

СЕКЦИЯ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРНЫХ И КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

ВЫБОР МОДЕЛЬНОГО ПОРФИРИНА ДЛЯ DFT-ИССЛЕДОВАНИЯ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Киселёва Е.С., Фризен А.К. ⁽¹⁾

Башкирский государственный университет
450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

⁽¹⁾ Институт органической химии УНЦ РАН
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

В работах [1], [2] показано, что 5,10,15,20-тетракис(3,5-дитребутилфенил) порфирин (H_2TTbPP) можно использовать в качестве регулятора радикальной полимеризации метилметакрилата. Однако очень низкая концентрация порфирина затрудняет детальное изучение влияния порфирина на полимеризационный процесс экспериментальными методами. В связи с этим актуальным является квантово-химическое исследование. Массивные заместители в мезо-положениях порфирина значительно усложняют проведение расчетов. Целью данной работы является выбор модельного порфирина.

Оптимизацию всех исследуемых структур проводили с использованием программы ПРИРОДА-6 [3] методом PBE/3z [4], [5]. В приближении RB3LYP/6-31G(d,p) проанализированы эффективные заряды порфиринового кольца и граничные молекулярные орбитали для порфиринов с метильными (H_2TMeP), винильными (H_2TVPP), фенильными (H_2TRP) заместителями, а так же с заместителем, который используется в экспериментальных работах [1], [2] – H_2TTbPP . Показано, что эффективные заряды на углеродных атомах порфиринового кольца в H_2TRP и H_2TTbPP близки по значению, в то время заряды в H_2TMeP и H_2TVPP существенно отличаются от зарядов в H_2TTbPP . Обнаружено, что граничные молекулярные орбитали H_2TMeP , H_2TRP и H_2TTbPP внешне практически не отличаются и близки по энергии. В H_2TVPP происходит делокализация электронной плотности на винильные заместители.

Таким образом, установлено, что в качестве модельного порфирина для проведения дальнейших расчетов можно использовать H_2TRP .

1. Насретдинова Р. Н. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии иницилирующих систем «пероксид бензоила – метал-

локомплексы 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-дитребутилфенил) порфирина. Дис. канд. хим. наук. Уфа. 2006. 120 с.

2. Исламова Р. М., Заикина А. В., Насретдинова Р. Н., Пузин Ю. И., Семейкин А. С., Койфман О. И., Монаков Ю. Б. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2006. Т.49. № 5. с.53-56.

3. Laikov D.N. Priroda, electronic structure code. Version 6. – 2006.

4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. № 18. p.3865-3868.

5. Лайков Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности, его применение к решению сложных химических задач. Дис. канд. физ-мат. наук. Москва. 2006. 102 с.

Расчеты выполнены с использованием кластерного суперкомпьютера ИОХ УНЦ РАН. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-12043-офи) и фондом Президента РФ по поддержке научных школ (грант НШ 2186.2008.3).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Кураמיшина О.И., Ширококов И.Б.⁽¹⁾, Фахретдинов П.С., Голубев И.Ю.⁽²⁾

⁽¹⁾Удмуртский государственный университет

426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

⁽²⁾Институт органической и физической химии

Казанского научного центра РАН

420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Большинство ингибиторов коррозии соединения, по своим физико-химическим характеристикам относящиеся к типичным ПАВ, защитное действие которых часто определяется их взаимодействием с коррозионной средой с образованием ионных и мицеллярных растворов. В качестве объекта исследований был выбран ряд веществ, синтезированных в ИОФХ им. Арбузова КазНЦ РАН, относящихся к классу имидазоллиневых. Особенностью данных соединений является то, что они, являясь по своей природе ионогенными ПАВ, содержат значительно число оксиэтиленовых цепочек (от 4 до 12).

Определение температурной зависимости величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) проводили двумя методами: кондуктометрическим и на основании молекулярно-динамического расчета систем с различным соотношением числа молекул ПАВ к воде (от 1:200 до 1:1600) в рамках пакета GROMACS (v.4.0.5) с использованием силовых по-