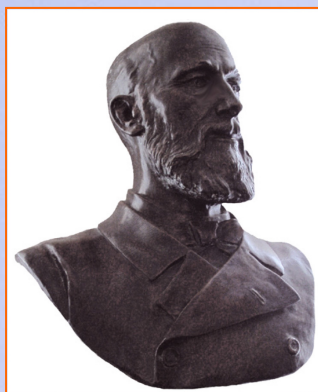
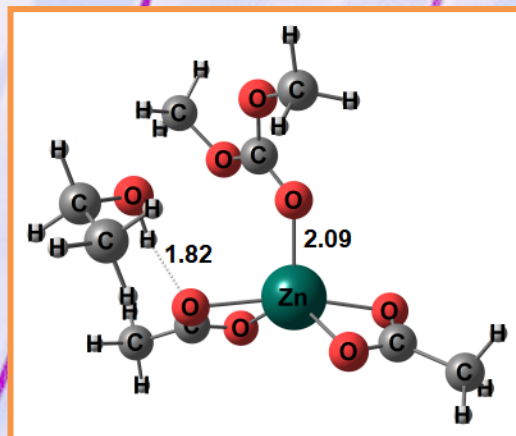


Бутлеровские сообщения

№7, том 55. 2018



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2018 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 30 июля 2018 г.

Исследование сорбционной активности фталоцианина меди

© Дегтярев^{1*} Андрей Александрович, Тришина² Александра Викторовна
и Тараканов³ Александр Геннадьевич

*Кафедра «Химия и химические технологии». Тамбовский государственный
технический университет. ул. Советская, 106. г. Тамбов, 392000. Россия.*

Тел.: ¹⁾ (960) 660-82-93; ²⁾ (920) 484-31-85; ³⁾ (953) 717-46-83.

E-mail: ¹⁾ ad.dycost@gmail.com; ²⁾ koroleva_tambov@mail.ru; ³⁾ uazqaaz@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: адсорбция, активные центры, DFT, фталоцианин меди, молекулярный электростатический потенциал, теория граничных орбиталей, дипольный момент.

Аннотация

В работе проведено исследование сорбционной способности фталоцианина меди по отношению к полярным сорбтивам методом квантово-химического моделирования. В качестве расчетного метода был выбран теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP5 и базисными наборами 6-31G(d,p) (оптимизация геометрии) и cc-pVDZ (одноточечный расчет). Целью работы было теоретическое предсказание эффективности ПАВ при гидрофобизации поверхности фталоцианина меди (необходимо для процесса фляшинга).

Моделирование сорбционной активности было осуществлено на одиночной молекуле фталоцианина меди и на бимолекулярном комплексе с геометрией, соответствующей кристаллической решетке β -модификации.

Прогнозирование сорбционной активности осуществлялось методами дипольных моментов, молекулярного электростатического потенциала и теории граничных орбиталей.

В результате моделирования были установлены электрофильные свойства всей поверхности фталоцианина меди, но сорбция нуклеофильных молекул возможна только на поверхностях, содержащих индольные кольца. На других поверхностях возможна сорбция небольших электрофильных частиц, типа OH.

Наиболее вероятными центрами сорбции представляются атомы азота индольного кольца (подтверждается всеми тремя методами).

По результатам исследования, наиболее эффективными ПАВ для гидрофобизации поверхности фталоцианина меди представляются нуклеофильные молекулы, дающие кислую либо нейтральную среду.

Введение

Фталоцианин меди используется в качестве голубого пигмента для лакокрасочной промышленности, полиграфии и полимерных материалов [1].

Одним из методов непосредственного перевода данного пигмента из водной пасты в среду пленкообразующего является фляшинг. Важным условием реализации процесса фляшинга является гидрофобность поверхности пигмента или ее гидрофобизация в ходе процесса [2]. В зависимости от свойств поверхности пигмента осуществляется подбор поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые помогут гидрофобизировать ее [3].

Существует несколько кристаллических модификаций пигмента голубого фталоцианинового (α , β , ϵ , η) [4, 5]. Наиболее стабильным в органических растворителях является β -модификация [6], в дальнейшем будем рассматривать только данную кристаллическую форму.

Энергетические и спектроскопические свойства фталоцианинов металлов на хорошем уровне моделируются методами теории функционала плотности, как с использованием «чистых» GGA (PBE, BP86), так и различных гибридных (PBE0, B3LYP) функционалов [7-12]. Гибридные функционалы также хорошо себя зарекомендовали при описании поверхностных взаимодействий с участием полярных веществ [13, 14].

На основании вышесказанного, расчетным методом для исследования сорбционной активности β -модификации фталоцианина меди был выбран метод DFT с гибридным функционалом B3LYP5.

Экспериментальная часть

Пигмент голубой фталоцианиновый β -модификации имеет кристаллическую решетку моноклинного типа со следующими параметрами: $a = 19.407 \text{ \AA}$, $b = 4.79 \text{ \AA}$, $c = 14.628 \text{ \AA}$, $\beta = 120.9^\circ$ [14-16].

Кристаллы фталоцианина меди представляют собой «пачки» квадратных плоских молекул, сложенных друг на друга и имеющих атомы водорода по периметру [4]. Оси пачек наклонены к плоскости молекулы под углом, такое расположение молекул приводит к образованию иглоподобной структуры, представленной на рис. 1. При этом боковая поверхность игл является слабополярной, либо неполярной, а концы игл могут быть полярными за счет присутствия атомов меди и азота. Кристаллы β -модификации имеют более длинные иглы и являются менее полярными, за счет преобладания поверхностей (100) и (001) [17].

Наиболее интересными для изучения сорбционных характеристик представляются поверхности (100), (001) и (130) (рис. 2). Поверхности (100) и (001) занимают наибольшую долю, а поверхность (130) является наиболее близкой к плоскости фталоцианинового кольца (угол между данной плоскостью и кольцом равен 7.78°).

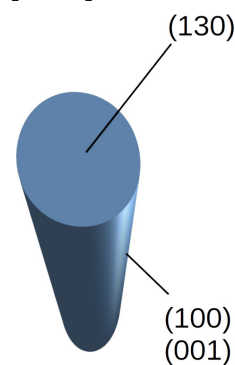


Рис. 1. Форма кристаллов фталоцианина меди [6]

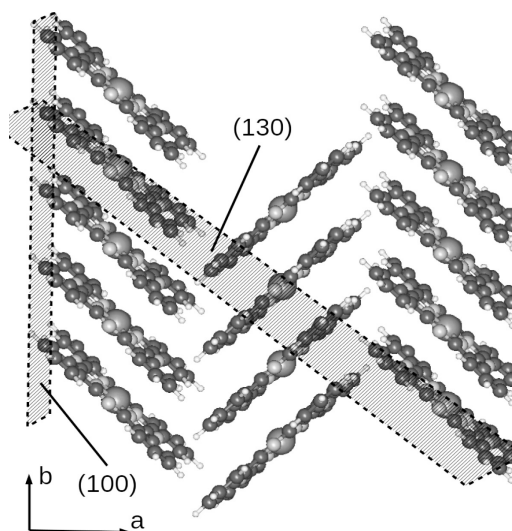


Рис. 2. Схема кристаллографических плоскостей β -модификации фталоцианина меди (плоскость (001) перпендикулярна взгляду)

Поверхности (100) и (001) представлены в основном атомами водорода ароматических колец и атомами азота (N13-N16, рис. 3), однако сорбция на атомах азота для больших молекул будет затруднена по стерическому фактору. Поверхность (130) представлена, всеми атомами, входящими в молекулу, так как плоская молекула почти параллельна данной кристаллографической поверхности.

Для исследования сорбционной способности были выбраны одиночная молекула фталоцианина меди и комплекс из двух молекул фталоцианина меди с геометрией, соответствующей кристаллической решетке.

Параметры кристаллической решетки были зафиксированы за счет заморозки координат атомов меди. Остальная часть молекулы была свободна при оптимизации. В качестве расчетного метода использовался DFT с гибридным функционалом B3LYP5 [18] и базисами 6-31G(d,p) [19, 20] (оптимизация) и cc-pVDZ [21, 22] (одноточечный расчет). Оптимизация геометрии и одноточечный расчет проводились в программном комплексе Firefly [23].

Сорбционную способность молекулы изучали следующими методами [24]:

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

Ориентационное взаимодействие диполей отвечает за вклад в ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия постоянных диполей [25], то есть дает основной вклад в притягивающие силы взаимодействия типа полярный-полярный. Энергия ориентационного взаимодействия (энергии Кеезома) пропорциональна произведению дипольных моментов взаимодействующих молекул. Исходя из этого, оценку силы ориентационного взаимодействия будем проводить на основании дипольных моментов участков

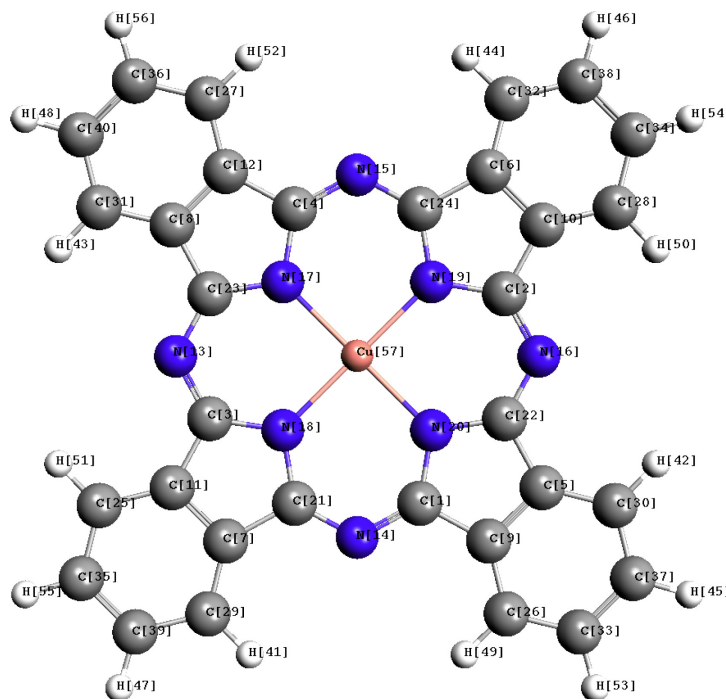


Рис. 3. Молекулярная структура фталоцианина меди

Дипольный момент вычислялся как произведение расстояния между атомами на разность зарядов. Заряды на атомах вычислялись по Бейдеру [26] в программном комплексе *AIMAll* [27].

Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) позволяет локализовать места присоединения заряженных частиц [28]. Изучение карт МЭП позволяет определить возможные места сорбции молекул с хорошо локализованным положительным или отрицательным зарядом, т.е. электрофильные или нуклеофильные свойства поверхности [29]. Минимумы МЭП соответствуют локализации нуклеофильных участков, максимумы – электрофильных.

Карта МЭП строилась в программном комплексе *Firefly* и визуализировалась в *wxMacMolPlt* [30].

Метод граничных орбиталей (Фукуи) позволяет предсказывать нуклеофильные и электрофильные свойства молекулы по энергии верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) [31]. 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.

При этом предпочтительным является взаимодействие реагентов в близкой абсолютной жесткостью, вычисляемой по зависимости [32]:

$$\eta = \frac{(E_{НВМО} - E_{ВЗМО})}{2}$$

Таким образом для прогнозирования сорбционной способности необходимо рассчитать:

- заряды на атомах;
- карту МЭП;
- энергии ВЗМО и НВМО;
- абсолютную жесткость молекулы.

Результаты и их обсуждение

Оптимизация геометрии моно и бимолекулярного комплексов говорит о незначительном уменьшении длин связей при увеличении числа молекул. Сравнение длины некоторых связей

приведено в табл. 1, все длины связей представлены на рис. 4, нумерация атомов соответствует рис. 3.

Результаты бейдеровского анализа приведены в табл. 2 и на рис. 5.

Табл. 1. Сравнение длин связей моно и бимолекулярного комплексов фталоцианина меди

Связь	Число молекул в комплексе	
	1	2
	Длина связи, Å	
C4-N15	1.328	1.325
C4-C9	1.460	1.458
C1-N17	1.376	1.374
C4-H52	1.091	1.085
N17-Cu57	1.969	1.957

Табл. 2. Сравнение зарядов на атомах моно и бимолекулярного комплексов фталоцианина меди

Атом	Число молекул в комплексе	
	1	2
	Заряд, а.е.	
C4	1.060	0.999
C9	-0.005	-0.013
C26	0.019	0.017
N15	-1.268	-1.211
N17	-1.209	-1.137
H52	0.004	0.028
Cu57	1.080	0.996

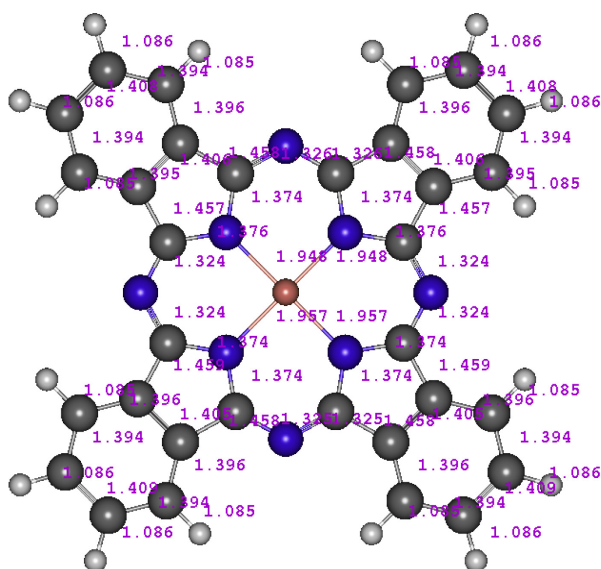


Рис. 4. Длины связей для бимолекулярного комплекса фталоцианина меди (приведена только одна молекула)

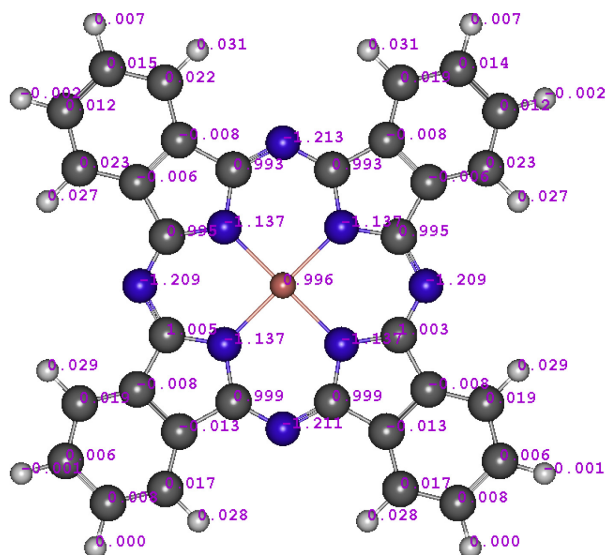


Рис. 5. Заряды на атомах по Бейдеру для бимолекулярного комплекса фталоцианина меди (приведена только одна молекула)

По данным бейдеровского анализа и длин связей были рассчитаны дипольные моменты между атомами комплексов фталоцианина меди и результаты сведены в табл. 3.

По данным табл. 3 можно сделать вывод, что наиболее вероятными местами сорбции за счет ориентационного взаимодействия диполей являются связи Cu-N. На втором месте идут связи C-N, причем характеристики ориентационного взаимодействия будут одинаковы для связей как с участием азота индольного кольца (N17), так и мезоатомов азота (N15).

Связи с участием мезоатомов азота присутствуют на поверхностях (100) (связь C4-N15) и (001) (связь C3-N13), но сорбция на них больших полярных молекул затруднена из-за стерического фактора. Сорбция малых молекул, например воды, на данной поверхности находится под вопросом из-за того же стерического фактора. На данных поверхностях наиболее вероятна сорбция ионов OH⁻ за счет взаимодействия с атомами C4-N15 или N15-H52, вероятно с этим связана нестабильность фталоцианинов металлов в щелочных средах [33].

Карты молекулярного электростатического потенциала для моно и бимолекулярного комплексов фталоцианина меди представлены на рис. 6-7.

Табл. 3. Сравнение дипольных моментов между связанными атомами фталоцианина меди

Связь	Число молекул в комплексе	
	1	2
C4-N15	14.83	14.05
C4-C9	7.46	7.08
C4-N17	14.98	14.08
C26-H52	0.08	0.06
N17-Cu57	21.62	20.02

По данным рис. 6-7 можно сделать вывод о электрофильности поверхностей фталоцианина меди (красный цвет МЭП). В одиночной молекуле наблюдается симметричное распределение МЭП, в бимолекулярном комплексе симметрия нарушается, наблюдается смещение потенциала в сторону атома меди соседней (подповерхностной) молекулы фталоцианина. По-видимому, это связано со склонностью атома меди к образованию октаэдрических координационных комплексов с вовлечением атомов азота соседних молекул [17], что приводит к деформации

электронной плотности и электростатического потенциала.

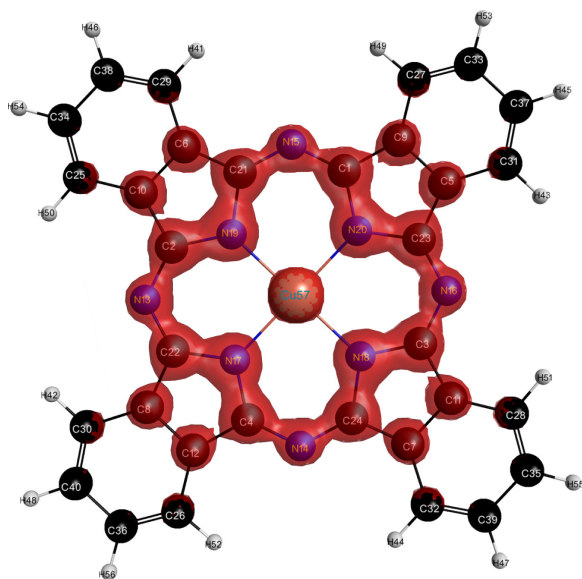


Рис. 6. Распределение молекулярного электростатического потенциала в одиночной молекуле фталоцианина меди

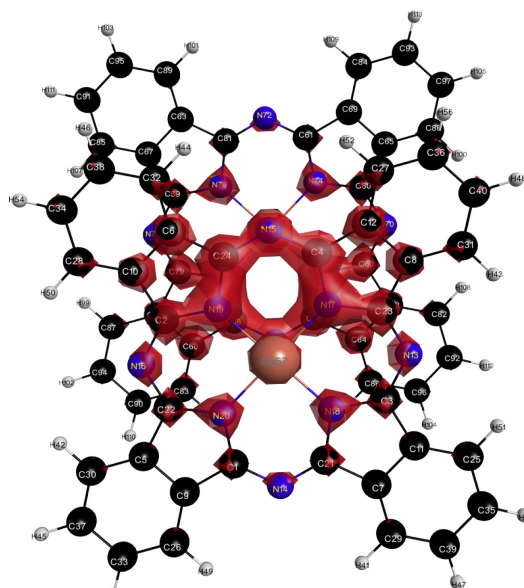


Рис. 7. Распределение молекулярного электростатического потенциала в бимолекулярном комплексе фталоцианина меди

Табл. 4. Энергия граничных орбиталей фталоцианина меди и типичного нуклеофила (вода)

Орбиталь	Бимолекулярный комплекс фталоцианина меди	Вода
	Энергия орбитали, эВ	
ВЗМО	-4.408	-7.483
НВМО	-3.810	0.490

Данные распределения электростатического потенциала говорят о возможной сорбции нуклеофильных молекул (к которым относятся вода) на двух (из четырех) азотах индольного кольца (N17, N19), одном мезаатоме азота (N15) и двух атомах углерода (C4, C24), соединяющих 3 перечисленных атома азота.

При сравнении с результатами анализа взаимодействия постоянных диполей подтверждаются возможности сорбции по локациям C4-N15 и C4-N17.

Анализ граничных орбиталей проводился только для бимолекулярного комплекса фталоцианина меди, так как одиночная незаряженная молекула имеет один неспаренный электрон и для нее существует однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО). Энергия граничных орбиталей подтверждает электрофильные свойства фталоцианина меди (табл. 4).

Сравнение энергий орбиталей с типичным нуклеофилом (вода) говорит о легкости сорбции данной молекулы. Для определения мест сорбции построим карту НВМО фталоцианина меди и ВЗМО вода (рис. 8-9).

По рис. 8-9 перекрытие орбиталей возможно либо на атоме N17, либо в окрестностях атома Cu57. Также возможна сорбция нескольких молекул в цепочку на атомах C7-C9.

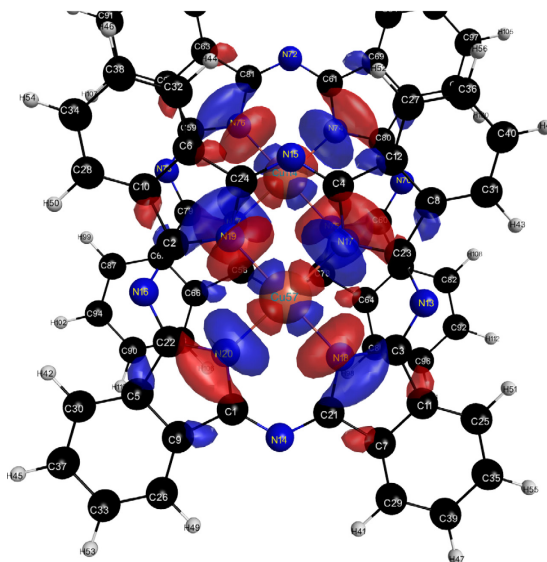


Рис. 8. НВМО бимолекулярного комплекса фталоцианина меди

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

В общем можно сказать, что электрофильными свойствами будут обладать поверхности, включающие в себя атомы азота индольного кольца, такие как поверхность (130). Поверхности, занимающие наибольшую долю, такие как (001) могут обладать электрофильными свойствами к малым частицам, типа OH^- .

Дополнительно стоит отметить, что к значениям энергий орбиталей вычисленных на уровне теории DFT следует подходить с осторожностью, сравнение энергий ВЗМО воды в данной работе (-7.483 эВ, DFT/B3LYP5/cc-pDVZ) с расчетами по теории DFT (-6.721 эВ, DFT/PBE/DNP [34], -8.38 эВ, DFT/MPW1PW91/cc-pDVZ [35]) и экспериментальными данными (-11.21±0.09 эВ, [36]) говорит о систематическом занижении энергии ВЗМО при расчете методами DFT.

По данной причине, вычисленные абсолютные жесткости не являются хорошим качественным показателем в приведенном исследовании, но можно предположить, что фталоцианин меди будет лучше взаимодействовать с ПАВ обладающими «мягкими» (по Пирсону) свойствами.

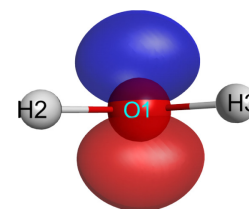


Рис. 9. ВЗМО воды

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [37].

Работа выполнена на базе научно-исследовательской лаборатории «Вычислительная химия» Тамбовского государственного технического университета.

Выводы

1. Фталоцианин меди имеет поверхности, обладающие электрофильными свойствами. В гидрофобизации (для проведения фляшинга) нуждаются поверхности, включающие атомы азота, например, (130).
2. Частицы ПАВ, для гидрофобизации поверхности фталоцианина меди, должны обладать нуклеофильными свойствами.
3. Среда, при гидрофобизации фталоцианина меди не должна обладать щелочными свойствами (присутствие ионов OH^-).

Литература

- [1] Быкова Л.М., Ельцов А.В., Квытко И.Я., Ковжина Л.П., Шабуров В.В., Шавва Т.Г. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей. *Л.: Химия*. **1985**. 352с.
- [2] Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачева И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. *Л.: Химия*. **1986**. 160с.
- [3] Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. *Москва: Химия*. **1976**. 176с.
- [4] C. Defeyt, P. Vandenabeele, B. Gilbert, J. Van Pevénage, R. Cloots, D. Strivay. Contribution to the identification of α -, β - and ϵ -copper phthalocyanine blue pigments in modern artists' paints by X-ray powder diffraction, attenuated total reflectance micro-fourier transform infrared spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2012**. Vol.43. P.1772-1780.
- [5] T. Zou, X. Wang, H. Ju, L. Zhao, T. Guo, W. Wu and H. Wang. Controllable Molecular Packing Motif and Overlap Type in Organic Nanomaterials for Advanced Optical Properties. *Crystals*. **2018**. Vol.8. No.22.
- [6] Ламбурн Р. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. *СПб.: Химия*. **1991**. 512с.
- [7] P. Kaur, R. Sachdeva, S. Singh and G.S.S. Saini. DFT study of the effect of substitution on the molecular structure of copper phthalocyanine. *Citation: AIP Conference Proceedings*. **2016**. Vol.1728, 020281.
- [8] H. Vázquez, P. Jelínek, M. Brandbyge, A.P. Jauho, F. Flores. Corrections to the density-functional theory electronic spectrum: copper phthalocyanine. *Appl Phys A*. **2009**. Vol.95. P.257-263.
- [9] T.V. Basova, V.G. Kiselev, Schuster Britt-Elfriede, H. Peisert and T. Chasse. Experimental and theoretical investigation of vibrational spectra of copper phthalocyanine: polarized single-crystal Raman spectra, isotope effect and DFT calculations. *J. Raman Spectrosc.* **2009**. Vol.40. P.2080-2087.
- [10] N. Marom, X. Ren, Moussa J.E., J.R. Chelikowsky and L.K. Electronic. Structure of copper phthalocyanine from G_0W_0 calculations. *PHYSICAL REVIEW*. **2011**. Vol.84. 195143.
- [11] D. Stradi, C. Díaz, M. Alcamí. A density functional theory study of the manganese-phthalocyanine. *Theor Chem Acc*. **2011**. Vol.128. P.497-503.
- [12] J.R. De Lile and S. Zhou. A density functional theory investigation of charge mobility in titanyl-phthalocyanines and their tailored peripherally substituted complexes. Препринты arXiv: 1610.10027.
- [13] Дорошенко А.А., Нечаев И.В. и Введенский А.В. Квантово-химическое моделирование газофазной адсорбции гидроксид-иона на кластерах IB-металлов Me_n ($n = 2-8$). *Бутлеровские сообщения*. **2015**. Т.41. №2. С. 135-140. ROI: jbc-01/15-41-2-135; A.A. Doroshenko, I.V. Nechaev and A.V. Vvedensky. Quantum-chemical modeling of the hydroxide ion gas-phase adsorption on IB metal clusters Me_n ($n = 2-8$). *Butlerov Communications*. **2015**. Vol.41. No.2. P.135-140. ROI: jbc-02/15-41-2-135
- [14] Дегтярев А.А., Тараканов А.Г. Сравнение методов исследования сорбции воды на оксиде титана. *Бутлеровские сообщения*. **2017**. Т.50. №4. С.105-111. ROI: jbc-01/17-50-4-105; A.A. Degtyarev, A.G. Tarakanov. Comparison of methods for the study of water sorption on the titanium oxide. *Butlerov Communications*. **2017**. Vol.50. No.4. P.105-111. ROI: jbc-02/17-50-4-105
- [15] Пузырев И.С., Собина Е.П., Медведевских С.В. Темплатный синтез и сорбция паров воды пористыми силикагелями с высокой удельной площадью поверхности. *Бутлеровские сообщения*. **2013**. Т.36. №10. С.141-145. ROI: jbc-01/13-36-10-141; I.S. Puzyrev, E.P. Sobina, and S.V. Medvedevskih. Template synthesis and sorption of water vapor by porous silica gels with a high specific surface area. *Butlerov Communications*. **2013**. Vol.36. No.10. P.141-145. ROI: jbc-02/13-36-10-141
- [16] Грудинин Ю.Б., Грудинин Л.Ю., Никольская Е.А., Масас Д.С. Возможность протонной магнитной релаксации при анализе гиббсовской адсорбции воды на растительных полимерах. *Бутлеровские сообщения*. **2014**. Т.39. №9. С.39-44. ROI: jbc-01/14-39-9-39; Yu.B. Grunin, L.Y. Grunin, E.A. Nikolskaya, and D.S. Masas. The possibility of proton magnetic relaxation in the analysis of the Gibbs adsorption of water on plant polymers. *Butlerov Communications*. **2014**. Vol.39. No.9. P.39-44. ROI: jbc-02/14-39-9-39
- [17] C. Brown. Crystal Structure of P-Copper Phthalocyanine. *J. J. Chem. Soc. A*. **1968**. Vol.2488.
- [18] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr. Phys Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Rev*. **1988**. Vol.37. P.785-789.
- [19] W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople. Self – Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian – Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys*. **1972**. Vol.56. P.2257.
- [20] V. Rassolov, J.A. Pople, M. Ratner and T.L. Windus. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. *J. Chem. Phys*. **1998**. Vol.109. P.1223.

- [21] H. Thom, Jr. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**. Vol.90. P.1007.
- [22] N.B. Balabanov and K.A. Peterson. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn. *J. Chem. Phys.* **2005**. Vol.123. P.064107.
- [23] A.A. Granovsky. Firefly version 8 [Электронный ресурс]: Introduction to the Firefly. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (дата обращения: 16.04.2018).
- [24] Есипова Е.В. Адсорбционная сероочистка дизельного газоконденсатного топлива. *Москва*. **2015**. С.192.
- [25] Аликберова Л.Ю., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. Основы строения вещества. Методическое пособие. *М.: МИТХТ*. **2004**.
- [26] R.F.W. Bader. Atoms in Molecules - A Quantum Theory. *Oxford University Press*. **1990**.
- [27] Т.А. Keith. AIMAll (Version 17.11.14), ТК Gristmill Software [Электронный ресурс]: URL: aim.tkgristmill.com (дата обращения: 20.04.2018).
- [28] Медянкин Н.Л., Бодьян Л.А., Варламова И.А., Гиреева Х.Я., Калугина Н.Л., Гиревой Т.А. Изучение сорбционной активности угольной поверхности. *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. **2005**. №3. С.11-16.
- [29] A. Pullman and B. Pullman. Molecular electrostatic potential of the nucleic acids. *Quarterly Reviews of Biophysics*. **1981**. Vol.14. No.3. P.289-380.
- [30] В.М. Bode and M.S. Gordon. *J. Mol. Graphics Mod.* **1998**. Vol.16. P.133-138.
- [31] Y. Li, Y. Liu, F. Li. Synthesis, crystal structure, vibration spectral and DFT studies of 4-aminoantipyrine and its derivatives. *Molecules*. **2013**. Vol.18. P.877-893.
- [32] H. Vázquez, P. Jelínek, M. Brandbyge, A.P. Jauho, F. Flores. Corrections to the density-functional theory electronic spectrum: copper phthalocyanine. *Appl Phys A*. **2009**. Vol.95. P.257-263.
- [33] Батанова Е.А. Окислительная деструкция фталоцианиновых комплексов металлов в водно-щелочных средах. *Москва*. **2001**. С.177.
- [34] H. Lee. Competitive adsorption of CO₂ and H₂O molecules on the BaO (100) surface: A FirstPrinciple study. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**. Vol.32. No.3. P.988-992.
- [35] P.C. Do Couto, S.G. Estácio and B.J. Costa Cabral. The Kohn-Sham density of states and band gap of water: From small clusters to liquid water. *J. Chem. Phys.* **2005**. Vol.123. P.054510.
- [36] C.Y. Ng, D.J. Trevor, P.W. Tiedemann, S.T. Ceyer, P.L. Kronebusch, B.H. Mahan and Y.T. Lee. Photoionization of dimeric polyatomic molecules: Proton affinities of H₂O and HF. *J. Chem. Phys.* **1977**. Vol.67. P.4235.
- [37] Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин В.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов". Открытые системы. *Москва: Издательский дом "Открытые системы"*. **2012**. No.7. С.36-39.

In the English version of this article, the Reference Object Identifier – ROI: jbc-02/18-55-7-22

Research of the sorption activity of copper phthalocyanine

© Andrey A. Degtyarev,^{1*} Alexandra V. Trishina,² and Alexander G. Tarakanov³

Department of Chemistry and Chemical Technologies. Tambov State Technical University. Soviet St., 106.

Tambov, 392000. Russia. Phone: ¹⁾ (960) 660-82-93; ²⁾ (920) 484-31-85; ³⁾ (953) 717-46-83.

E-mail: ¹⁾ ad.dycost@gmail.com; ²⁾ koroleva_tambov@mail.ru; ³⁾ uazqaaz@gmail.com

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: adsorption, active centers, DFT, phthalocyanine cuprum, molecular electrostatic potential, theory of boundary orbitals, dipole moment.

Abstract

In the work a research the sorption capacity of copper phthalocyanine with respect to polars sorbats by the method of quantum-chemical modeling. The theory of the density functional with the hybrid functional B3LYP5 and basic sets 6-31G(d,p) (optimization of geometry) and cc-pVDZ (single point calculation) was chosen as the calculation method. The purpose of this work was theoretical prediction of the effectiveness of surfactants in the hydrophobization of the copper phthalocyanine surface (necessary for the flushing process).

Modeling of sorption activity was carried out on a single molecule of copper phthalocyanine and bimolecular complex with a geometry of the crystal grid of the β -modification.

Prediction of sorption activity was carried out by the methods of dipole moments, molecular electrostatic potential and the frontier molecular orbital theory.

As a result of modeling, the electrophilic characteristics of the entire surface of copper phthalocyanine were established, but the sorption of nucleophilic molecules is possible only on surfaces containing indole rings. On other surfaces possible sorption of small electrophilic particles, such as OH⁻.

The most probable centers of sorption are the nitrogen atoms of the indole ring (confirmed by all three methods).

To the results of the research, the most effective surfactants for hydrophobizing the surface of copper phthalocyanine are nucleophilic molecules that give an acidic or neutral medium.