

УДК 544.18;546.57;547.569

БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МОЛЕКУЛ МЕРКАПТОАНІЛІНІВ ТА ЇХНІХ СРІБНИХ СОЛЕЙ

В. Дутка, І. Самсонова, Н. Давиденко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net*

Напівемпіричним квантово-хімічним методом РМ6 розраховано між'ядерні віддалі, теплоти утворення, дипольні моменти, об'єми та площі молекул меркаптоанілінів і їхніх срібних солей. Будова досліджуваних меркаптоанілінів – близька. Аміногрупа та бензенове кільце лежать в одній площині. На підставі виконаних розрахунків можна прогнозувати, що кут, під яким орієнтуватимуться молекули меркаптоанілінів у самоорганізованих шарах у разі модифікації поверхні срібла, буде близько 90°. Розраховано теплові ефекти процесів модифікації поверхні срібла.

Ключові слова: квантово-хімічні розрахунки, меркаптоанілін, срібло, геометрична структура, електронна структура, теплоти реакції.

Меркаптоаніліни можна успішно використовувати для модифікації поверхні благородних металів [1, 2]. У ході реакції меркаптоанілінів з частинками золота, срібла та іншими можна отримати самоорганізовані шари (СОШ) на їхній поверхні. Дослідженням фізико-хімічних властивостей СОШ присвячено багато праць [3–6].

Більшість праць з вивчення СОШ стосуються дослідження електрохімічної поведінки електродів, модифікованих тіосполуками, тоді як особливостям формування СОШ приділено значно менше уваги. Впливу структури меркаптоанілінів на формування та фізико-хімічні властивості СОШ також не досліджували. Тому наша мета – теоретично дослідити квантово-хімічними методами структуру та електронні властивості меркаптоанілінів і їхніх срібних солей. Результати такого дослідження будуть корисними для прогнозування структури СОШ і фізико-хімічних властивостей меркаптоанілінів, зв'язаних зі сріблом.

Квантово-хімічні розрахунки виконували напівемпіричним методом РМ6 з пакета програм WINMOPAC 2009 із використанням графічного інтерфейсу Winmostar. Напівемпіричний метод квантово-хімічного розрахунку РМ6 дає змогу, на відміну від інших методів, досліджувати молекули, які містять крім атомів (С, О, Н), інші важкі атоми (N, S, Ag). Тому цей метод найліпший для наших сполук. Ми виконували розрахунки для 2-меркаптоаніліну (2-МАН), 3-меркаптоаніліну (3-МАН), 4-меркаптоаніліну (4-МАН) та їхніх срібних солей (2-МАНAg, 3-МАНAg, 4-МАНAg, відповідно).

Числові значення теплот утворення (ΔH_f^{298} , кДж/моль), потенціалів іонізації (I_x), дипольних моментів (D), енергій вищої зайнятої (ВЗМО) та нижчої вакантної (НВМО) молекулярних орбіталей, площ (S , Å²) та об'єму (V , Å³) молекули наведені в табл. 1. За енергією ВЗМО та НВМО розраховували електронний хімічний потенціал

(μ) молекул і жорсткість молекули (η) за формулами $\mu = (E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НВМО}}) / 2$ та $\eta = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$ [7,8].

Наголосимо, що розраховане значення дипольного моменту для 2-МАН дорівнює 1,71 (див. табл. 1) добре збігається зі знайденим експериментально, яке становить 1,69 [9]. У літературі нема експериментальних результатів теплот утворення і дипольних моментів досліджуваних речовин, тому розраховані теоретично значення можуть бути корисними для розрахунків зміни термодинамічних параметрів у ході формування СОШ. Числові значення ΔH_f^{298} для вихідних меркаптоанілінів близькі і є в межах 84,50–93,12 кДж/моль. Заміщення атома водню на атом срібла приводить до суттєвого зростання ΔH_f^{298} (див. табл. 1). Енергія ВЗМО для всіх меркаптоанілінів практично однакова і є в межах від -7,961 до -8,643 еВ. Заміна атома водню у сульфгідрильній групі меркаптоанілінів на атом срібла не змінює енергії ВЗМО, яка дорівнює від -8,538 до -8,795 еВ. Енергія НВМО для вихідних сполук змінюється більше від 0,218 до -0,033 еВ. Числові значення енергії НВМО значно зменшуються для срібних солей меркаптоанілінів і є в межах від 3,403 до 3,675 еВ.

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри меркаптоанілінів та їхніх срібних солей, одержані в ході квантово-хімічних розрахунків

Параметр	4-МАН	3-МАН	2-МАН	4-МАНAg	3-МАНAg	2-МАНAg
ΔH_f^{298} , кДж/моль	93,12	88,58	84,50	197,74	200,66	169,98
D , дебай	3,386	2,166	1,708	4,870	3,394	6,028
I_x , еВ	7,961	8,409	8,643	8,538	8,582	8,664
$E_{\text{ВЗМО}}$, еВ	-7,962	-8,409	-8,643	-8,538	-8,582	-8,795
$E_{\text{НВМО}}$, еВ	0,218	0,198	-0,033	-3,495	-3,675	-3,403
μ , еВ	-4,090	-4,304	-0,305	-2,522	-2,454	-2,696
η , еВ	7,744	8,211	8,676	5,043	4,909	5,392
S , Å ²	157,87	157,96	154,69	179,15	178,34	173,20
V , Å ³	152,71	152,95	150,52	179,07	178,74	178,88

Метод граничних орбіталей, запропонований Фукуї, визначає відносну реакційну активність сполук за енергією молекулярних орбіталей ВЗМО та НВМО [10, 11]. Причому $E_{\text{ВЗМО}}$ зумовлює взаємодію молекули з електроноакцепторами, а $E_{\text{НВМО}}$ – електронодонорами. Позитивна енергія НВМО зумовлює нуклеофільні властивості молекул, а негативна – електрофільні. Судячи з отриманих розрахунків, вихідні молекули меркаптоанілінів можуть виявляти як нуклеофільні, так і електрофільні властивості. Для срібних солей меркаптоанілінів будуть головно характерні електрофільні властивості. Розрахунок числових значень електронного хімічного потенціалу та жорсткості молекул підтверджують цей висновок. Числові значення площі та об'єму молекул вихідних меркаптоанілінів практично однакові. Для срібних солей об'єм та площі молекул зростають на 14,5–18,4 Å³ та на 18,5–20,4 Å², відповідно. Оскільки з атомами срібла взаємодіють S-N групи, то площа, яка відповідатиме меркаптоанілінам, у СОШ буде набагато менша.

Молекули досліджуваних меркаптоанілінів та їхніх срібних солей подібні за будовою. Всі атоми карбону утворюють недеформований плоский шестичленний бензеновий цикл, у якому довжини зв'язків практично однакові і є в межах 1,396–1,427 Å (табл. 2). Як і треба було очікувати, плоскі кути бензинового кільця близькі до 120°. Номери біля атомів (рис. 1) відповідають номерам атомів у табл. 2.

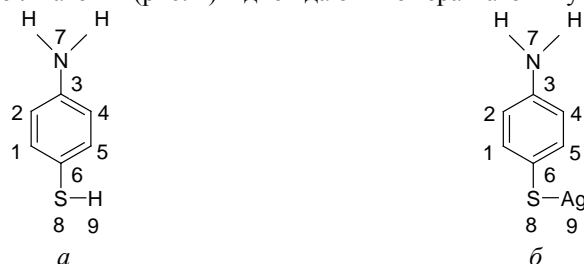


Рис. 1. Нумерація атомів для молекул $C_6H_5NH_2SH$ (а) і $C_6H_5NH_2SAg$ (б)

Довжина зв'язку S–H у всіх меркаптоанілінах близька і становить 1,090 Å.

Таблиця 2

Між'ядерні віддалі (r, Å) та плоскі кути (α , град) в молекулах меркаптоанілінів та їхніх срібних солей

Параметр	4-МАН	3-МАН	2-МАН	4-МАН Ag	3-МАН Ag	2-МАН Ag
rC(3)-N(7)	1,394	1,393	1,404	1,396	1,410	1,361
rC(6)-S(8)	1,756	1,766	1,751	1,732	1,761	1,678
r(S(8)Ag(9))	–	–	–	2,374	2,371	2,462
r(S(8)-H(9))	1,086	1,091	1,092	–	–	–
α C(1)C(2)C(3)	119,5	118,2	120	119,5	118,1	119,6
α C(6)S(8)H(9)	122,6	121,4	120	–	–	–
α C(6)S(8)Ag(9)	–	–	–	96,2	93,1	98,8
α H-N(7)-H	119,9	119,8	119,9	119,8	120,1	120,5

Заміна атома гідрогену на атоми срібла в молекулах досліджуваних сполук приводить до суттєвого зростання довжини зв'язку S–Ag з 2,371 до 2,462 Å (див. табл. 2).

Група NH_2 лежить в одній площині з бензеновим кільцем, при чому кут H–N–H дорівнює $\sim 120^\circ$. Плоский кут між атомами C(6)S(8)Ag(9) в порівнянні з подібним кутом α C(6)S(8)H(9) зменшується від 120,0–122,6° до 93,1–98,8° (див. табл. 2). Ця особливість дає змогу прогнозувати кут, під яким будуть орієнтовані молекули меркаптоанілінів у разі взаємодії їх з поверхнею металевого срібла. Числові значення цього кута залежать від будови меркаптоаніліну є в межах 93,1–98,8° (див. табл. 2).

Розрахунки часткових зарядів на атомах досліджуваних меркаптоанілінів та їхніх срібних солей наведені в табл. 3. Отримані результати підтверджують висновки про високу реакційну здатність досліджуваних сполук.

Частковий заряд на атомі N(7) зростає від -0,554 до -0,504 в разі заміни атома гідрогену в сульфгідрильній групі на атом срібла, тоді як для атома S(8) простежено зворотний ефект (див. табл. 3). Атоми карбону C(1) та C(5) мають невисокі значення часткових зарядів на атомах. Часткові заряди на атомах карбону C(2) та C(4) – високі й практично однакові як для вихідних меркаптоанілінів, так і для їхніх срібних солей.

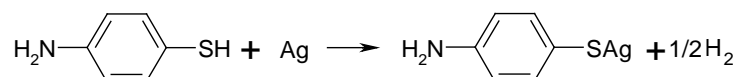
Таблиця 3

Часткові заряди на атомах (за Маллікеном) для досліджуваних молекул

Номер атома	Атом	4-МАН	3-МАН	2-МАН	4-МАНAg	3-МАНAg	2-МАНAg
1	C	-0,005	0,160	0,011	0,033	0,074	0,077
2	C	-0,354	-0,407	-0,356	-0,362	-0,346	-0,367
3	C	0,320	0,359	0,301	0,336	0,287	0,352
4	C	-0,352	-0,399	-0,270	-0,362	-0,320	-0,266
5	C	-0,026	0,043	0,014	0,033	-0,007	0,025
6	C	-0,173	-0,355	-0,295	-0,244	-0,267	-0,269
7	N	-0,544	-0,542	-0,503	-0,504	-0,504	-0,391
8	S	-0,195	-0,219	-0,211	-0,287	-0,356	-0,261
9	H (Ag)	0,181	0,188	0,188	0,182	0,268	-0,136

Результати, наведені в табл. 3, свідчать, що бензенове кільце містить центри, на які можлива як електрофільна, так і нуклеофільна атака. Для атома карбону С(3), зв'язаного з атомом нітрогену, характерний дефіцит електронної густини, яка становить 0,287 – 0,359 і не залежить від типу атома, зв'язаного з атомом сульфуру.

Взаємодія меркаптоанілінів з атомами срібла на поверхні відбувається за схемою



З використанням рівняння Гесса та розрахованих теоретично теплот утворення меркаптоанілінів і їх срібних солей можна обчислити теплоту реакції модифікації поверхні срібла меркаптоанілінами. Теплоти утворення срібла та водню прийняті такими, що дорівнюють нулю. Числові значення ΔH_{xp} реакції меркаптоанілінів з поверхнею срібла наведені в табл. 4. Отримані результати засвідчують, що реакція модифікації поверхні є ендотермічним процесом.

Таблиця 4

Тепловий ефект реакції взаємодії срібла з ізомерами меркаптоаніліну

Реакція	Тепловий ефект реакції, ΔH_{xp} , кДж/моль
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{Ag} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SAg} + 1/2\text{H}_2$	104,62
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})-\text{SH} + \text{Ag} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})-\text{SAg} + 1/2\text{H}_2$	112,08
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})-\text{HS} + \text{Ag} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})-\text{AgS} + 1/2\text{H}_2$	76,86

Отже, на підставі виконаних квантово-хімічних розрахунків можна вивчати реакційну здатність, структуру та прогнозувати особливості взаємодії срібла з меркаптоанілінами.

1. Волков С.А., Ковальчук Є.П., Огенко В.М. та ін. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. К.: Наук. думка, 2008.
2. Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. N 4. P. 1533–1554.
3. Johnson S.R., Evans S.D., Mahon S.W. et al. Alkanethiol molecules containing an aromatic moiety self-assembled onto gold clusters // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 51–57.
4. Sabatani E., Cohen-Boulakia J., Bruening M. et al. Thioaromatic monolayers on gold: a new family of self-assembling monolayers // Langmuir. 1993. Vol. 9. P. 2974–2981.
5. Heister K., Rong H.-T., Buck M. Odd-even effects at the S-metal interface and in the aromatic matrix of biphenyl-substituted alkanethiol self-assembled monolayers // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 6888–6894.
6. Jiang C., Elliot J.M., Cardin D.J. et al. An electrochemical study of 4-aminothiophenol/Pt nanoparticle multilayers on gold // Langmuir. 2008. Vol. 25. P. 534–541.
7. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University, New York, 1989.
8. Jasinski R., Baranski A. Reactivity of (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes in carbo and hetero Diels – Alder reactions with cyclopentadiene: A DFT study // J. Molecular Structure: THEOCHEM. 2010. Vol. 949. P. 8–13.
9. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
10. Hehre W.J., Radom L., Schleyer R., Pople J.A. Ab initio molecular orbital theory. N.Y.: Wiley J. & Sons, Inc., 1986.
11. Atkins P.W., Friedman R.S. Molecular quantum mechanics. Oxford, 1997.

MERCAPTOANILINE MOLECULES AND THEIR SILVER SALTS STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES

V. Dutka, I. Samsonova, N. Davydenko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

The internuclear distances, the heat of formations, the dipole moments, the mercaptoaniline molecules and their silver salts volumes and areas have been calculated by semiempirical quantum-chemical method PM6. It was found that the structure of mercaptoaniline molecules is similar. An amino-group and a benzene ring are in one plane. Based on performed calculations it is possible to predict that after the surface modification the mercaptoaniline molecules in the SAM are oriented almost perpendicular to the silver surface. The heat of formation for the process of the silver surface modification was found.

Key words: quantum-chemical calculations, mercaptoaniline, silver, geometric structure, electronic structure.

**СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ
МЕРКАПТОАНИЛИНОВ И ИХ СЕРЕБРЯНЫХ СОЛЕЙ****В. Дутка, И. Самсонова, Н. Давиденко**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: vdutka@ukr.net*

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМ6 рассчитано межъядерные расстояния, теплоты образования, дипольные моменты, объемы и площади молекул меркаптоанилинов и их серебряных солей. Строение изученных меркаптоанилинов близко. Аминогруппа и бензольное кольцо лежат в одной плоскости. На основании проведенных расчетов можно прогнозировать, что угол, под которым будут расположены молекулы меркаптоанилинов в СОШ, при модификации поверхности серебра близок к 90° . Рассчитано тепловые эффекты процессов модификации поверхности серебра.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, меркаптоанилин, серебро, геометрическая структура, электронная структура.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012