

УДК 544.723

*Е. И. Кровякова, М. В. Ахтукова, Д. П. Ростова**

**АДСОРБЦИЯ ТРИАЛКИЛАМИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ (001)
ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

Пигмент голубой фталоцианиновый имеет широкий спектр применения. Его используют в лакокрасочной, текстильной и резиновой промышленности. Данный пигмент термостоек, устойчив к кислотам и щелочам и всем видам пленкообразователей. В данной работе будем исследовать сорбцию поверхностно-активных веществ (ПАВ) на пигменте с кристаллической структурой, соответствующей β -модификации, с целью придания ей большей олеофильности.

Повышение олеофильности пигмента необходимо для придания устойчивости в алкидном связующем. Будем исследовать адсорбцию различных поверхностно-активных веществ на поверхности (001) пигмента голубого фталоцианинового. Из работы [1] выяснили, что в качестве ПАВ наиболее эффективно использовать третичные амины с различной длиной цепи (от триметиламина до триоктиламина).

Расчеты проводились в программном обеспечении ORCA 5 [2] полуэмпирическим методом ХТВ2 [3] и методом теории функционала плотности (DFT) r^2 SCAN-3с [4] (ONIOM метод, 2 верхних молекул r^2 SCAN-3с, остальное ХТВ2). ONIOM метод в дальнейшем называем QMMM1. ХТВ2 был выбран, так как хорошо описывает дисперсионные силы, которые являются преобладающими при сорбции на данной поверхности, r^2 SCAN-3с более надежен для хемосорбции, однако более затратен по вычислительным ресурсам. В качестве модели растворителя использовалась ALPB для ХТВ2 и SMD для r^2 SCAN-3с, растворитель – вода.

Для моделирования поверхности пигмента использовался кластерный подход с шестнадцатью молекулами, соответствующими геометрии кристаллической решетки для β -модификации.

Шестнадцатимолекулярный кластер голубого фталоцианинового пигмента представлен на рис. 1.

* Работа выполнена под руководством кандидата технических наук, доцента ФГБОУ ВО «ТГТУ» А. А. Дегтярева

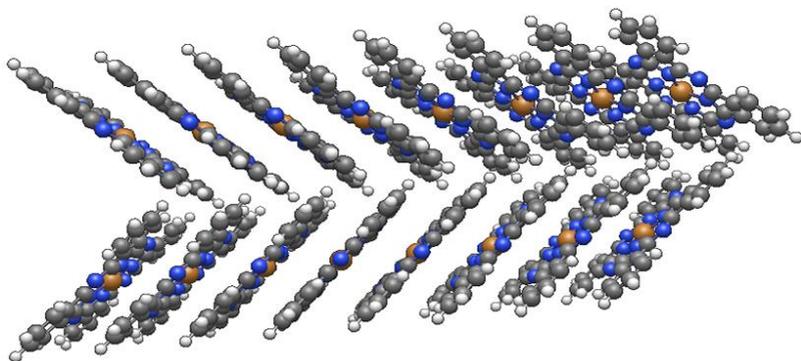


Рис. 1. Шестнадцатимолекулярный кластер фталоцианина меди

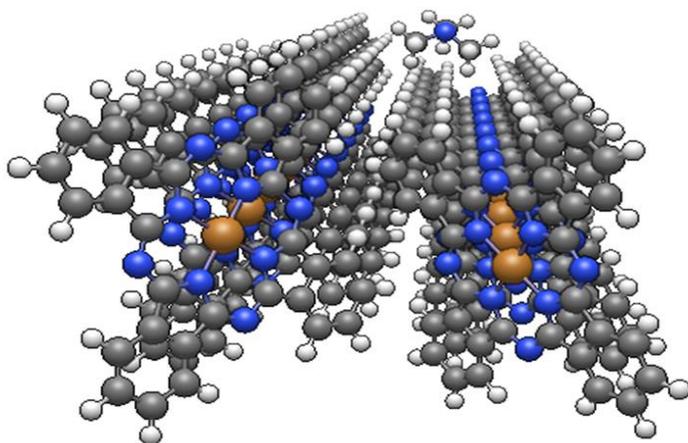


Рис. 2. Шестнадцатимолекулярный кластер фталоцианина меди с триметиламином на поверхности (001)

Модели пигмента голубого фталоцианинового β -модификации с триметиламином и триоктиламином представлены на рис. 2, 3.

Поверхность (001) находится сверху.

Наиболее энергетически выгодным оказалось положение молекул ПАВ таким образом, чтобы одна из алкильных групп была параллельна стопкам молекул пигмента, что дает максимальную площадь контакта молекул триалкиламинов с исследуемой поверхностью.

Рассчитанная энергия сорбции разными методами и ее зависимость от длины алкильной цепи представлена на рис. 4.

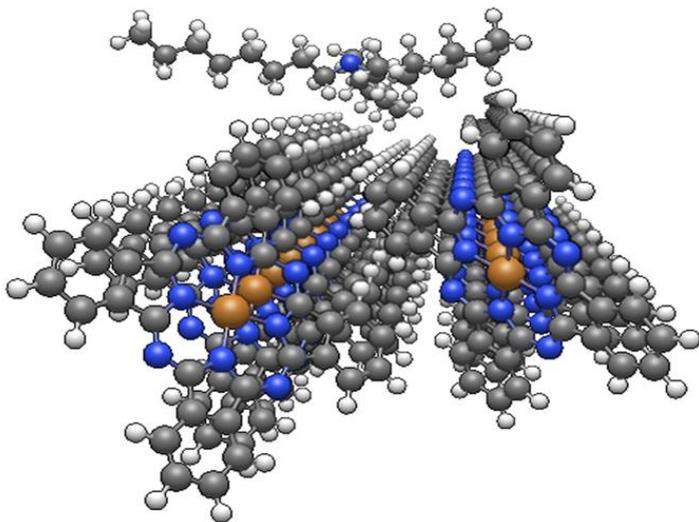


Рис. 3. Шестнадцатимолекулярный кластер фталоцианина меди с триэтиламинном на поверхности (001)

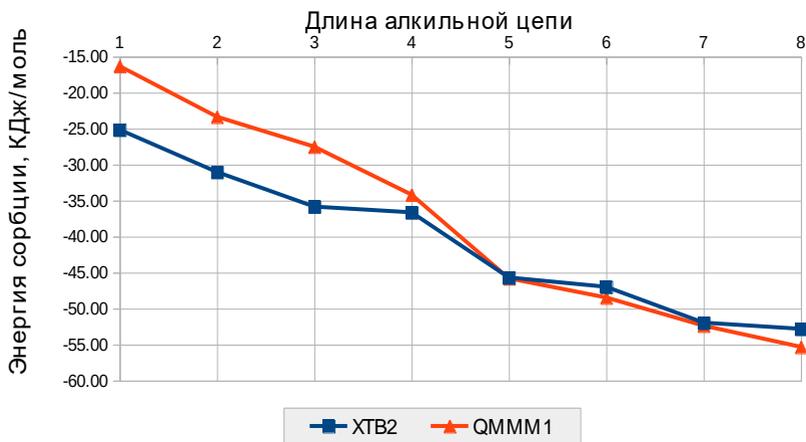


Рис. 4. Зависимость энергии сорбции от длины алкильной цепи

Исходя из графика можно сделать вывод, что при увеличении длины алкильной цепи (начиная с трибутиламина) методы дают практически одинаковые значения энергии. В молекулах с триметиламина до трибутиламина метод XTB2 дает завышенные значения. Таким

образом, наблюдаем линейное увеличение энергии. Такое увеличение присуще Ван-Дер-Ваальсовым дисперсионным взаимодействиям, которые характеризуются небольшими значениями энергии сорбции.

Величины полученных значений энергии можно интерпретировать так, что сорбция триалкиламинов на поверхности (001) крайне ограничена и возможна только при относительно небольших температурах.

Таким образом, учитывая данные работы [1], можно сделать вывод, что триалкиламины в водном растворе сорбируются только на поверхности, содержащей атомы меди, которая является наиболее гидрофильной, и увеличивают общую олеофильность даже при очень небольших концентрациях.

Список литературы

1. Прогнозирование возможности олеофилизации поверхности фталоцианина меди на основании индексов реакционной способности / А. А. Дегтярев, А. В. Тришина, Т. П. Дьячкова и др. // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 8. – С. 1263 – 1268. – DOI : 10.31857/S0044453720080051

2. Najibi, A. DFT-D4 counterparts of leading meta-generalized-gradient approximation and hybrid density functionals for energetics and geometries / A Najibi, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. – 2020. – V. 41, No. 30. – P. 2562 – 2572. – DOI : 10.1002/jcc.26411

3. Woon, D. E. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon / D. E. Woon, T. H. Dunning // Journal of Chemical Physics. – 1993. – V. 98. – P. 1358. – DOI : 10.1063/1.464303

4. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction / E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen et al. // Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 150, No. 15. – P. 154122. – DOI : 10.1063/1.5090222

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