

СТРУКТУРА ТА ЕНЕРГЕТИКА УТВОРЕННЯ БАГАТОКРАТНО ПРОТОНОВАНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ ІОНІВ АКРИДИНОВОГО ЖОВТОГО: КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Є.М. Дем'яненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов,
В.О. Габович, В.О. Покровський, М.І. Терець

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: Demianenko_EN@mail.ru*

Методом теорії функціонала густини з функціоналом $V3LYP$, базисним набором $6-31G(d,p)$ встановлені можливі структури протонованих іонів, які утворюються внаслідок лазерного опромінення молекул акридинового жовтого, адсорбованих на поверхні терморозширеного графіту в умовах мас-спектрометричного експерименту. Розраховано рівноважну будову цих іонів, енергію їх утворення при протонуванні відповідних молекул чи радикалів, послідовність та термодинамічні параметри перетворення молекул акридинового жовтого.

Вступ

Мас-спектрометрія відноситься до методів, які дозволяють по іонізованих станах (позитивних або негативних іонах) молекул зробити ґрунтовні висновки про їх маси (точніше про відношення маси до заряду m/z). В залежності від використаного методу іонізації утворений на першому етапі молекулярний іон $M^+ \bullet$ має певний надлишок енергії щодо енергії його основного електронного стану. Зрозуміло, що для встановлення величини m/z досліджуваної системи бажано використовувати такий мас-спектрометричний метод, в результаті якого утворюються молекулярні іони з мінімальною надлишковою енергією. Саме до таких методів належить лазерна десорбція/іонізація молекул, попередньо адсорбованих на поверхні терморозширеного графіту. Наявність в мас-спектрах, одержаних цим методом, інтенсивних смуг молекулярних іонів майже при повній відсутності смуг фрагментованих іонів свідчить про те, що даний метод іонізації приводить до молекулярних іонів в основному електронному стані з мінімальною енергією збудження, що зосереджена на коливальних рівнях. Більш того, в цих спектрах, містяться лінії, що відповідають іонам, значення m/z яких перевищує відповідні значення для молекулярного іона на декілька одиниць. Так, з експерименту відомо, що при лазерному опроміненні попередньо адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту акридинового жовтого (АЖ) утворений при цьому молекулярний іон адсорбату $AJ^+ \bullet$ не руйнується, а десорбується. Більш того, мас-спектр АЖ містить лінії, які відповідають приєднанню одного $[AJ+H]^+$, двох $[AJ+2H]^+ \bullet$ та трьох $[AJ+3H]^+$ атомів водню до молекулярного іона [1]. Подібні лінії спостерігались в мас-спектрометричному експерименті для метиленового блакитного, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту (ТРГ). Можливість існування аналогічних структур типу $[M+H]^+$, $[M+2H]^+$ та $[M+3H]^+$, разом із встановленням їх рівноважної просторової будови, було доведено в роботах [2 – 4] методами квантової хімії. Тому метою цієї статті було встановити комп'ютерним моделюванням будову іонів з m/z 238 ($[AJ+H]^+$), 239 ($[AJ+2H]^+ \bullet$) та 240 ($[AJ+3H]^+$), лінії яких були зафіксовані в мас-спектрах (див. рис. 1 [1]) і які утворюються при лазерному опроміненні акридинового жовтого, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту, а також розрахувати енергетичні параметри

альтернативних реакцій приєднання атомів водню до молекулярного іона акридинового жовтого ($AJ^{+\bullet}$) та послідовність їх приєднання.

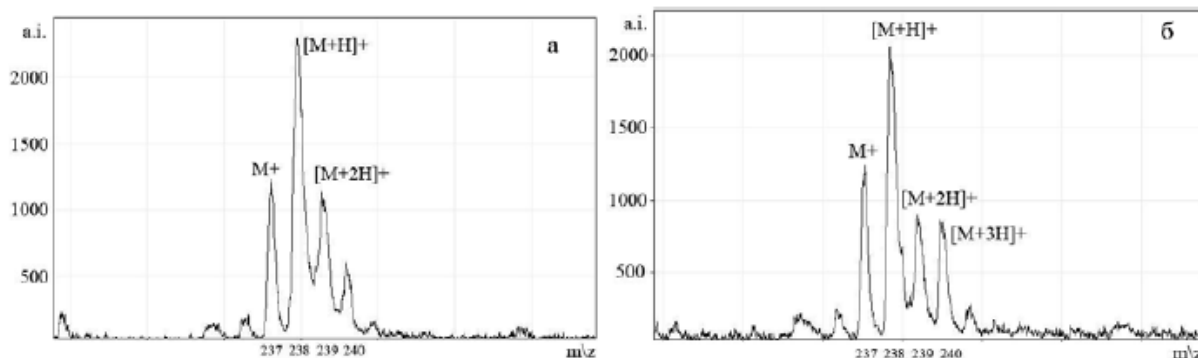


Рис. 1. Лазерна десорбція/іонізація АЖ з поверхні ТРГ для часу затримки 10 нс (а) та 500 нс (б) [1].

Перед початком викладу одержаних результатів слід сказати декілька слів про згаданий вище мас-спектрометричний метод, суть якого зводиться до лазерного опромінення попередньо адсорбованих на поверхні терморозширеного графіту органічних молекул. Використовується лазер з довжиною хвилі 337 нм, що відповідає кванту з енергією 3,68 еВ. Роль лазерного опромінення зводиться саме до іонізації адсорбованих молекул, які у вигляді молекулярного іона десорбуються з поверхні підкладки. Якби десорбція відбувалася у вигляді нейтральних молекул, то метод слід було відносити б до лазерно-стимульованої десорбції. Тому в літературі цей метод має назву лазерна десорбція/іонізація. Підкладка, ймовірно, відіграє роль резервуара, в який передається надлишкова енергія, одержана молекулярним іоном при іонізації, невідповідності рівноважної будови молекули і молекулярного іона $M^{+\bullet}$.

Об'єкти та методи дослідження

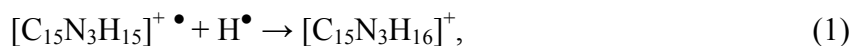
Розрахунки проведені за допомогою програми US GAMESS [5] методом теорії функціонала густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [6, 7] та базисним набором 6-31G(d,p).

Енергетичний ефект ($\Delta E_{реакц}$) та вільна енергія Гіббса ($\Delta G_{реакц}$) реакції при 298 К визначались згідно формул: $\Delta E_{реакц} = E_{tot}$ (продукти реакції) – E_{tot} (реактанти), $\Delta G_{реакц} = G^0_{298}$ (продукти реакції) – G^0_{298} (реактанти), де $G^0_{298} = E_{tot} + ZPE + G_{0 \rightarrow 298K}$, E_{tot} – повна енергія відповідної оптимізованої структури, а енергія нульових коливань (ZPE) і значення поправки $G_{0 \rightarrow 298K}$ знаходились із одержаних діагоналізацією матриць Гессе частот нормальних коливань для продуктів реакції та реагентів. Зокрема, в наближенні жорсткого ротатора та гармонічного осцилятора, нехтуючи взаємодією коливальних та обертальних ступенів свободи та деякими іншими ефектами, ці величини визначались як адитивна сума внесків поступального, обертального та коливального рухів при заданій температурі [8]: $G = G_{пост} + G_{оберт} + G_{колив}$.

Оскільки розглянуті продукти реакції різняться на один атом водню, то серед них були системи в дублетному стані, що спонукало необхідність використання спіно-розширеного підходу.

Результати та обговорення

Іон $[AJ+H]^+$ брутто-формули $[C_{15}N_3H_{16}]^+$, що відповідає піку з m/z 238, [1], при дії лазерного випромінювання на поверхню терморозширеного графіту, на якій міститься попередньо адсорбований АЖ, може утворитись приєднанням атома водню до катіона $AJ^{+\bullet}$ (якому відповідає пік з масою 237), або протона до молекули або катіон-радикала акридинового жовтого за наступними схемами:



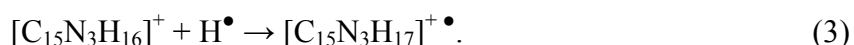
Атом водню може утворитись внаслідок дії азотного лазера з довжиною хвилі 337 нм (3,68 еВ), яким обладнаний мас-спектрометр Autoflex II фірми Bruker Daltonics (Germany), на поверхню терморозширеного графіту [9]. Енергії лазера достатньо для збудження не лише поверхні ТРГ, а й молекули АЖ, оскільки, як свідчать розрахунки, різниця між нижньою вакантною молекулярною орбіталлю і верхньою зайнятою орбіталлю становить 3,53 еВ, що менше ніж енергія кванта лазера, а для ТРГ ця різниця ще менша [10]. У зв'язку з цим, внаслідок дії лазера на ТРГ, можуть відбуватися фотохімічні окислювально-відновні процеси з утворенням атомарного водню. В даній роботі механізми утворення атомарного водню на поверхні ТРГ внаслідок дії лазерного випромінювання не розглядались.

Для визначення рівноважної просторової будови катіона $[C_{15}N_3H_{16}]^+$ було розглянуто низку структур, які можуть утворитись при приєднанні протона до всіх можливих центрів молекули АЖ (рис. 2, а). Рівноважні структури одержаних ізомерів, разом із відповідними їм повними енергіями, наведені на рис. 2, б-з. Порівнянням величин повної енергії знайдено, що найбільш імовірно утворюється ізомер типу б (рис. 2). Ним виявився катіон, у якого атом водню координує піридиновий атом азоту, що не суперечить літературним даним щодо будови протонованої форми акридинових барвників у водних розчинах [11].

Для встановлення схеми утворення ізомера б (рис. 2) були розраховані термодинамічні характеристики двох вище згаданих маршрутів формування катіона $[АЖ+Н]^+$. Згідно з першим (1), цей катіон утворюється внаслідок приєднання атома водню до катіона $[C_{15}N_3H_{15}]^+ \bullet$ (його поява в умовах мас-спектрометричного експерименту обумовлена іонізацією молекули АЖ і йому притаманна лінія в мас-спектрі з m/z 237). За другим маршрутом (2) до молекули АЖ приєднується протон, який може утворитись внаслідок дії лазерного випромінювання енергією терморозширений графіт, оскільки, в його структурі присутні брестедівські кислотні центри [12].

На підставі проведених розрахунків встановлено, що енергія Гіббса реакції (2) становить -1094 кДж/моль, що на -752 кДж/моль нижче, ніж для реакції (1), ($\Delta G_{реакц} = -342$ кДж/моль). Варто зазначити, що обидва маршрути екзотермічні. Отже, в умовах мас-спектрометричного експерименту більш імовірний маршрут (2) з приєднанням до молекули АЖ протона і утворенням катіона $[C_{15}N_3H_{16}]^+$. Порівняння повних енергій іона $[C_{15}N_3H_{16}]^+$ та молекул $C_{15}N_3H_{15}$ показує, що енергія протонування останньої складає 11,7 еВ.

З'ясування будови іона $[АЖ+2Н]^+ \bullet$ (масове число якого становить 238) проводилось аналогічно вищенаведеному, тобто визначалась рівноважна структура і енергія ізомерів, які одержуються при приєднанні атома водню до всіх можливих центрів катіона $[АЖ+Н]^+$. Порівнюючи повні енергії ізомерів катіон-радикала бруто-складу $[C_{15}N_3H_{17}]^+ \bullet$ (рис. 3), ми з'ясували, що найнижчу енергію має ізомер типу а (рис. 3):



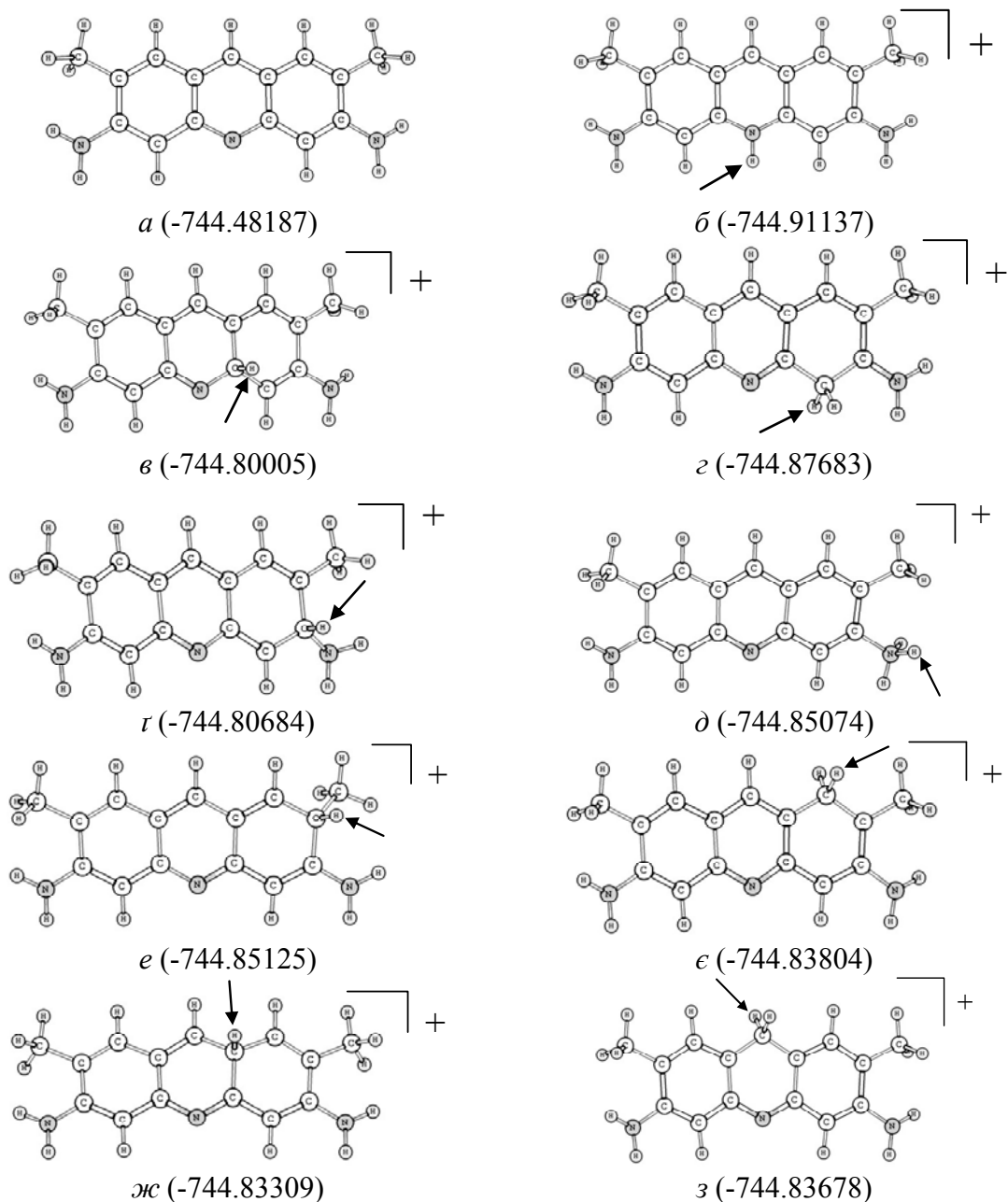
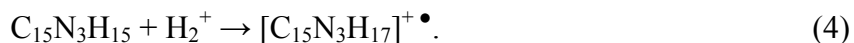
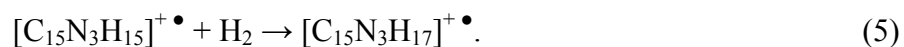


Рис. 2. Рівноважні структури молекули акридинового жовтого (*a*), продуктів її протонування (*б* - *з*) з масою 238 і брутто-складом $[C_{15}N_3H_{16}]^+$. Наведено величини повної енергії (ат. од. ен.) розрахованих структур.

Цей катіон може утворитись також при приєднанні молекулярного іона водню (який присутній в умовах мас-спектрометричного експерименту) до молекули АЖ за наступною реакцією:



Не виключена також взаємодія катіона акридинового жовтого з молекулою водню:



Крім цього, взято до уваги, як одну із альтернативних схем формування даного продукту, взаємодію з протоном радикала, який може утворитись приєднанням до

протонованого іона $[AЖ+H]^+$ електрона ($[C_{15}N_3H_{16}]^+ + e^- \rightarrow [C_{17}N_3H_{16}]^\bullet$) з подальшим приєднанням протона до утвореного радикала:



Аналіз результатів розрахунків свідчить, що ΔG реакції (3–6) складає -118.0, -943.6, -46.0 та -1046.8 кДж/моль. Слід зазначити, що всі ці реакції є термодинамічно можливими, отже всі вони можуть відбуватися в умовах даного мас-спектрометричного експерименту, але з різною ймовірністю, а енергія протонування радикала $[C_{15}N_3H_{16}]^\bullet$ становить 11.1 еВ.

Оскільки ізомер (рис. 3, *a*) є катіон-радикалом, то важливою для визначення центрів приєднання до $[C_{15}N_3H_{17}]^+ \bullet$ наступного атома водню є інформація про локалізацію в ньому спінової густини. Найбільша спінова густина зосереджена на атомах вуглецю C4 та C9 (0.026 ат. од. з.) (нумерація атомів подана на рис. 3, *a*); на інших атомах ця величина значно менша, що може означати, що при наступному приєднанні атома водню або іншої частинки з непарною кількістю електронів до цього продукту зв'язок буде утворюватись в першу чергу з атомами C4 або C9.

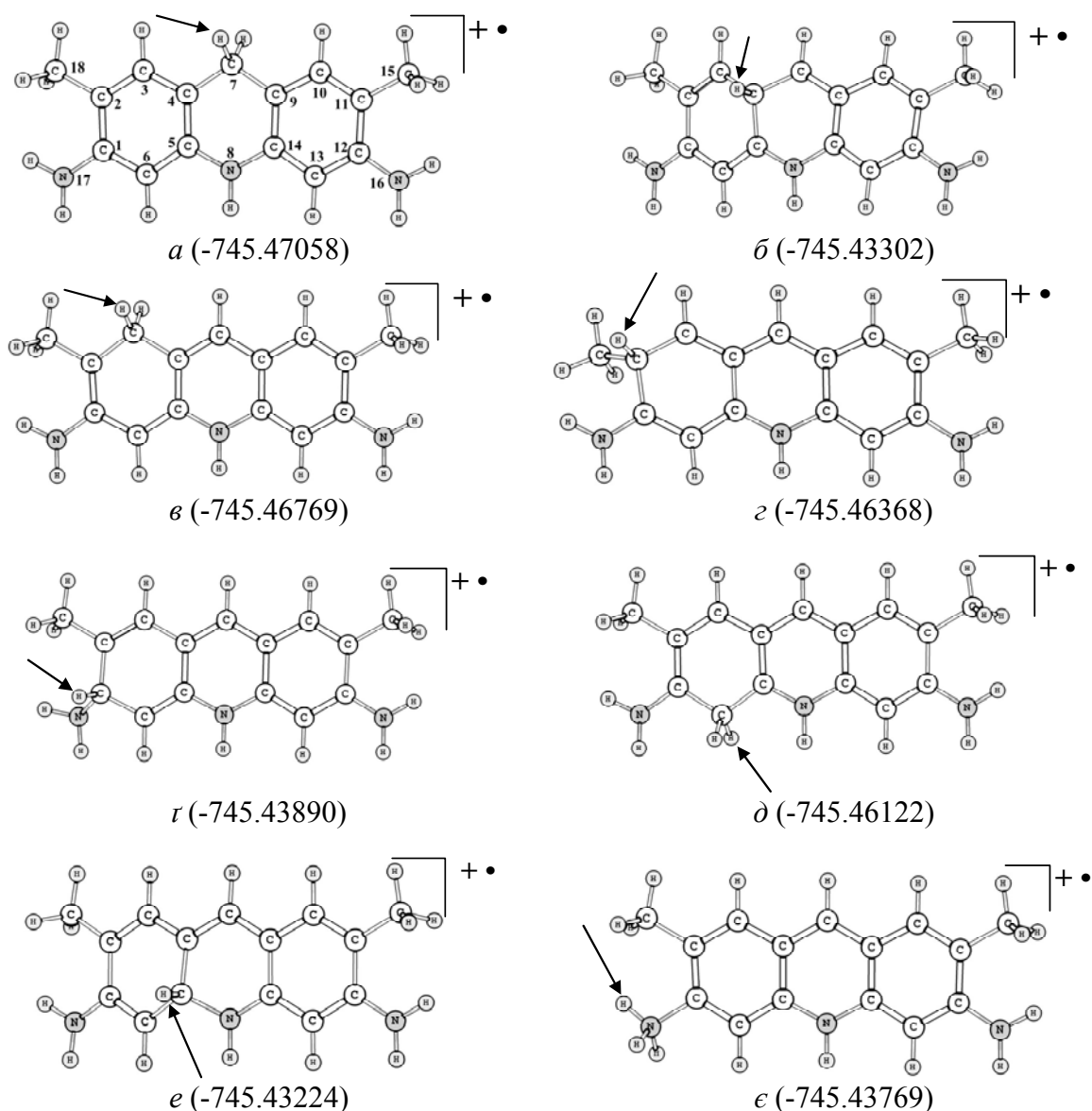
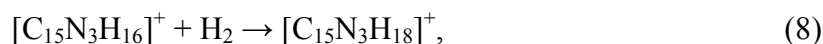


Рис. 3. Рівноважні структури ізомерних іонів масою m/z 267 і брутто-складом $[C_{15}N_3H_{17}]^+ \bullet$.

Наступний сигнал зі значною інтенсивністю в мас-спектрі (по шкалі m/z) відповідає масі, на одиницю більшій m/z 240, і належить продукту реакції, який утворюється в результаті перебігу реакції (3):



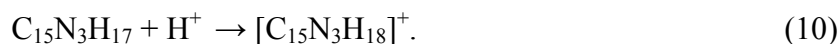
Цей продукт може також утворитися при взаємодії молекули водню з $[\text{AJ}+\text{H}]^+$



або шляхом приєднання до $[\text{AJ}+\text{H}]^+$ одного електрона ($[\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{16}]^+ + e^- \rightarrow [\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{16}]^{\bullet}$) з наступною взаємодією з молекулярним іоном H_2^+



До іона $[\text{AJ}+2\text{H}]^{\bullet+}$ може приєднатись електрон ($[\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{17}]^{\bullet+} + e^- \rightarrow [\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{18}]$), після цього можлива його взаємодія з протоном за схемою



Так само, як і в попередніх випадках, було розглянуто будову можливих ізомерів $[\text{AJ}+3\text{H}]^+$ (рис. 4) і проведено порівняння повної енергії ізомерів, які утворені шляхом приєднання одного атома водню до структури, зображеної на рис. 3, а. Аналіз розрахованих енергій ізомерів свідчить, що найбільш імовірним, як і передбачалось, виходячи із розподілу спінової густини в $[\text{AJ}+2\text{H}]^{\bullet+}$, є утворення ізомера *a* (рис. 4).

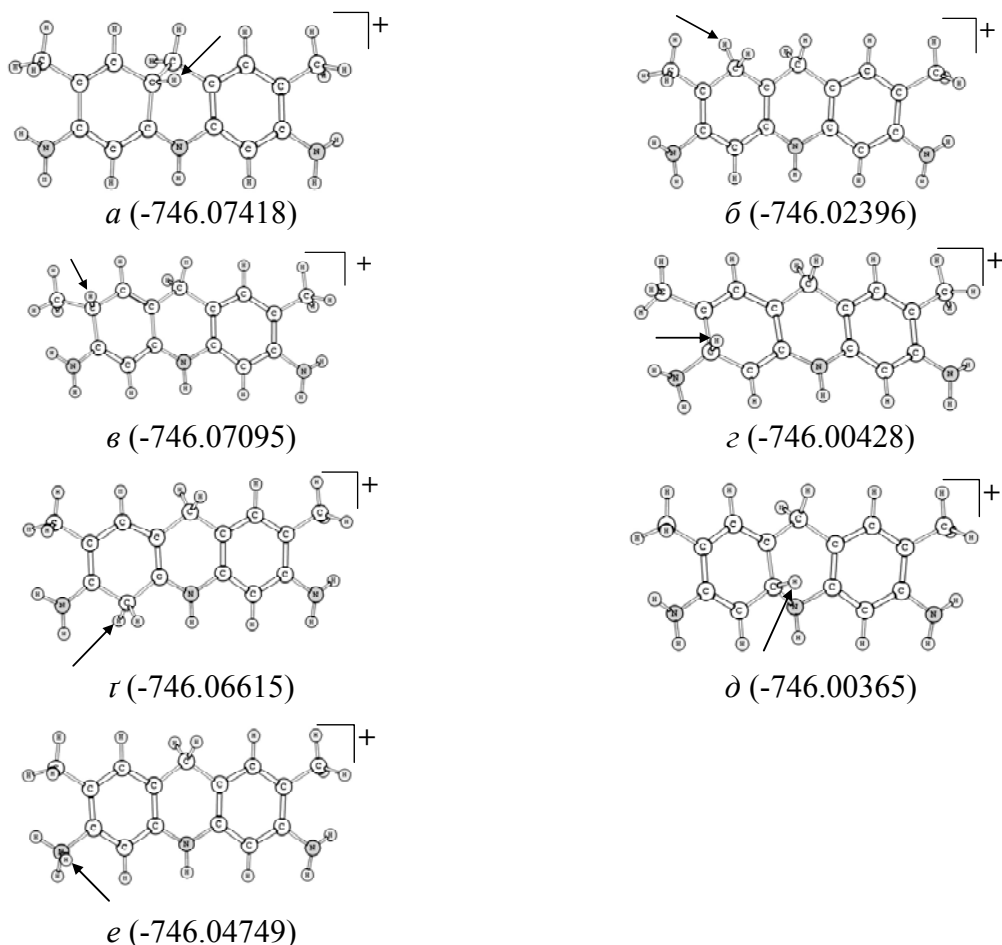


Рис. 4. Рівноважні структури можливих ізомерів продукту взаємодії атома водню з катіон-радикалом брутто-складу $[\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{18}]^+$.

Вільна енергія Гіббса реакції утворення цього продукту згідно реакцій (7)–(10) становить відповідно -210.8, -85.9, -1080.3, -989.2 та -1002.4 кДж/моль. Всі ці реакції так само, як і при утворенні попередніх продуктів, термодинамічно ймовірні. Енергія протонування молекулярної системи $C_{15}N_3H_{17}$, згідно виконаних розрахунків, становить 10.77 еВ. Послідовне зменшення енергії протонування згідно реакції (2) 11.7 еВ, (6) 11.1 еВ та (10) 10.77 еВ може пояснити інтенсивність піків іонів $[AJH]^+$, $[AJH+2H]^+$ та $[AJH+3H]^+$ в експериментальному мас-спектрі акридинового жовтого [1].

Висновки

Методами комп'ютерного моделювання досліджено будову катіонів з m/z 266, 267 та 268, які утворюються внаслідок лазерного опромінення акридинового жовтого, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту, та були зафіксовані в мас-спектрометричному експерименті. Встановлені термодинамічні параметри реакцій та послідовність утворення продуктів перетворення молекули акридинового жовтого. З'ясовано, що утворення цих фрагментів є термодинамічно дозволеним процесом.

Результати розрахунків зміни вільної енергії Гіббса можливих схем утворення катіонів $[AJH]^+$, $[AJH+2H]^+$ та $[AJH+3H]^+$ свідчать, що найбільш імовірними є реакції взаємодії нейтральних молекулярних систем з протоном, якщо не брати до уваги енергетику його утворення. Проведена кореляція експериментально одержаних ліній іонів $[M+H]^+$, $[M+2H]^+$ та $[M+3H]^+$ з енергіями протонування відповідних нейтральних систем.

Подяка

Розрахунки проведені на обчислювальному комплексі Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

Література

1. Габович В.О., Насєдкін Д.Б., Плюто Ю.В., Покровський В.О. Лазерна десорбція/іонізація барвника акридинового жовтого з поверхні терморозширеного графіту // Всеукр. конф. з міжнар. участю “Хімія, фізика та технологія поверхні” та семінар “Preparation and Characterization of Natural and Synthetic nanomaterials for Adsorption of Industrial Toxicants” (15-17 травня 2013, Київ, Україна): автореф. доп. – С.29.
2. Покровський В.О. Іоноутворення метиленового блакитного на різних поверхнях // Сб. Поверхность. – 2011. – Т. 3, № 18. – С. 191–195.
3. Габович В.О., Покровський В.О., Дем'яненко Є.М., Гребенюк А.Г. Експериментальне та теоретичне дослідження лазерної десорбції/іонізації метиленового блакитного з поверхні терморозширеного графіту // Укр. фіз. журнал. – 2012. – Т. 57, №7. – С. 775–782.
4. Дем'яненко Є.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В., Габович В.О., Покровський В.О. Квантовохімічне дослідження структурних перетворень акридинового оранжевого в умовах лазерної десорбції/іонізації на поверхні терморозширеного графіту // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5. – № 3. – С. 284-290.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363
6. Becke A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648–5653.
7. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785–789.

8. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений: Механизмы реакций. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
9. В.О. Габович, В.О. Покровский. Порівняння лазерної десорбції/іонізації барвників акридинового оранжевого та метиленового блакитного з поверхні терморозширеного графіту // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2013. Т. 4. № 2. С. 196-201.
10. V. V. Strelko Role of carbon matrix heteroatoms at synthesis of carbons for catalysis and energy applications // Journal of Energy Chemistry. – 2013. - V. 22, N 2. - P. 174–182.
11. Демяненко Е.Н., Власова Н.Н., Головкова Л.П., Гребенюк А.Г., Куць В.С., Лобанов В.В. Экспериментальное и теоретическое изучение адсорбции акридина и профлавина на поверхности кремнезема // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 142–154.
12. Ю.І. Семенцов, С.Л. Рево, К.О. Іваненко. Терморозширений графіт. -2016 Київ НВП Інтерсервіс. – 241 с.

СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОКРАТНО ПРОТОНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ АКРИДИНОВОГО ЖЕЛТОГО: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

**Е.Н. Демяненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов,
В.О. Габович, В.О. Покровский, М.И. Терец**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: Demianenko_EN@mail.ru*

Методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP, базисным набором 6-31G (d,p) исследованы возможные структуры фрагментов акридинового желтого, образующиеся в результате лазерного облучения акридинового желтого, адсорбированного на поверхности терморасширенного графита в условиях масс-спектрометрического эксперимента. Установлено строение этих фрагментов, последовательность и термодинамические параметры продуктов превращения молекулы акридинового желтого.

STRUCTURE AND FORMATION ENERGY OF MULTIPLE PROTONATED MOLECULAR IONS OF ACRIDINE YELLOW: QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

**E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov,
V.O. Gabovich, V.O. Pokrovskiy, M.I. Terets**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: Demianenko_EN@mail.ru*

Density functional theory method with functional B3LYP and basis set 6-31G (d,p) has been used to examine the possible structures of acridine yellow fragments resulting from laser irradiation of acridine yellow adsorbed on the surface of expanded graphite under mass spectrometric experiment. The structures of these fragments have been found as well as thermodynamic parameters of the transformation products of the acridine yellow molecule.