

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЛЕОФИЛИЗАЦИИ  
ПОВЕРХНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ НА ОСНОВАНИИ ИНДЕКСОВ  
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

© 2020 г. А. А. Дегтярев<sup>а,\*</sup>, А. В. Тришина<sup>а</sup>, Т. П. Дьячкова<sup>а</sup>,  
М. Ю. Субочева<sup>а</sup>, Е. Ю. Образцова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, Россия

\*e-mail: ad.dycost@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

После доработки 27.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Рассмотрена возможность прогнозирования эффективности смачивателей для увеличения олеофильности поверхности фталоцианина меди. Предлагаемый метод прогнозирования основан на расчете некоторых индексов реакционной способности (заряды на атомах, энергии и локализации граничных орбиталей, молекулярный электростатический потенциал, абсолютная жесткость (по Пирсону), индекс электрофильности) фталоцианина меди и поверхностно-активных веществ, которые предполагается использовать в качестве смачивателей. Показано, что как критерии эффективности смачивателя можно рассматривать энергии взаимодействия и ориентацию его молекул на поверхности пигмента. Путем квантово-химического моделирования методом теории функционала плотности проведена проверка локализации предсказанных и рассчитанных активных центров сорбции.

*Ключевые слова:* олеофильность, смачивание, DFT, фталоцианин меди, граничные орбитали, нуклеофил

DOI: 10.31857/S0044453720080051

Фталоцианин меди применяется как пигмент для лакокрасочной промышленности, полиграфии и полимерных материалов. Оценка олеофильности/гидрофильности поверхности, а также способов изменения ее характера является важной, так как данный фактор определяет возможность перевода пигмента в масляное связующее при фляшинг-процессе, а также агрегативную устойчивость полученных дисперсий.

Ранее [1] была исследована возможность прогнозирования сорбции полярных молекул на поверхности фталоцианина меди с использованием таких индексов реакционной способности (ИРС), как заряды на атомах, молекулярный электростатический потенциал и энергия граничных орбиталей. В данной работе предложенная методика использована для определения возможных смачивателей для олеофилизации поверхности фталоцианина меди. Путем прямого моделирования методом теории функционала плотности доказана локализация активных центров сорбции, предсказанная на основе ИРС.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По данным [1], для увеличения суммарной олеофильности фталоцианина меди необходимо экранировать поверхность (130) с находящимися на ней атомами меди и азота. Данная поверхность электрофильна с предпочтительно орбитальным механизмом взаимодействия. В связи с этим молекулы смачивателей, должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать нуклеофильными свойствами,
- быть более мягкими основаниями по Пирсону,
- обладать полярной и неполярной частями (удовлетворяют все ПАВ по умолчанию),
- верхняя занятая молекулярная орбиталь должна быть локализована на полярной части (необходимо, чтобы неполярная часть контактировала с масляным связующим).

На основании этого, для предполагаемых смачивателей были рассчитаны следующие ИРС:

- энергии и локализации граничных орбиталей: верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО),

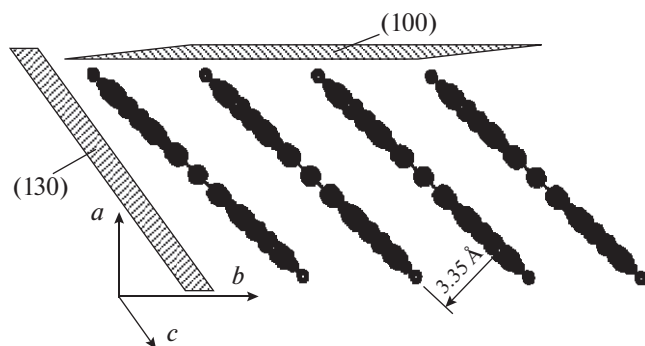


Рис. 1. Структура четырехмолекулярного кластера фталоцианина меди.

– абсолютная жесткость ( $\eta$ ) [2],

– индекс электрофильности ( $\omega$ ) [3].

Для сравнения также были рассчитаны данные индексы для молекулы воды. Смачиватель должен либо вытеснить молекулы воды с поверхности, либо экранировать ее от среды (масляного связующего).

Для проверки предсказанных с помощью ИРС механизмов сорбции проведем моделирование взаимодействия молекулы воды с поверхностью фталоцианина меди, которая будет представлена четырехмолекулярным кластером, представленным на рис. 1. Параметры кристаллической решетки соответствуют  $\beta$ -модификации:  $a = 19.407 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.628 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120.9^\circ$  [4, 5]. Геометрия кристаллической решетки при моделировании была заморожена.

Для расчета геометрии смачивателей и моделирования сорбции молекулы воды использован метод теории функционала плотности (DFT), поскольку он на достаточном уровне дает информацию об энергетических и спектроскопических свойствах фталоцианинов металлов, как с использованием “чистых” GGA (PBE, BP86), так и различных гибридных (PBE0, B3LYP) функционалов [6–9]. Кроме того, данный метод хорошо себя зарекомендовал при описании поверхностных взаимодействий с участием полярных веществ [10]. Для расчета ИРС, основанных на значениях энергии граничных орбиталей, использовался метод Хартри–Фока, так как DFT в силу своих особенностей, плохо одновременно описывает энергии ВЗМО и НВМО [11].

Для расчета геометрии смачивателей и их ИРС использованы гибридный функционал B3LYP5 [12] и базис aug-cc-pVDZ [13–16], для моделирования прямого взаимодействия – функционал PBE [17] и базис L1 [18]. Для расчета геометрии и ИРС смачивателей, а также моделирования пря-

мого взаимодействия использованы программные комплексы Firefly [19] и Priroda [20]. Визуализация граничных орбиталей осуществлена в программном комплексе wxMacMolPlt [21].

В качестве смачивателей рассмотрено по несколько представителей из каждой группы поверхностно-активных веществ. Так как технические смачиватели представляют собой смесь веществ, в качестве исследуемой молекулы выбрана наиболее близкая к усредненному составу.

• Неионогенные смачиватели:

◦ Triton X-100 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_9-\text{OH}$ ),

◦ ОП-7 ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_7-\text{OH}$ ),

◦ ОП-10 ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{11}-\text{OH}$ ).

• Анионные смачиватели:

◦ НФ-7 (цинковая соль 3-пропил-5-этил-4-метилфенилуксусной кислоты),

◦ смачиватель НБ (натриевая соль 4-бутил-1-нафталинсульфокислоты).

• Катионные смачиватели:

◦ триметиламин,

◦ трибутиламин,

◦ три-(1-гидроксibuтил)амин,

◦ три-(1-гидрокси-2-этилбутил)амин,

◦ хлорид бензалкония (хлорид диметилотилбензиламина),

◦ эмульфор (сложный эфир триэтаноламина и элаидиновой кислоты).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИРС для исследуемых смачивателей и воды представлены в табл. 1, локализация верхней занятой – на рис. 2.

Значения представленных ИРС показывают, что все исследованные смачиватели являются более мягкими и электрофильными, чем вода.

Следует отметить, что значение ИРС практически не зависят от длины и разветвленности неполярной группы как для исследованных неионогенных ПАВ, так и для третичных аминов и аминспиртов.

ВЗМО локализована на полярной части молекул воды и катионных ПАВ. При увеличении размера и разветвленности углеводородных цепочек положение ВЗМО не изменяется, однако эффек-

**Таблица 1.** Индексы реакционной способности смачивателей, эВ

Смачиватель	$E_H$	$-E_B$	$\eta$	$\omega$
Вода	0.963	13.851	7.407	2.803
Triton X-100	0.895	8.196	4.546	1.466
ОП-7	0.928	8.191	4.559	1.446
ОП-10	0.933	8.185	4.559	1.442
НФ-7	0.808	11.100	5.954	1.736
Смачиватель НБ	-0.182	7.861	3.840	2.106
Триметиламин	0.963	9.551	5.257	1.754
Трибутиламин	0.980	9.339	5.159	1.693
Три-(1-гидроксипутил)амин	0.884	10.528	5.706	2.037
Три-(1-гидрокси-2-этилбутил)амин	0.835	10.539	5.687	2.070
Хлорид бензалкония	0.457	8.384	4.420	1.78
Эмульфор	0.857	9.222	5.040	2.224

Обозначения:  $E_H$  – энергия нижней вакантной орбитали,  $E_B$  – энергия верхней занятой орбитали,  $\eta$  – жесткость,  $\omega$  – индекс электрофильности.

**Таблица 2.** Энергия сорбции ( $E_{\text{сорб}}$ , кДж/моль) молекулы воды на поверхность фталоцианина меди

Комплекс	$-E_{\text{сорб}}$
1	27.19
2	46.83
3	24.07
4	24.35
5	23.51

тивность экранирования гидрофильных участков и, следовательно, олеофилизации может возрастать.

Таким образом, наиболее эффективными ПАВ для повышения олеофильности поверхности (130) фталоцианина меди из рассмотренных нами будут третичные амины, их соли и третичные  $\alpha$ -аминоспирты с разветвленными углеводородными цепочками.

Прогнозирование на основе ИРС [1] показывает, что молекула воды может сорбироваться на поверхности (130) (почти параллельной плоско-

сти молекулы) за счет ориентационных сил, орбитального взаимодействия или водородных связей, либо на (100) (если позволит стерический фактор) за счет водородных связей. При моделировании сорбции одиночной молекулы воды на данных поверхностях были получены комплексы “сорбат–сорбент”, представленные на рис. 3, энергии образования полученных комплексов представлены в табл. 2.

Комплексы 1, 2 образованы за счет водородных связей мезоатома азота и атома водорода молекулы воды, причем в комплексе 2 образуются две водородные связи с атомами азота разных слоев, что делает его более прочным.

Комплексы 3–5 образуются за счет ориентационного взаимодействия диполей Cu–N и O–H и различаются положением связей Cu–N, с которыми взаимодействует молекула воды относительно второй молекулы фталоцианина меди, расстояние Cu–O остается одинаковым.

На основании результатов моделирования на четырехмолекулярном кластере показано, что образование комплексов за счет орбитального взаимодействия невозможно, так как молекула воды – жесткое основание, и для нее наиболее характерно диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, прогнозирование с помощью ИРС правильно предсказало механизм сорбции жесткого нуклеофила.

Более мягкий нуклеофил, чем вода, способен вытеснить ее с активных центров сорбции на атоме меди (комплексы 3–5). Однако с атомов азота (комплексы 1, 2) по орбитальному механизму вытеснение произойти не может, и увеличение олеофильности возможно только за счет экранирования молекулы воды.

Из изложенного следует, что для олеофилизации поверхности фталоцианина меди, наилучшими смачивателями будут дифильные молекулы, мягкие нуклеофилы, у которых высшая занятая орбиталь будет находиться на гидрофильной части. Их свойства, определенные на основании ИРС, позволят им сорбироваться на поверхности (130) с вытеснением воды и делать ее олеофильной.

## ВЫВОДЫ

1. Наиболее эффективными смачивателями для повышения олеофильности поверхности (130) фталоцианина меди будут являться катионные ПАВ с разветвленными углеводородными

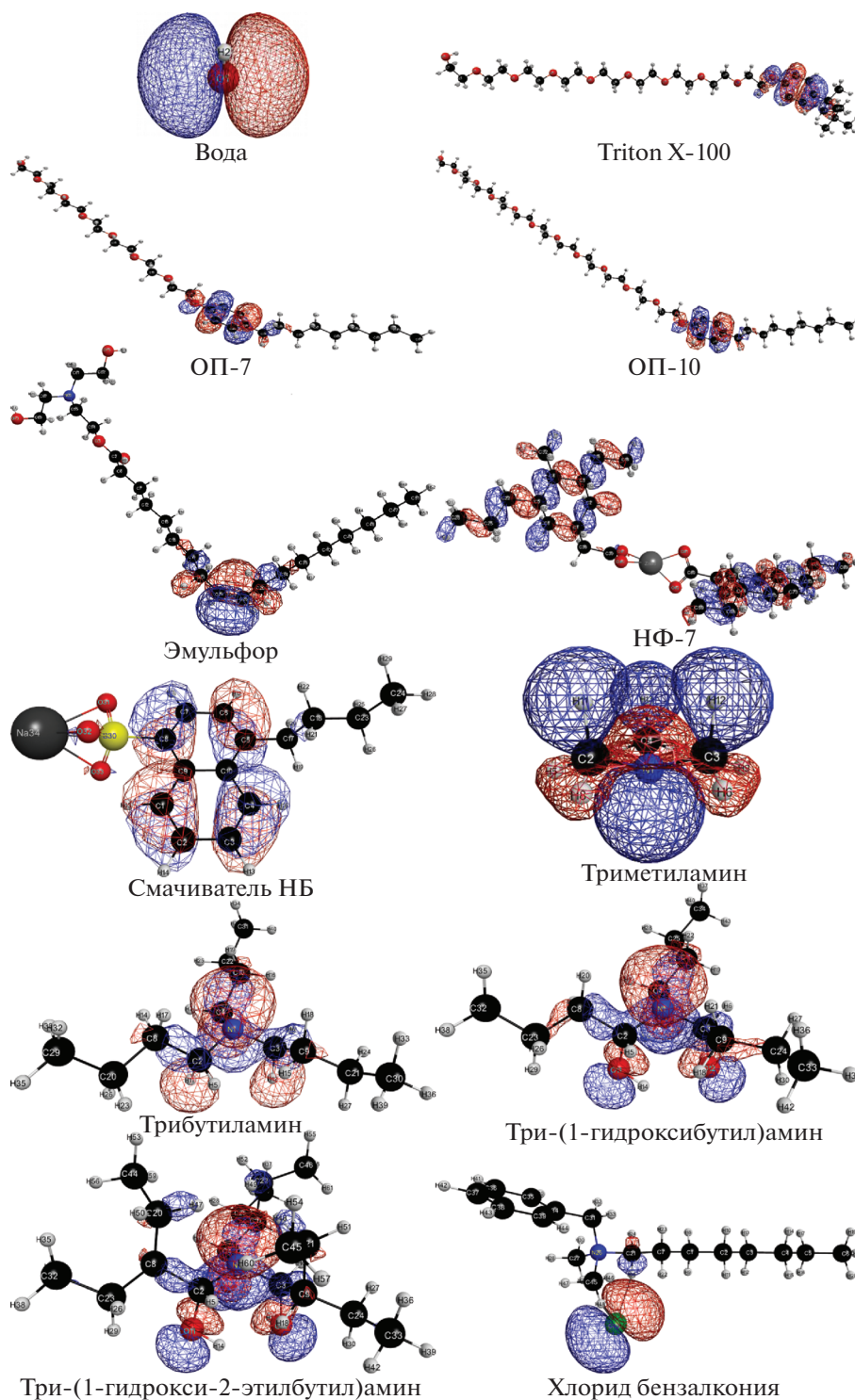


Рис. 2. Вид верхней занятой молекулярной орбитали смачивателей.

цепочками: третичные амины, соли третичных аминов и третичные  $\alpha$ -аминоспирты.

2. Анионные и неионогенные смачиватели малоэффективны для повышения олеофильности поверхности фталоцианина меди.

3. Проверка адекватности прогноза механизма сорбции на основе зарядов и расположения граничных орбиталей на поверхности фталоцианина меди путем моделирования сорбции молекулы воды методом теории функционала плотности показала ее состоятельность.

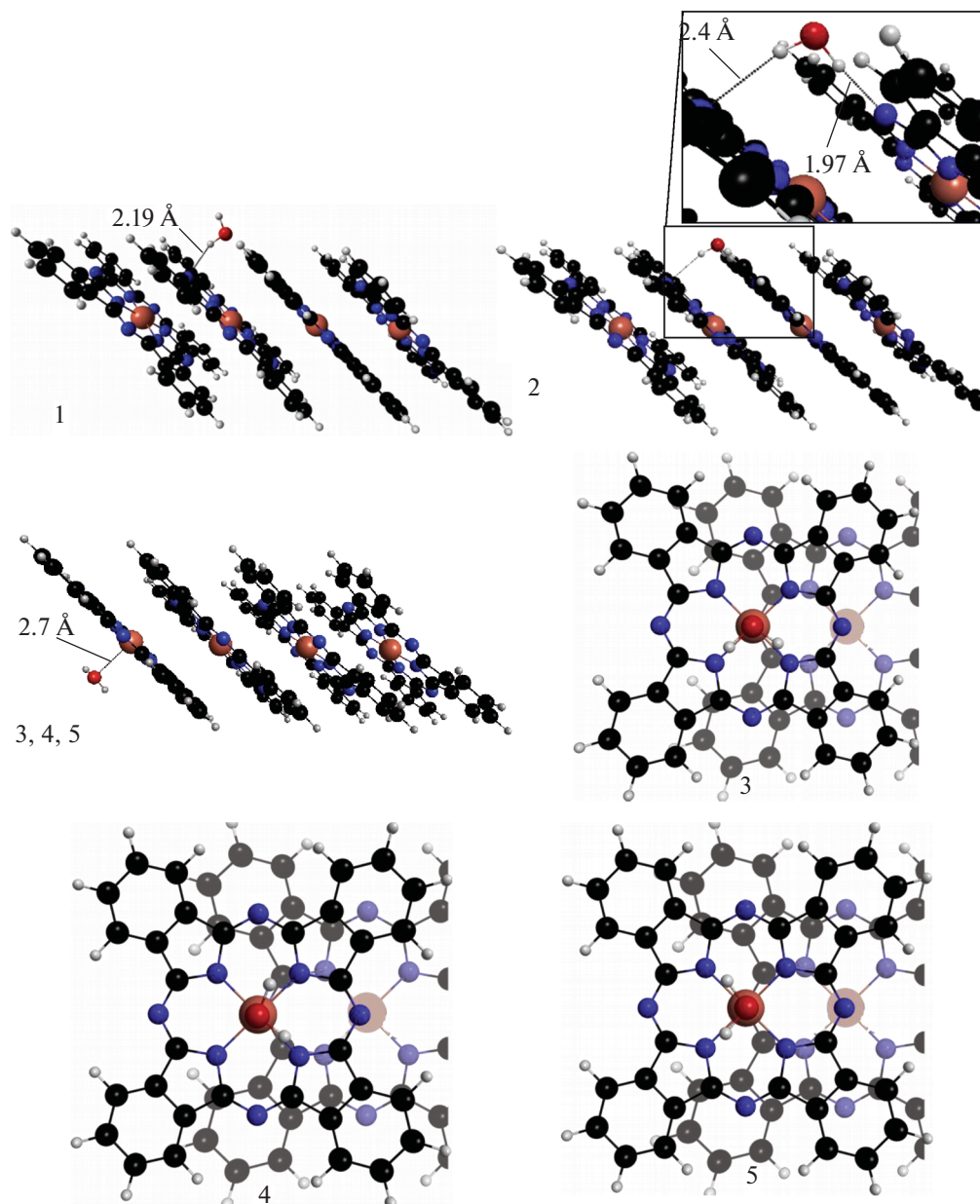


Рис. 3. Комплексы, образующиеся при сорбции молекулы воды на поверхностях (100) (комплексы 1, 2) и (130) (комплексы 3–5) фталоцианина меди. Номер соответствует номеру комплекса в табл. 2.

Исследование выполнено в рамках Проекта № 43-МУ-19 (02) – Гранты для поддержки прикладных исследований молодых ученых 2019 года.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дегтярев А.А., Тришина А.В., Тараканов А.Г. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55. № 7. С. 22.
2. Parr R.G., Pearson R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 26. P. 7512. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
3. Chattaraj P.K., Sarkar U., Roy D.R. // J. Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 2065. <https://doi.org/10.1021/cr040109f>
4. Brown C. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2488. <https://doi.org/10.1039/j19680002488>
5. Defeyt C., Vandenaebelle P., Gilbert B et al. // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. P. 1772. <https://doi.org/10.1002/jrs.4125>
6. Kaur P., Sachdeva R., Singh S., Saini G.S.S. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1728. P. 020281. <https://doi.org/10.1063/1.4946332>

7. *Vázquez H., Jelínek P., Brandbyge M. et al.* // *Appl Phys A*. 2009. V. 95. P. 257.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-008-5022-0>
8. *Basova T.V., Kiselev V.G., Schuster Britt-Elfriede et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2009. V. 40. P. 2080.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.2375>
9. *Stradi D., Díaz C., Alcami M.* // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 128. P. 497.  
<https://doi.org/10.1007/s00214-010-0852-1>
10. *Doroshenko A.A., Nechaev I.V., Vvedensky A.V.* // *Butlerov Comm.* 2015. V. 41. № 2. P. 135.
11. *Teale A., De Proft F., Tozer D.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. № 4. P. 044110.  
<https://doi.org/10.1063/1.2961035>
12. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev B.* 1988. V. 37. P. 785.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
13. *Dunning T.H.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007.  
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
14. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // *Ibid.* 1992. V. 96. P. 6796.  
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
15. *Balabanov N.B., Peterson K.A.* // *Ibid.* 2005. V. 123. P. 064107.  
<https://doi.org/10.1063/1.1998907>
16. *Balabanov N.B., Peterson K.A.* // *Ibid.* 2006. V. 125. P. 074110.  
<https://doi.org/10.1063/1.2335444>
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
18. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Letters.* 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
19. *Granovsky A.* Firefly version 8: Introduction to the Firefly // Firefly (formerly PC GAMESS) Home Page. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (дата обращения: 04.06.2019).
20. *Laikov D.N., Ustynyuk Y.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. № 2. P. 820.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
21. *Bode B.M., Gordon M.S.* // *J. Mol. Graphics Mod.* 1998. V. 16. № 3. P. 133.  
[https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9)