

УДК 544.72

## ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АКРИДИНА И ПРОФЛАВИНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Е.Н. Демяненко\*, Н.Н. Власова, Л.П. Головкова,  
А.Г. Гребенюк, В.С. Куць, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Изучена адсорбция акридина и профлавина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов в зависимости от pH и ионной силы. В рамках электростатической модели комплексообразования на твердофазной поверхности получены константы устойчивости поверхностных комплексов акридинов с неионизированными и диссоциированными силанольными группами кремнезема. Методами квантовой химии рассчитаны энергии переноса протона от гидратного ассоциата (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и поверхности кремнезема к молекулам изученных акридинов, что позволило установить типы центров их протонирования. Определены энергии образования адсорбционных комплексов исследуемых соединений на поверхности кремнезема, а также длины волн и силы осцилляторов электронных переходов в оптическом диапазоне для молекулярной и ионизированной форм профлавина в водном растворе и адсорбированных на поверхности кремнезема.*

### ВВЕДЕНИЕ

Азотсодержащие гетероциклические соединения – широко используются в промышленности, являясь побочными продуктами пиролиза угля, нефти, производства битумных и других материалов [1, 2]. Многие из них обладают антимикробными и противовирусными свойствами, находя широкое применение в качестве бактерицидных препаратов [3]. В то же время они проявляют себя как загрязняющие окружающую среду вещества, будучи потенциальными канцерогенами [4]. Эти соединения обнаружены в грунтовых водах, куда они проникают вследствие антропогенной деятельности [5–7]. В водных растворах такие гетероциклические соединения присутствуют, в основном, в протонированном состоянии, поэтому можно предположить, что они, скорее всего, будут удерживаться на отрицательно заряженных центрах твердофазных поверхностей. Большинство минералов земной коры состоит из силикатов, поверхность которых характеризуется наличием силанольных групп. Вследствие этого поверхность раздела фаз между кремнеземом и раствором электролита может быть использована как модельная система для изучения взаимодействия между

твердым телом и растворенными в водной среде веществами.

В настоящей работе проведено исследование адсорбции из водных растворов акридина (АК) и профлавина (ПФ) на поверхности высокодисперсного кремнезема. Количественные характеристики связывания этих веществ с силанольными группами получены в рамках электростатической модели Штерна по программе GRFIT [8] по данным адсорбционных экспериментов. Для идентификации центров протонирования в молекулах производных акридина и возможного строения их адсорбционных комплексов, а также для определения параметров электронных спектров проведены квантово-химические расчеты на кластере High-Performance Computing Center NTUU "KPI".

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

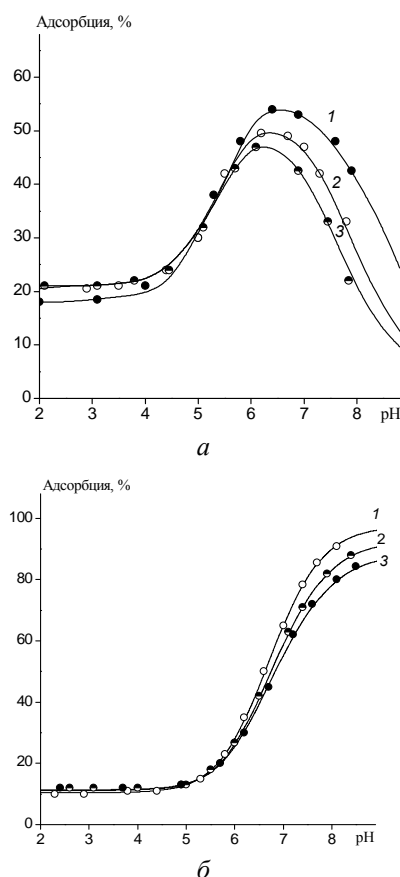
В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем — аэросил А-300 (г. Калуш, Украина) с удельной поверхностью  $300 \pm 20$  м<sup>2</sup>/г, акридин гидрохлорид и 3,6-диаминоакридин гемисульфат гидрат (профлавин) (все – «ч.д.а.» Fluka, Швейцария), NaCl («ч.д.а.», Fluka, Швейцария), а

\*контактный автор *Demianenko\_EN@mail.ru*

также стандарт-титры NaOH и HCl (Titrisol, Merck, Германия).

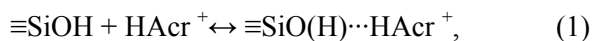
Адсорбцию АК и ПФ изучали в статических условиях при температуре  $296 \pm 1$  К в зависимости от pH и ионной силы раствора; для этого были приготовлены серии образцов со значениями pH в интервале от 2 до 8, содержащие кремнезем, адсорбат и фоновый электролит NaCl (0.01, 0.05 и 0.1 М). Суспензии выдерживали в течение 1 ч и после измерения pH отделяли кремнезем центрифугированием (8000 об/мин, 20 мин). Концентрацию АК и ПФ в равновесных растворах определяли спектрофотометрически (Spectord M-40, Германия). Предварительно была изучена зависимость спектров поглощения растворов адсорбатов от концентрации и pH. Величины адсорбции акридинов рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций и выражали в процентах адсорбции.

Как видно из рис. 1, в области pH 2–5 величины адсорбции АК и ПФ практически не зависят от ионной силы, что позволяет сделать предположение о взаимодействии молекул адсорбатов с недиссоциированными силанольными группами. При  $\text{pH} > 5$  величина адсорбции случае АК (рис. 1, а) проходит через максимум (в области pH 6-6.5), тогда как для ПФ монотонно растет (рис. 1, б). В области  $\text{pH} > 6$  при возрастании концентрации фонового электролита (увеличении ионной силы) величина адсорбции уменьшается. В интервале pH от 2 до 8 ПФ присутствует в растворе в виде однозарядного катиона. (Константа отщепления протона от протонированной формы ПФ составляет  $\text{p}K_a = 9.5$  [9]). В растворе АК до pH 5.6 преобладает однозарядный катион, а выше этого значения повышается концентрация нейтральных молекул АК ( $\text{p}K_a = 5.6$  [3]). По-видимому, катионы обоих акридинов конкурируют с ионами натрия за диссоциированные силанольные группы, располагаясь в том же адсорбционном слое, что и катионы фонового электролита, и образуя внешнесферные поверхностные комплексы. Уменьшение величины адсорбции АК при  $\text{pH} > 6$  свидетельствует о том, что его молекулы не адсорбируются на поверхности кремнезема.



**Рис. 1.** Адсорбция акридина (0.1 мМ, 10 г/л SiO<sub>2</sub> (а)) и профлавина (0.05 мМ, 2 г/л SiO<sub>2</sub> (б)) на поверхности кремнезема из водных растворов NaCl: 0.01 (1); 0.05 (2); 0.1 М (3). Кружки – экспериментальные значения адсорбции, линии – адсорбционные кривые, рассчитанные по программе GRFIT

Для количественной обработки адсорбционных данных была использована основная модель комплексообразования Штерна [10] и программа GRFIT. Адсорбционные кривые были использованы для расчета величин константы равновесия реакций:



$$K_1^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SiO}(\text{H}) \cdots \text{HAc}^+]}{[\equiv\text{SiOH}][\text{HAc}^+]} \exp(F\Psi_\beta / RT),$$



$$K_2^{\text{int}} = \frac{[\equiv\text{SiO}^- \text{HAc}^+][\text{H}^+]}{[\equiv\text{SiOH}][\text{HAc}^+]} \exp(F(\Psi_\beta - \Psi_0) / RT),$$

где  $\text{HAc}^+$  – обозначение катионов АК или ПФ,  $\Psi_0$  и  $\Psi_\beta$  – значения потенциалов 0 – и  $\beta$  – плоскостей в соответствии со строением поверхностного слоя по модели Штерна, F –

число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

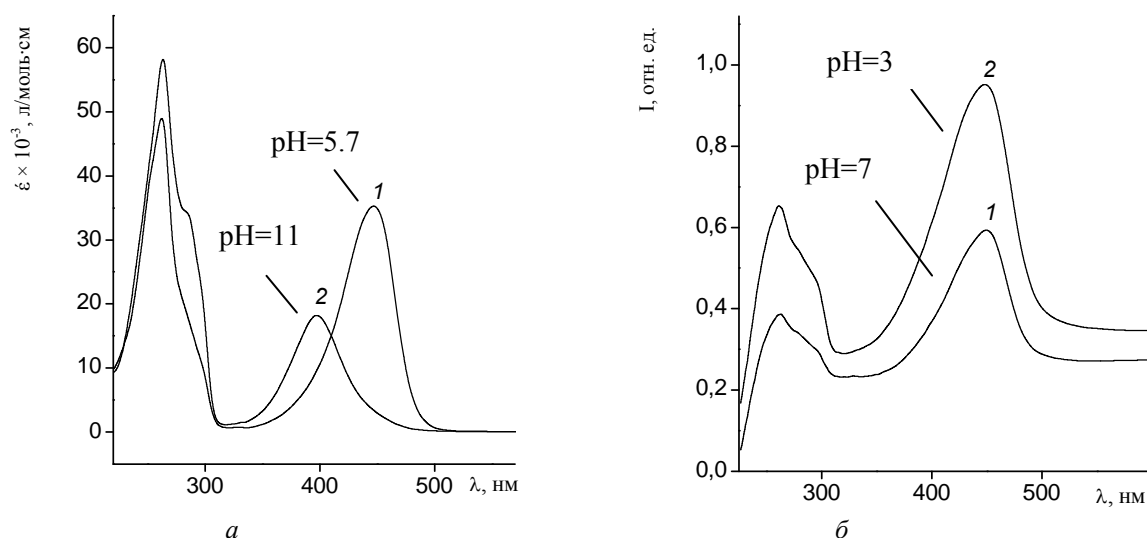
Подбор величин константы равновесия реакций комплексообразования выполнялся таким образом, чтобы рассчитанные адсорбционные кривые как можно лучше совпадали с экспериментально полученными кривыми зависимости адсорбции от pH. Поверхностные комплексы, образованные по реакции (1), формируются за счет водородных связей, в то время как основным вкладом в комплексообразование по реакции (2) является электростатическое взаимодействие. Оба типа этих комплексов внешнесферные, поэтому для комплексов второго типа возможна конкуренция с ионами натрия.

Учет константы диссоциации силанольных групп в уравнении (2) дает возможность рассчитать константы устойчивости комплексов, образованных катионами акридина и диссоциированной силанольной группой. Сравнение констант устойчивости комплексов с нейтральными и диссоциированными силанольными группами показывает, что комплексы, образованные за счет электростатических взаимодействий, значительно прочнее, причем адсорбционные комплексы, образованные ПФ, стабильнее, чем соответствующие комплексы АК.

**Таблица 1.** Константы равновесия реакций на поверхности кремнезема при адсорбции акридина и профлавина из водных растворов

Реакции на поверхности	lgK±0.05	
$\equiv\text{SiOH} \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-7.5 [11]	
$\equiv\text{SiOH} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+ + \text{H}^+$	-7.0 [11]	
	акридин	профлавин
$\equiv\text{SiOH} + \text{HAc}^+ \leftrightarrow \leftrightarrow \equiv\text{SiO}(\text{H}) \cdots \text{HAc}^+$	1.71	2.15
$\equiv\text{SiO}^- + \text{HAc}^+ \leftrightarrow \leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- \text{HAc}^+$	3.30	3.90

Как видно из рис. 2, а, переход от молекулярной формы к протонированной сопровождается существенным bathochromным сдвигом полосы поглощения в видимой области от 395 до 447 нм. Спектры поглощения ПФ (рис. 2, б), адсорбированного на поверхности кремнезема из растворов с pH 7 (1) и 3 (2), практически не зависят от pH, а положение и соотношение интенсивностей данных полос соответствуют полосам спектра поглощения катиона ПФ (рис. 2, а). Это также подтверждает предположение о том, что ПФ адсорбируется на поверхности кремнезема только в виде катиона.



**Рис. 2.** Спектры поглощения профлавина в водном растворе (а): протонированная форма (1), молекулярная форма (2); адсорбированного на поверхности кремнезема (б) из растворов со значением pH 7(1) и 3(2)

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ  
ПРОТОНИРОВАНИЯ В МОЛЕКУЛАХ  
АКРИДИНА И ПРОФЛАВИНА  
(3,6-ДИАМИНО-АКРИДИНА)

Метод «сравнения сродства к протону».

Если в молекуле АК единственно возможным центром протонирования является атом азота в гетероциклическом кольце, то в молекуле ПФ содержится три атома азота: один в гетероцикле и два в аминогруппах.

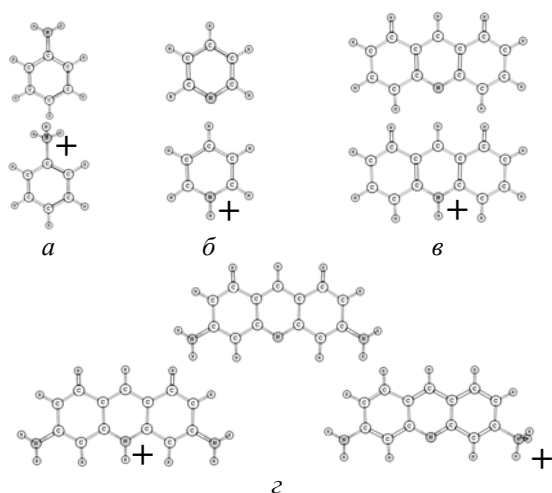


Рис. 3. Молекулы исследованных нейтральных оснований и соответствующих им катионов: анилин – а, пиридин – б, акридин – в, профлавин – г

Для определения центров протонирования молекулы ПФ, энергии протонирования, а также выяснения возможных причин bathochromic смещения полос поглощения при протонировании молекулы ПФ в водной среде и на поверхности кремнезема были выполнены соответствующие квантовохимические расчеты.

Оптимизация геометрических параметров нейтральных молекул родственных соединений: анилина, пиридина, АК, ПФ и их катионов, образованных присоединением протона к атомам азота этих молекул (рис. 3), осуществлена методом Хартри-Фока-Рутана с базисным набором 6-31++G (d,p) по программе USGAMESS [12].

Сродство к протону для газовой фазы (энергия протонирования) определялось как разность полных энергий катиона и нейтрального основания соответствующего соединения [13]. Расчет свободной энергии Гиббса осуществлялся с учетом вкладов от нормальных колебаний, полученных в гармоническом приближении, вращательных и трансляционных степеней свободы при 298 К [14].

Таблица 2. Энергетические характеристики протонирования органических оснований

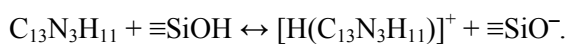
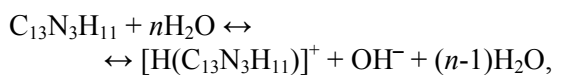
Соединение	Энергия протонирования ΔE, кДж/моль	ΔG протонирования, кДж/моль	Экспериментальные значения констант протонирования pK <sub>a</sub> [15]
анилин	929.8	889.6	4.6
пиридин	982.3	943.6	5.2
акридин	1035.2	998.5	5.6
профлавин (пиридиновый N)	1104.3	1070.8	
профлавин (аминный N)	947.5	910.3	9.5

Рассчитанные величины сродства к протону и значение ΔG протонирования анилина, пиридина и АК (табл. 2) коррелируют с экспериментальным значением констант протонирования (коэффициент корреляции  $r = 0.993$ ) и дают основания полагать, что пиридиновый атом азота легче протонируется, чем аминный. Действительно, коэффициент корреляции линейной зависимости между величинами ΔG и pK<sub>a</sub> для ряда

анилин, пиридин, АК и ПФ равен 0.910, если для ПФ выбрать величину ΔG протонирования пиридинового атома азота. Если же взята величина ΔG протонирования аминного атома азота, то  $r = 0.195$ .

Перенос протона от гидратного ассоциата и от кластерной модели кремнезема к молекуле ПФ. Поскольку протонирование ПФ происходит в водной среде (источником протона служит молекула воды), основность его атомов азота

рассчитывалась с учетом участия в переносе протона молекул  $H_2O$ . Термодинамические характеристики переноса протона от протонодонорной молекулы, входящей в состав гидратного комплекса, и от силанольной группы кремнезема, были рассчитаны для реакций:



В работе [16] показана возможность образование стабильного комплекса с разделенными зарядами  $NH_4^+ \cdots (H_2O)_3 \cdots OH^-$  при взаимодействии молекулы аммиака с четырьмя молекулами воды. Аналогичная ситуация наблюдалась также при рассмотрении протолитического равновесия аммиака на поверхности кремнезема [17]. Поэтому в данной работе рассматривались модели, включающие четыре молекулы воды.

Изменение энергии при переносе протона равно разности полных энергий комплексов в двух состояниях – с переносом протона (протонированное) и без его переноса (молекулярное). В рамках предлагаемого подхода учитывается не только энергия, освобожденная при протонировании рассмотренных оснований, но и энергия, которая затрачивается при отрыве протона от гидратного комплекса или от силанольной группы. Учет статистических поправок к величинам полной энергии оптимизированных моделей дает возможность рассчитать изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) этого процесса. В целях экономии компьютерного времени в расчетах использовался минимальный валентно-расщепленный базисный набор, дополненный поляризационными функциями (3-21G(d,p)). Учет среды проводился в рамках континуального приближения (PCM) [18].

Расчет энергии протонирования молекулы ПФ осуществлялся в двух вариантах. В первом – рассматривалось взаимодействие водного кластера  $(H_2O)_4$  с молекулой ПФ, в котором в качестве протонодонора принимал участие атом водорода одной из молекул воды, а роль протонакцептора играл пиридиновый атом азота, тогда как во втором – протонакцептором служил аминный атом азота (рис. 4). Из рис. 4, а, б видно, что комплекс с разделенными зарядами более «тесный», чем молекулярный, и образование

его происходит при перемещении двух протонов Н2 и Н4. Расчеты показывают (табл. 3), что этот процесс эндотермический и изменение свободной энергии Гиббса составляет 85.8 кДж/моль. При этом образуются структуры с разделением зарядов, между центрами локализации которых размещены три молекулы воды. При использовании меньшего количества молекул воды локализовать протонированную форму ПФ не удалось. Во втором варианте, как и в первом, протонирование происходит при перемещении двух протонов Н2 и Н4 к аминному атому азота молекулы ПФ (рис. 4, в, з). Изменение свободной энергии Гиббса при образовании этого комплекса выше, чем в первом случае на 15.8 кДж/моль (табл. 3).

В предположении, что молекула ПФ взаимодействует с кремнеземом при участии молекул воды, была рассчитана равновесная структура гидратированных адсорбционных комплексов молекулярных и протонированной форм ПФ, а также моделей поверхности кремнезема. В качестве последней в адсорбционных комплексах с ПФ использовали кластер  $Si_8H_8O_{20}$  [19] с равноценными силанольными группами (рис. 5, 6).

Расчет энергии переноса протона от силанольной группы поверхности кремнезема к молекуле ПФ был проведен в супермолекулярном приближении при учете трех молекул воды в рамках приближения РСМ.

Данные табл. 3 показывают, что протонирование пиридинового атома азота молекулы ПФ более выгодно на 16.3 кДж/моль, чем аминного атома азота. Несмотря на то, что поверхность кремнезема имеет более высокую протонодонорную способность, нежели молекула воды, перенос протона от кластера  $Si_8H_8O_{20}$  к молекуле ПФ эндотермический при протонировании как пиридинового, так и аминного атомов азота, хотя  $\Delta G$  этого процесса существенно ниже (табл. 3).

*Перенос протона от гидратного кластера  $(H_2O)_4$  и от кластерной модели кремнезема к молекуле АК.* В этом комплексе между атомом азота молекулы АК и атомом водорода одной из молекул кластера воды в молекулярном состоянии образуется слабая водородная связь ( $I_{N \cdots H4} = 1.995 \text{ \AA}$ ). Длина связи (O3–H4) в молекуле воды составляет 0.953  $\text{\AA}$ , что на 0.031  $\text{\AA}$  больше, чем в

изолированной молекуле воды. Локализация комплекса с разделенными зарядами, состоящего из молекулы АК с протонированным атомом азота и диссоциированной гидроксильной группы  $\text{HO}^-$ , осуществляется при учете трех молекул воды (рис. 7, б). В данном комплексе связь ( $\text{H}_2\text{--O}_3$ ) молекулы воды удлиняется до 1.014 Å. Водородная связь между гидроксильной группой и атомом водорода ( $\text{H}_2$ ) молекулы воды, координирующей перемещенный к молекуле АК протон, оказалась короче связи в молекулярном комплексе ( $l_{\text{O}_1\cdots\text{H}_2} = 1.466 \text{ \AA}$ ), однако длиннее аналогичной связи (рис. 3, а) в комплексе ПФ

(1.440 Å), что свидетельствует о меньшей ее прочности вследствие более низкой основности пиридинового атома азота АК, чем ПФ. Изменение энергии Гиббса переноса протона от гидратного ассоциата  $(\text{H}_2\text{O})_4$  к атому азота молекулы АК составляет 121 кДж/моль. Это на 35.2 кДж/моль больше аналогичной величины реакции с участием пиридинового и на 19.4 кДж/моль с участием аминного атома азота молекулы ПФ (табл. 3), что коррелирует с экспериментально определенными константами протонирования АК ( $\text{p}K_a = 5.6$ ) и ПФ ( $\text{p}K_a = 9.5$ ).

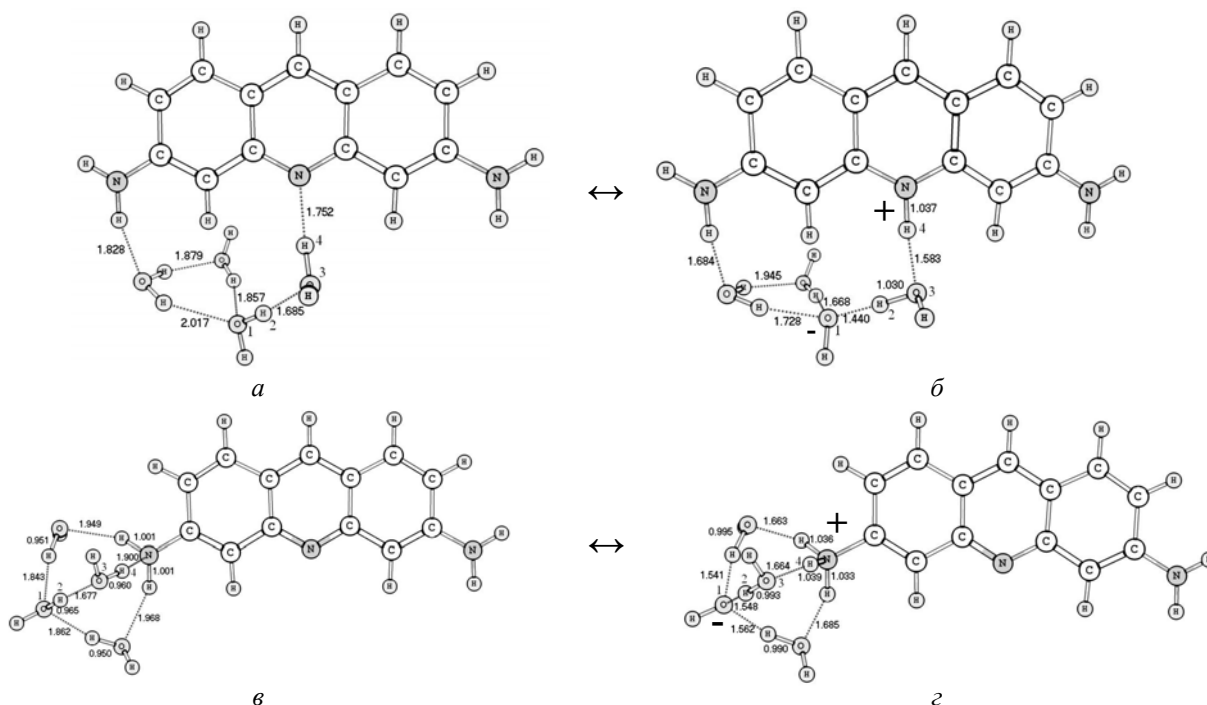


Рис. 4. Равновесные структуры циклических комплексов молекулы профлавина с кластером  $(\text{H}_2\text{O})_4$  в состояниях без переноса протона (а, в) и с его переносом к пиридиновому атому азота (б) и к аминному атому азота (г) (цифрами показаны длины связей в Å)

Таблица 3. Изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль) при переносе протона от молекул воды кластера  $(\text{H}_2\text{O})_4$  и от поверхности кремнезема к молекуле профлавина

Состояние красителя	Пиридиновый атом азота	Аминный атом азота
профлавин в водной среде	85.8	101.6
профлавин на поверхности кремнезема	15.3	31.6
акридин в водной среде	121.0	—
акридин на поверхности кремнезема:		
канал 1 (с изменением к.ч.)	105.9	—
канал 2 (без изменения к.ч.)	67.1	—

Замена в межмолекулярном комплексе  $\text{AK}\cdots(\text{H}_2\text{O})_4$  гидроксильной группы на депро-

тонированную силанольную группу кластера  $\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_2$  позволяет получить ионную форму

межмолекулярного комплекса АК...кремнезем (рис. 8, в), в которой атом кислорода силинольной группы четырехкоординированный. Молекулярную структуру на поверхности кремнезема, которая была бы аналогична структуре, изображенной на рис. 7, а, локализовать не удалось. Однако были локализованы молекулярная и ионная структуры (рис. 8, а, б), в которых атом кислорода силинольной группы трехкоординированный.

Полученные результаты стимулируют рассмотрение двух возможных каналов переноса протона от силинольной группы кремнезема к молекуле АК: первый предусматривает изменение координационного числа (к. ч.) атома кислорода силинольной группы, по второму каналу к. ч. атома кислорода остается прежним.

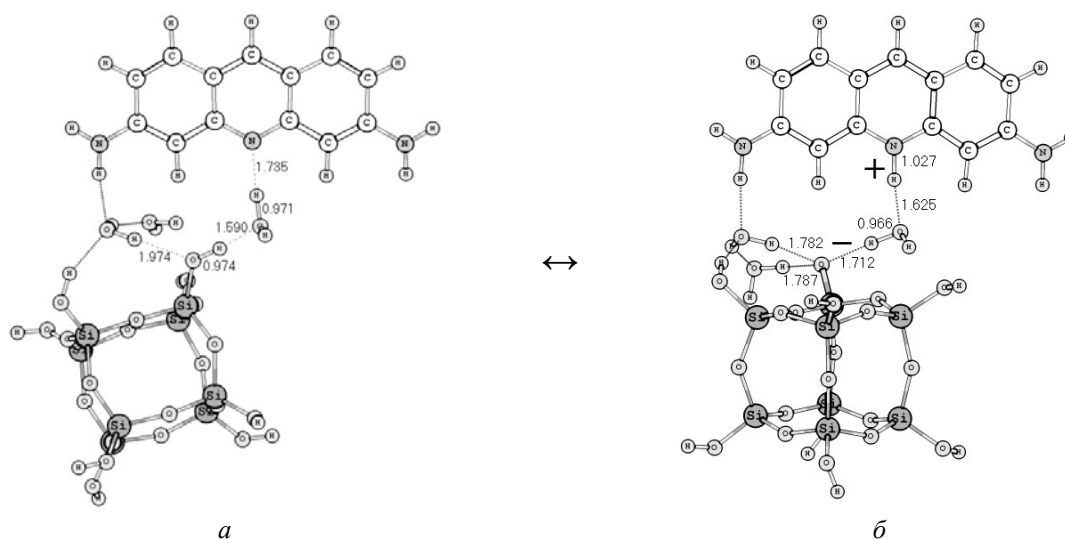


Рис. 5. Равновесные пространственные структуры моделей адсорбированных комплексов молекул профлавина на поверхности кремнезема в состояниях без переноса протона (а) и с его переносом к пиридиновому атому азота (б)

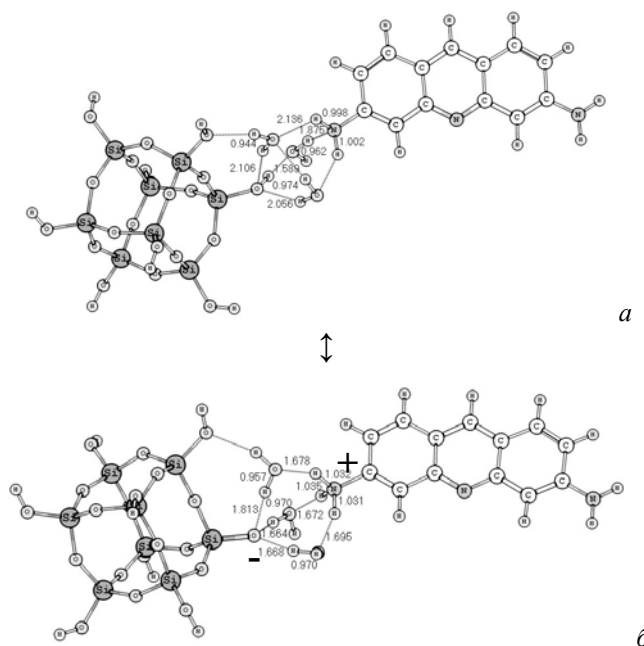


Рис. 6. Равновесные пространственные структуры моделей адсорбционных комплексов молекул профлавина на поверхности кремнезема в состояниях без переноса протона (а) и с его переносом к аминному атому азота (б)

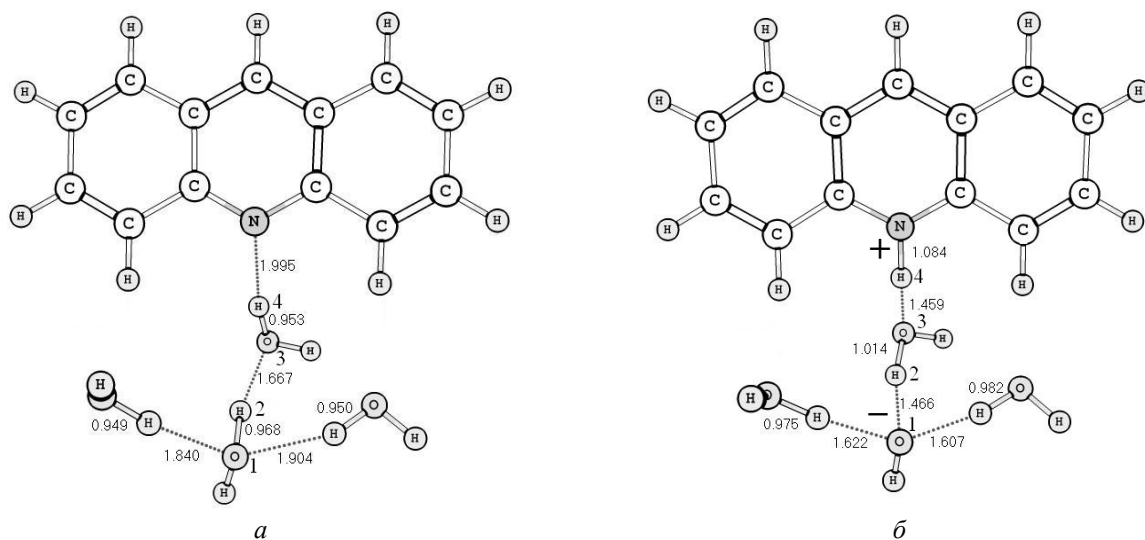


Рис. 7. Равновесные структуры комплексов молекулы акридина с кластером  $(\text{H}_2\text{O})_4$  в состояниях без переноса протона (а) и с его переносом (б)

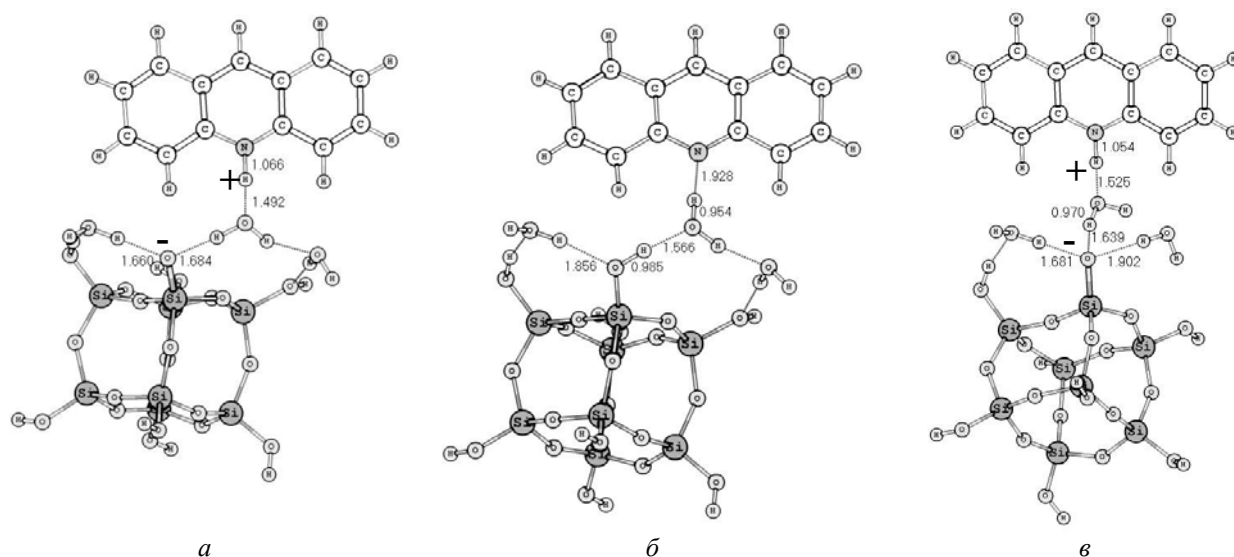


Рис. 8. Равновесные пространственные структуры моделей адсорбированных комплексов молекул акридина на поверхности кремнезема в состояниях без переноса протона (а) и с его переносом к пиридиновому атому азота (б, в)

Согласно данным табл. 3,  $\Delta G$  при переносе протона от силанольной группы кремнезема к молекуле АК по первому каналу составляет 105.9 кДж/моль, а по второму 67.1 кДж/моль. При этом  $\Delta G$  протонирования АК за счет протона силанольной группы на 51.8 кДж/моль выше, чем в случае ПФ.

Расчет электронных спектров молекулярной и протонированной форм ПФ в водном растворе и на поверхности кремнезема. Для расчета электронных спектров молекулярной и протонированной формы ПФ использованы структуры,

приведенные на рис. 4 и 5, так как протонирование пиридинового атома азота молекулы ПФ предпочтительней, чем аминного.

Согласно [20, 21], наиболее приемлемым для расчета электронных спектров в настоящее время считается метод TDDFT (нестационарная теория функционала плотности). Поэтому пространственное строение кластеров, моделирующих молекулярную и протонированную формы ПФ в водном растворе и в составе адсорбционных комплексов на поверхности кремнезема, было дополнительно оптимизи-



ровано в рамках метода теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p). Внешнее поле растворителя учитывалось в рамках модели РСМ. Пренебрегая релаксацией пространственного строения при переходе электронов с

занятых на вакантные молекулярные орбитали (МО), определили различия в энергиях МО ( $\epsilon_i$ ) молекулярной и протонированной форм ПФ и сопоставили их с экспериментальными электронными спектрами поглощения.

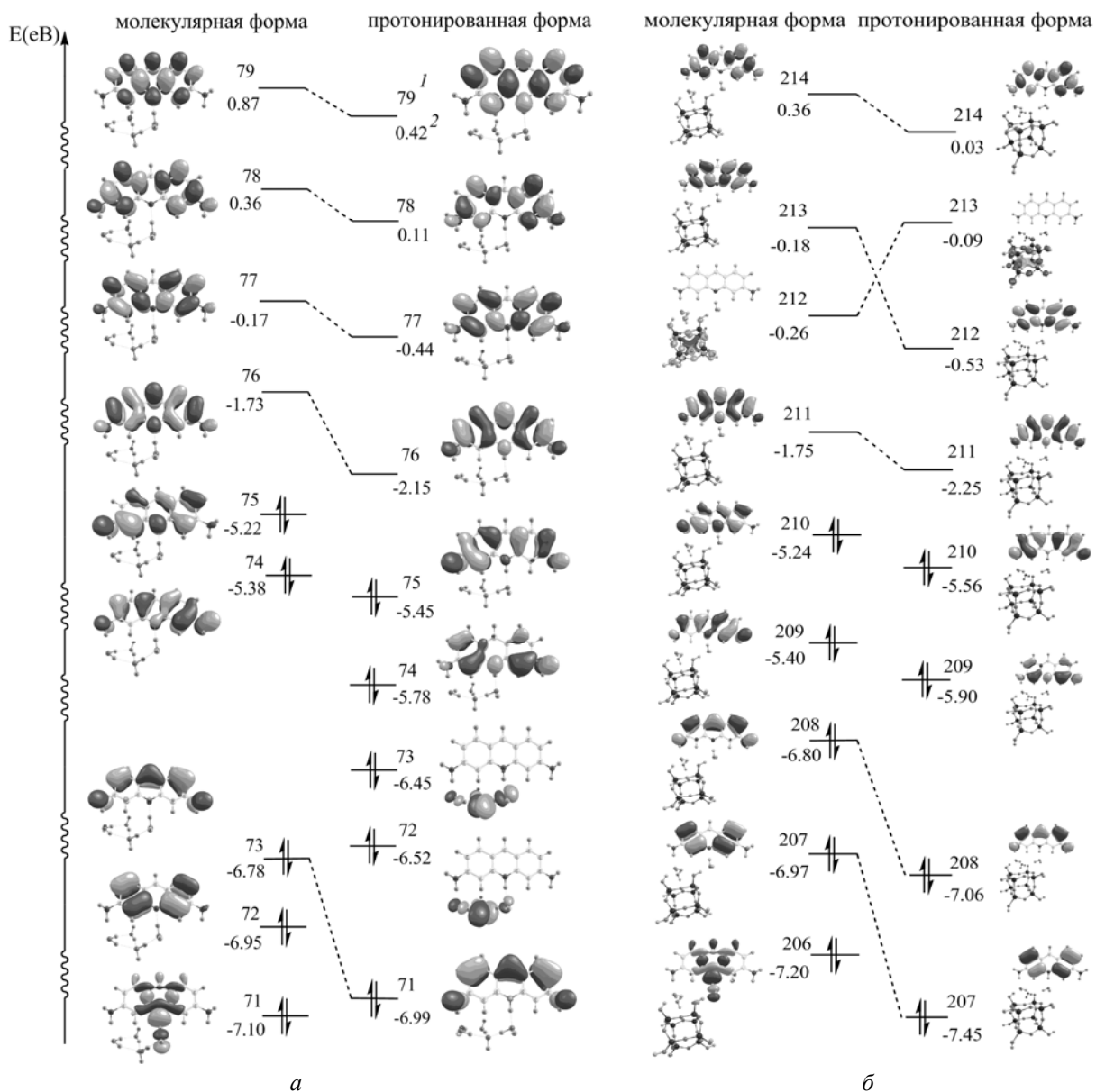


Рис. 9. Одноэлектронные уровни энергии оптически активных МО молекулярной и протонированной форм профлавина в водном растворе (а) и на поверхности кремнезема (б): <sup>1</sup> – порядковый номер МО, <sup>2</sup> – ее энергия в эВ

Как видно из рис. 9, а, в протонированной форме ПФ разность энергий верхней занятой и нижней вакантной МО ( $\Delta E_f$ ) на 0.2 эВ меньше аналогичной величины для молекулярной формы. Это может служить подтверждением экспериментально наблюда-

емого смещения полос поглощения в красную область при переходе от протонированной формы ПФ к молекулярной (рис. 2).

В электронных переходах профлавина как в водном растворе, так и в адсорбированном

состоянии на поверхности кремнезема не участвуют МО, локализованные на молекулах воды или на кластере кремнезема (рис. 9). В адсорбированном состоянии на поверхности кремнезема  $\Delta E_f$  протонированной формы ПФ на 0.18 эВ (рис. 9, б) больше аналогичной величины молекулярной формы.

Анализ разностей  $\epsilon_i$  молекулярной и протонированной форм ПФ позволил выявить переходы, определяющие вид электронных спектров. Из табл. 4 видно, что рассчитанные спектры молекулярной и протонированной форм ПФ в водном растворе должны содержать две полосы, что и отмечается в эксперименте (рис. 2). Мы полагаем, что полосам с длинами волн 255 и 260 нм в экспериментальных спектрах (1) и (2) (рис. 2, а) соответствуют рассчитанные пики при 246.7 нм (для молекулярной формы ПФ) и 245.7 нм (для протонированной формы), имеющие максимальную силу осциллятора. Полосе в экспериментальном спектре, снятом для раствора при рН 11 (2) с длиной волны 395 нм, на рис. 2 соответствует рассчитанный пик с длиной волны 375.8 нм.

Он формируется в результате одноэлектронного перехода  $\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{76}$  (рис. 9, а), при этом разность  $\epsilon_i$  между  $\pi^*_{76}$  и  $\pi_{75}$  составляет 3.65 эВ. Экспериментальной полосе с длиной волны 448 нм (1) (при рН 5.7) в протонированной форме ПФ соответствуют два пика с силой осциллятора больше 0.1. Это пики с длинами волн 387.5 и 410.0 нм, которым отвечают переходы  $\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{76}$  ( $\Delta\epsilon_i = 3.63$  эВ) и  $\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{76}$  ( $\Delta\epsilon_i = 3.3$  эВ). Сравнение разности  $\epsilon_i$  МО  $\pi^*_{76}$  и  $\pi_{74}$  с однотипной локализацией по атомам в молекулярной и протонированных формах ПФ показывает, что в протонированной форме при переходе электрона с  $\pi_{74}$  на  $\pi^*_{76}$  МО поглощается на 1.42 эВ меньше энергии, чем при аналогичном переходе в молекулярной форме. Кроме того, для перехода  $\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{76}$  необходимо еще меньше энергии, чем для перехода  $\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{76}$ . Все это может быть обоснованием возможной причины батохромного сдвига в протонированной форме ПФ в водном растворе по сравнению с молекулярной.

**Таблица 4.** Параметры теоретически рассчитанных электронных спектров молекулярной (а) и протонированной (б) форм профлавина в водном растворе и экспериментальных спектров поглощения растворов молекулярной формы (рН 11) и катиона профлавина (рН 5.7)

Расчет			Экспериментальные данные	
$\lambda$ , нм	сила осциллятора <sup>#</sup>	переход	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ , л/моль·см
молекулярная форма ПФ (а)				
243.2	0.119	$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{78}$		
		$\pi_{72} \rightarrow \pi^*_{76}$		
<u>246.7</u>	<u>1.285</u>	$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{77}$		
		$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{77}$		
254.7	0.127	$\pi_{73} \rightarrow \pi^*_{76}$	255	59
		$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{77}$		
281.7	0.109	$\pi_{72} \rightarrow \pi^*_{76}$		
		$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{77}$		
<u>375.8</u>	<u>0.283</u>	$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{76}$	395	18
протонированная форма ПФ (б)				
238.1	0.196	$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{77}$		
		$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{79}$		
<u>245.7</u>	<u>0.978</u>	$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{77}$		
		$\pi_{71} \rightarrow \pi^*_{76}$	260	49
262.9	0.136	$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{76}$		
		$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{78}$		
<u>387.5</u>	<u>0.317</u>	$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{76}$		
		$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{76}$	448	36
<u>410.0</u>	<u>0.146</u>	$\pi_{74} \rightarrow \pi^*_{76}$		
		$\pi_{75} \rightarrow \pi^*_{76}$		

# - приведены переходы, силы осцилляторов которых превышают 0.1

**Таблица 5.** Параметры рассчитанных электронных спектров молекулярной и протонированной форм профлавина на поверхности кремнезема и экспериментальных спектров поглощения профлавина, адсорбированного на поверхности кремнезема из растворов при рН 7.0 (1) и 3.0 (2), (рис. 2, б)

Расчет			Экспериментальные данные	
$\lambda$ , нм	сила осциллятора <sup>#</sup>	переход	$\lambda$ , нм	$I$ , отн. ед.
молекулярная форма ПФ				
<u>246.4</u>	<u>1.334</u>	$\pi_{210} \rightarrow \pi_{213}^*$		
		$\pi_{207} \rightarrow \pi_{211}^*$		
253.7	0.150	$\pi_{208} \rightarrow \pi_{211}^*$		
		$\pi_{209} \rightarrow \pi_{213}^*$		
281.6	0.104	$\pi_{207} \rightarrow \pi_{211}^*$		
		$\pi_{210} \rightarrow \pi_{211}^*$		
<u>375.9</u>	<u>0.283</u>	$\pi_{209} \rightarrow \pi_{211}^*$		
406.8	0.026	$\pi_{210} \rightarrow \pi_{211}^*$		
протонированная форма ПФ				
237.3	0.303	$\pi_{209} \rightarrow \pi_{212}^*$		
		$\pi_{210} \rightarrow \pi_{215}^*$		
<u>244.7</u>	<u>0.847</u>	$\pi_{209} \rightarrow \pi_{212}^*$	259 (1)	0.65 (1)
		$\pi_{208} \rightarrow \pi_{211}^*$	260 (2)	0.39 (2)
262.8	0.147	$\pi_{210} \rightarrow \pi_{212}^*$		
		$\pi_{210} \rightarrow \pi_{214}^*$		
278.4	0.010	$\pi_{207} \rightarrow \pi_{211}^*$		
		$\pi_{209} \rightarrow \pi_{211}^*$		
<u>386.8</u>	<u>0.296</u>	$\pi_{210} \rightarrow \pi_{211}^*$	445 (1)	0.95 (1)
		$\pi_{209} \rightarrow \pi_{211}^*$	450 (2)	0.59 (2)
<u>402.5</u>	<u>0.182</u>	$\pi_{210} \rightarrow \pi_{211}^*$		

# - показаны пики, силы осцилляторов которых превышают 0.1

Как уже отмечалось, в спектрах поглощения ПФ, адсорбированного на поверхности кремнезема из растворов при рН 3 и 7, наблюдаются практически одинаковые полосы поглощения (1) и (2), которые по положению и соотношению интенсивностей соответствуют спектру поглощения катиона ПФ (рис. 2, б). Полосы поглощения, которые можно было бы отнести к молекулярной форме ПФ, адсорбированной на поверхности кремнезема в диапазоне рН от 3 до 7, экспериментально зафиксировать не удалось. Однако возможность ее существования при значениях рН, при которых кремнезем подвержен деструкции с образованием растворимых силикатов [22], была предсказана. Это свойство кремнезема при моделировании электронных спектров не рассматривалось, поэтому в дальнейшем теоретически рассчитанный спектр для молекулярной формы ПФ на поверхности кремнезема не исследовался.

Расчет электронного спектра ПФ на поверхности кремнезема в протонированной форме засвидетельствовал наличие двух пиков

поглощения с наибольшей величиной силы осциллятора (табл. 5). Их положение можно сравнить с положениями пиков поглощения в электронном спектре, рассчитанном для ионной формы ПФ в растворе (табл. 5). Также, как и в экспериментальных спектрах, пики (1) и (2) с длинами волн около 450 нм (рис. 2, б) соответствуют полосе поглощения (1) (рис. 2, а). В первой полосе пик поглощения с наибольшей величиной силы осциллятора отвечает длине волны 244.7 нм. Он соответствует переходу электрона с МО  $\pi_{209}$  на  $\pi_{212}^*$  (табл. 5), которые по симметрии и типу разложения по атомам однотипны с МО  $\pi_{74}$  и  $\pi_{77}^*$  (рис. 9), ответственными за первую полосу поглощения (245.7 нм) в спектре протонированной формы ПФ в водном растворе. Разность  $\epsilon_i$  орбиталей  $\pi_{209}$  и  $\pi_{212}^*$  в протонированном ПФ, адсорбированном на поверхности кремнезема, составляет 5.37 эВ, и она почти такая же, как и между орбиталями  $\pi_{74}$  и  $\pi_{77}^*$  в протонированном ПФ в водном растворе ( $\Delta\epsilon_{74 \rightarrow 77} = 5.34$  эВ), что согласуется с наблюдаемыми экспериментальными спектрами (рис. 2, б).

Экспериментальные пики поглощения с длинами волн 445 и 450 нм (рис. 2, б) следует соотнести с полосами поглощения в теоретически рассчитанном спектре, которые отвечают длинам волн 386.8 и 402.5 нм. Как видно из табл. 5, за эти две полосы поглощения ответственны переходы электронов с  $\pi_{209}$  на  $\pi^*_{211}$  ( $\Delta E_{209 \rightarrow 211} = 3.65$  эВ) и с  $\pi_{210}$  на  $\pi^*_{211}$  орбиталь ( $\Delta E_{210 \rightarrow 211} = 3.31$  эВ). Орбитали  $\pi_{209}$ ,  $\pi_{210}$ ,  $\pi^*_{211}$ , так же как и в предыдущем случае (по симметрии и типу разложения по атомам), аналогичны МО  $\pi_{74}$ ,  $\pi_{75}$  и  $\pi^*_{76}$  протонированного ПФ в водном растворе (рис. 9), которые участвуют в переходе электронов, отвечающих за формирование полос поглощения 387.5 и 410.0 нм. Это свидетельствует об общности первого и второго пиков электронных спектров протонированной молекулы ПФ как в водном растворе, так и в адсорбированном на поверхности кремнезема состоянии.

#### ВЫВОДЫ

На модельном уровне установлено, что пиридиновый атом азота молекулы ПФ в водном растворе более основной, чем аминный. Подтверждены также экспериментальные факты большей основности ПФ и большей устойчивости его адсорбционных комплексов ПФ по сравнению с АК.

Результаты расчетов подтверждают предположение о том, что адсорбционные комплексы АК и ПФ на поверхности кремнезема внешнесферные, так как взаимодействие между активными центрами поверхности и молекул адсорбатов осуществляется посредством молекулы воды в приповерхностном слое.

Анализ рассчитанных электронных спектров молекулы ПФ в молекулярной форме показал, что в электронных переходах принимают участие МО, локализованные на молекуле ПФ. Молекулы воды и кластер кремнезема влияют только на смещение энергии оптически активных МО, участвующих в однотипных электронных переходах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Leenbeer J.A., Noyes T.I., Stuber H.* Determination of polar organic solutes in oil shale retort water // *Environ. Sci. Technol.* – 1982. – V. 16, N 10. – P. 714–723.
2. *Adams J., Giam C.S.* Polynuclear aza-arenes in wood preservative wastewater // *Environ. Sci. Technol.* – 1984. – V. 18, N 5. – P. 391–394.
3. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения. – Т. 4. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1955. – 539 с.
4. *Acros J.S., Argus M.F.* Molecular geometry and carcinogenic activity of aromatic compounds // *Adv. Cancer Res.* – 1968. – V. 11. – P. 305–471.
5. *Riley R.G., Garland T.R., Shiosaki K. et al.* Alkylpyridines in surface waters, groundwaters, and subsoils of drainage located adjacent to an oil shale facility // *Environ. Sci. Technol.* – 1981. – V. 15, N 6. – P. 697–700.
6. *Steurmer D.H., Ng D.J., Morris C.J.* Organic contaminants in groundwater near an underground coal gasification site // *Environ. Sci. Technol.* – 1982. – V. 16, N 9. – P. 582–587.
7. *Pereira W.E., Rostad C.E., Updegraff D.M., Bennett J.L.* Fate and movement of aza-arenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood heatment chemicals // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1987. – V. 6. – P. 163–176.
8. *Ludwig Chr.* GRFIT, a program for solving speciation problems, evaluation of equilibrium constants, concentrations, and other physical parameters // *Internal Report of University of Bern*, 1992. – 29 p.
9. *Schulman S.G., Naik D.V., Capomacchia A.C., Roy T.* Electronic spectra and electronic structures of some microbials derived from proflavine // *J. Pharm. Sci.* – 1975. – V. 64, N 6. – P. 982–986.
10. *Westall J.C., Hohl H.* A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface // *Advan. Colloid Interface Sci.* – 1980. – V. 12. – P. 265–294.
11. *Власова Н.Н.* Сравнение моделей комплексообразования на поверхности для количественного описания кислотных свойств высокодисперсного кремнезема // *Сб. Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – Вып. 14. – С. 6–15.
12. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* General atomic and molecular electronic-structure system: Review // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
13. *Быков Е.Е., Лавренов С.Н., Преображенская М.Н.* Квантово-химическое исследование зависимости рКа от рассчитанной энергии отрыва для некоторых производных индола и фенола // *Химия гетероцикл. соед.* – 2006. – № 1 (463). – С. 47–50.
14. *Jang Y.H., Sowers L.C., Cuañin T., Goddard W.A.* First principles calculation of pK<sub>a</sub> values for 5-substituted uracils // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 274–280.

15. Albert A., Goldacre R. Ionization of acridine bases // J. Chem. Soc. – 1946. – P. 706–713.
16. Bacelo D.E. Theoretical study of microscopic solvation of ammonia in water clusters:  $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=3, 4$  // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106, N 46. – P. 11190-11196.
17. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантово-хімічне дослідження протолітичної рівноваги амоніаку на поверхні кремнезему // 36. Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 177–181.
18. Cossi A.M., Barone V., Cammi R., Tomasi J. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model // Chem. Phys. Lett. – 1996. – V. 255. – P. 327–335.
19. Roggero I., Civalleri B., Ugliengo P. Modeling physisorption with the ONIOM method: the case of  $\text{NH}_3$  at the isolated hydroxyl group of the silica surface // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 341. – P. 625–632.
20. Runge E., Gross E.K.U. Density-functional theory for time-dependent system // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52, N 12. – P. 997-1000.
21. Ganglong Cui, Weitao Yang Challenges with range-separated exchange-correlation functionals in time-dependent density functional theory calculations // Mol. Phys. – 2010. – V. 108, N 19-20. – P. 2745–2750.
22. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.

Поступила 09.02.2012, принята 26.03.2012

### Дослідження адсорбції акридину і профлавіну на поверхні кремнезему

Є.М. Дем'яненко, Н.М. Власова, Л.П. Головкова, А.Г. Гребенюк, В.С. Куць, В.В. Лобанов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, Demianenko\_EN@mail.ru

Досліджено адсорбцію акридину і профлавіну на поверхні високодисперсного кремнезему з водних розчинів в залежності від рН та іонної сили. В рамках електростатичної моделі комплексоутворення на твердофазній поверхні одержано константи стійкості поверхневих комплексів акридинів з неіонізованими та дисоційованими силанольними групами кремнезему. Методами квантової хімії розраховано енергії перенесення протона від гідратного асоціата  $(\text{H}_2\text{O})_4$  і поверхні кремнезему до молекул досліджених акридинів, що дозволило встановити типи центрів їхнього протонування. Визначені енергії утворення адсорбційних комплексів досліджуваних сполук, а також довжини хвиль та сили осциляторів електронних переходів в оптичному діапазоні для молекулярної та іонізованої форм профлавіну у водному розчині та адсорбованих на поверхні кремнезему.

### Study of acridine and proflavine adsorption on silica surface

E.M. Demianenko, N.N. Vlasova, L.P. Golovkova, A.G. Grebenyuk, V.S. Kuts, V.V. Lobanov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, Demianenko\_EN@mail.ru

The adsorption has been studied of acrydine and proflavine onto superfine silica surface from aqueous solutions as dependent on pH and ionic strength values. The stability constants have been evaluated of acrydine surface complexes with both non-ionized and ionized silanol groups of silica within the framework of the electrostatic model of complex formation on solid surface. The energies of proton transfer from  $(\text{H}_2\text{O})_4$  hydrate associate or silica surface to molecules of studied acridines have been calculated by means of quantum chemistry what gives us an opportunity to elucidate the types of protonation sites in these compounds. The formation energies for the adsorption complexes, wavelengths and oscillator strengths for electron transitions within the optical range for both molecular and ionized forms of proflavine in aqueous solution and of that adsorbed on silica surface have been evaluated.