

А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ НАНОЧАСТИНОК КРЕМНЕЗЕМУ З ВОДНИМ РОЗЧИНОМ ХЛОРИДУ НАТРІЮ**

Неемпіричним та напівемпіричним (PM3) методами СУП МО ЛКАО виконано квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової будови та ентальпії утворення гідратованих комплексів хлориду натрію на поверхні наночастинок кремнезему. Досліджено механізм гідролітичної дисоціації молекули хлориду натрію та показано найбільш імовірні шляхи адсорбції асоціативних гідратованих комплексів на поверхні високодисперсного кремнезему.

Високодисперсний кремнезем завдяки фізико-хімічним та медико-біологічним властивостям використовують як сорбент та носій медичних препаратів у багатьох галузях медицини, фармакології, ветеринарії тощо [1—3]. В залежності від способу використання він може взаємодіяти з різними фізіологічними розчинами, наприклад, плазмою крові, якщо використовувати суспензії на основі кремнезему для промивання запальних ран, або шлунковим соком, якщо вживати кремнезем як сорбент внутрішньо. До складу цих біологічних рідин входить хлорид натрію; так, в крові його концентрація становить 0.5—0.6 %. Для більш ефективного використання кремнезему необхідно добре розуміти механізм його взаємодії з складовими фізіологічними розчинів, зокрема водним розчином хлориду натрію. Тому актуальним є теоретичне дослідження механізму адсорбції гідратованих асоціативних комплексів хлориду натрію на поверхні високодисперсного кремнезему. Останнім часом з'явилися теоретичні роботи, присвячені цій проблемі [4—8]. Зокрема, в роботі [4] детально описано механізм розчинення мікророзчинення хлориду натрію (що моделювався кластером  $\text{Na}_6\text{Cl}_6$ ) у воді та зроблено висновок, що при атаці мікророзчинення молекулами води гідратовані йони натрію та хлору одночасно залишають його межі, переходячи у розчин, а індивідуальна молекула  $\text{NaCl}$ , якщо її розглядати як одиницю розчинення, дисоціює при взаємодії з дев'ятьма молекулами води. Авторами роботи [5] висловлена думка, що молекула хлориду натрію може дисоціювати і в присутності меншої (шість) кількості молекул води. В роботі [6] представлені теоретичні та експериментальні дані щодо взаємодії молекули хлориду натрію з одною, двома, трьома та чотирма молекулами води. В теоретичних роботах [7, 8], присвячених дослідженню взаємодії йонів

лужних металів з поверхнею кремнезему, обчислення виконано для газової фази без урахування впливу йонів протилежного знаку. З експериментальних даних [5] щодо концентрації насиченого водного розчину солі відомо, що в ньому на одну молекулу  $\text{NaCl}$  припадає дев'ять молекул води.

Ця робота присвячена дослідженню гідролітичної дисоціації молекул хлориду натрію та адсорбції гідратованих йонів, що утворюються у водному розчині хлориду натрію, поверхнею високодисперсного кремнезему.

Механізм гідролітичної дисоціації молекули хлориду натрію та адсорбції гідратованих йонних пар частинками кремнезему досліджувався неемпіричним методом Хартрі–Фока–Рутана (базисний набір 6-31G\*\*, програма GAMESS [9]). Частинки кремнезему розглядалися в кластерному наближенні, а вільні валентності атомів кисню силіцій-кисневих тетраедрів насичувалися атомами водню. Електростатична взаємодія центральної частини кластера та полярного розчинника за його межами враховувалась за допомогою моделі самоузгодженого реакційного поля (СУРП) [10], в межах якої полярний розчинник розглядався як безструктурне континуальне середовище з діелектричною проникністю  $\epsilon(T)$ , що поляризується під дією частинки розчиненої речовини і, в свою чергу, впливає на цю частинку. Мембранні властивості шестичленних силіцій-кисневих кілець було досліджено в напівемпіричному наближенні PM3 [11, 12] за допомогою програми, описаної в роботі [12]; параметри методу PM3 для атома натрію взято з роботи [14]. У звичайних умовах не існує молекулярної форми хлориду натрію, його отримують при високій температурі (1413 °C) в газовій фазі. Однак у водному середовищі вона може виступати одиницею розчинення.

Згідно з виконаними розрахунками просто-

рової будови власне молекули хлориду натрію, відстань між атомами натрію і хлору дорівнює 2.39 Å; досліджувалась її залежність від кількості молекул води (від 1 до 18) в різних положеннях навколо молекули хлориду натрію в гідратованих комплексах. При взаємодії молекули NaCl з молекулою води її атом кисню утворює координаційний зв'язок з атомом Na, а атом водню — водневий зв'язок з атомом Cl. Координація молекул води безпосередньо до атома Na здійснюється до  $n=4$ , при цьому відстань Na—Cl збільшується до 2.77 Å. Однак при  $n>4$  чергова молекула води не може більше координуватись до атома Na через стеричні умови, і має місце сильна взаємодія між поляризованою атомом натрію молекулою води та іншою молекулою води, що утворює водневий зв'язок з атомом Cl. Відстань Na—Cl при цьому дещо зменшується (2.68 Å), що можна пояснити внеском у взаємодію між атомами Na і Cl ще й

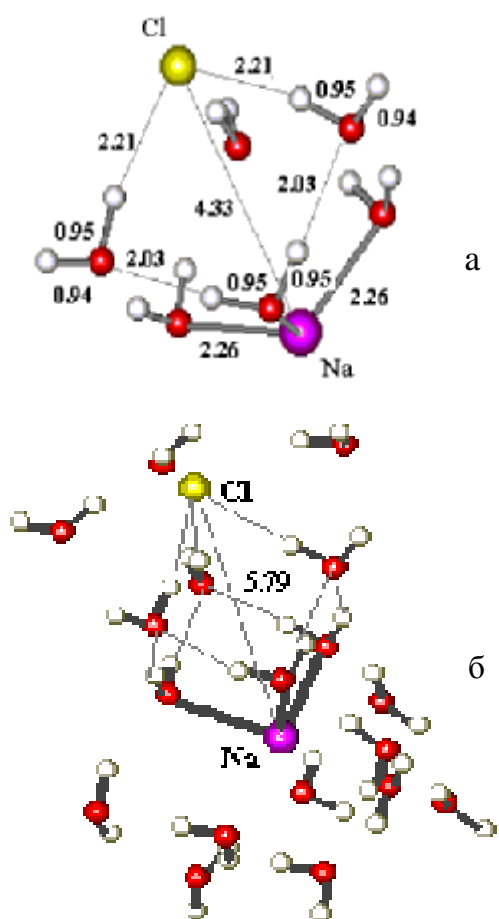


Рис. 1. Рівноважна структура гідратованих комплексів NaCl з шістьма (а) та вісімнадцятьма (б) молекулами води (ОХФ 6-31Г\*\*).

водневих зв'язків між молекулами води у ланцюзі  $\text{Na}\cdots\text{H}_2\cdots\text{OH}_2\cdots\text{Cl}$ .

При збільшенні кількості молекул води до 6 (рис. 1, а) утворюється стійкий асоціативний комплекс, у якому відстань  $\text{Na}^+\text{—Cl}$  збільшується до 4.33 Å (в наближенні СУРП — 4.77 Å), що свідчить про дисоціацію молекули хлориду натрію. Подальше збільшення кількості молекул води до 10 приводить до повної дисоціації молекули NaCl (відстань між  $\text{Na}^+$  і Cl досягає 5.3 Å), при цьому відбувається координаційне насичення першої гідратної оболонки йона  $\text{Na}^+$ . Як видно з рис. 1, б, із збільшенням кількості молекул води до вісімнадцяти, асоціативний комплекс, що складається з йонів  $\text{Na}^+$  і Cl та шести молекул води, не руйнується, підтверджуючи можливість існування таких стійких асоціатив у водному розчині хлориду натрію. В літературі дані щодо чисел гідратації йонів натрію та хлору дуже суперечливі: так, в роботі [15] число гідратації йону натрію знайдено в межах від чотирьох до двадцяти, що автори пояснюють тим, що за короткий час (близько  $10^{-6}$  с) молекули води постійно входять і залишають гідратну оболонку йона. За нашими даними, число гідратації йонів натрію і хлору у першій гідратній оболонці дорівнює шести.

На рис. 2, а представлено молекулу NaCl, що взаємодіє з молекулою ортосилікатної кислоти в газовій фазі. З нього можна зробити висновок, що атом Na молекули хлориду натрію утворює міцний зв'язок з двома атомами кисню силанольних груп, а атом Cl — водневий зв'язок з атомами водню силанольної групи. При цьому довжина зв'язку Na—Cl дещо збільшується, порівняно з вільною молекулою (2.52 Å порівняно з 2.39 Å), молекула ортосилікатної кислоти також зазнає деформації.

З рис. 2, б видно, що при взаємодії гідратованого хлориду натрію з кремнеземом гідратні комплекси не руйнуються. При цьому між йоном  $\text{Na}^+$  і атомом кисню силанольної групи утворюється координаційний зв'язок завдовжки 2.39 Å; інша силанольна група взаємодіє із поляризованою йоном Cl молекулою води. Відстань  $\text{Na}^+\text{—Cl}$  дещо збільшується (4.34 Å) порівняно з гідратним комплексом (рис. 1, а), а молекула дисилікатної кислоти зазнає незначної деформації (в наближенні СУРП згадані відстані майже не змінюються — 2.39 і 4.34 Å відповідно). При збільшенні кількості молекул води до 18 взаємодія молекули хлориду натрію з молекулою дисилікатної кислоти здійснюється

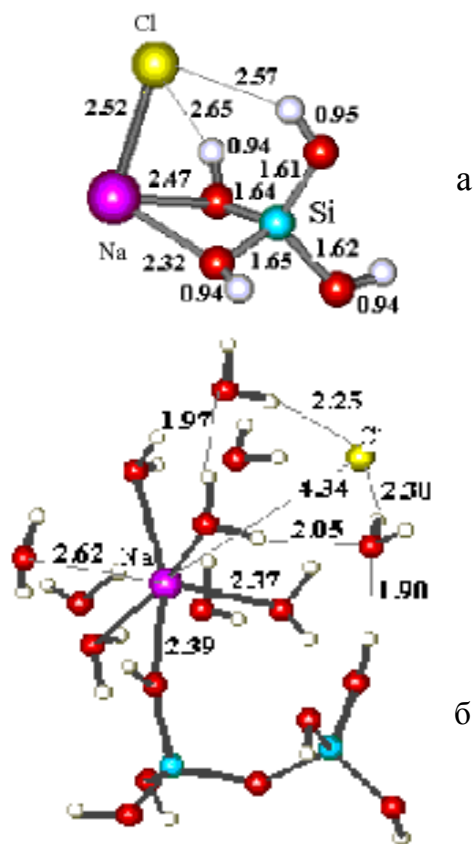


Рис. 2. Рівноважна структура кластерів, що моделюють взаємодію мономера ортосилікатної кислоти з вільною молекулою хлориду натрію (а) та дисилікатної кислоти з гідратованою десятьма молекулами води молекулою хлориду натрію (б) (ОХФ 6-31Г\*\*).

ся через молекули води. Отже, можна стверджувати, що адсорбція гідратованих комплексів хлориду натрію в насиченому водному розчині здійснюється безпосередньо через взаємодію йону  $\text{Na}^+$  та атома кисню силанольної групи поверхні кремнезему.

Високодисперсний кремнезем здатний селективно сорбувати деякі йони, тому ми спробували дослідити його мембранні властивості. Напівемпіричним методом РМЗ виконано розрахунок енергії утворення гідратного комплексу  $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$  (рис. 3, а) та комплексу [гідратований йон  $\text{Na}^+$  — кластер, що складається з шести силіцій-кисневих тетраедрів — гідратований йон  $\text{Cl}^-$ ] (рис. 3, б) в залежності від відстані між йонами  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ ,  $R(\text{Na}-\text{Cl})$ .

З кривої на рис. 4, а видно, що при зменшенні відстані між йонами система долає потенціальний бар'єр близько 2.5 ккал/моль, обумовлений стеричними перешкодами з боку кремне-

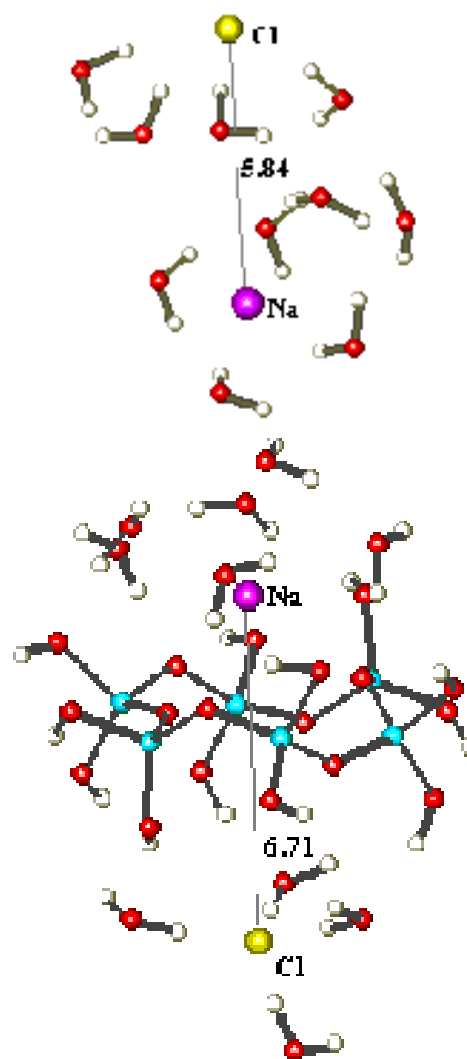
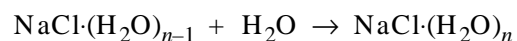


Рис. 3. Рівноважна структура гідратованої десятьма молекулами води молекули хлориду натрію (а) та її комплексу з шестичленним силіцій-кисневим олігомером (б) (ОХФ 6-31Г\*\*).

зему. На відміну від такої системи гідратний комплекс не має такого потенціального бар'єру (рис. 4, б).

Розрахунок середньої енергії гідратації молекули хлориду натрію, що припадає на одну молекулу води в реакції типу:



проводився за формулою:

$$E_h = \frac{E_c - E_{\text{H}_2\text{O}}}{n} - E_{\text{H}_2\text{O}},$$

де  $E_h$  — ентальпія гідратації,  $E_c$  — повна енергія комплексу,  $E_{\text{NaCl}}$  — повна енергія молекули

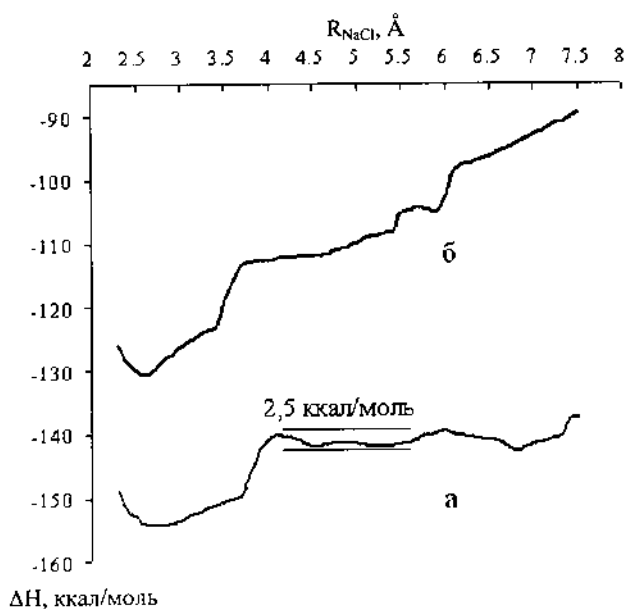


Рис. 4. Залежність енергії утворення адсорбційного комплексу від відстані між йонами натрію та хлору (PM3).

хлориду натрію,  $E_{H_2O}$  — повна енергія молекули води,  $n$  — кількість молекул води. Середня енергія гідратації при збільшенні кількості молекул води від 1 до 10 монотонно спадає від  $-19.04$  до  $-14.14$  ккал/моль, що свідчить про ненасичення гідратних оболонок натрію і хлору десятьма молекулами води.

В таблиці наведено величини ентальпії адсорбції хлориду натрію в газовій фазі та в присутності води як розчинника молекулами орто- та дисилікатної кислоти, звідки видно, що енергія взаємодії молекули хлориду натрію з молекулою ортосилікатної кислоти в газовій фазі має найбільше значення, оскільки не відбувається її екранування молекулами розчинника.

**Ентальпії адсорбції хлориду натрію кластерами кремнезему в газовій фазі та в присутності води як розчинника (ОХФ 6-31Г\*\*)**

Рівняння реакції	Ентальпія реакції, $\Delta H$ , ккал/моль
$NaCl + Si(OH)_4 \rightarrow NaCl \cdot Si(OH)_4$	-26.4
$NaCl \cdot 6H_2O + Si(OH)_4 \rightarrow NaCl \cdot 6H_2O \cdot Si(OH)_4$	-17.1
$NaCl \cdot 6H_2O + Si_2O_7H_6 \rightarrow NaCl \cdot 6H_2O \cdot Si_2O_7H_6$	-19.0
$NaCl \cdot 10H_2O + Si_2O_7H_6 \rightarrow NaCl \cdot 10H_2O \cdot Si_2O_7H_6$	-22.0
$NaCl \cdot 18H_2O + Si_2O_7H_6 \rightarrow NaCl \cdot 18H_2O \cdot Si_2O_7H_6$	-15.9

При взаємодії гексагідратованої молекули хлориду натрію з молекулами ортосилікатної та дисилікатної кислоти енергія дещо менша, ніж у випадку гідратованої десятьма молекулами структури через меншу кількість міжатомних контактів. Перехід до гідратації вісімнадцятьма молекулами знову зменшує енергію взаємодії через те, що друга та третя гідратні оболонки заважають безпосередньому контакту йона натрію з поверхневим атомом кисню.

З результатів квантово-хімічного дослідження гідролітичної дисоціації молекул хлориду натрію та адсорбції гідратованих комплексів поверхнею високодисперсного кремнезему можна зробити такі висновки. Гідролітична дисоціація молекули хлориду натрію може відбуватися при взаємодії з шістьма молекулами води. У водному розчині гідратовані молекули хлориду натрію існують у вигляді стійких асоціативних комплексів, що не руйнуються навіть при збільшенні кількості молекул води до вісімнадцяти. Адсорбція хлориду натрію поверхнею кремнезему із газової фази та з розчину здійснюється через взаємодію йону натрію з атомом кисню силанольної групи, йон хлору при цьому взаємодіє з атомом водню силанольної групи. Частинки кремнезему мають мембранні властивості, що проявляються у наявності потенціального бар'єру, що розділяє локальні мінімуми, які відповідають структурам з малою та великою відстанню між гідратованими проти-йонами, розміщеними по різні боки від кільцевої структури кремнезему. Ентальпія адсорбції поверхнею кремнезему гідратованого десятьма молекулами води асоціативного комплексу хлориду натрію більша за ентальпії адсорбції комплексу з 18 молекулами води, що може свідчити про витіснення йонів натрію і хлору з координаційної сфери атома силіцію.

Автори щиро дякують професору М.У. Шмідту (університет штату Айова, Еймс, США) та професору А.А. Грановському (Московський державний університет, Росія) за надання програми GAMESS (версія 6.3).

**РЕЗЮМЕ.** Неэмпирическим и полуэмпирическим (PM3) методами ССП МО ЛКАО проведены квантово-химические расчеты пространственного строения и энтальпии образования гидратированных комплексов хлорида натрия на поверхности наночастиц кремнезема. Исследован механизм гидролитической диссоциации молекулы хлорида

натрия и показаны наиболее вероятные пути адсорбции ассоциативных гидратированных комплексов на поверхности высокодисперсного кремнезема.

**SUMMARY.** Quantum chemical calculations have been made of geometry and enthalpy of formation of sodium chloride hydrated complexes on the surface of silica nanoparticles by SCF MO LCAO ab initio and semi-empirical (PM3) methods. The mechanism of hydrolytic dissociation of sodium chloride molecule has been studied and the most proper ways of adsorption of associative hydrated complexes on high disperse silica surface have been demonstrated.

1. *Химия поверхности кремнезема* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев, 2001.
2. *Чуйко А.А., Горлов Ю.И.* Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -К.: Наук. думка, 1992.
3. *Кремнеземы в медицине и биологии* / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев; Ставрополь, 1993.
4. *Yamabe Sh., Kouno H., Matsumura K.* // J. Phys.

- Chem. B. -2000. -**104**, № 44. -P. 10242—10252.
5. *Jungwirth P.* // Ibid. -2000. -**104**, № 1. -P. 145—148.
6. *Mizoguchi A., Ohshima Y., Endo Y.* // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**, № 7. -P. 1716, 1717.
7. *Vermillion K.E., Florin P., Grandinetti P.J.* // J. Phys. Chem. -1989. -**108**, № 17. -P. 7274—7285.
8. *Fetteira A.M., Kurtz H.A.* // Ibid. A. -2000. -**104**, № 20. -P. 4796—4800.
9. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 11. -P. 1347—1363.
10. *Tomasi J., Persico M.* // Chem. Rev. -1994. -**94**, № 6. -P. 2027—2097.
11. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. -1989. -**10**, № 2. -P. 209—220.
12. *Stewart J.J.P.* // Ibid. -1989. -**10**, № 2. -P. 221—264.
13. *Пилипенко А.Т., Заец В.А., Хаврюченко В.Д., Фалендыш Е.Р.* // Журн. структур. химии. -1987. -**28**, № 5. -С. 155—156.
14. *Brothers E.N., Nevs K.M.* // J. Phys. Chem. B. -2002. -**106**, № 10. -P. 2779—2785.
15. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. -М.: Наука, 1976.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 28.05.2004

УДК 541.183

**Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.М. Варварин, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча, А.Ф. Дэнил де Намор**  
**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕЗЕМА С ТОЗИЛ- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ \***

С помощью ИК-спектроскопии, а также качественного и количественного анализа поверхностных химических соединений изучено взаимодействие моно-тозил- $\beta$ -циклодекстрина и бромпроизводного гептакис-(6-О-(*n*-тозил- $\beta$ -циклодекстрина) с аминопропилкремнеземами, отличающимися концентрацией аминогрупп и пористой структурой. Установлены оптимальные условия химического взаимодействия тозил- $\beta$ -циклодекстринов с аминопропильными группами поверхности органокремнеземов. Синтезированы органокремнеземы, отличающиеся функциональными заместителями верхнего края химически закрепленных молекул  $\beta$ -циклодекстрина.

$\beta$ -Циклодекстрины ( $\beta$ -CD) [1,2] обладают уникальной способностью образовывать стабильные комплексы включения с различными молекулами или ионами [3]. Это свойство широко используется для изменения растворимости и биодоступности биологически активных и лекарственных соединений, получения сенсоров, высокоактивных катализаторов и селективных адсорбентов [4—7]. Известно применение для этих целей водонерастворимых производных  $\beta$ -CD [8, 9]. Более перспективным направлением

представляется иммобилизация  $\beta$ -CD на поверхности неорганических носителей, так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с полимерными матрицами, модифицированными циклодекстринами, главное из которых — быстрое установление адсорбционного равновесия.

Существует четыре варианта иммобилизации активного соединения на поверхности оксидных носителей [10]: 1) взаимодействие немодифицированного активного соединения с немодифицированным носителем; 2) взаимодействие

\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".