

УДК 544.723

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

КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

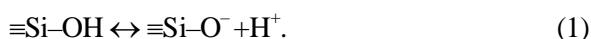
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: kravchenkoandrew7@gmail.com

Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору ($6-31++G(d,p)$) проведено квантовохімічний аналіз будови олігомерів силікатної кислоти. Розраховані константи дисоціації гідроксильної групи для молекул, що містять від одного до восьми силіцій-кисневих тетраедрів. Виявлено, що при поетапному збільшенні кількості останніх в олігомерах зменшується константа депротонування силанольних груп.

Ключові слова: квантова хімія, метод функціоналу густини, поверхня кремнезему, протолітична рівновага, константи депротонування

ВСТУП

Дослідження протолітичної рівноваги на поверхні кремнезему є важливим, оскільки структура гідроксильного шару поверхні визначає його властивості. При полімеризації силікатної кислоти, із збільшенням молекулярної маси частинок при їх агрегації, змінюються і кислотні властивості утворених олігомерів, дослідженню яких присвячена ця робота. Реакцію депротонування силанольних груп можна представити наступною схемою:



Відомо [1], що на кислотні властивості поверхневих силанольних груп поверхні кремнезему можуть впливати як структурні, так і хімічні фактори. Так, збільшення співвідношення Si/Al в елементарній комірниці цеоліту приводить до підвищення енергії зв'язування бренстедівського протона, що в свою чергу сприяє зменшенню кислотності цеоліту [2]. При поліконденсації ортосилікатної кислоти відбувається заміщення аніона OH⁻ групи $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ на аніон $\text{O}^- - \text{Si}(\text{OH})_3$, який відрізняється від першого за електро-негативністю. Таким чином, в процесі поліконденсації відбуваються структурні зміни в новоутворених олігомерах, які здатні впливати на їх кислотні властивості.

Експериментально одержані значення константи дисоціації ортосилікатної кислоти при переході до полісилікатної кислоти можуть збільшуватися на 2-3 порядки. З кривої

залежності константи депротонування pK_a олігомерів силікатної кислоти від ступеня їх поліконденсації N (де N – кількість силіцій-кисневих тетраедрів) при різних значеннях ступеня нейтралізації [3] і було одержано кріоскопічним методом з визначенням середньої молекулярної маси олігомерів, видно, що найбільше значення величини pK_a має дисилікатна кислота, а при $N > 2$ вона поступово спадає, тобто кислотність олігомерів зростає. Авторами зроблено припущення, що при поліконденсації молекул силікатних кислот і збільшенні довжини ланцюга із зв'язків Si-O відбувається зміщення електронної густини від атома водню силанольних груп до атома кисню, що в свою чергу полегшує відщеплення іона водню від цієї групи. Автор роботи [4], в зв'язку зі складністю отримання та зберігання дисилікатної кислоти, вважає, що її кислотність більша за таку ортосилікатної кислоти, подібно до інших неорганічних кислот.

З експериментально одержаних даних можна зробити висновок, що із збільшенням ступеня поліконденсації відбувається утворення олігомерів різного розміру, протолітична рівновага силанольних груп яких потребує аналізу на молекулярному рівні. Ця робота присвячена теоретичному дослідженню просторової структури та енергетичних параметрів ($\Delta E_{\text{реакц}}$ і $\Delta G_{\text{реакц}}$) реакції відщеплення протона від олігомерів, які утворюються при поетапному додаванні до молекули ортосилікатної кислоти силіцій-

кисневих тетраедрів і збільшенні розміру молекул від дисилікатної до пентасилікатної кислоти, а також розрахунку констант дисоціації силанольної групи для цих кислот. Інформація щодо кислотності силанольних груп олігомерів силікатної кислоти, в свою чергу, допоможе зрозуміти механізм її поліконденсації.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розрахунки виконано методом функціоналу густини (ТФГ) з обмінно-корреляційним функціоналом B3LYP та валентно-розщепленим базисом 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався в рамках континуальної моделі розчинника (PCM). Всі розрахунки проведено, використовуючи програмний пакет US GAMESS [5]. Константи депротонування pK_{a1} та pK_{a2} катіонної та нейтральної форм силанольних груп розраховані за формулою: $pK_a = \Delta G_{реакц.}/2.303RT$, де R – універсальна газова стала, T – температура, а $\Delta G_{реакц.}$ – вільна енергія Гіббса процесу депротонування.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Існує велика кількість робіт, присвячених моделюванню поверхні кремнезему, огляд частини з них зроблено в роботі [6]. В роботі [7] методами Хартрі-Фока-Рутана, ТФГ з функціоналами B3LYP та M06-2x і в рамках теорії збурень Меллера-Плесета другого порядку з базисним набором 6-311++G(d,p) досліджено дисоціацію молекули ортосилікатної кислоти в водних розчинах. Розраховано термодинамічні і кінетичні характеристики реакції перенесення протона від молекули ортосилікатної кислоти до молекули води гідратної оболонки та константу рівноваги (pK_a) цього процесу. Показано, що найближче до експериментального значення константи дисоціації ортосилікатної кислоти ($pK_{aексп} = 9.46$) у воді дають розрахунки методом ТФГ з врахування впливу розчинника (PCM); воно складає 9.5. Тому для моделювання протолітичної рівноваги олігомерів використано застосований в роботі [7] підхід, а саме побудовані комплекси з розділеними трьома молекулами води зарядами. Цей метод дає можливість розрахувати константи депротонування силікатної кислоти із збільшенням ступеня поліконденсації.

На рис. 1 цифрами поряд з назвою елемента позначено атоми силанольних груп, депротонування яких досліджено, а також сусідні силосанові містки для визначення зміни довжин зв'язків із збільшенням кількості силіцій-кисневих тетраедрів в олігомерах. На відміну від молекул дисилікатної (рис. 1 а) та пентасилікатної (рис. 1 з) кислот, молекули, що містять три (рис. 1 б) та чотири (рис. 1 в) силіцій-кисневих тетраедри, мають внутрішні (inside) силанольні групи, властивості яких також є предметом дослідження цієї роботи. Оскільки в представлених олігомерах сусідні силанольні групи можуть утворювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, то для моделювання протолітичних властивостей було вибрано групи, які не приймають участі в утворенні згаданих водневих зв'язків.

Як видно з табл. 1, збільшення кількості силіцій-кисневих тетраедрів при переході від структури $Si_2O(OH)_6$ до $Si_5O_4(OH)_{12}$ приводить до зменшення довжин зв'язків Si1–O1, Si1–O2, Si2–O2. Зв'язки Si2–O5 і H2–O5 у внутрішніх силанольних групах олігомерів $Si_3O_2(OH)_8$ та $Si_4O_3(OH)_{10}$ відрізняються від таких, що належать молекулам $Si_2O(OH)_6$ та $Si_5O_4(OH)_{12}$. Довжина зв'язку Si2–O5 згаданих груп зменшується із збільшенням розміру олігомера. Аналогічну залежність довжини зв'язку від кількості силіцій-кисневих тетраедрів можна спостерігати для зв'язків Si1–O3 та Si1–O4, які є еквівалентними для всіх олігомерів. Близькими за значеннями величин довжин до згаданих зв'язків є також зв'язки Si2–O6 та Si2–O7, тому вони не наведені.

При збільшенні кількості тетраедрів в олігомерах силікатних кислот відбувається перерозподіл електронної густини і відповідно змінюються заряди на атомах (табл. 2). Так, на атомах водню (H1) силанольних груп, які містяться зовні молекул (outside), заряд дещо підвищується із збільшенням розміру олігомера, тоді як на атомах водню (H2) внутрішніх силанольних груп при переході від молекули $Si_3O_2(OH)_8$ до молекули $Si_4O_3(OH)_{10}$ заряд зменшується. Зменшення заряду за абсолютною величиною спостерігається також і на атомах силіцію (Si1, Si2) та кисню (O2), які входять до складу силосанового містка Si1–O2–Si2. Загалом, можна констатувати зменшення величин зарядів при збільшенні кількості силіцій-кисневих тетраедрів і на інших атомах кисню, однак на атомах O1, O3,

та O4 зміна зарядів не є монотонною. Одержані дані узгоджуються з результатами розрахунків для змішаних оксидів, представлених в [8]. Так, більшу кислотність місткових груп OH для кристалічних матеріалів автор пояснює

більшим поляризуючим впливом електростатичного потенціалу в кристалах, оскільки в аморфних системах відбувається їх опосередкування внаслідок відсутності дальнього порядку.

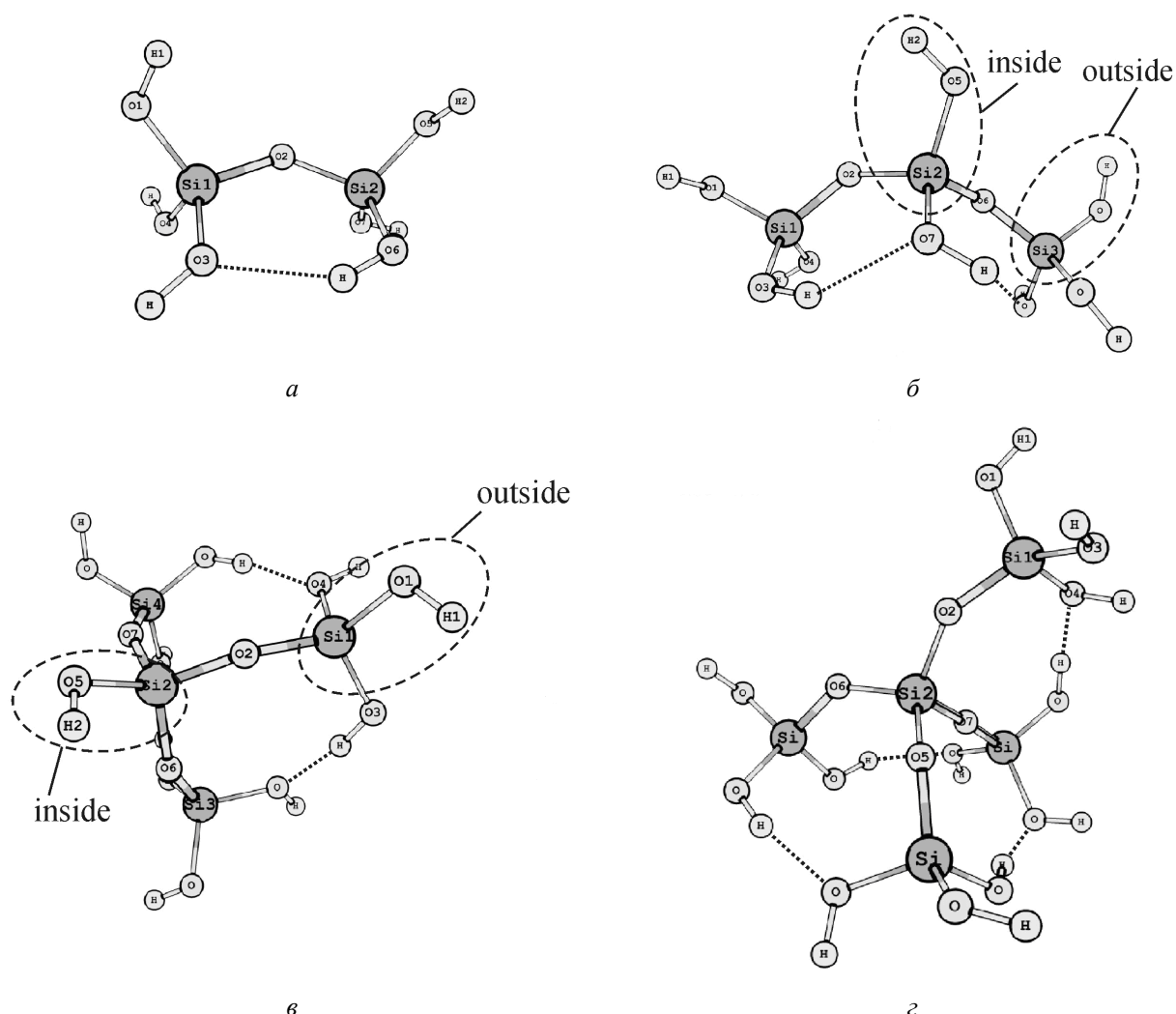


Рис. 1. Рівноважні структури полісилікатних олігомерів, що містять два (а), три (б), чотири (в) та п'ять (г) силіцій-кисневих тетраедри

Таблиця 1. Рівноважні міжатомні відстані олігомерів силікатної кислоти, що містять від одного до п'яти силіцій-кисневих тетраедрів

Структура	Довжини зв'язків, Å							
	$l_{(H1-O1)}$	$l_{(Si1-O1)}$	$l_{(Si1-O2)}$	$l_{(Si1-O3)}$	$l_{(Si1-O4)}$	$l_{(Si2-O2)}$	$l_{(Si2-O5)}$	$l_{(H2-O5)}$
Si(OH) ₄	0.964	1.655	1.655	1.655	1.655	–	–	–
Si ₂ O(OH) ₆	0.964	1.657	1.646	1.662	1.649	1.652	1.653	0.964
Si ₃ O ₂ (OH) ₈	0.964	1.653	1.658	1.653	1.637	1.638	1.666	0.964
Si ₄ O ₃ (OH) ₁₀	0.964	1.642	1.645	1.641	1.632	1.641	1.648	0.964
Si ₅ O ₄ (OH) ₁₂	0.964	1.648	1.633	1.657	1.677	1.639	1.642	–

Таблиця 2. Заряди на атомах олігомерів силікатної кислоти, що містять від одного до п'яти силіцій-кисневих тетраедрів

Атом	Заряди на атомах (за Маллікеном)				
	Si(OH) ₄	Si ₂ O(OH) ₆	Si ₃ O ₂ (OH) ₈	Si ₄ O ₃ (OH) ₁₀	Si ₅ O ₄ (OH) ₁₂
H1	0.389	0.389	0.398	0.396	0.406
O1	-0.744	-0.652	-0.660	-0.699	-0.829
Si1	1.420	1.242	1.278	1.242	1.213
O2	-0.744	-0.564	-0.579	-0.468	-0.309
O3	-0.744	-0.792	-0.712	-0.696	-0.818
O4	-0.744	-0.768	-0.796	-0.874	-0.601
Si2		1.308	1.099	0.984	0.457
H2		0.390	0.379	0.366	–
O5		-0.703	-0.705	-0.468	-0.549
O6		-0.715	-0.539	-0.520	-0.484
O7		-0.775	-0.773	-0.542	-0.601

Моделювання протолітичної рівноваги силанольних груп олігомерів силікатної кислоти здійснювалося шляхом розділення зарядів при взаємодії з чотирма молекулами води (рис. 2). При цьому відбувалося перенесення протона від силанольної групи до молекули води з утворенням іонів гідроксонію, що разом із депротонованою силанольною групою розміщувалися у протилежних вершинах тригональної біпіраміди і були розділені трьома молекулами води (рис. 2 б). Подібним чином було одержано комплекси з розділеними зарядами на зовнішніх силанольних групах олігомерів, які містять три, чотири та п'ять силіцій-кисневих тетраедрів.

Для комплексів, які містять три та чотири силіцій-кисневих тетраедри, було одержано структури, в яких депротонування відбувалося на внутрішніх силанольних групах (рис. 3).

Вільна енергія Гіббса депротонування зменшується при переході від ортосилікатної до дисилікатної кислоти, потім підвищується із збільшенням розміру олігомера, що містить три силіцій-кисневих тетраедри, та знову зменшується при переході до комплексів з молекулами Si₄O₁₃H₁₀ та Si₅O₁₄H₁₂ (табл. 3). Вільна енергія Гіббса депротонування комплексів, в яких відбувалася дисоціація зовнішніх силанольних груп, є вищою порівняно з комплексами, що містили депротоновані внутрішні силанольні групи. Константи депротонування силанольної групи (*pK_a*) змінюються симбатно зміні вільної енергії Гіббса і загалом зменшуються із збільшенням ступеня полімеризації.

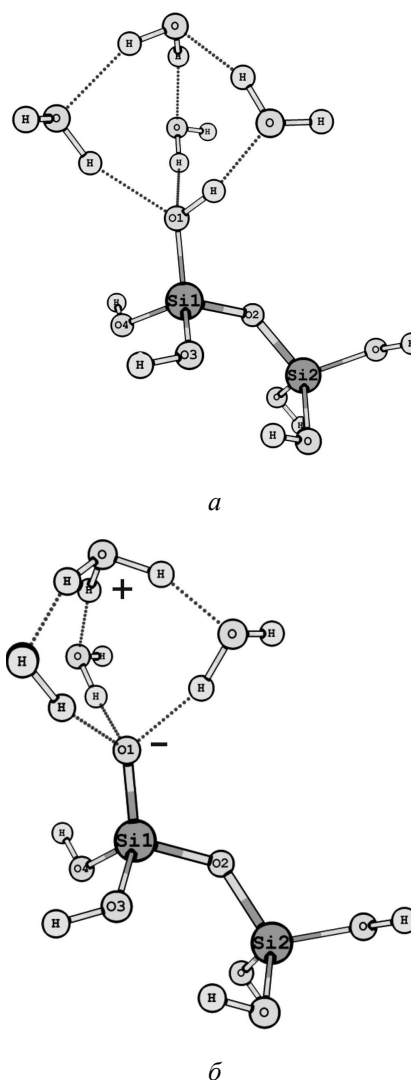


Рис. 2. Рівноважні структури молекули дисилікатної кислоти, що взаємодіє з чотирма молекулами води: молекулярний стан (а); стан з депротонованою силанольною групою (б)

Згідно експериментальних даних [9], рН максимальних швидкостей поліконденсації ортосилікатної кислоти та утворених в результаті конденсації олігомерів з іншими молекулами ортосилікатної кислоти, а також конденсації олігомерів між собою відповідають значенням 9.3, 8.5 та 6.8. Оскільки максимальна швидкість поліконденсації досягається при однаковій концентрації депротонованих та

нейтральних силанольних груп, а константи іонізації олігомерів можна поставити у відповідність значенням рН, то близькі до експериментально одержаних величин розраховані константи депротонування олігомерів силікатної кислоти pK_a (табл. 3) узгоджуються із запропонованим авторами [9] механізмом поліконденсації силікатної кислоти.

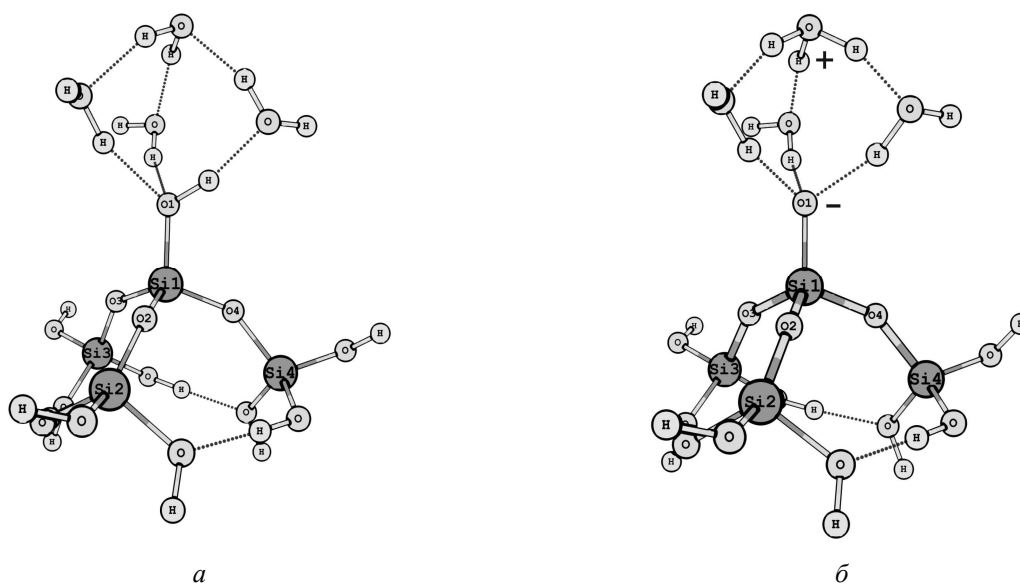


Рис. 3. Рівноважні структури олігомера полісилікатної кислоти, що містить чотири силіцій-кисневих тетраедри: молекулярний стан (а); стан з депротонованою силанольною групою (б)

Таблиця 3. Значення зміни повної енергії ($\Delta E_{реакц}$), вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{реакц}$) депротонування силанольної групи та теоретичні і експериментальні константи дисоціації pK_a силанольної групи олігомерів полісилікатних кислот

Комплекс	$\Delta E_{реакц}$ кДж/моль	$\Delta G_{реакц}$ кДж/моль	pK_a	
			розрахунок	експеримент
Si(OH) ₄	48.97	53.02	9.29	9.3 [9]
2Si(OH) ₄	43.35	47.15	8.26	
Si ₂ O ₇ H ₆	46.15	45.44	7.96	
Si ₂ O ₆ H ₄	30.17	32.18	5.64	
Si ₃ O ₁₀ H ₈ (inside)	48.94	51.03	8.94	
Si ₃ O ₁₀ H ₈ (outside)	47.15	58.18	10.19	
Si ₄ O ₁₃ H ₁₀ (inside)	40.86	47.74	8.36	
Si ₄ O ₁₃ H ₁₀ (outside)	42.57	58.30	10.22	
Si ₅ O ₁₄ H ₁₂	36.02	35.84	6.28	
Si ₈ O ₁₆ H ₈	36.68	41.25	7.23	
полісилікатна кислота (SiO ₂)	–	–	–	6.8 [9]

Розраховані значення константи депротонування зовнішніх силанольних груп олігомерів pK_a , що містять три та чотири силіцій-кисневих тетраедри, є більшими

(відповідно 10.19 та 10.22), ніж їх внутрішніх силосанових груп (відповідно 8.94 та 8.36), і можуть пояснювати максимум на кривій залежності pK_a від ступеня полімеризації

силікатної кислоти, представленої в роботі [3] (pK_a складає близько 11), який автори відносять до константи депротонування дисилікатної кислоти, а саме утворенням димерів молекул ортосилікатної кислоти або її олігомерів, зовнішні силанольні групи яких є менш кислотними.

Таким чином, можна припустити, що зменшення кислотності середовища при формуванні гелів силікатної кислоти в стадії гомогенної і гетерогенної поліконденсації, яке спостерігається в експерименті [10], можна пояснити зменшенням концентрації іонів гідроксонію, що беруть участь в кислотно-основному каталізі реакції поліконденсації за механізмом, запропонованим в [11].

Для порівняння були розраховані значення згаданих величин для олігомера $Si_8O_{16}H_8$, який має кубічну структуру. Значення вільної енергії Гіббса та pK_a депротонування силанольних груп такого олігомера узгоджуються із даними роботи [12] і є близькими до відповідних величин пентасилікатної кислоти, що підтвержує можливість його використання як моделі для дослідження властивостей силанольних груп поверхні кремнезему.

ВИСНОВКИ

Виходячи із результатів розрахунку рівноважних значень структурних та енергетичних величин комплексів силікатних кислот, можна стверджувати, що при поетапному збільшенні кількості силіцій-кисневих тетраедрів в олігомерах відбувається зменшення довжини міжатомних зв'язків та зміна зарядів на атомах, що відображається у зменшенні константи депротонування силанольних груп pK_a . Із змін вільної енергії Гіббса депротонування силанольної групи випливає, що найбільш імовірно при конденсації ортосилікатної кислоти утворюються олігомери, які містять до п'яти силіцій-кисневих тетраедрів, внутрішні силанольні групи (мають більшу кислотність) яких будуть приєднувати наступні молекули $Si(OH)_4$ або їх олігомери. Відповідність розрахованих констант депротонування силанольних груп в залежності від ступеня поліконденсації силікатної кислоти експериментальним значенням підтверджує можливість використання розглянутих в роботі комплексів для моделювання процесів поліконденсації в розчинах силікатної кислоти.

Квантовохімічне моделювання протолітичного рівноваги поверхні кремнезема

А.А. Кравченко, Е.Н. Демяненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, kravchenkoandrew7@gmail.com*

Методом функционала плотности с использованием расширенного базисного набора (6-31++G(d,p)) выполнен анализ строения олигомеров кремниевой кислоты. Вычислены константы диссоциации гидроксильной группы для молекул, содержащих от одного до восьми кремний-кислородных тетраэдров. Обнаружено, что при поэтапном увеличении количества последних в олигомерах уменьшается величина константы депротонирования силанольных групп.

Ключевые слова: квантовая химия, метод функционала плотности, поверхность кремнезема, протолитическое равновесие, константа депротонирования

Quantum chemical simulation of silica surface protolytic equilibrium

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

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

A quantum chemical analysis of silicic acid oligomers structure has been carried out by density functional theory method with use of extended basis set (6-31++G(d,p)). Dissociation constants of hydroxyl groups have been calculated for molecules containing from one to eight silicon-oxygen tetrahedra. The stepwise increase in their number in oligomers has been found to result in a decrease in the constant value for silanol group deprotonation.

Keywords: quantum chemistry, density functional theory method, silica surface, protolytic equilibrium, dissociation constant

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pelmenshchikov A.G., Paukshtis E.A., Stepanov V.G. et al.* Effect of structural and chemical factors on the acidity and IR spectroscopic characteristics of bridging OH groups in zeolites // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, N 18. – P. 6725–6730.
2. *Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. и др.* Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. – Киев : ВЕК+, 1999. – 240 с.
3. *Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / под ред. Б.Н. Ласкорина.* – Москва : Атомиздат, 1977. – 304 с.
4. *Айлер Р.* Химия кремнезема. В 2 ч. / Пер. с англ. – Москва : Мир, 1982. – 1127 с.
5. *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.
6. *Гребенюк А.Г., Кравченко А.А., Лобанов В.В.* Моделювання структури кремнезему методами квантової хімії (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 833–847.
7. *Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V.* A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2011. – V. 515, N 4–6. – P. 274–277.
8. *Гулько В.М.* / Квантовохимический анализ адсорбции и механизмов химических реакций на поверхности твердых тел // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 5–18.
9. *Shimada K., Tarutani T.* The kinetics of the polymerization of silicic acid // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1980. – V. 53, N 12. – P. 3488–3491.
10. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Основы золь-гель технологит нанодисперсного кремнезема. – Москва: Академкнига, 2004. – 206 с.
11. *Pereira J. C. G., Catlow C. R. A., Price G. D.* Silica condensation reaction: an *ab initio* study // *Chem. Commun.* – 1998. – N 13. – P. 1387–1388.
12. *Sauer J., Hill J.-R.* The acidity of surface silanol groups. A theoretical estimate based on *ab initio* calculations on a model surface // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 218, N 4. – P. 333–337.

Надійшла 13.06.2013, прийнята 15.01.2014