma-alumina and silica-alumina. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25(12):1817–1821, 2004.
- [41] H. Naundorf. Short introduction to quantum chemistry methods. http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~naundorf/PCF/qc_intro.pdf.
- [42] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1253–1266, 1999.
- [43] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 1991.
- [44] J. A. Pople. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics*, 71:1267, 1999.
- [45] A. Ostlund and N.S. Szabo. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola (New York), 1996.
- [46] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [47] <http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che401/HartreeFock/HartreeFock.htm>.
- [48] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24:111, 1928.
- [49] <http://www.physics.uc.edu/~pkent/thesis/pkthnode13.html>.
- [50] C. Moller and M. S. Plesset. Note on approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(618):618, 1934.
- [51] Koch W. and M. C. Holthausen. *A chemist's Guide to Density Function Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136(3B):B864, 1964.
- [53] <http://www-theor.ch.cam.ac.uk/people/ross/thesis/node38.html>.
- [54] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry .3. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [55] L. Chengteh, Y. Weitao, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 37(2):785–789, 1988.
- [56] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople. Investigation of the use of B3LYP zero-point energies and geometries in the calculation of enthalpies of formation. *Chemical Physics Letters*, 270(5-6):419–426, 1997.

- [57] V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard. Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-class density functionals for predicting the binding energies of neutral, protonated, and deprotonated water clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(4):1016–1026, 2009.
- [58] J. Tirado-Rives and W. L. Jorgensen. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(2):297–306, 2008.
- [59] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.02. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [60] M. Orozco and F. J. Luque. Theoretical methods for the description of the solvent effect in biomolecular systems. *Chemical Reviews*, 100(11):4187–4226, 2000.
- [61] J. Tomasi and M. Persico. Molecular-interactions in solution - an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews*, 94(7):2027–2094, 1994.
- [62] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8):2999–3094, 2005.
- [63] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18):6378–6396, 2009.
- [64] C. J. Cramer and D. G. Truhlar. Implicit solvation models: Equilibria, structure, spectra, and dynamics. *Chemical Reviews*, 99(8):2161–2200, 1999.
- [65] B. De Sterck, R. Vaneerdeweg, F. Du Prez, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck. Solvent effects on free radical polymerization reactions: The influence of water on the propagation rate of acrylamide and methacrylamide. *Macromolecules*, 43(2):827–836.
- [66] B. De Sterck, V. Van Speybroeck, S. Mangelinckx, G. Verniest, N. De Kimpe, and M. Waroquier. Theoretical study on the structural properties of various solvated met-

- alated 3-halo-1-azaallylic anions. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(22):6375–6380, 2009.
- [67] I. Degirmenci, S. Eren, V. Aviyente, B. De Sterck, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, and M. Waroquier. Modeling the solvent effect on the tacticity in the free radical polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules*, 43(13):5602–5610, 2010.
- [68] M. P. Allen en D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, 1987.
- [69] G. Ciccotti en W. G. Hoover. *Molecular-Dynamics Simulations of Statistical-Mechanical Systems. Proceedings of the 97th International "Enrico Fermi" School of Physics*. Noord-Holland, Amsterdam, 1986.
- [70] M. Meyer en V. Pontikis. *Proceedings of the NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science*. Kluwer, 1991.
- [71] Daan Frenkel en Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Elsevier, 2002.
- [72] B. R. Brooks, C. L. Brooks, III, A. D. Mackerell, Jr., L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caffisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M. Hodoseck, W. Im, K. Kuczera, T. Lazaridis, J. Ma, V. Ovchinnikov, E. Paci, R. W. Pastor, C. B. Post, J. Z. Pu, M. Schaefer, B. Tidor, R. M. Venable, H. L. Woodcock, X. Wu, W. Yang, D. M. York, and M. Karplus. CHARMM: The Biomolecular Simulation Program. *Journal of Computational chemistry*, 30(10, Sp. Iss. SI):1545–1614, 2009.
- [73] D. Boda and D. Henderson. The effects of deviations from Lorentz-Berthelot rules on the properties of a simple mixture. *Molecular Physics*, 106(20):2367–2370, 2008.
- [74] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(45):11683–11700, 2007.
- [75] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [76] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 167(2):103 – 128, 2005.
- [77] <http://cp2k.berlios.de/>.
- [78] T. Darden, L. Perera, L. Li, and L. Pedersen. New tricks for modelers from the crystallography toolkit: the particle mesh ewald algorithm and its use in nucleic acid simulations. *Structure*, 7(3):R55 – R60, 1999.
- [79] T. Laino, F. Mohamed, A. Laio, and M. Parrinello. An efficient real space multi-grid QM/MM electrostatic coupling. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(6):1176–1184, 2005.

- [80] T. Laino, F. Mohamed, A. Laio, and M. Parrinello. An efficient linear-scaling electrostatic coupling for treating periodic boundary conditions in QM/MM simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(5):1370–1378, 2006.
- [81] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, 132(15), 2010.
- [82] Karen De Clerck, Hubert Rahier, Bruno Van Mele, Philippe Westbroek, and Paul Kiekens. Dyefiber interactions in pet fibers: Hydrogen bonding studied by ir-spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(3):1648–1658, 2007.
- [83] Fiche Perfixan RDV. *Chemotex n.v.*
- [84] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1-3):51–57, 2004.
- [85] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2(2):364–382, 2006.
- [86] A. Dreuw and M. Head-Gordon. Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: the zincbacteriochlorinbacteriochlorin and bacteriochlorophyllspheroidene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(12):4007–4016, 2004.
- [87] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [88] M. Nishio, M. Hirota, and Y. Umezawa. *The CH/ π Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*. Wiley-VCH, 1998.