

УДК 539.21:541.18

*А. В. Тришина, Н. О. Сафонова**

ПОДБОР ПАВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПИГМЕНТОВ

Важным условием получения выпускных форм пигментов, например в виде фляш-паст или легкодиспергируемых пигментов (Easily Dispersible, ED Pigments) является гидрофобность поверхности пигмента или ее гидрофобизация в ходе процесса [1]. Подбор поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые помогут гидрофобизировать ее, является нетривиальной задачей и требует достаточно большого количества натуральных экспериментов.

Нами предлагается расчетный метод прогнозирования потенциала гидрофобизации ПАВ для конкретного пигмента, основанный на изучении сорбционной активности пигмента следующими методами:

- ориентационное взаимодействие диполей;
- молекулярный электростатический потенциал;
- теория граничных орбиталей.

Ориентационное взаимодействие диполей отвечает за вклад в ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия постоянных диполей [2]. Энергия ориентационного взаимодействия пропорциональна произведению дипольных моментов взаимодействующих молекул. Исходя из этого, оценку силы ориентационного взаимодействия будем проводить на основании дипольных моментов участков молекулы. Данная оценка будет показывать сорбционную способность по отношению к полярным веществам, таким как вода и полярная часть ПАВ.

Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) позволяет локализовать места присоединения заряженных частиц [3]. Изучение карт МЭП позволяет определить возможные места сорбции молекул с хорошо локализованным положительным или отрицательным зарядом, т.е. электрофильные или нуклеофильные свойства поверхности. Минимумы МЭП соответствуют локализации нуклеофильных участков, максимумы – электрофильных.

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доц. ФГБОУ ВО «ПГТУ» А. А. Дегтярева.

Метод граничных орбиталей (Фукуи) позволяет предсказывать нуклеофильные и электрофильные свойства молекулы по энергии верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) [4]. На основании знака энергии НВМО определяются электрофильные (отрицательный) либо нуклеофильные (положительный) характеристики молекулы в целом. Конкретные места сорбции определяются в зависимости от жесткости/мягкости соединения по зарядам на атомах (жесткие) либо граничной плотностью электрона на атоме (мягкие).

Возможность взаимодействия двух конкретных молекул по методу граничных орбиталей определяют следующим образом:

- разные знаки НВМО (одна молекула электрофил, другая нуклеофил);
- близость энергии НВМО первого реагента и ВЗМО второго.

Таким образом, для прогнозирования сорбционной способности необходимо рассчитать:

- 1) заряды на атомах;
- 2) карту МЭП;
- 3) энергии ВЗМО и НВМО.

В качестве примера была рассчитана сорбционная способность пигмента голубого фталоцианинового (рис. 1) по отношению к 3 ПАВ: Triton X-100, Аспарал-Ф и НФ-7. В качестве расчетного метода использовался метод функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом ВЗLYP5 и базисом cc-pVDZ. Расчеты проводились для бимолекулярного комплекса пигмента.

По данным бейдеровского анализа и длин связей были рассчитаны наиболее вероятными местами сорбции за счет ориентационного взаимодействия диполей являются связи Cu-N. На втором месте идут связи C-N.

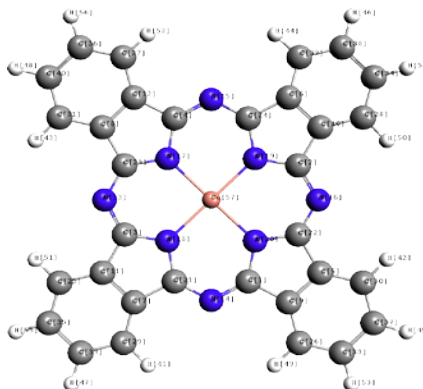


Рис. 1. Молекулярная структура пигмента голубого фталоцианинового

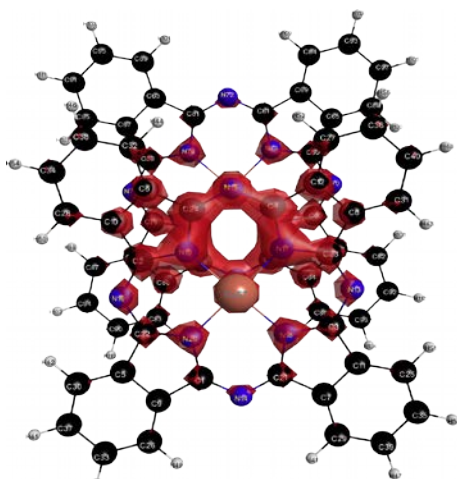


Рис. 2. Распределение молекулярного электронного потенциала в пигменте голубом фталоцианиновом

Карта молекулярного электростатического потенциала пигмента голубого фталоцианинового представлена на рис. 2.

По данным рис. 3 можно сделать вывод о электрофильности поверхности пигмента голубого фталоцианинового, содержащей атомы азота (красный цвет МЭП), что говорит о возможной сорбции нуклеофильных молекул.

Энергия граничных орбиталей подтверждает электрофильные свойства пигмента голубого фталоцианинового (табл. 1).

Сравнение энергий орбиталей с исследуемыми ПАВ показывает, что нуклеофилом является только Triton X-100. Для определения мест сорбции построим карту НВМО пигмента голубого фталоцианинового (рис. 3).

1. Энергия граничных орбиталей пигмента голубого фталоцианинового и выбранных ПАВ

Орбиталь	Пигмент голубой фталоцианиновый	Triton X-100	Аспарал-Ф	НФ-7
	Энергия орбитали, эВ			
ВЗМО	-4,408	-5,500	-4,952	-7,184
НВМО	-3,810	0,190	-2,231	-0,054

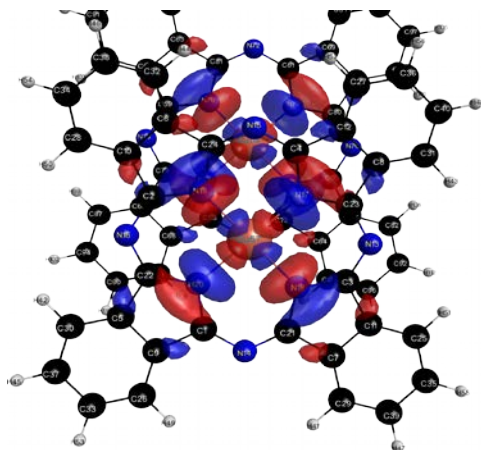


Рис. 3. НВМО пигмента голубого фталоцианинового

По рис. 3 видно, что НВМО пигмента локализована на центральном атоме меди и атомах азота.

Таким образом, все три теории подтверждают возможность сорбции молекулы воды по атому азота индольного кольца.

Работа выполнена на базе научно-исследовательской лаборатории «Вычислительная химия» Тамбовского государственного технического университета с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова.

Список литературы

1. **Индейкин, Е. А.** Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачева. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.
2. **Аликберова, Л. Ю.** Основы строения вещества : методическое пособие / Л. Ю. Аликберова, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова. – М. : МИТХТ, 2004.
3. **Изучение** сорбционной активности угольной поверхности / Н. Л. Медякин, Л. А. Бодьян, И. А. Варламова и др. // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2005. – № 3. – С. 11 – 16.
4. **Li, Y.** Synthesis, Crystal Structure, Vibration Spectral and DFT Studies of 4-aminoantipyrine and its Derivatives / Y. Li, Y. Liu, F. Li // Molecules. – 2013. – V. 18. – P. 877 – 893.

Кафедра «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «ТГТУ»