

Осокін Є.С.

аспірант,

*Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара*

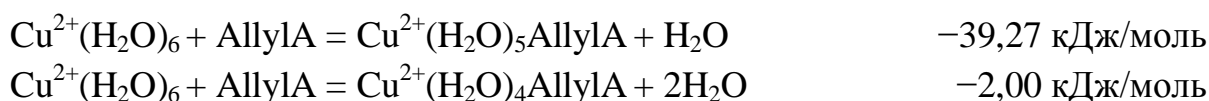
КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЙОНІВ КУПРУМУ ЗА УЧАСТІ АЛІЛАМІНУ

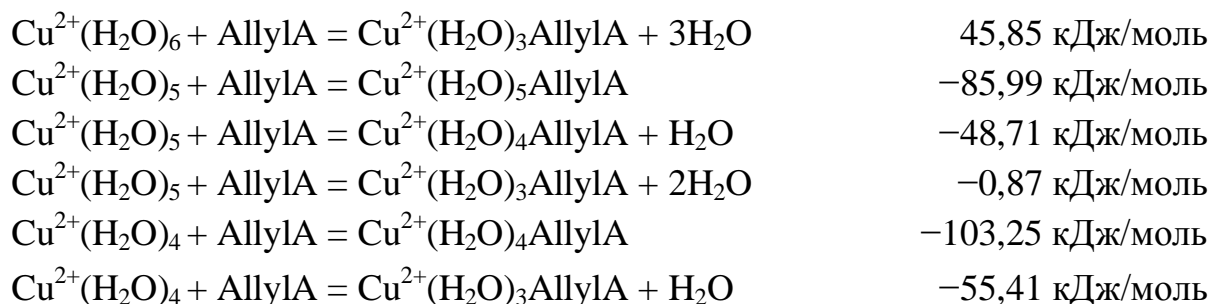
Дослідження нанооб'єктів та наноструктурованих матеріалів набуло швидкого розвитку завдяки їх існуючим або потенційним застосуванням в багатьох технологічних областях. Насамперед, слід виділити металеві покриття із заданими функціональними властивостями, які залежать від присутності окремих речовин органічного походження в процесі електролізу.

Із літературних джерел відомо, що наночастки міді мають високі антибактеріальні властивості [1, 2], які можна застосовувати як композиційні матеріали певного практичного призначення [3-5]. Але основною проблемою при розробці методів формування наноструктурованих часток є стабілізація речовини на нанорівні. Перспективним для вирішення вказаної задачі є використання у якості стабілізуючого середовища органічних речовин, які містять подвійний С=C-зв'язок, здатних за рахунок дп-рп-зв'язування утворювати з атомами Купруму хімічні структури в низьких ступенях окислення [6, 7]. Такі процеси часто мають стадійний характер і супроводжуються утворенням нестійких проміжних сполук. Одним з можливих шляхів дослідження стадійних процесів є використання квантово-хімічного моделювання.

Дана робота присвячена дослідженню впливу аліламіну на електродні процеси за участю йонів Купруму у всіх ступенях окислення включаючи нульову. Моделювання структури ймовірних комплексних сполук проводилось з використанням функціоналу B3LYP [8]. Сольватаційні ефекти враховувалися за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [9]. Атоми міді описувались за допомогою набору Wachters+f [10], для атомів Карбону, Кисню та Гідрогену використовували набір 6-311G (d,p) [11]. Розрахунки проводили за допомогою програми GAUSSIAN 09 [12].

В якості базової системи були обрані аквакомплекси Cu^{2+} , розраховані та взяті з попередньої роботи [13]. Де одна молекула води замінялась на одну σ - або π -координовану молекулу аліламіну (AllylA). На першому етапі моделювання проводилась оптимізація систем, загального складу $[\text{Cu}^z(\text{H}_2\text{O})_n\text{AllylA}](\text{H}_2\text{O})_{5-n}$, де $z = 2+, 1+, 0$; $n = 0 \div 5$. На другому етапі визначались і аналізувались різниці абсолютної електронної енергії систем в процесі комплексоутворення, розряду та іонізації. Були розраховані реакції комплексоутворення аквакомплексів Cu^{2+} в присутності аліламіну:

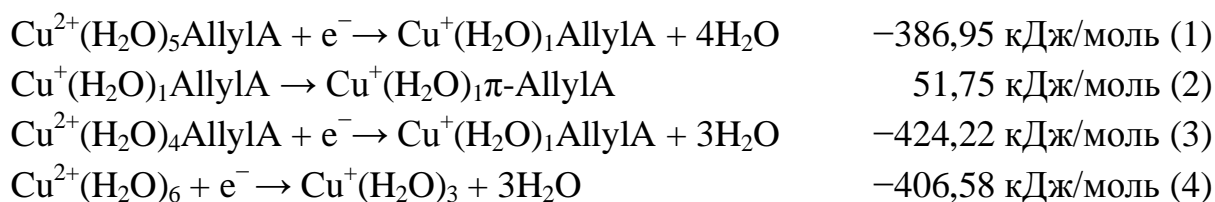




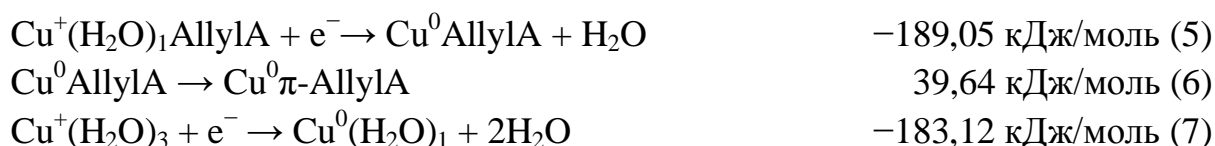
Видно, що найбільш енергетично вигідним є утворення у водному розчині комплексів $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5\text{AllylA}$ та $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{AllylA}$. В процесі моделювання σ -комплексів Cu^+ з аліламіном, було знайдено лише декілька систем – $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_1\text{AllylA}$ та Cu^+AllylA , у всіх інших випадках молекули води відштовхувались у зовнішню координаційну сферу комплексу. При моделюванні π -комплексів Cu^+ було знайдено наступні системи: $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\pi\text{-AllylA}$, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2\pi\text{-AllylA}$, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_1\pi\text{-AllylA}$, $\text{Cu}^+\pi\text{-AllylA}$.

Аналогічним чином було знайдено σ - та π -комплекси для Купруму в нульовому ступені окислення: Cu^0AllylA та $\text{Cu}^0\pi\text{-AllylA}$. На основі розрахованих комплексів запропоновані вірогідні схеми катодних реакцій, включаючи хімічні стадії:

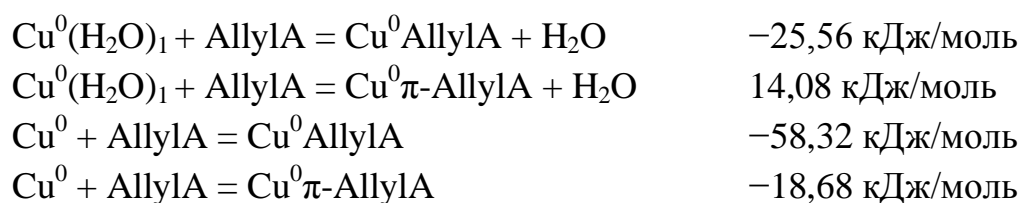
1 стадія



2 стадія

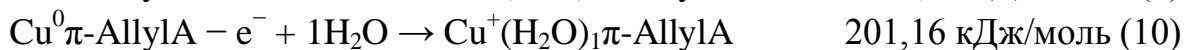
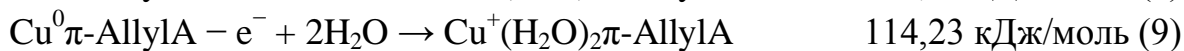
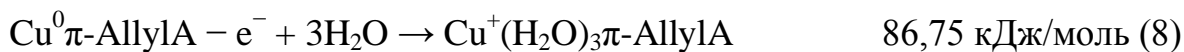


Видно, що процес електровідновлення комплексів купруму з аліламіном (1), (3), (5) є енергетично близьким з електровідновленням простих аквакомплексів купруму (4) та (7). Таким чином, вказані процеси протікають рівновірогідно, тобто, на катоді відбувається електровідновлення як звичайних мідних аквакомплексів так і мідних комплексів з аліламіном. Як видно з реакцій (2) та (6) π -комплекси Cu^+ в процесі відновлення не утворюються. Результати розрахунків енергетики процесів хемосорбції на поверхні мідного електроду показали, що утворення σ -комплексів енергетично вигідніше ніж утворення π -комплексів:



Але в даному випадку велику роль відіграє стеричний фактор, оскільки аліламін, як поверхнево-активна речовина, має гідрофобну ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) та гідрофільну (NH_2) складову. Остання може бути заблокована молекулами води за рахунок утворення водневих зв'язків. Цей фактор може призводити до більш ефективної π -координації.

Запропоновані вірогідні схеми анодних реакцій 1-ї стадії:



Видно, що найбільш енергетично вигідними є реакції з утворенням $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\pi\text{-AllylA}$ (рис. 1) (8) та $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2\pi\text{-AllylA}$ (9). Таким чином, утворені π -комплекси, можна піддавати електровідновленню, що призводить до утворення аліламінічних комплексів нульвалентної міді в адатомному стані (після проходження ПЕШ), які кристалізуючись разом з органічною часткою, в свою чергу, можуть призводити до утворення нанодисперсного мідьорганічного покриття:

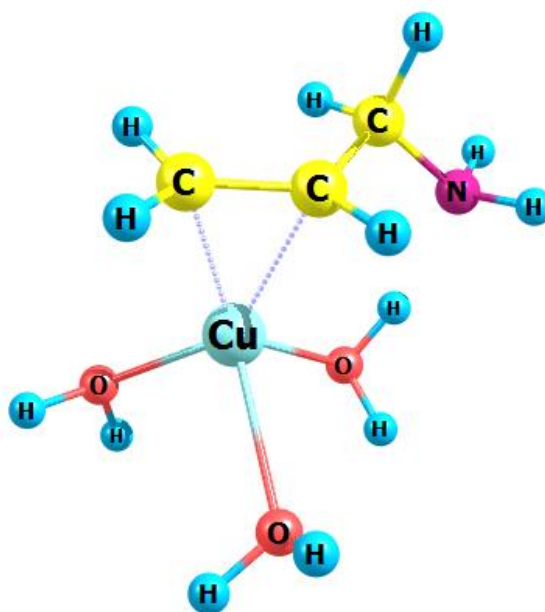


Рис.1. 3d-модель π -комплексу $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3\pi\text{-AllylA}$

Джерело: розроблено автором

Таким чином, досліджена електрохімічна система представляється перспективною при вирішенні проблеми стабілізації нанорозмірних елементів кристалічної структури міді та відкриває перспективи для розробки методів формування нанодисперсного мідьорганічного порошку. Наступним етапом роботи буде проведення експериментального дослідження електрохімічної кінетики за допомогою циклічної вольтамперометрії.

Список використаних джерел:

1. Мікробіологічні властивості дисперсії на основі міді, отриманої катодним осадженням у присутності акрилової кислоти / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, Н.Д. Стець, О.С. Стець, А.І. Щукін // Вісн. Дніпропетр.ун-ту. Серія Хімія. – 2014. – Т. 22. – № 2. – С. 47-17.
2. Антибактериальное действие наночастиц меди / И.В. Бабушкина, Е.Г. Чеботарева, В.Б. Бородулин, М. Саккала, Е.В. Бородулина // Вестник РУДН, серия Медицина. – 2012. – № 2. – С. 137-139.
3. Гульченко С.И. Перспективы создания антибактериальных препаратов на основе наночастиц меди / С.И. Гульченко, А.А. Гусев, О.В. Захарова / Вестник ТГУ. – 2014. – Т.19. – № 5. – С. 1397-1399.
4. Разработка и применение нанокompозита меди для инкрустации семян озимой тритикале / В.Е. Древин, Н. А. Филимонова, В. Т. Фомичев, И. А. Кучерова // Известия нижевожского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. – 2018 – Т.49. – № 1. – С. 90-95.
5. Таусарова Б.Р. Целлюлозные текстильные материалы с антибактериальными свойствами модифицированные наночастицами меди / Б.Р. Таусарова, С.М. Рахимова // Химия растительного сырья. – 2018. – №1. – С. 163-169.
6. Варгалюк В. Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, О.С. Орленко // Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія. – 2008. – Вип. 399 – 400. – С. 183-185.
7. Варгалюк В.Ф. Электроосаждение меди в присутствии π -связывающих органических соединений / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонский, О.С. Стець, А.І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234-235.
8. Lee C. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. – 37. – P. 785-789.
9. Barone V. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model / V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi // J. Comput. Chem. – 1998. – Vol. 19. – P. 404-417.
10. Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wave functions containing thirdrow atoms / A. J. H. Wachters // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 52. – P. 1033-1036.
11. Krishnan R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / K. Raghavachari, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 72. – P. 650-654.
12. Frisch M. J. Gaussian 09, Revision C.01 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, et. al. // Gaussian, Inc., Wallingford CT. – 2016.
13. Осокін Є.С. Квантово-хімічний аналіз електровідновлення йонів купруму в присутності бурштинової кислоти / Є.С. Осокін, В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський // Тез. доп. XVI Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпро. – 2018. – С. 164-166.