

А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, Є.М. Дем'яненко

Квантовохімічне моделювання катіонної форми силанольної групи кремнезему

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 03164, вул. Генерала. Наумова, 17, Київ,
Україна, e-mail: kravchenkoandrew7@gmail.com*

Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору (6-31++G**) проведено квантовохімічний аналіз будови гідратованих комплексів HF, HCl та HBr на поверхні кремнезему. Розраховано константи депротонування катіонної форми силанольної групи в комплексах, які містять аніони галогена різної природи.

Ключові слова: кремнезем, силанольна група, вільна енергія Гіббса, константа дисоціації.

Стаття постуила до редакції 30.07.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Кремнезем використовується як сорбент та носій лікарських речовин в різних галузях медицини, фармації, ветеринарії тощо [1]. Адсорбційні властивості поверхні кремнезему із водних розчинів залежать від багатьох факторів, таких як, енергія взаємодії функціональних груп поверхні та сегментів молекул адсорбата, заряд поверхні, іонна сила та кислотність розчину. Для створення та ефективного застосування нових сорбентів на основі кремнезему необхідно розуміти на молекулярному рівні механізми кислотно-основної рівноваги в його приповерхневому шарі. Інформацію про структурні параметри, а також термодинамічні величини, такі як вільна енергія Гіббса дисоціації силанольних груп поверхні, константи pK_a та pK_b , значення точки нульового заряду (ТНЗ) можуть надати методи квантової хімії. Оскільки ТНЗ є середнє арифметичне величин pK_a та pK_b в попередній роботі [2] було виконано розрахунок значення pK_a (константи депротонування групи $\equiv\text{Si}-\text{OH}$). Константа pK_b еквівалентна величині константи (pK_{a1}) депротонування катіонної форми силанольної групи згідно рівняння (1) і є об'єктом дослідження в даній роботі.



Для локалізації просторової структури катіонної форми силанольної групи було використано гідратовану іонну пару HCl на поверхні кремнезему, яка виступала як протондонор і структурні та термодинамічні параметри якої порівнювалися з комплексами, що містять молекули HF та HBr.

I. Об'єкти та методи роботи

Розрахунки виконано методом функціоналу густини [3, 4] з використанням кореляційно-обмінного функціоналу B3LYP [5, 6] та валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався використанням континуальної моделі розчинника (PCM) [7, 8]. За модель поверхні кремнезему слугувала молекула ортосилікатної кислоти. Всі розрахунки виконані, використовуючи програмний пакет US GAMESS [9]. Константа депротонування pK_{a1} катіонної форми силанольної групи знаходилась за формулою: $pK_a = \Delta G/2,303RT$, де R – універсальна газова стала, T – температура, ΔG – вільна енергія Гіббса реакції депротонування. ТНЗ розраховувалася за формулою $\text{ТНЗ} = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$, де pK_{a2} – константа дисоціації нейтральної форми силанольної групи.

II. Результати та обговорення

Згідно попереднім дослідженням [10], а також літературним даним [11-13], дисоціація молекули хлороводню з утворенням аніона Cl⁻ та іона гідроксонію ймовірна при контакті щонайменше з трьома молекулами води, а перша гідратна оболонка аніона хлору містить від чотирьох до восьми молекул води. Тому для визначення властивостей комплексу гідратованої іонної пари HCl на поверхні кремнезему було використано чотири молекули води. Згідно розрахункових даних [14, 15], дисоціація молекули HF можлива в присутності чотирьох молекул води,

однак у концентрованому водному розчині плавикової кислоти переважна кількість молекул HF перебуває в недисоційованому стані ($pK_a = 3,2$), а взаємодія з поверхнею кремнезему молекул фтороводневої кислоти має специфічний характер, механізм якого попередньо досліджено у роботі [16]. В даній роботі гідратована молекула HF використана для порівняння зміни структурних параметрів та розподілу електронної густини силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти в залежності від природи галогену. Іншим об'єктом для дослідження стала гідратована молекула HBr, яка, як і молекула HCl, має сильні протонодонорні властивості (pK_a складає -9 та -8, відповідно).

Моделювання взаємодії силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти з гідратованою чотирма молекулами води молекулою HF здійснювалося в рамках циклічної структури, представленій на рис. 1,а. Для даної структури не було локалізовано стан з дисоційованою молекулою фтороводню, тоді як молекули HCl та HBr дисоціюють з утворенням циклічних структур, представлених на рис. 1,б та рис. 1,д відповідно. Дані

комплекси мають схожу будову, що дає можливість порівняти їх структурні параметри.

Атом фтору молекули HF утворює три водневі зв'язки з атомами водню молекул води, довжина яких має найменше значення порівняно з аналогічними зв'язками в комплексах які містять аніони Cl^- та Br^- . Протилежна ситуація спостерігається при розгляді водневих зв'язків між атомом кисню поляризованої галогеном молекули води та атомом водню групи $\equiv Si-OH$. В комплексах, які містять іонні пари $H_3O^+ \cdots Cl^-$ та $H_3O^+ \cdots Br^-$ ймовірно утворення катіонної форми силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти, що утворюється шляхом перенесення протона від іона гідроксонію до атома кисню силанольної групи (рис. 1,б та рис. 1,г).

Взаємодія через систему водневих зв'язків гідратованих аніонів з силанольною групою молекули $Si(OH)_4$ призводить до перерозподілу електронної густини на атомах силіцію, кисню та водню силанольної групи, що в свою чергу здійснює вплив на протоноакцепторні властивості останньої. Із збільшенням радіуса галогену ($r_{(Ha^-)}$) заряд на атомах

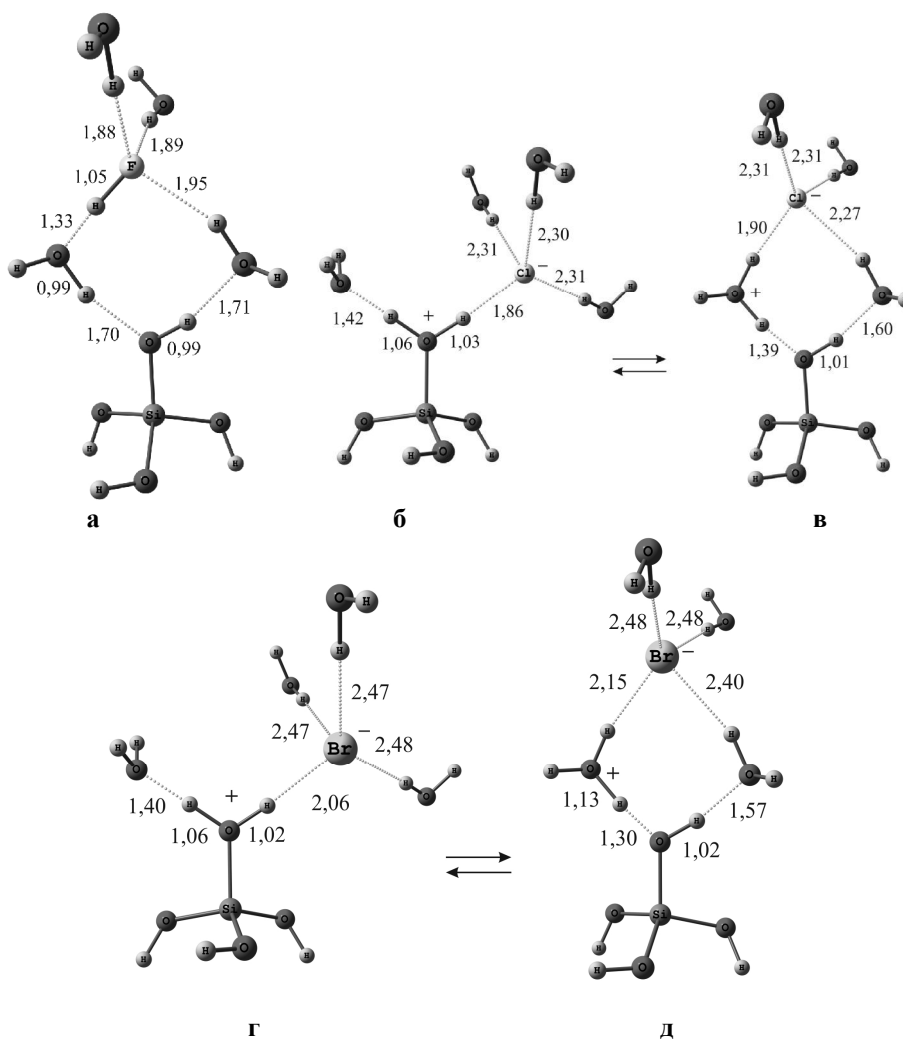


Рис. 1. Рівноважна структура комплексів молекули ортосилікатної кислоти з: гідратованою парою HF (а); іонною парою HCl з катіонною (б) і нейтральною (в) формами силанольної групи; іонною парою HBr з катіонною (г) і нейтральною (д) формами силанольної групи.

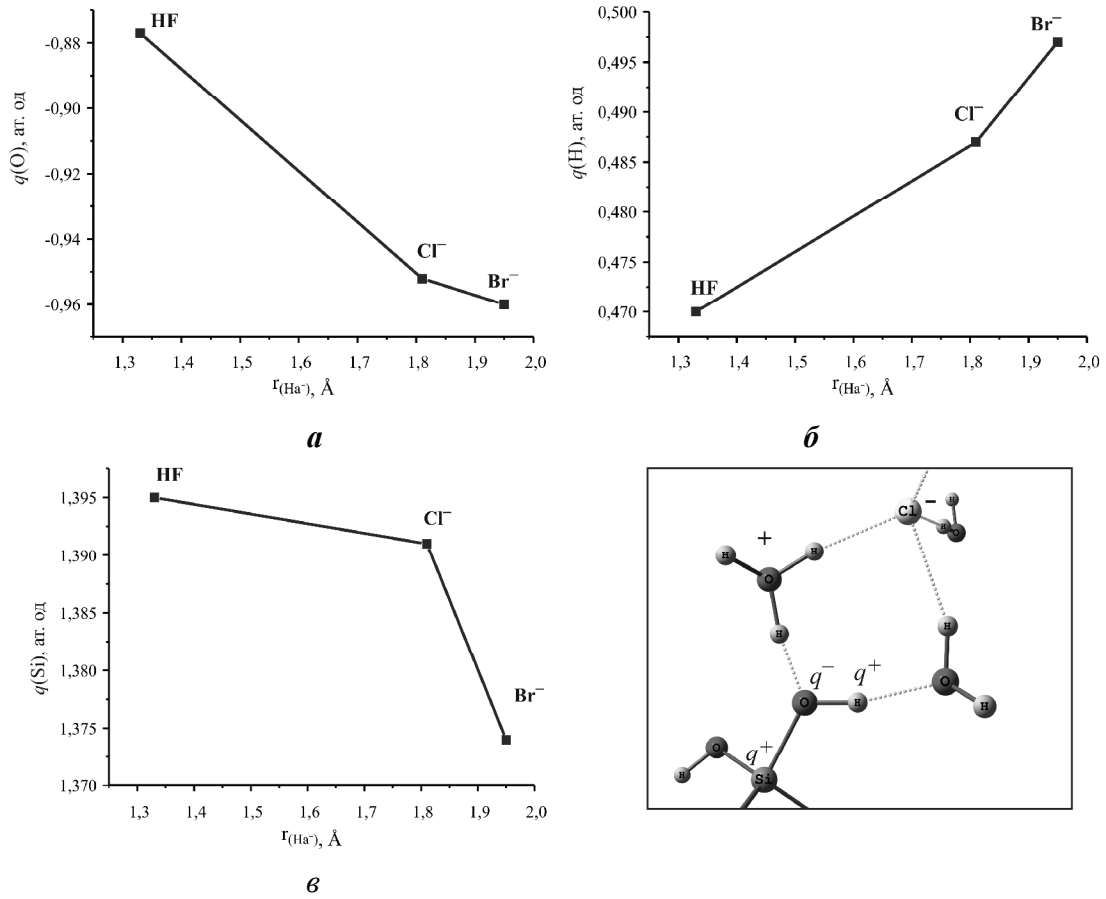


Рис. 2. Залежність заряду (за Малікеном) на атомах кисню (а), водню (б) та силіцію (в) силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти від природи аніона при контакті з гідратованими іонними парами кислот HF, HCl, HBr.

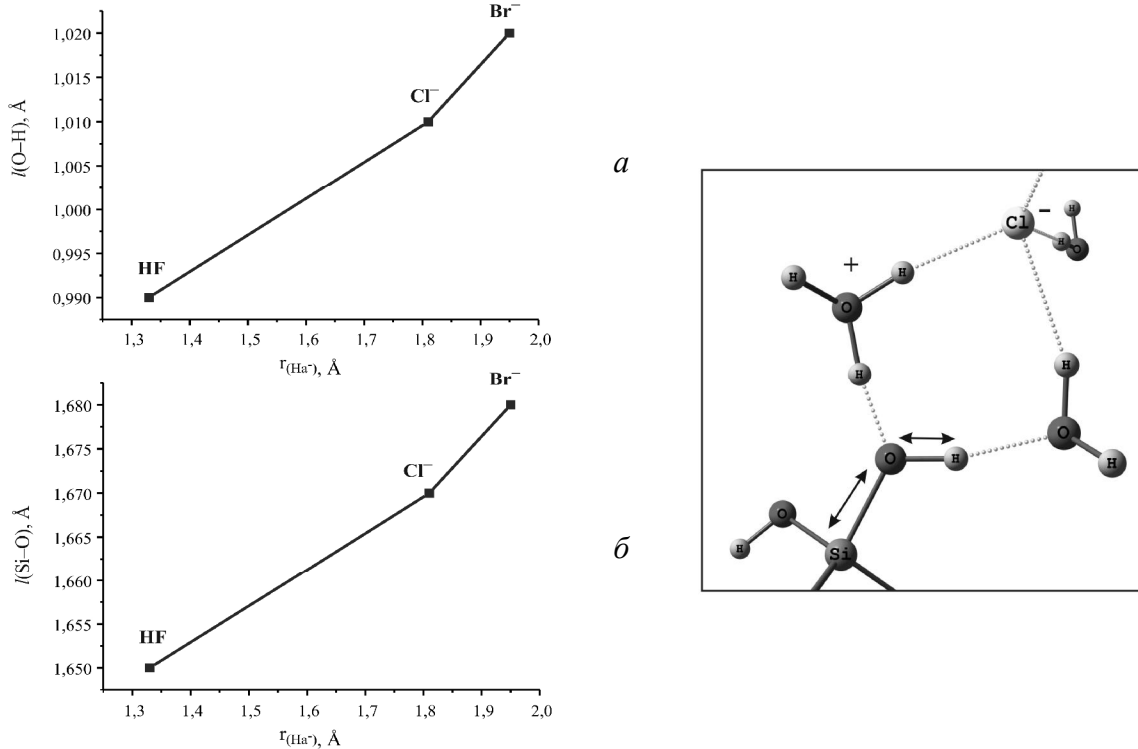


Рис. 3. Залежність довжини зв'язків O-Si (а) та H-O (б) силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти від природи аніона при контакті з гідратованими іонними парами кислот HF, HCl, HBr.

Таблиця

Значення зміни повної енергії реакції депротонування ($\Delta E_{\text{реакци}}$), значення вільної енергії Гіббса реакції депротонування ($\Delta G_{\text{реакци}}$) та константи депротонування (pK_{a1}) катіонної форми силанольної групи

Комплекс	$\Delta E_{\text{реакци}}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{реакци}}$, кДж/моль	pK_{a1}
$\text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots {}^+\text{H}_2\text{OSi}(\text{OH})_3$	-29,0	-28,6	-5,0
$\text{Br}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots {}^+\text{H}_2\text{OSi}(\text{OH})_3$	-29,7	-34,9	-6,1

кисню (рис. 2,а) та водню (рис. 2,б) збільшується, тоді як на атомі силіцію (рис. 2, в) зменшується. Підвищення заряду за абсолютною величиною на атомі кисню силанольної групи із збільшенням радіусу галогену можна пояснити тим, що галоген більшого розміру, внаслідок електронного екранування, має більші електродонорні властивості і тому легше віддає електронну густину.

Поряд із зміною зарядів на атомах Si, O та H силанольної групи, змінюються також відстані між атомами Si–O та O–H (рис. 3). Так, із збільшенням радіусу галогену відбувається збільшення довжини зв'язків Si–O та O–H, що свідчить про зміну протондонорних властивостей атома кисню та електроакцепторних властивостей атома силіцію силанольної групи під впливом природи галогену.

Реакція депротонування катіонної форми силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти згідно рівняння (1) в присутності аніонів Cl^- та Br^- являє собою реакцію перенесення протона від з позитивно зарядженої групи $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ (рис. 1,б та рис. 1,г) до іона гідроксонію (рис. 1,в та рис. 1,д). Згадана реакція проходить екзотермічно, хоча для комплексів, що містять аніони Cl^- та Br^- , зміна повної енергії реакції депротонування ($\Delta E_{\text{реакци}}$) майже однакова, зміна вільної енергії Гіббса реакції депротонування ($\Delta G_{\text{реакци}}$) має різні значення і відрізняється на 6,3 кДж/моль. Як видно з таблиці,

константи дисоціації (pK_{a1}) катіонної форми силанольної групи для комплексів, які містять аніони Cl^- та Br^- складають відповідно -5,0 та -6,1. Розрахована величина константи дисоціації (pK_{a1}) катіонної форми силанольної групи разом з константою депротонування нейтральної форми силанольної групи, визначеною в роботі [2] ($pK_{a2} = 9,3$), дає можливість обчислити значення ТНЗ ортосилікатної кислоти яке становить близько 2, що добре узгоджується з експериментальними даними роботи [17].

Висновки

Виходячи із результатів дослідження, можна стверджувати, що внаслідок значної спорідненості до протона атома фтору при контакті молекули HF з чотирма молекулами води не відбувається її дисоціація, тоді як молекули HCl та HBr дисоціюють з утворенням іона гідроксонію та відповідних аніонів. При взаємодії гідратованих іонних пар HCl та HBr з молекулою ортосилікатної кислоти імовірно перенесення протона від іона гідроксонію до атома кисню силанольної групи з утворенням її катіонної форми. Константа депротонування (pK_{a1}) катіонної форми силанольної групи залежить від природи аніона і збільшується за абсолютною величиною при збільшенні радіуса аніона.

- [1] A.A. Chujko, Medicinskaja himija i klinicheskoe primenenie dioksida kremnija (Naukova Dumka, Kiev, 2003).
- [2] E. Demianenko, M. Ilchenko, A. Grebenyuk, V. Lobanov, Chemical Physics Letters. 515(4-6), 274 (2011).
- [3] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, J. Phys. Chem. A. 101(30), 5383 (1997).
- [4] A.V. Arbuznikov, Zhurn. strukt. himii. 48, S5 (2007).
- [5] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98(7), 5648 (1993).
- [6] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B. 37(2), 785 (1988).
- [7] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 255(4-6), 327 (1996).
- [8] A. Fortunelli, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 231(1), 34 (1994).
- [9] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [10] A.A. Kravchenko, A.G. Grebenjuk, V.V. Lobanov, Nauk. visnik VDU im. L.Ukrainki, 2, 10 (2005).
- [11] D.E. Babelo, R.C. Binning, Jr. Ishikawa, Y. Ishikawa, J. Phys. Chem. A. 103(24), 4631 (1999).
- [12] I.K. Ortega, R. Escibano, D.F. Torre, V.J. Herrero, B. Mate, M.A. Moreno, Chemical Physics Letters. 396(1), 335 (2004).
- [13] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M.A. Ricci, J. Chem. Phys. 121(16), 7840 (2004).
- [14] A. Smith, A. Mark, V. Hillier, I.H. Hillier, J. Phys. Chem. A. 103(8), 1132 (1999).
- [15] J.-L. Kuo, M.L. Klein, J. Chem. Phys. 120(10), 4690 (2004).
- [16] A.A. Kravchenko, A.G. Grebenjuk, V.V. Lobanov, Himija, fizika i tehnologija poverhnosti 14, 16 (2008).
- [17] C. Tiffreau, J. Lützenkirchen, P. Behra, J. Colloid. Interface. Sci. 172(1), 82 (1995).

A.A. Kravchenko, E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

Quantum Chemical Investigations on the Cationic Form of Silanol Groups on Silica Surface

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 03164,
17 General Naumov Str., Kyiv, Ukraine, e-mail: kravchenkoandrew7@gmail.com*

A quantum chemical analysis of the structure of HF, HCl and HBr hydrated complexes on the silica surface has been carried out by means of Density Functional Theory method with use of extended basis set (6-31++G**). Dissociation constants of the cationic form of a silanol group have been calculated for the complexes with halogen anions of different nature.