

УДК 544.723:544.18

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОЛІТИЧНОЇ РІВНОВАГИ АМОНІАКУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

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

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

Методом функціоналу густини виконано квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової будови та енергії утворення гідратованих комплексів молекули амоніаку на поверхні кремнезему. Досліджено механізм протонування молекули амоніаку та показано найбільш ймовірні шляхи адсорбції асоціативних гідратованих комплексів на поверхні високодисперсного кремнезему.

ВСТУП

Амоніак є найпростішою азотовмісною основою, і його застосування як тестової молекули (термопрограмована десорбція амоніаку є стандартним методом визначення кислотності поверхні [1]) дозволяє змодельовувати багато рис поведінки органічних амінів в адсорбційному шарі кремнезему. Наявність трьох атомів водню у молекулі NH_3 вирізняє його за будовою та властивостями серед молекул інших амінів, зокрема, зважаючи на відсутність стеричних перешкод, амоніак може безпосередньо прищеплюватися до поверхні кремнезему за рахунок ковалентного зв'язку силіцій – азот. Здатність амоніаку утворювати з водою сполуку, яка дисоціює з відокремленням гідроксид-іона, обумовлює лужні властивості відповідних водних розчинів. Ця обставина є причиною істотної зміни його поведінки на межі поділу фаз "вода – поверхня кремнезему" порівняно з процесами адсорбції з газової фази.

Квантово-хімічні розрахунки, присвячені взаємодії молекули амоніаку з гідроксильною групою кремнезему, представлені в роботах [2–4]. Так, у роботі [3] неемпіричним методом Хартрі-Фока та методом функціонала густини розраховані рівноважна просторова структура, енергія утворення та ІЧ-спектр продукту взаємодії поверхні кремнезему з молекулами NH_3 , а також виконано порівняння останнього з експериментальним коливальним спектром. В роботах [5–7] використано теорію збурень Меллера-Плесета другого порядку та метод функціо-

налу густини для моделювання гідратації молекули амоніаку різною кількістю молекул води. Авторами [6] показано можливість утворення стабільного комплексу, який складається з молекули NH_3 та чотирьох молекул H_2O і може перебувати в формі молекулярного асоціата або іонної пари. Зазначено, що даний комплекс у молекулярній формі на 20–40 кДж/моль більш стабільний, ніж в іонній. Одержані дані підтверджуються висновками, зробленими в роботі [8]. Структурні та енергетичні параметри недисоційованого та дисоційованого комплексів $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 5, 8, 9, 21$), а також їх ІЧ-спектр розраховано у роботі [7]. Представлено залежності вільної енергії Гіббса від кількості молекул води у порівнянні з аналогічними за кількістю молекул води комплексами $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Мета роботи полягає у виявленні найбільш ймовірних шляхів адсорбції гідратованих молекул NH_3 поверхнею високодисперсного кремнезему на основі квантово-хімічних розрахунків методом функціоналу густини, виходячи із даних про рівноважну просторову будову та енергію утворення інтермедіатів та перехідних станів реакцій за їх участю.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розрахунки виконані у рамках кластерної моделі поверхні кремнезему, що містила 4 силіцій-кисневих тетраедри. Система, що розглядалась, включала 4 молекули води, розташовані між молекулою NH_3 та поверхнею кремнезему.

* "Контактний" автор kravchenko@zeos.net

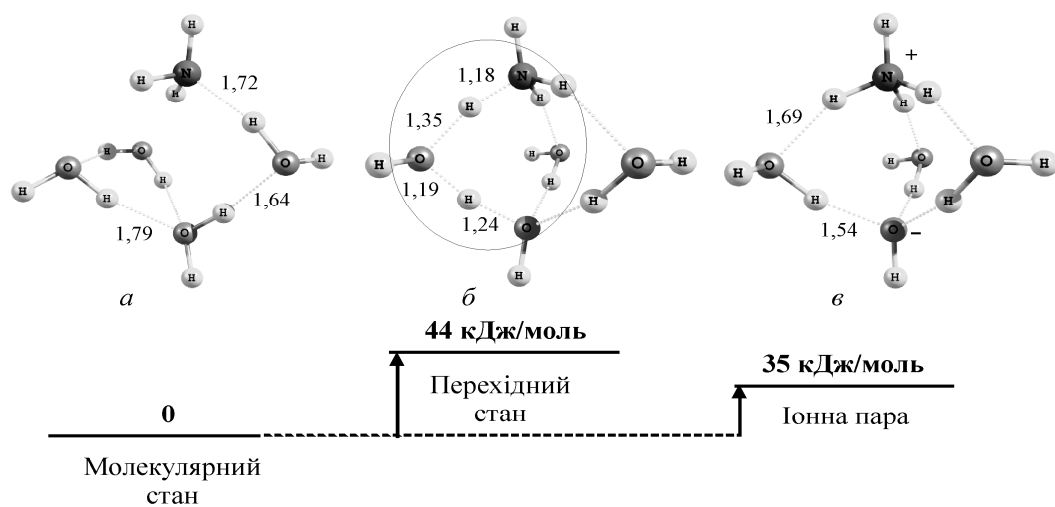


Рис. 1. Рівноважна структура системи "NH₃ + 4H₂O" в молекулярному (а), перехідному (б) та іонному станах (в) (SCRF). Міжатомні відстані наведено в Å

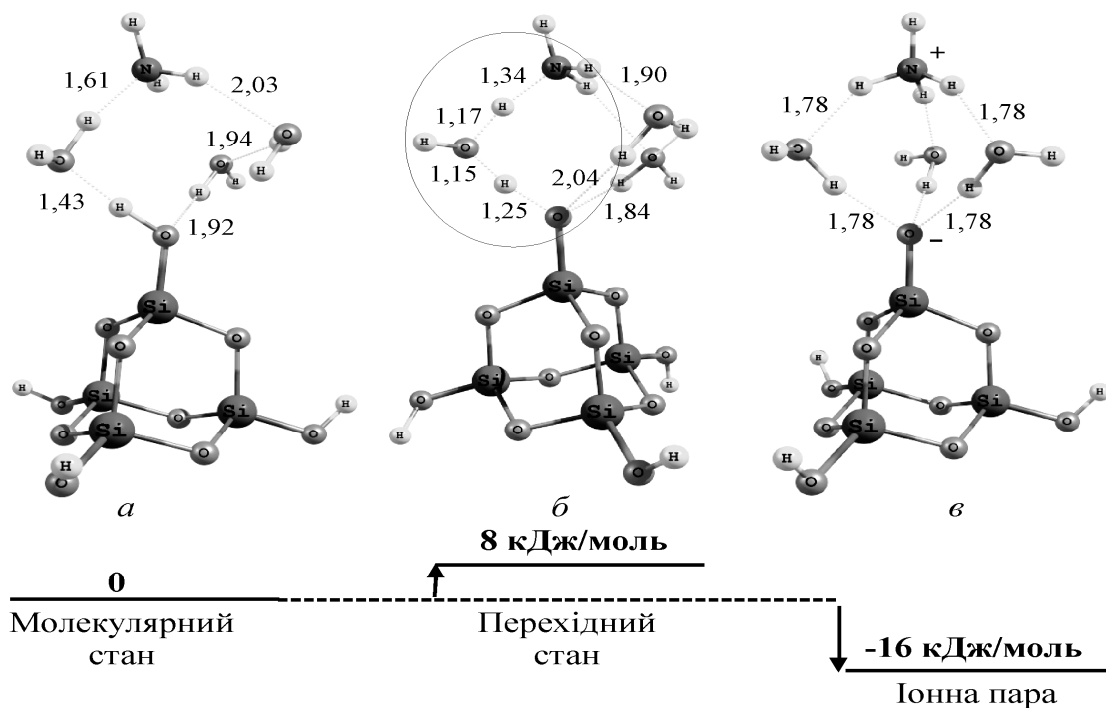


Рис. 2. Рівноважна структура системи "NH₃ + 3H₂O + Si₄O₄(OH)₄" в молекулярному (а), перехідному (б) та іонному станах (в). Міжатомні відстані наведено в Å

Таблиця. Значення енергії Гіббса та константи рівноваги (рК) реакції гідратації молекули амоніаку у водно-му середовищі та на поверхні кремнезему

Рівновага	Енергія Гіббса ΔG, кДж/моль	рК
NH ₃ +4H ₂ O ↔ NH ₄ ⁺ +3H ₂ O+OH ⁻	Газова фаза	44,06
	Модель SCRF	38,96
	Експеримент	27,11
NH ₃ +3H ₂ O+HOSi ₄ O ₆ (OH) ₃ ↔ NH ₄ ⁺ +3H ₂ O+ ⁻ OSi ₄ O ₆ (OH) ₃	Газова фаза	4,36
	Модель SCRF	-10,96

Розглянуто також випадок безпосереднього контакту молекули амоніаку з модельним кластером. Всі розрахунки виконано за допомогою комплексу програм PCGAMESS (версія 7.1 F) методом функціоналу густини (обмінно-кореляційний функціонал B3LYP) з базисним набором 6-31G**. Моделювання впливу розчинника здійснювалося за допомогою моделі самоузгодженого реакційного поля (SCRF).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати розрахунків рівноважної просторової структури та енергії утворення комплексу молекули NH_3 та чотирьох молекул води показали, що молекулярний стан амоніаку більш імовірний (рис. 1а) у порівнянні з іонізованим (рис. 1б), повна енергія якого вища на 35 кДж/моль. Перенесення протона від молекули H_2O до молекули NH_3 вимагає подолання енергетичного бар'єра (близько 44 кДж/моль) (перехідний стан наведено на рис. 1б). Використання моделі розчинника призводить до незначного зниження повної енергії усіх розглянутих станів та майже не впливає на величину енергетичного бар'єра протонування молекули амоніаку, однак при цьому істотно змінюються величини вільної енергії Гіббса молекулярного та іонного станів, а різниця між ними зменшується.

Оскільки кремнезем має властивості слабкої кислоти, природно припустити, що атом водню силанольної групи може протонувати молекулу NH_3 у водному розчині, який межує з поверхнею кремнезему. На рис. 2 представлено молекулу амоніаку в оточенні трьох молекул води в молекулярному (рис. 2а) та іонному (рис. 2б) станах, що взаємодіє з поверхнею кремнезему.

Для цієї системи більш імовірний іонний стан молекули NH_3 (його повна енергія на 16 кДж/моль нижча молекулярного), а її протонування потребує подолання меншого енергетичного бар'єра (8 кДж/моль), ніж для комплексу " $\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ". Як і в попередньому випадку, врахування впливу розчинника знижує значення повної енергії для молекулярного та іонного станів, однак різниця між ними дещо зростає.

З даних таблиці випливає, що теоретичне значення рК амоніаку змінюється на величину 6,96 (газова фаза) або 8,76 (SCRF) при переході від водного розчину до межі поділу фаз кремнезем – вода. Цій величині можна поставити у відповідність різницю експериментальних значень рК для води (15,74) та ортосилікатної кислоти (9,84 [8]), що складає 5,90. Таким чином, використані моделі дисоціації амоніаку у водному середовищі дозволяють напівкількісно описати відомі експериментальні дані.

При безпосередній взаємодії молекули NH_3 з гідроксильною групою поверхні кремнезему (рис. 3а) в присутності трьох молекул води вона утворює водневий зв'язок між атомом азоту молекули амоніаку та атомом водню гідроксильної групи. Відповідний комплекс більш стабільний, ніж комплекс, в якому молекула NH_3 координується до атома силіцію (рис. 3в). Процес координації молекули амоніаку до атома силіцію вимагає подолання незначного енергетичного бар'єра (перехідний стан представлено на рис. 3б). Утворення групи $\equiv\text{Si}-\text{NH}_2$ на поверхні кремнезему (рис. 3д) відбувається шляхом перенесення протона від координованої до атома силіцію молекули амоніаку до гідроксильної групи кремнезему. Просторова будова перехідного стану цієї реакції представлена на рис. 3г.

ВИСНОВКИ

Результати квантово-хімічних розрахунків рівноважної просторової будови та енергії утворення гідратованих комплексів молекули NH_3 на поверхні кремнезему дають можливість стверджувати, що адсорбція амоніаку з водного розчину відбувається як за рахунок утворення водневих зв'язків між атомом азоту молекули NH_3 та атомом водню гідроксильної групи, так і шляхом координації атома азоту до атома силіцію. Поверхня кремнезему сприяє протонуванню молекули амоніаку у водному розчині, при цьому можливе розділення зарядів (перехід в іонний стан) з утворенням подвійного електричного шару на поверхні кремнезему. Реакція утворення поверхневих груп $-\text{NH}_2$ на поверхні кремнезему у водному середовищі малоімовірна, що підтверджується експериментальними даними.

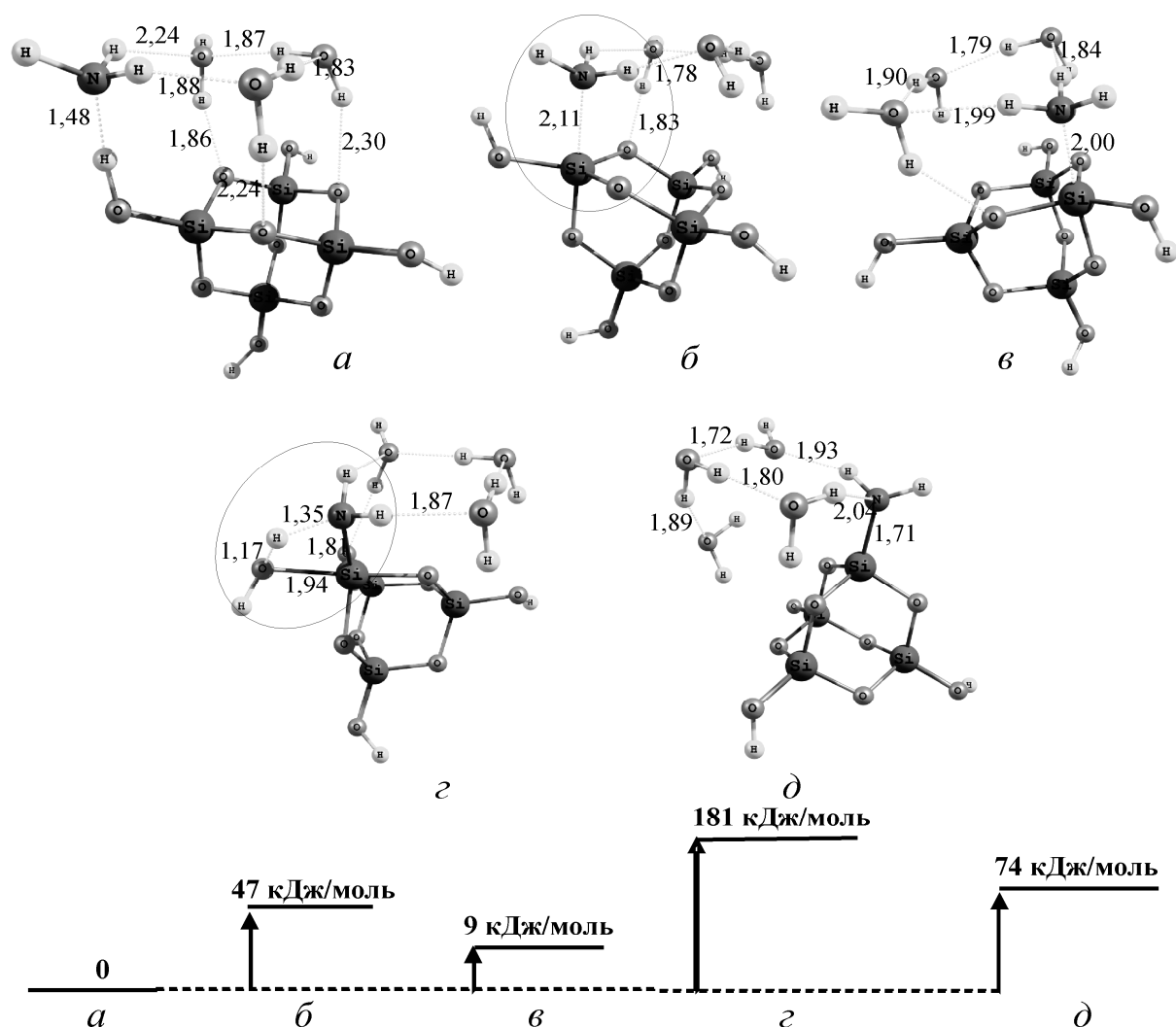


Рис. 3. Рівноважна структура системи "NH₃ + 3H₂O + Si₄O₄(OH)₄" в адсорбованому на гідроксильній групі стані (а), перехідному стані, що відповідає координації молекули NH₃ до атома силіцію (б), стані, що відповідає координації молекули NH₃ до атома силіцію (в), перехідному стані, що відповідає координації групи NH₂ до атома силіцію (з), стані, що відповідає координації групи NH₂ до атома силіцію (д). Міжатомні відстані наведено в Å

ЛІТЕРАТУРА

1. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. – Москва: Изд-во МГУ, 1973. – 448 с.
2. Geerlings P., Tariel N., Botrel A. et al. Interaction of Surface Hydroxyls with Adsorbed Molecules. A Quantum-Chemical Study // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88, N 23. – P. 5752–5759.
3. Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V.R Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment // Chem. Rev. – 1994. – V. 94, N 7. – P. 2095–2160.
4. Civalleri B., Ugliengo P. First Principles Calculations of the Adsorption of NH₃ on a Periodic Model of the Silica Surface // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, N 40. – P. 9491–9499.
5. Lee Ch., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J. Ionization of Bases in Water: Structure and Stability of the NH₄⁺...OH⁻ Ionic Forms in Ammonia-Water Clusters // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100, N 18. – P. 7398–7404.

6. *Bacelo D.E.* Theoretical Study of Microscopic Solvation of Ammonia in Water Clusters: $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 4$ // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V. 106, N 46. – P. 11190–11196.
7. *Karthikeyan S., Singh N.J., Kim K.S.* Undissociated versus Dissociated Structures for Water Clusters and Ammonia-Water Clusters: $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 5, 8, 9, 21$). Theoretical Study // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 29. – P.6527–6532.
8. *Айлер Р.* Химия кремнезема. В 2-х ч. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.

Надійшла 31.05.2010, прийнята 08.06.2010

Квантово-химическое исследование протолитического равновесия аммиака на поверхности кремнезема

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

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

Методом функционала плотности выполнены квантово-химические расчеты равновесного пространственного строения и энергии образования гидратированных комплексов молекулы аммиака на поверхности кремнезема. Исследован механизм протонирования молекулы аммиака и показаны наиболее вероятные пути адсорбции ассоциативных гидратированных комплексов на поверхности высокодисперсного кремнезема.

Quantum Chemical Study on Protolytic Equilibrium of Ammonia on Silica Surface

A.A. Kravchenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, kravchenko@zeos.net*

Quantum chemical calculations on equilibrium spatial structure and formation energies of hydrated complexes of ammonia molecule on silica surface have been carried out by means of density functional theory method. The mechanism has been examined of ammonia molecule protonation and the most probable routes have been shown of adsorption of associative hydrated complexes on high disperse silica surface.