

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОРТОСИЛКАТНОЇ КИСЛОТИ З ЛУГАМИ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

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

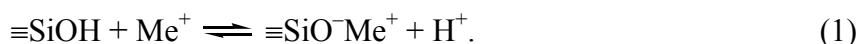
*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

*Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору 6-31++G(d,p) та обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP проведено квантовохімічний аналіз рівноважної структури комплексів гідратованих катіонів Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> та розрахована енергія їх взаємодії з іонізованою поверхнею кремнезему. Одержані значення енергії адсорбції цих катіонів відповідають експериментальному ряду адсорбції катіонів лужних металів при pH > 9,5.*

### Вступ

Високодисперсний кремнезем завдяки своїм винятковим фізико-хімічним властивостям, зокрема добре розвиненій поверхні, хімічній інертності, значній адсорбційній ємності, використовується як сорбент та носій лікарських засобів у багатьох галузях медицини, біотехнології тощо [1]. При цьому він взаємодіє з різними біологічними рідинами, такими як плазма крові чи шлунковий сік до складу яких входять іони електролітів, зокрема катіони натрію та калію. Оскільки присутність катіонів електролітів в розчині впливає як на гідроліз чи конденсацію силанольних груп кремнезему [2], так і може підвищувати адсорбцію білків [3] чи пригнічувати адсорбцію біоамінів [4] та амінокислот [5], дослідження механізму адсорбції катіонів електролітів поверхнею кремнезему на молекулярному рівні є актуальним і стало предметом даної роботи.

При середніх значеннях pH [6] взаємодія катіонів лужних металів з поверхнею кремнезему відбувається через іонний обмін:

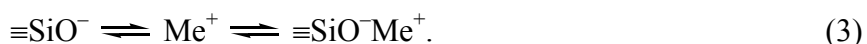


Реакцію іонного обміну згідно рівняння (1) досліджено в [6] та виявлено, що величина адсорбції катіонів літію, натрію, калію та цезію поверхнею кремнезему зменшується в ряду Cs<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>. В цій же роботі в рамках структурної моделі подвійного електричного шару Гуї-Чепмена-Штерна-Грема розраховані значення констант іонного обміну (pK<sub>Me<sup>+</sup></sub>) для електролітів KCl, NaCl та LiCl, які складають відповідно 5,68, 5,76 та 5,88.

Відомо [7], що із збільшенням pH розчину поверхня частинок SiO<sub>2</sub> набуває від'ємного заряду, величина якого визначається ступенем іонізації поверхневих гідроксильних груп і описується таким рівнянням:



На утворених поверхневих групах  $\equiv\text{SiO}^-$  може відбуватися адсорбція катіонів лужних металів згідно реакції:



В роботі [8] показано, що при  $\text{pH} > 9,5$ , на відміну від середніх значень  $\text{pH}$ , величина адсорбції катіонів літію, натрію та калію на поверхні кремнезему зменшується в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ , однак особливості елементарних стадій взаємодії поверхні кремнезему з розчинами лугів не піддаються визначенню експериментальними методами. Тому метою даної роботи було дослідження взаємодії гідратованих комплексів лужних металів з поверхнею кремнезему методами квантової хімії.

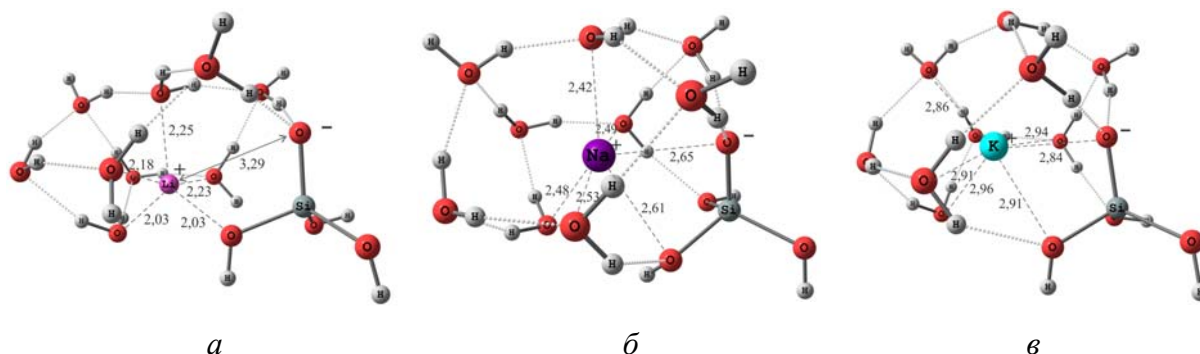
### Об'єкти та методи

Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини [9, 10] з використанням обмінно-корреляційного функціоналу B3LYP [11, 12] та валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався в межах континуальної моделі розчинника (PCM) [13, 14]. Досліджені моделі являють собою комплекси, що складаються з молекули ортосилікатної кислоти, молекул води та гідроксидів лужних металів. Всі розрахунки виконані з використанням програмного пакета US GAMESS [15]. Заряди на атомах подано за Малікеном.

### Результати та їхнє обговорення

Вплив протонування, депротонування та адсорбції катіонів лужних металів на енергію силосанового зв'язку молекули дисилікатної кислоти методом теорії функціоналу густини (B3LYP/6-311G(d,p)) досліджено в роботі [16]. Для моделювання водного середовища авторами використано супермолекулярний підхід за участю до трьох молекул води. Результати розрахунків показали, що найбільший вплив на енергію силосанового зв'язку мають катіони з найменшим радіусом. Оскільки з експериментальних даних, представлених в роботі [17], відомо, що катіони калію в розчині можуть мати число гідратації до восьми, то для моделювання гідратації катіонів лужних металів було використано дев'ять молекул води, яких досить для насичення першої гідратної оболонки катіона (частина з них входить і в другу гідратну оболонку).

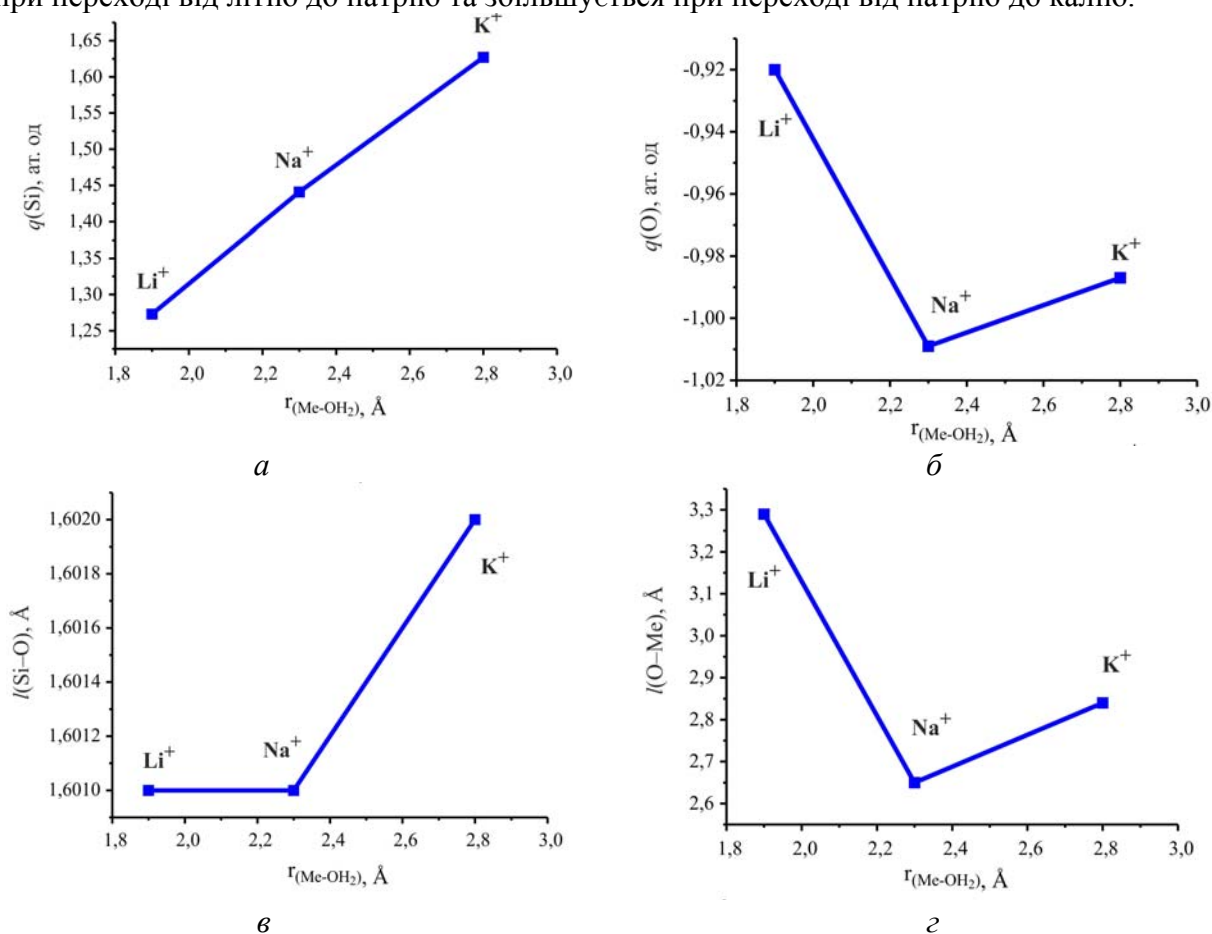
При моделюванні взаємодії водного розчину лугів з поверхнею кремнезему припускається, що протон силанольної групи нейтралізується гідроксильною групою луку з утворенням молекули води. У зв'язку з цим, розглянуто електронейтральні комплекси (внутрішньосферні комплекси), що складаються з катіонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  (гідратованих дев'ятьма молекулами води) та молекули ортосилікатної кислоти з депротонованою силанольною групою (рис. 1). При цьому в гідратну оболонку катіонів натрію (рис. 1, б) та калію (рис. 1, в) входять як депротонована силанольна група, атом кисню якої несе від'ємний заряд, так і сусідня з нею силанольна група.



**Рис. 1.** Рівноважна структура внутрішньосферних комплексів, які містять катіони літію (а), натрію (б), калію (в), дев'ять молекул води та моноаніон ортосилікатної кислоти. Міжатомні відстані в Å.

Гідратований катіон літію не утворює зв'язку з атомом кисню депротонованої силанольної групи (рис. 1, *a*), що можна пояснити його малим радіусом та значною поляризаційною здатністю щодо молекул води власної гідратної оболонки, які в свою чергу утворюють більш міцні водневі зв'язки з атомом кисню депротонованої силанольної групи і стерично перешкоджають безпосередньому контакту з ним катіона  $\text{Li}^+$ .

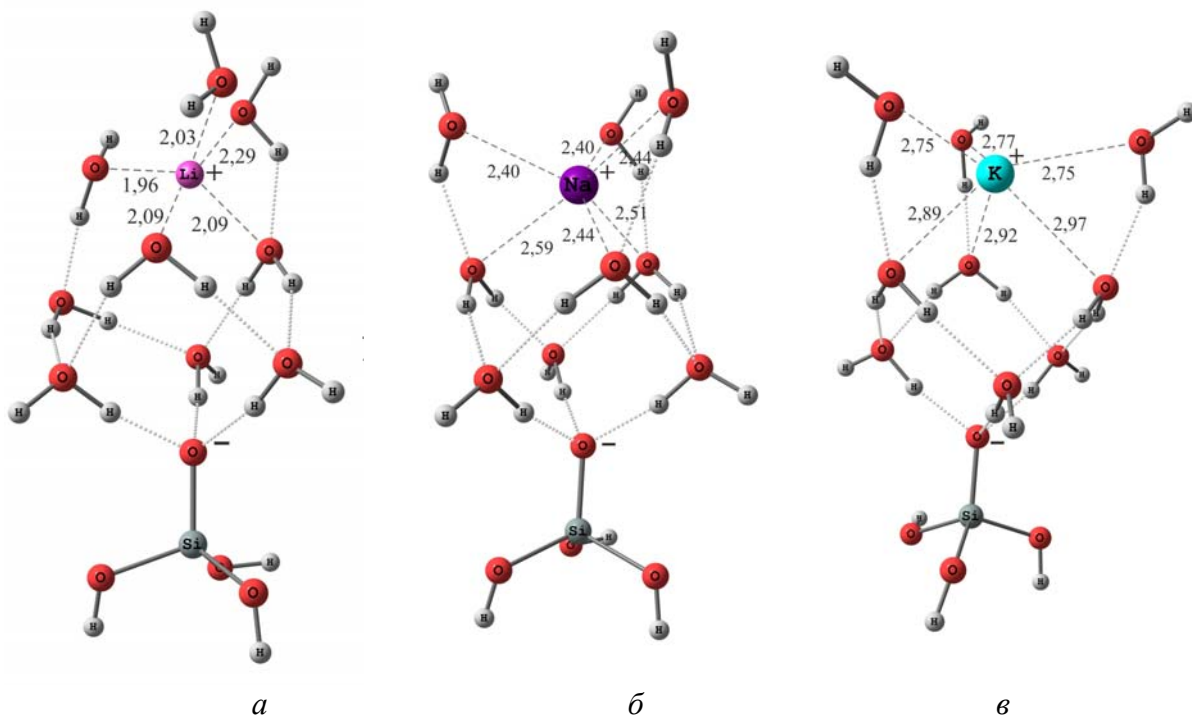
При взаємодії гідратованих катіонів лужних металів з молекулою ортосилікатної кислоти відбувається зміна заряду ( $q$ ) на атомах силіцію (рис. 2, *a*) та кисню (рис. 2, *б*) в залежності від гідратаційних радіусів катіонів ( $r_{(\text{Me}-\text{OH}_2)}$ ), значення яких взято з експерименту [17]. Так, із збільшенням гідратаційного радіуса катіона заряд на атомі силіцію збільшується, тоді як на атомі кисню зменшується за абсолютною величиною при переході від літію до натрію та збільшується при переході від натрію до калію.



**Рис. 2.** Залежність заряду (за Малікеном) на атомах Si (*a*) та O (*б*), а також довжини зв'язку Si–O (*в*) та O–Me<sup>+</sup> (*г*) від гідратного радіуса катіона комплексу, що містить моноаніон ортосилікатної кислоти, дев'ять молекул води та катіони  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

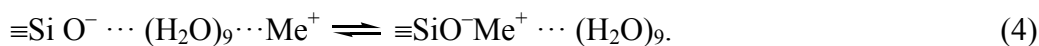
Симбатно зміні зарядів на атомах силіцію та кисню змінюється довжина зв'язку Si–O (рис. 2, *в*) та O–Me<sup>+</sup> (рис. 2, *г*). Слід відмітити, що відстань між атомом кисню недисоційованої силанольної групи та катіонами лужних металів збільшується пропорційно збільшенню гідратного радіуса катіона.

На рис. 3 представлені комплекси гідратованих катіонів лужних металів, в яких силанольні групи молекули ортосилікатної кислоти не входять в першу гідратну оболонку катіонів (зовнішньосферні комплекси). При цьому гідратна оболонка катіона літію містить п'ять молекул води (рис. 3, *a*), а гідратні оболонки катіонів натрію та калію містять по шість молекул води (рис. 3, *б*, *в*).



**Рис. 3.** Рівноважна структура зовнішньосферних комплексів, які містять катіони літію (*a*), натрію (*б*) та калію (*в*), дев'ять молекул води та моноаніон ортосилікатної кислоти. Міжатомні відстані в Å.

Енергія взаємодії катіонів ( $\Delta E$ ) лужних металів (див. таблицю) з молекулою ортосилікатної кислоти розраховувалася як різниця між величинами повних енергій зовнішньосферних та внутрішньосферних комплексів за наступною схемою:



З таблиці видно, що вільна енергія Гіббса взаємодії збільшується із зростанням гідратаційних радіусів катіонів лужних металів в ряду  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ , що корелює з експериментальними величинами адсорбції (*a*), одержаними в [8] при  $\text{pH} > 9,5$ . Позитивне значення розрахованих значень  $\Delta G$  свідчить про відносно незначну адсорбційну здатність поверхні кремнезему щодо катіонів лужних металів. Зміни повної енергії при переході від зовнішньосферних комплексів до внутрішньосферних вказують про більшу імовірність утворення перших стосовно других. Останнє твердження узгоджується з даними роботи [18], в якій досліджено залежності величини поверхневого заряду від  $\text{pH}$  в розчинах електролітів  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  та  $\text{BaCl}_2$  з метою визначення їх впливу на швидкість розчинення кремнезему. Авторами представлено моделі, в основу яких покладено думку, що іони лужних металів впливають на протондонорні властивості поверхні шляхом формування зовнішньосферних комплексів, які збільшують відстань між зарядженими активними центрами поверхні. Автори вважають, що поверхнева концентрація зарядів повинна залежати від радіуса і заряду протіонів. В цій моделі швидкість розчинення кремнезему залежить від концентрації і природи електроліту, завдяки впливу на електростатичні властивості поверхні. Так більший заряд буде акумулюватися на поверхні кремнезему, котра містить слабкогідратовані іони великого розміру порівняно з сильногідратованими іонами.

**Таблиця.** Зміни повної енергії ( $\Delta E$ ) та вільної енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) взаємодії гідратованих катіонів лужних металів з негативно зарядженою поверхнею кремнезему в порівнянні з експериментальними величинами їх адсорбції ( $a$ ).

| Схема реакції  | $\Delta E$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль | $a$ , мг-екв/г,<br>[8] |
|--|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| $\equiv\text{Si O}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_9 \cdots \text{Li}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- \text{Li}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_9$ | 5,9                      | 14,2                     | 2,9                    |
| $\equiv\text{Si O}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_9 \cdots \text{Na}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_9$ | 8,9                      | 19,2                     | 2,6                    |
| $\equiv\text{Si O}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_9 \cdots \text{K}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- \text{K}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_9$   | 6,8                      | 27,2                     | 2,3                    |

### Висновки

На підставі результатів аналізу розрахованих рівноважних значень структурних та енергетичних величин адсорбційних комплексів можна стверджувати, що збільшення величини адсорбції катіонів лужних металів із зменшенням радіуса катіона (яке спостерігається в експерименті при  $\text{pH} > 9,5$  [8]) відбувається внаслідок утворення внутрішньосферних комплексів і визначається поляризаційною здатністю катіонів. Менші значення величини вільної енергії Гіббса взаємодії в комплексах, що містять катіон літію, порівняно з комплексами з катіонами натрію та калію, можна пояснити тим, що присутність катіона літію призводить до зменшення електронної густини на атомі кисню депротонованої силанольної групи і відповідно до зменшення енергії іонного зв'язку  $\equiv\text{Si O}^- \cdots \text{Me}^+$ .

### Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2003. – 415 с.
2. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологи нанодисперсного кремнезема. – Москва : Академкнига, 2004. – 206 с.
3. Gun'ko V.M., Mikhailova I.V. Zarko V.I., Gerashchenko I.I., Guzenko N.V., Janusz W., Leboda R., Chibowski S. Study of interaction of proteins with fumed silica in aqueous suspensions by adsorption and photon correlation spectroscopy methods // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 260, N 1. – P. 56-69.
4. Власова Н.Н., Маркитан О.В., Стукалина Н.Г. Адсорбция биогенных аминов на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов // Коллоид. журн.. – 2006. – Т. 68, № 3. – С. 421-423.
5. Vlasova N.N. Golovkova L.P. The adsorption of amino acids on the surface of highly dispersed silica // Colloid J.. – 2004. – V. 66, N 6. – P. 657-662.
6. Zuyi T., Hongxia Z. Acidity and Alkali Metal Adsorption on the  $\text{SiO}_2$ -Aqueous Solution Interface // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V. 252, N 1. – P. 15-20.
7. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 ч. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.
8. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Под ред. Б.Н. Ласкорина. – Москва: Атомиздат, 1977. – 304 с.
9. Baerends E.J., Gritsenko O.V. A quantum chemical view of density functional theory // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101, N 30. – P. 5383-5403.
10. Арбузников А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции // Журн. структур. химии. – 2007. V. 48, № 1. – С. S5-S38.
11. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. – P. 5648-5653.
12. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, N 2. – P. 785-789.

13. Cossi 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, N 4-6. – P. 327-335.
14. Fortunelli A., Tomasi J. The implementation of density functional theory within the polarizable continuum model for solvation // Chem. Phys. Lett. – 1994. – V. 231, N 1. – P. 34-39.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347-1363.
16. Strandh H., Pettersson L.G.M., Sjöberg L., Wahlgren U. Quantum chemical studies of the effects on silicate mineral dissolution rates by adsorption of alkali metals // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – V. 61, N 13. – P. 2577-2587.
17. Enderby J.E. Ion Solvation via Neutron Scattering // Chem. Soc. Rev. – 1995. – V. 23, N 3. – P. 159-168.
18. Karlsson M., Craven C., Dove P M., Casey W.H. Surface Charge Concentrations on Silica in Different 1.0 M Metal-Chloride Background Electrolytes and Implications for Dissolution Rates // Aquatic Geochemistry. – 2001. – V. 7, N1. – P. 13-32.

### **КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИСЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА С ВОДНЫМИ РОСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ**

**А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов,  
Е.Н. Демяненко, О.М. Цендра**

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

*Методом функционала плотности с применением расширенного базисного набора 6-31++G(d,p) и обменно-корреляционного функционала B3LYP проведено квантовохимический анализ равновесной структуры гидратированных катионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и рассчитана энергия их взаимодействия с ионизированной поверхностью кремнезема. Полученные значения энергии адсорбции этих катионов соответствуют экспериментальному ряду адсорбции катионов щелочных металлов при  $pH > 9,5$ .*

### **A QUANTUM CHEMISTRY STUDY ON THE INTERACTION BETWEEN SILICA SURFACE AND AQUEOUS ALKALINE SOLUTION**

**A.A. Kravchenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov,  
E.M. Demianenko, O.M. Tsendra**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*A quantum chemical analysis has been carried out of the equilibrium structure and energy parameters of hydrated  $Li^+$ ,  $Na^+$ , and  $K^+$  cations interacting with ionized silica surface by means of density functional theory method with extended basis set 6-31++G(d,p) and exchange-correlation functional B3LYP. The calculated adsorption energy values related to those cations reproduce the experimental adsorption row of alkali metal cations at  $pH > 9.5$ .*