

# Зміст презентації

## РОЗДІЛ 1. Тема та мета магістерської роботи

Вступ

Тема роботи

Мета роботи

Об'єкт дослідження

Предмет дослідження

## РОЗДІЛ 2 Теоретичні відомості

Квантово-хімічні методи підходи до моделювання

Кластерний метод моделювання

Кремнійорганічні сполуки, отримання та застосування

Золь-гель синтез

Методи розрахунку молекулярних систем

ІЧ та ЯМР спектроскопія

## РОЗДІЛ 3 Розрахункова частина

Оптимізація геометрії

Розрахунок ІЧ спектрів

Квантово-хімічні розрахунки

## РОЗДІЛ 4 Публікації по темі роботи

Публікація 1

Публікація 2

# Вступ

Розрахунок електронної структури та фізичних властивостей певних структур на основі методів квантової хімії є актуальним завданням на сьогодні. Існує велика кількість теоретичних методів розрахунку структур твердого тіла та молекулярних сполук, що відрізняються перш за все принципами, рівнем виконаних апроксимацій, точністю проведених обчислень, вимогами до комп'ютерних ресурсів.

# Тема роботи:

Комп'ютерне моделювання самоорганізації  
сірковмісних силанів під впливом  
комплексоутворюючих катіонів металів 3d- ряду

# Мета роботи

З використанням квантово-хімічних розрахунків дослідити фрагменти поверхні кремнезему сірковмісними комплексотвірними групами складу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_2\text{H}_5$ ; розрахувати константу швидкості хімічної реакції; провести дослід та порівняти отримані експериментальні дані з розрахованими.

# Об'єкт дослідження

- Функціональні групи;
- Крогелі;
- обрані фрагменти поверхні кремнезема, функціоналізовані за допомогою золь-гель методу 3-меркаптопропільними  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$
- $(\text{HO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2 + \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow$   
 $\text{-NH}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}_2\text{O}.$

# Предмет дослідження

Для вирішення поставленої задачі необхідно змоделювати ксерогелі відповідними фрагментами, оптимізувати їх геометрію та розрахувати ІЧ та ЯМР спектри. Після чого є можливим співставлення результатів теоретичного аналізу молекулярних систем з експериментально отриманими даними для реально існуючих структур.

# Квантово-хімічні методи підходи до МОДЕЛЮВАННЯ

Емпіричні методи застосовуються в першу чергу в практичних цілях – для технічних та технологічних розрахунків, а квантово-хімічні методи – головним чином в дослідницьких цілях. В свою чергу, в рамках квантової хімії вибір між неемпіричними (*ab initio*, RHF/UHF, MP2, CC) та напівемпіричними (AM1, PM3, MNDO, INDO, CNDO, ZINDO) методами також визначається цілями дослідження.

# Квантово-хімічні методи підходи до моделювання

Точні методи розрахунку в принципі дозволяють досягти експериментальної точності результатів. Якщо ж експериментальні дані відсутні, то результатами таких розрахунків можна користуватися з достатньою впевненістю. У цих методах не нехтують ніякими вкладами у повну енергію взаємодії.



# Кластерний метод моделювання

Використання кластерного наближення передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні, оскільки їхнє найближче координаційне оточення істотно відрізняється від того, що притаманне внутрішнім атомам. Такі об'єкти можна досліджувати за допомогою стандартних квантово-хімічних методів, розроблених для аналізу молекул. Навіть якщо виділена частина кристала дуже велика, її можна розглядати як гігантську молекулу

# Кластерний метод моделювання

Основним його недоліком є розрив валентних зв'язків граничних атомів, що призводить до нерівномірного розподілу електронної густини на поверхні та в об'ємі кластера. Розрив зв'язків в кластерах оксидів можна компенсувати шляхом замикання кожного атома кисню на атом водню.

# Кремнійорганічні сполуки, отримання та застосування

Кремнійорганічні сполуки уже знайшли використання у сорбційних технологіях, каталізі, хемо- та біосенсорці тощо. Сфера їх застосування може бути значно розширена шляхом глибокого вивчення властивостей та дослідження поверхневого шару одержаних кремнеземних матеріалів. Це завдання можна реалізувати з допомогою сучасних технічних засобів у поєднанні з теорією квантово-хімічних розрахунків, що дозволяє провести обчислення атомної конфігурації, частотного спектру кластерів, їх повних енергій та інших фізичних параметрів, незалежно від експерименту.

# Золь-гель синтез

Експериментальні дослідження неупорядкованої поверхні дозволяють одержати лише деяке приблизне уявлення про її будову. Дати більш ґрунтовні відповіді на багато інших питань можна, застосувавши певні методи квантовохімічного розрахунку з допомогою сучасних комп'ютерних технологій, який базується головним чином на даних про коливальні спектри моделей, спектри ЯМР та хімічний склад.

# Методи розрахунку молекулярних систем

Всі розрахунки багатоатомних систем основані на наближених розв'язках рівняння Шредінгера. Практика висуває дві головні вимоги до рівня наближення та вибору розрахункової схеми. Це, по-перше, достатня відповідність результатів розрахунку результатам експерименту і, по-друге, достатня економічність розрахунків, тобто розумні витрати часу на їх виконання з допомогою ЕОМ. Із двох основних теорій – методу валентних зв'язків та методу молекулярних орбіталей – останній має значну перевагу при реалізації на ЕОМ.

# ІЧ та ЯМР спектроскопія

Метод ІЧ спектроскопії є одним із найважливіших спектральних методів дослідження поверхні функціоналізованих матеріалів на основі кремнезему. Цей метод використовується для ідентифікації функціональних груп на поверхні і дає інформацію про частоту коливань та інтенсивність кожного окремого атома в системі. Зручність виконання таких обчислень дозволяє отримати розгорнуту картину вібрацій та переглянути результат у зручному вигляді з використанням програм-інтерпретаторів (у даній роботі було використано програму ChemCraft).

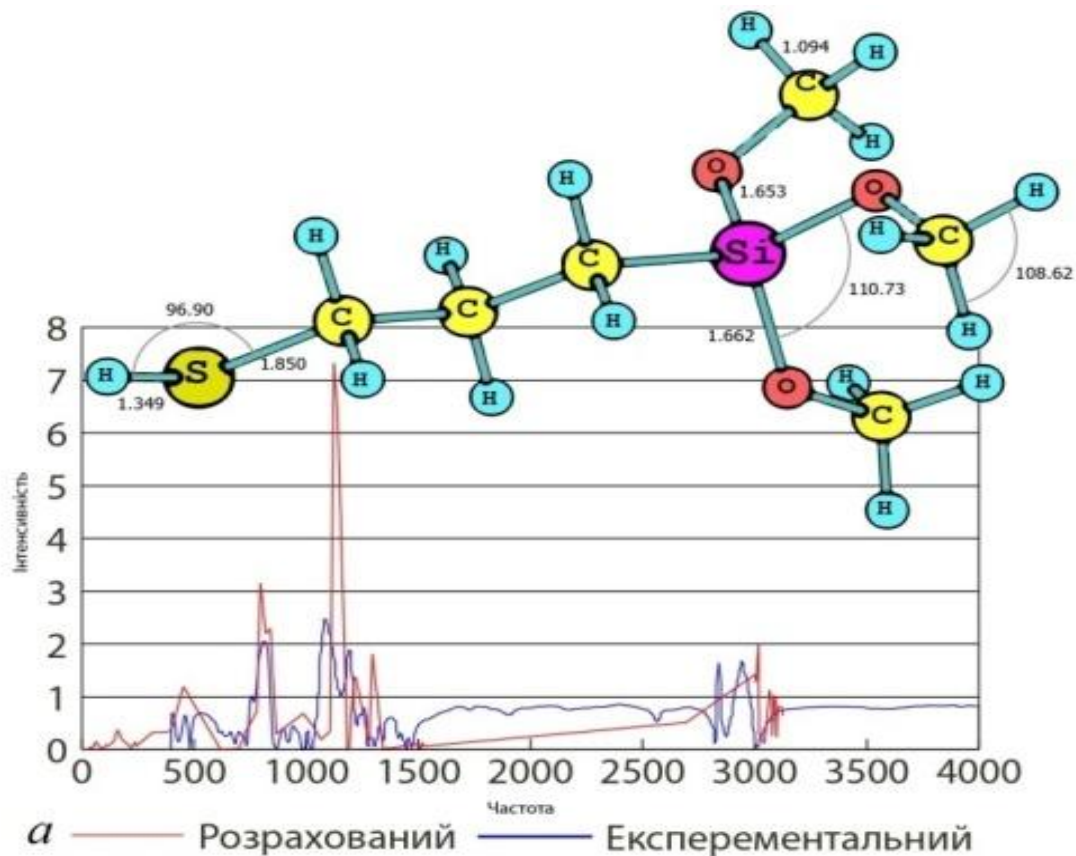
# ІЧ та ЯМР спектроскопія

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) являється поширеним аналітичним методом, що знаходить застосування в сучасній науці як один із основних структурних методів дослідження складних молекулярних систем.

ЯМР представляє собою спектроскопічний аналіз, оснований на вивченні магнітних властивостей атомних ядер. Деякі ядра при розміщенні їх у сильному магнітному полі здатні резонувати на характерних частотах в радіочастотному діапазоні електромагнітного спектру.

# Оптимізація геометрії

Оптимізація геометрії та розрахунок ІЧ та ЯМР спектрів фрагменту  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$





# Розрахунок ІЧ спектрів

Віднесення характеристикних смуг поглинання розрахованих ІЧ спектрів коливань

Частота, $\text{cm}^{-1}$	Інтенсивність	Вид коливань
$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$		
866,26	0,29591	$\nu_{\text{CC}}$ $\delta_{\text{HSC}}$
1066,3	0,18597	$\nu_{\text{CC}}$ $\delta_{\text{HSC}}$
2694,6	0,51153	$\nu_{\text{HS}}$

# Квантово-хімічні розрахунки


Проведено квантово-хімічні розрахунки  
комплексоутворення катіонів 3d-металів з поверхнею  
полісілоксанов, функціоналізованих сірковміними групами.




# Публікації по темі роботи

## Теза на тему:

Квантово-хімічне дослідження поверхні ксерогелів функціоналізованих сульфуро- та нітрогеновмісними групами



Всеукраїнська конференція з міжнародною участю,  
присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка  
«ХІМІЯ, ФІЗИКА І ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНЬ»



**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ КСЕРОГЕЛІВ,  
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ СУЛЬFUPO- АБО НІТРОГЕНОВМІСНИМИ ГРУПАМИ**

**Р.В.Гармаш<sup>1</sup>, М.В.Рижко<sup>1</sup>, Ю.О.Безносик<sup>1</sup>, О.В.Смірнова<sup>2</sup>, Ю.І.Зуб<sup>2</sup>**  
<sup>1</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний  
<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, 17, вул. Генерала Ісаченка, Київ 03056, 37, пр. Перемоги Наумова, Київ 03164  
 e-mail: osmirnova@ipc.gov.ua

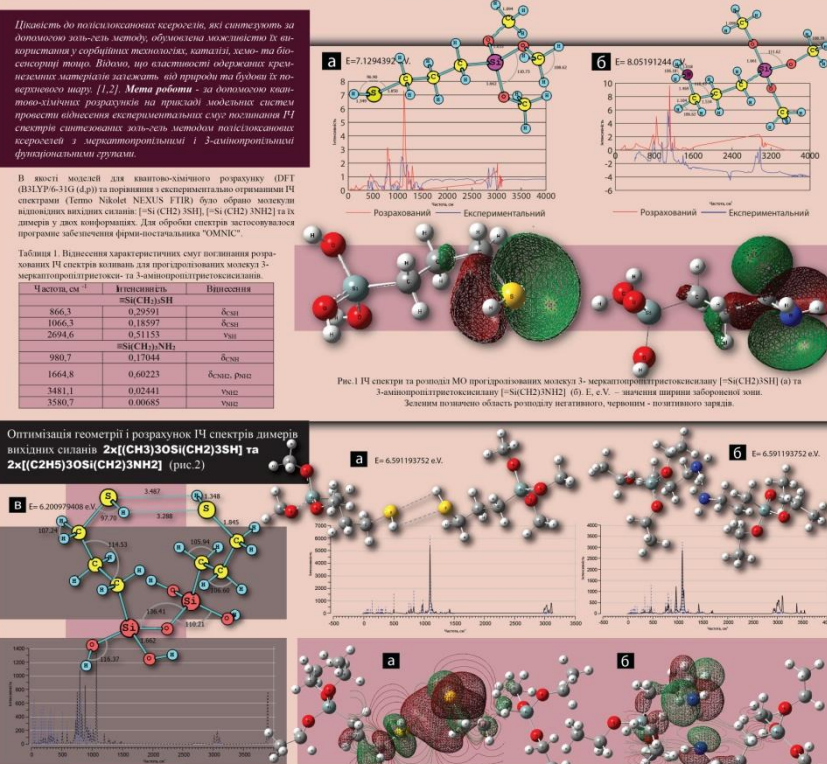
*Шкідливі до полісилоксанових ксерогелів, які синтезують за допомогою золь-гель методу, обумовлені можливістю їх ацидифікації з субстратів металоксидів та металів. Це на біосенсорній технології. Відомо, що властивості об'єктивних кристалічних матеріалів залежать від природи та будови їх поверхневого шару. [1,2] Мета роботи - за допомогою квантово-хімічних розрахунків на прикладі модельних систем провести віднесення експериментально отриманих IR спектри синтезованих золь-гель методом полісилоксанових ксерогелів з меркаптопропілними і 3-амінопропілними функціональними групами.*

В якості моделі для квантово-хімічного розрахунку (DFT (B3LYP/6-31G (d,p)) та порівняння з експериментально отриманими IR спектрами (спектр Nicolet NEXUS FTIR) були обрані молекули відповідних вихідних систем: [-(Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH)]<sub>n</sub>, [-(Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)]<sub>n</sub> та їх димери у двох конформаціях. Для обробки спектра застосовується програма забезпечена фирмою-розробником "OMNIC".

Таблиця 1. Віднесення характеристикних смуг поглинання розрахованих IR спектри для прогартованих молекул 3-меркаптопропілтриетоксид- та 3-амінопропілтриетоксидсиланів.

Частота, см <sup>-1</sup>	Висновок	Віднесення
866,3	0,29591	δ <sub>CH</sub>
1066,3	0,18397	δ <sub>CH</sub>
2694,6	0,51153	ν <sub>SH</sub>
-(Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>		
980,7	0,17044	δ <sub>CH</sub>
1664,8	0,60223	δ <sub>CH</sub> , ν <sub>NH</sub>
3481,1	0,02441	ν <sub>NH</sub>
3380,7	0,08685	ν <sub>NH</sub>

**Оптимізація геометрії і розрахунок IR спектри димерів вихідних систем 2x[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ZOSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH] та 2x[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ZOSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>] (рис.2)**



**Висновок.** У роботі було оптимізовано геометрію та віднесення смуг поглинання IR спектри димерів 3-меркапто- та 3-амінопропілтриетоксидсиланів та відповідних димерів. Встановлено віднесення характеристикних смуг поглинання розрахованих IR спектри для досліджуваних систем та експериментально отриманих спектри цих смуг. На підставі віднесення експериментально отриманих смуг поглинання IR спектри синтезованих золь-гель методом полісилоксанових ксерогелів з 3-меркапто- і 3-амінопропілними функціональними групами визначено можливість встановлення типу димеризації функціональних груп поверхневого шару синтезованих ксерогелів.

Поповнення:  
 [1] V. Melnyk (Zeredyuk), et al. // Chem. Phys. and Tech.Surf., 2002, N 8, 125-133.  
 [2] Yu. L. Zub, et al. // Adv. Sci. Technol., 2008, 26(1/2), 119-133.

# Публікації по темі роботи

## Теза на тему:

Quantum chemical analysis of the properties of polysiloxane xerogels with nitrogen- and sulfur-containing functional groups

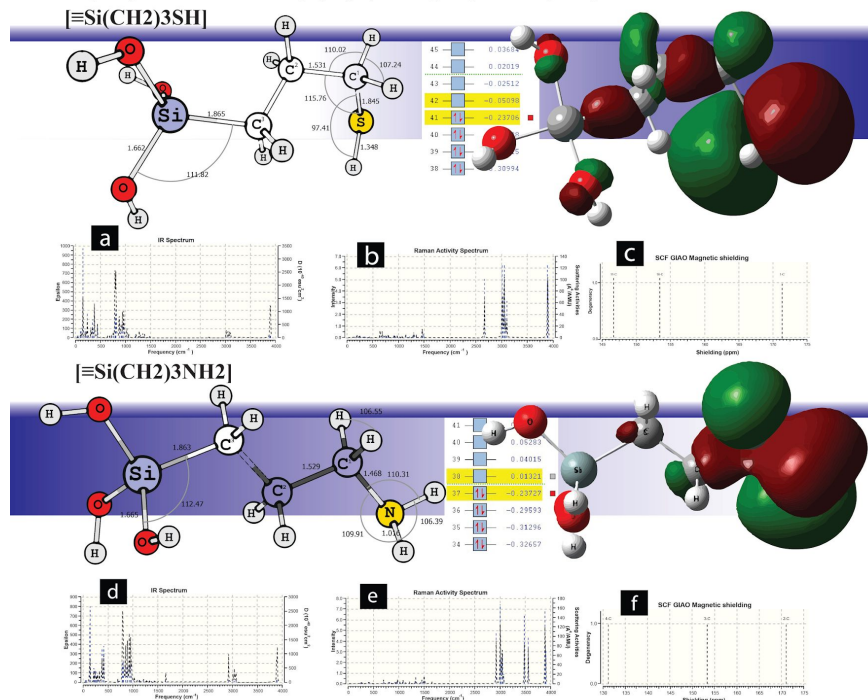
Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and Sorption Processes and Technologies"  
December 1-3, 2014 at National University "Kyiv-Mohyla Academy", Kyiv, Ukraine.

QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF POLYSILOXANE XEROGELS WITH NITROGEN- AND SULFUR-CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS

Smirnova O.V.<sup>1</sup>, Zub Yu.L.<sup>1</sup>, Garmash R.V.<sup>2</sup>, Ryzhko M.V.<sup>2</sup>, Beznosyk Yu.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Chukva Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv 03164, 17 General Naumov Str., Ukraine  
<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv 03056, 37 Pr. Peremogy, Ukraine  
e-mail: Osmirnova@isc.gov.ua

The reaction of hydrolytic polycondensation of alkoxy silanes has significant advantages over other methods. It can be used to obtain not only the hybrid sorbents, catalysts and membranes, but also to create a thin film on the surface of various objects. It is also possible to use it with a lot of component systems. These advantages have been used to create functionalized polysiloxane layer on the surface of the ceramic membrane to purposefully removing heavy metal ions from aqueous solutions



The obtained results allowed to perform the correct attribution of absorption bands in the IR spectra of real systems, which contain the above listed fragments (primarily refers to ceramic membranes).

#### Acknowledgement:

The authors are grateful for the State Target Scientific and Technical Program of NAS of Ukraine "Nanotechnologies and Nanomaterials" (Project No 6.22.5.42).

#### References:

1. V. V. Tomina, I. V. Mel'nik, R. P. Pogorilyi, V. M. Kochkodan, and Yu. L. Zub. Functionalization of the Surface of Ceramic Membranes by 3-Mercaptopropyl Groups Using the Sol-Gel Process // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2013, Vol. 49, No. 4, pp. 386-391.