

УДК 544.72 : 544.18

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

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖОВОГО В УМОВАХ ЛАЗЕРНОЇ ДЕСОРБЦІЇ/ІОНІЗАЦІЇ НА ПОВЕРХНІ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

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

Методом теорії функціоналу густини з функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d,p) досліджено можливі структури фрагментів акридинового оранжового, які утворюються внаслідок лазерного опромінення барвника, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту в умовах мас-спектрометричного експерименту. Визначено будову та термодинамічні параметри цих фрагментів і послідовність їх утворення.

Ключові слова: акридиновий оранжовий, терморозширений графіт, лазерна десорбція/іонізація, теорія функціоналу густини

ВСТУП

З експерименту відомо, що при лазерному опроміненні адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту акридинового оранжового (АО) молекулярний іон адсорбату $AO^{\bullet+}$ не руйнується, а десорбується. Крім цього, його мас-спектр містить лінії, які відповідають приєднанню одного $[AO+H]^+$, двох $[AO+2H]^{\bullet+}$ та трьох $[AO+3H]^+$ атомів водню до молекулярного іона [1]. Подібні лінії спостерігались в мас-спектрометричному експерименті для метиленового блакитного, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту. Можливість існування структур типу $[AO+H]^+$, $[AO+2H]^{\bullet+}$ та $[AO+3H]^+$, разом із встановленням їх рівноважної просторової будови було теоретично передбачено в роботах [2, 3]. Тому метою даної статті було комп'ютерне моделювання будови іонів з m/z 266 ($[AO+H]^+$), 267 ($[AO+2H]^{\bullet+}$) та 268 ($[AO+3H]^+$), лінії яких були зафіксовані в мас-спектрах і які утворюються при лазерному опроміненні акридинового оранжового, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту, а також розрахунок енергетичних параметрів альтернативних реакцій приєднання атомів водню до молекулярного іона акридинового оранжового ($AO^{\bullet+}$).

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розрахунки проведені за допомогою програми US GAMESS [4] методом теорії функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [5, 6] та базисним набором 6-31G(d,p).

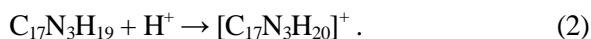
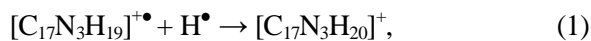
Енергетичний ефект реакції ($\Delta E_{реакц}$) та вільна енергія Гіббса реакції ($\Delta G_{реакц}$) при 298 К визначались як:

$\Delta E_{реакц} = E_{tot}$ (продукти реакції) – E_{tot} (реактанти),
 $\Delta G_{реакц} = G_{298}^0$ (продукти реакції) – G_{298}^0 (реактанти),
де $G_{298}^0 = E_{tot} + ZPE + G_{0 \rightarrow 298K}$, E_{tot} – повна енергія відповідної оптимізованої структури, а енергія нульових коливань (ZPE) і значення поправки $G_{0 \rightarrow 298K}$ знаходились при діагоналізації матриць Гессе 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 сума внесків поступального, обертального та коливального рухів при заданій температурі [7]:
 $G = G_{пост} + G_{оберт} + G_{колив}$.

Оскільки розглянуті продукти реакції відрізняються одним атомом водню, то серед них були системи в дублетному стані, що спонукало необхідність використання спін-розширеного підходу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Іон $[AO+H]^+$ брутто-формули $[C_{17}N_3H_{20}]^+$, що відповідає піку з m/z 266 [1], при дії лазерного випромінювання на поверхню терморозширеного графіту може утворитись приєднанням атома водню до катіона АО (якому відповідає пік з масою 265) або протона до молекули акридинового оранжового за схемами:



Для визначення рівноважної просторової будови катіона $[C_{17}N_3H_{20}]^+$ було розглянуто низку структур, які утворюються при приєднанні протона до всіх можливих центрів молекули АО (рис. 1 а). Структура, зображена на рис. 1 в, не відповідає точці мінімуму на поверхні потенціальної енергії. Порівнянням величин повної енергії знайдено, що найбільш імовірно утворюється ізомер типу б (рис. 1). Він є катіоном, у якого атом водню з'єднаний з придиновим атомом азоту, що не суперечить літературним даним щодо будови протонованої форми акридинових барвників у водних розчинах [8].

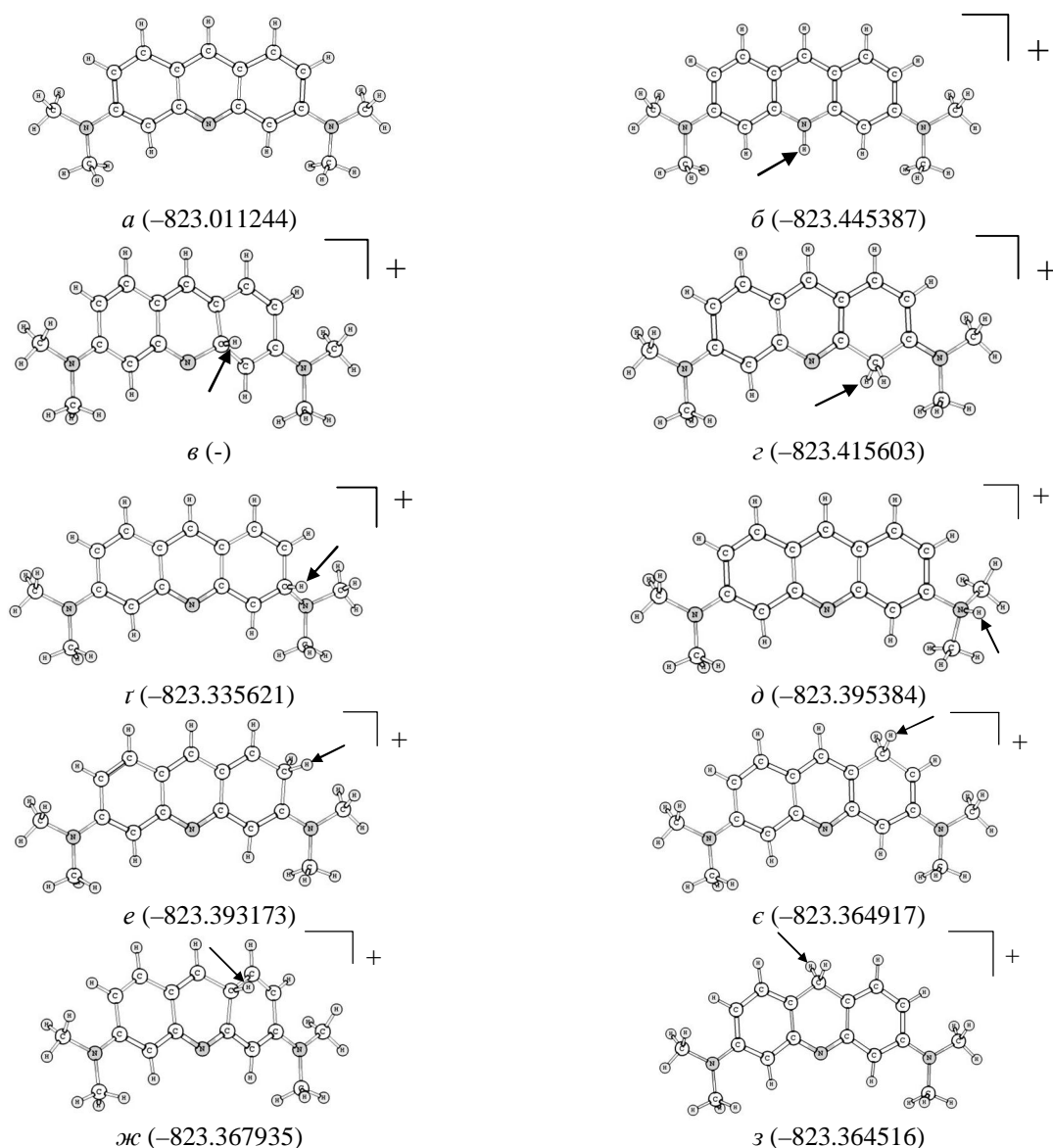


Рис. 1. Рівноважні структури молекули акридинового оранжового (а), продуктів реакції (б-з) з масою 266 і брутто-складом $[C_{17}N_3H_{20}]^+$. Наведено величини повної енергії (а. о. е.) розрахованих структур

Для встановлення механізму утворення ізомера *б* (рис. 1) були розраховані термодинамічні характеристики двох вищезгаданих маршрутів формування катіона $[AO+H]^+$. Згідно першого (1), він утворюється внаслідок приєднання атома водню до катіона $[C_{17}N_3H_{19}]^{+\bullet}$ (його поява в умовах мас-спектрометричного експерименту обумовлена іонізацією молекули АО і йому притаманна лінія в мас-спектрі з m/z 265). За другим маршрутом (2), до молекули АО приєднується протон, який може утворитись внаслідок дії лазерного випромінювання на досліджувану систему.

На підставі проведених розрахунків встановлено, що термодинамічно більш вигідною є реакція (2), енергія Гіббса якої становить -1097.0 кДж/моль, яка на

675 кДж/моль нижча, ніж для реакції (1) ($\Delta G_{реакц} = -422.1$ кДж/моль). Варто зазначити, що обидва маршрути екзотермічні. Отже, в умовах мас-спектрометричного експерименту більш ймовірний маршрут (2) з приєднанням до молекули АО протона і утворенням катіона $[C_{17}N_3H_{20}]^+$.

З'ясування будови іона $[AO+2H]^+$ (масове число якого становить 267) проводилось аналогічно вищенаведеному, тобто визначалась рівноважна структура і енергії ізомерів, які відповідають приєднанню атома водню до всіх можливих центрів катіона $[AO+H]^+$. Порівнянням величин повної енергії ізомерів катіон-радикала брутто-складу $[C_{17}N_3H_{21}]^{+\bullet}$ (рис. 2) з'ясовано, що найнижчу енергію має ізомер типу ϵ (див. рис. 2 ϵ):

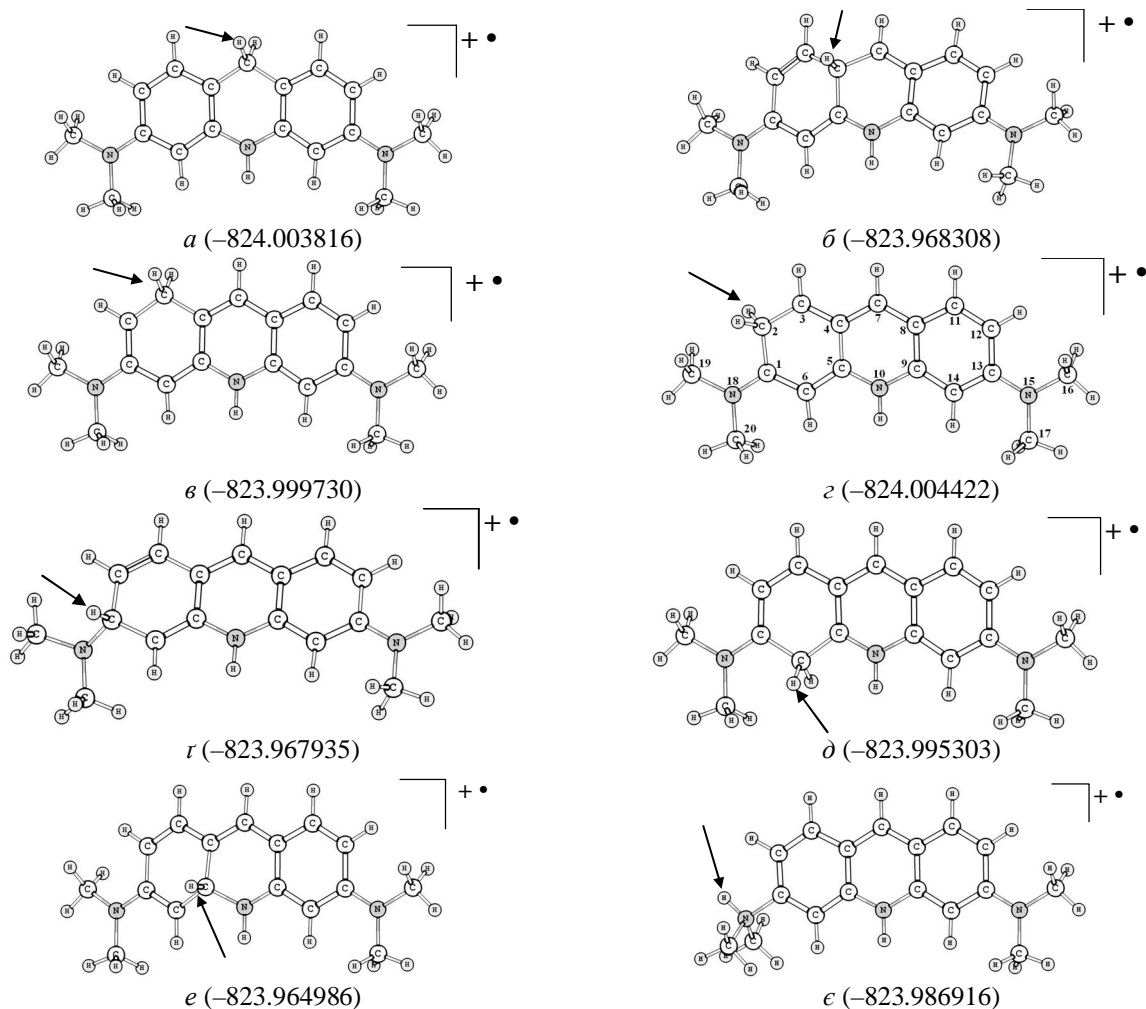
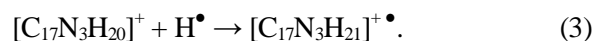


Рис. 2. Рівноважні структури ізомерних іонів масою m/z 267 і брутто-складом $[C_{17}N_3H_{21}]^{+\bullet}$

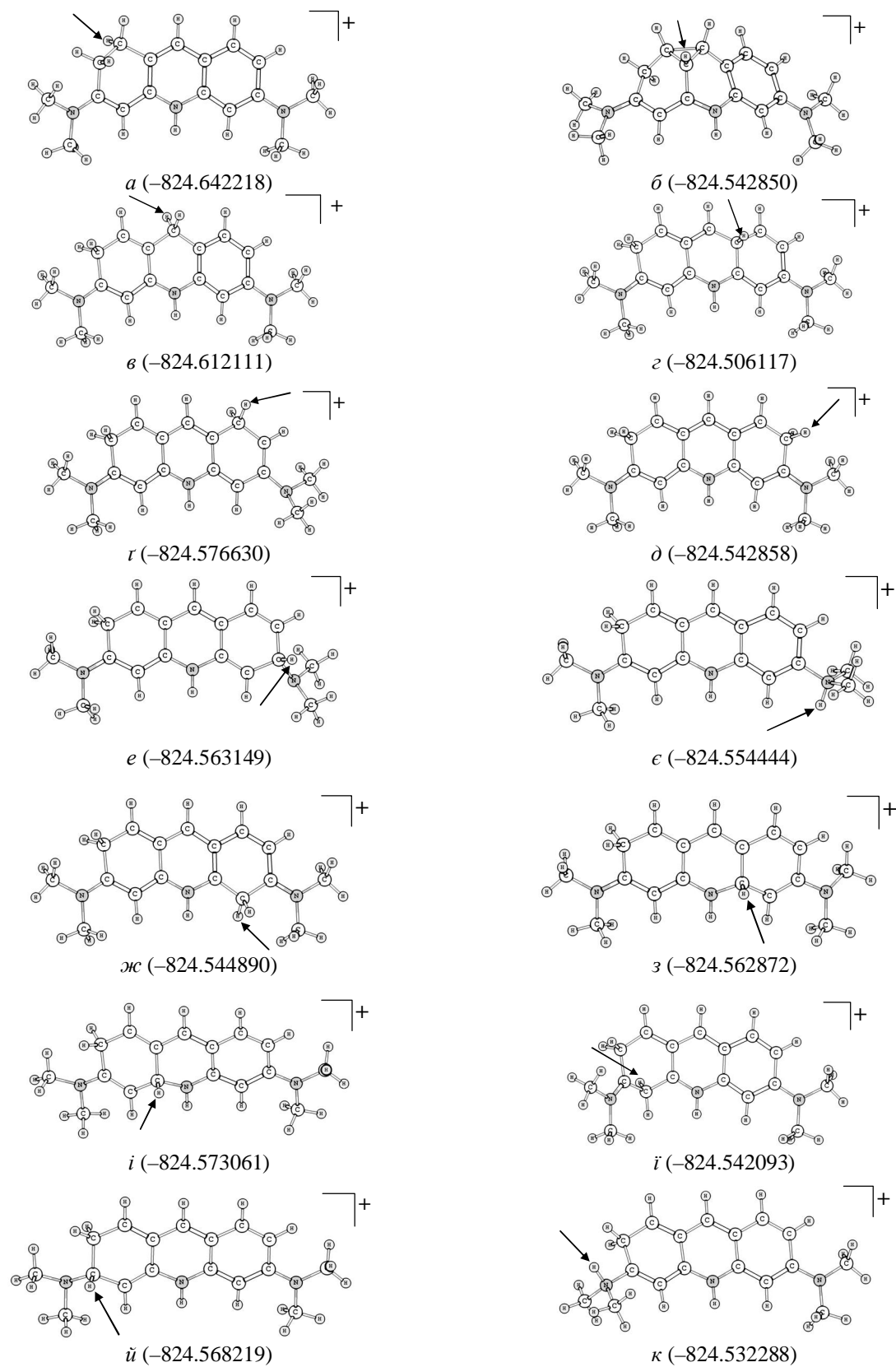
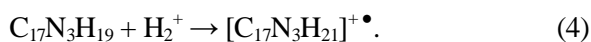
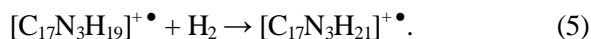


Рис. 3. Рівноважні структури можливих ізомерів продукту взаємодії атома водню з катіон-радикалом брутто-складу $[C_{17}N_3H_{22}]^+$

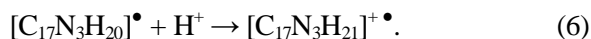
Він може утворитись також при приєднанні молекулярного іона водню (який присутній в умовах мас-спектрометричного експерименту) до молекули АО за реакцією:



Не виключена також взаємодія катіона акридинового оранжового з молекулою водню:



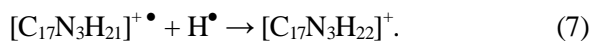
Крім цього, взято до уваги, як одну із можливих схем формування даного продукту, взаємодію з протоном радикала, який може утворитись приєднанням до протонowanego іона $[AO+H]^+$ електрона ($[C_{17}N_3H_{20}]^+ + e^- \rightarrow [C_{17}N_3H_{20}]^\bullet$):



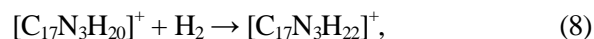
Аналіз результатів розрахунків свідчить, що ΔG реакції (3–6) складає -113.1, -942.3, -117.6 та -1043.0 кДж/моль. Всі ці реакції є термодинамічно можливими, отже можуть відбуватися в умовах даного мас-спектрометричного експерименту, але з різною ймовірністю.

Оскільки ізомер (рис. 2 з) є катіон-радикалом, то важливою для визначення центрів приєднання до $[C_{17}N_3H_{21}]^+ \bullet$ чергового атома водню є інформація про локалізацію в ньому спінової густини. Найбільша спінова густина зосереджена на атомі вуглецю C3 (0.07 а. о. з.) (нумерація атомів подана на рис. 2 з), майже вдвічі менша – на атомах C7 (0.039 а. о. з.), C4 (-0.033 а. о. з.), C2 (-0.02 а. о. з.), на інших атомах вуглецю спінова густина ще менша. На атомах азоту спінова густина також незначна. Зокрема, на амінному атомі азоту N15 (0.015 а. о. з.), на піридиновому атомі азоту N10 (-0.01 а. о. з.), а на N18 (0.00 а. о. з.), а це означає, що при подальшому приєднанні атома водню або іншої частинки з непарною кількістю електронів до цього продукту зв'язок буде утворюватись в першу чергу з атомом C3.

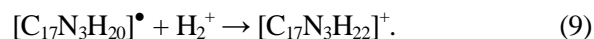
Наступний сигнал в мас-спектрі, по шкалі m/z , зі значною інтенсивністю відповідає масі, на одиницю більшій за аналогічну величину (m/z 268) і відповідає продукту реакції, який утворюється в результаті перебігу реакції типу (4):



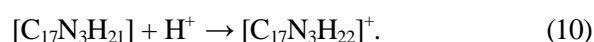
Цей продукт може також утворитися при взаємодії молекули водню з $[AO+H]^+$:



а також приєднанням до $[AO+H]^+$ одного електрона ($[C_{17}N_3H_{20}]^+ + e^- \rightarrow [C_{17}N_3H_{20}]^\bullet$) з подальшою взаємодією з молекулярним іоном H_2^+ :



До іона $[AO+2H]^+ \bullet$ може приєднатись електрон ($[C_{17}N_3H_{21}]^+ \bullet + e^- \rightarrow [C_{17}N_3H_{21}]$), після цього можлива взаємодія з протоном за схемою:



Так само як і в попередньому випадку було розглянуто будову можливих ізомерів $[AO+3H]^+$ (рис. 3) і проведено порівняння повних енергій ізомерів, які утворені шляхом приєднання одного атома водню до структури, зображеної на рис. 2 з. Виявилось, що найбільш ймовірним, як і передбачалось, виходячи із розподілу спінової густини в $[AO+2H]^+ \bullet$, є утворення ізомера *a* (рис. 3).

Вільна енергія Гіббса реакції утворення цього продукту згідно реакцій (7–10) становить -305.7, -4.4, -1080.3 та -1254.9 кДж/моль. Ці реакції, як і (3–6) термодинамічно ймовірні.

ВИСНОВКИ

Методами комп'ютерного моделювання досліджено просторову та електронну будову катіонів з m/z 266, 267 та 268, які утворюються внаслідок лазерного опромінення акридинового оранжового, адсорбованого на поверхні терморозширеного графіту, та були зафіксовані в мас-спектрометричному експерименті. На підставі аналізу розрахованих величин вільної енергії Гіббса реакції утворення продуктів перетворення молекули акридинового оранжового з'ясовано, що утворення цих фрагментів є термодинамічно вигідними процесами. Показано, що найбільш ймовірними є реакції приєднання протона до нейтральних молекулярних систем.

ПОДЯКА

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

Квантовохімічне дослідження структурних превращений акридинового оранжевого на поверхності терморасширенного графита в условиях лазерной десорбции/ионизации

Е.Н. Демяненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, В.О. Габович, В.О. Покровський

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

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

Ключевые слова: акридиновый оранжевый, терморасширенный графит, лазерная десорбция/ионизация, теория функционала плотности

Quantum chemical study on Acridine Orange dye structural transformations under laser desorption/ionization on the surface of thermoexfoliated graphite

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

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

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

Keywords: acridine orange, thermoexfoliated graphite, laser desorption/ionization, density functional theory

ЛІТЕРАТУРА

1. Габович В.О., Покровський В.О. Порівняння лазерної десорбції/іонізації барвників акридинового оранжевого та метиленового блакитного // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 2. – С. 196–200.
2. Покровський В.О. Іоноутворення метиленового блакитного на різних поверхнях // Сб. Поверхність. – 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. 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.

5. *Becke A.D.* Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648–5653.
6. *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.
7. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Квантовая химия органических соединений: Механизмы реакций. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
8. *Дем'яненко Е.Н., Власова Н.Н., Головкова Л.П. и др.* Экспериментальное и теоретическое изучение адсорбции акридина и профлавина на поверхности кремнезема // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 142–154.

Надійшла 13.02.2014, прийнята 09.07.2014