

УДК 544.72+544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВ

А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко, Ю. В. Холин

В работе изучены характеристики гидратированных кластеров, моделирующих поверхность аминокремнеземов. Для модельного кластера рассчитан потенциальный барьер образования цвиттер-ионной формы из структуры с водородными связями. Продемонстрирована принципиальная возможность сосуществования при стандартной температуре на поверхности аминокремнеземов структур обоих типов.

Ключевые слова: аминокремнезем, гидратация, квантово-химическое моделирование.

Введение

Аминокремнеземы – важный класс гибридных органо-минеральных материалов, находящий широкое применение в сорбции [1], создании гетерогенных металлокомплексных катализаторов [2], в качестве неподвижных фаз для хроматографии [3] и др. Свойства среды в приповерхностном слое и состояние аминогрупп – ключевые факторы, определяющие протекание реакций на поверхности аминокремнеземов, полярность приповерхностного слоя, возможность использования данных материалов как хроматографических фаз. На примере кремнезема с закрепленными на поверхности аминопропильными группами по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C установлен факт взаимодействия аминопропильных групп и поверхностных силанольных групп (протонирование аминопропильных групп)[4]. Этот вывод подтвержден также результатами применения непрямых методов – количественного физико-химического анализа [5] и зондирования поверхности аминокремнеземов сольватохромными бетаиновыми индикаторами Райхардта [6].

Имеющаяся информация о составе и структуре кремнезема с иммобилизованными аминопропильными группами позволяет предположить образование водородных связей между поверхностными амино- и силанольными группами, а также образование солеподобных (цвиттер-ионных) структур (например, $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+[\equiv\text{Si}-\text{O}]^-$) (рис. 1) [7]:

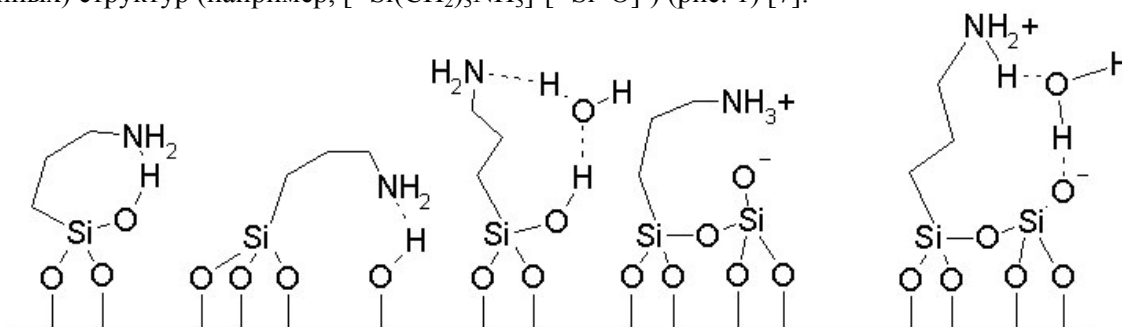


Рис. 1. Примеры возможного взаимодействия амино- и силанольных групп.

Данные спектроскопии ^{13}C ЯМР [4] указывают на то, что аминогруппы (по крайней мере, часть из них) на поверхности аминокремнезема протонированы, т.е. существуют в виде цвиттер-ионных структур. В то же время, авторы [8, 9] не обнаружили в ИК-спектрах и полос поглощения, характерных для протонированных аминопропильных групп, что означает отсутствие солеподобных форм (в спектрах ЯМР ^{13}C эти полосы присутствуют). Также высказывались предположения о том, что доминирование тех или иных форм (водородно-связанных или солеподобных) зависит от степени гидратации поверхности, причем степень образования цвиттер-ионных форм увеличивается с ростом гидратации поверхности [10, 11]

Отмеченные противоречия в экспериментальных спектральных данных делают целесообразным использование методов квантовой химии. Первые расчеты были выполнены полуэмпи-

рическим методом AM1 [11]. Лишь недавно представлены результаты неэмпирических расчетов ряда кластеров, моделирующих поверхность аминоксерогелей (приближение DFT, функционал B3LYP, базисный набор 6-31G(d,p)) [12]. Согласно полученным данным, на бедной водой поверхности (соотношение $H_2O:\sim NH_2 \leq 2$) аминоксепы образуют водородные связи с силанольными группами, а при соотношении $H_2O:\sim NH_2 \geq 3$ существуют солеподобные формы.

Для систем с водородными связями и значительными эффектами гидратации на результаты расчетов и выводы об энергетических и геометрических характеристиках исследуемых систем могут существенно повлиять параметры базисного набора. Недавно нами было показано [13], что при квантово-химических расчетах кластеров, моделирующих поверхность аминокремнеземов, в базисный набор необходимо включать не только поляризационные, но и диффузные функции, достаточным базисом является 6-31G++(2d,2p), а для учета корреляционных эффектов применимо приближение DFT.

Объекты и методы расчетов

В данной работе приведены результаты расчетов с использованием расширенного базиса 6-31G++(2d,2p) (DFT, B3LYP) модельных кластеров sil и sil^\pm (формы только с водородными связями и солеподобная, соответственно) (рис. 2). Расчеты проводились для кластеров в вакууме с использованием программы Firefly [14]. Модельные кластеры были построены на основе идеализированной грани (111) тридимита. Кластеры содержали функциональные группы характерные кремнеземам с закрепленными аминопропильными группами и позволяли моделировать взаимодействие между ними как с участием молекул воды, так и без их участия.

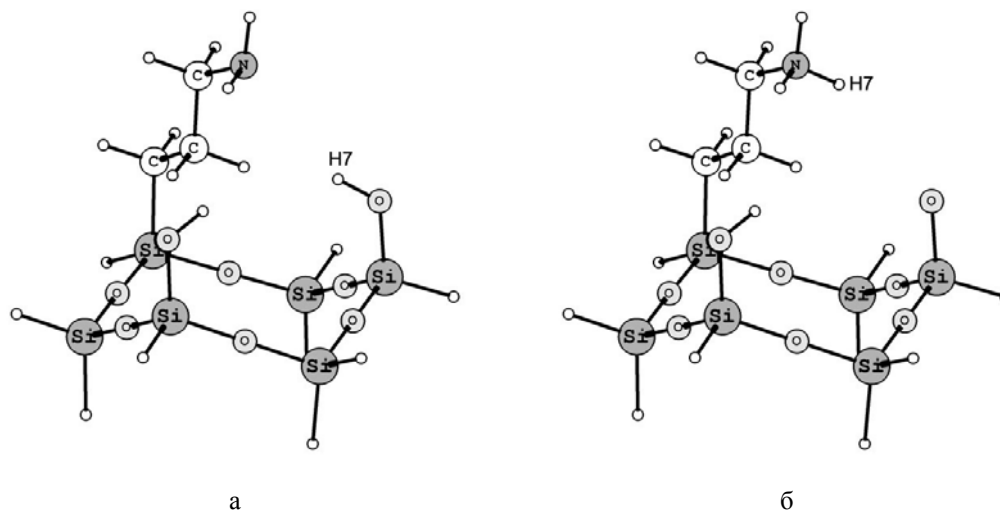


Рис. 2. Модельные кластеры sil (а) и sil^\pm (б)

На первом этапе моделирования (молекул воды нет) кластеры отличались лишь расположением атома H7 (рис. 2).

Энергетические характеристики

Для кластеров $sil \cdot iH_2O$ и $sil^\pm \cdot iH_2O$ ($i = 0-5$) была оптимизирована геометрия, рассчитаны моды нормальных колебаний и энергетические характеристики: полная энергия без учета колебательной составляющей E и полная энергия с учетом колебательной составляющей E_{298} . При оптимизации геометрии кластеров $sil^\pm \cdot iH_2O$ ($i = 0, 1$) происходило депротонирование аминоксепы – перенос от нее иона H^+ к группе $\equiv SiO^-$. Разности энергетических характеристик кластеров рассчитывались по формуле (1):

$$\Delta X = (X_{sil} - X_{sil^\pm}) \quad (1)$$

где $X = E, E_{298}$. Полученные значения представлены в таблице. Как показано в [13], отличие результатов расчетов в приближении DFT в использованном нами базисе для систем, близких к изученным в настоящей работе, от экспериментальных данных, не превышает 8-12 кДж/моль.

Таблица. Разности энергий кластеров $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$, кДж/моль

$i \text{H}_2\text{O}$	2	3	4	5	6
ΔE	-11.5	-15.9	14.2	3.4	13.0
ΔE_{298}	-30.2	-23.5	0.8	3.4	7.8

При соотношении $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \leq 3$ существование солеподобной формы энергетически невыгодно. Сравнивая полные энергии для соотношения $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \geq 4$, можно сделать вывод о некоторой предпочтительности ее образования. В то же время, отличие значений ΔE_{298} для кластеров $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ меньше погрешностей расчета этих величин, что указывает на возможность сосуществования двух форм на поверхности. Дальнейшее увеличение числа молекул воды ($i > 5$), согласно нашим расчетам, не вносит принципиальных изменений в энергетическую картину кластеров.

Как известно, при комнатной температуре изомерные формы присутствуют в смеси в сопоставимых количествах, если энергетический барьер перехода между ними не превышает $\sim 80\text{-}100$ кДж/моль. Мы рассчитали величину потенциального барьера для кластеров $\text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O}$. Она составила 8.2 кДж/моль для перехода $\text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{sil}^{\pm}3\text{H}_2\text{O}$ и 25.7 кДж/моль для обратного перехода. Таким образом, можно утверждать, что при комнатной температуре обе формы легко переходят друг в друга.

Геометрия кластеров

По мере увеличения степени гидратации, уменьшается длина водородных связей (Рис. 3). По-видимому, это связано со стабилизацией системы за счет образования обширного каркаса водородных связей с участием нескольких силанольных групп.

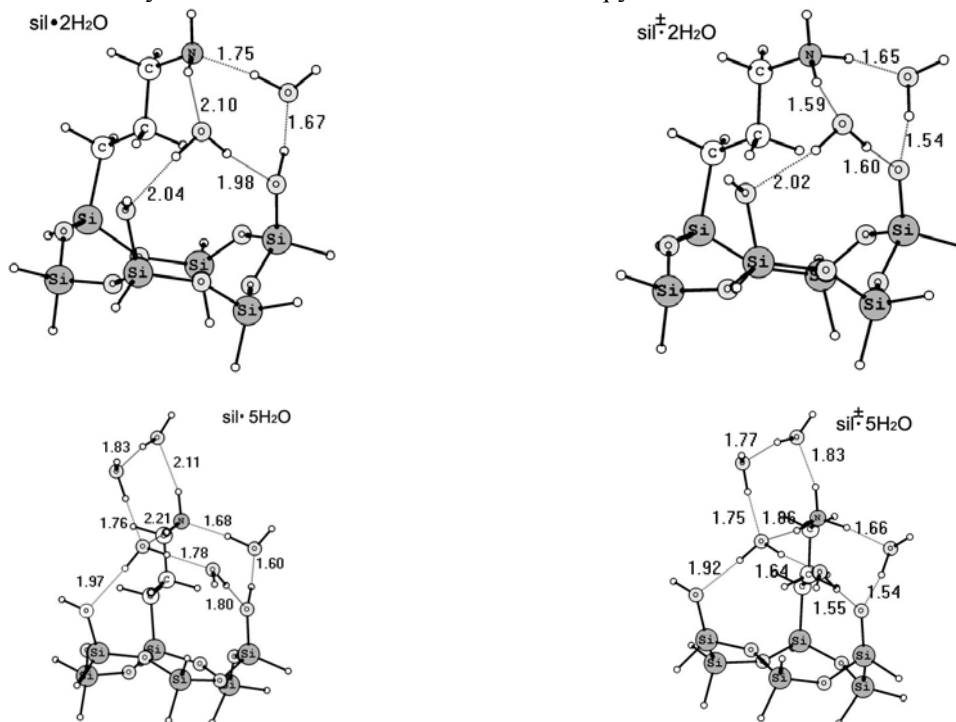


Рис. 3. Длины водородных связей (Å) в кластерах $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil}^{\pm}i\text{H}_2\text{O}$ ($i=2, 5$).

Увеличение электростатического взаимодействия в цвиттер-ионной форме приводит к тому, что длины водородных связей (l_H) меньше аналогичных величин для формы с водородными связями ($\Delta l_H = 0.1\text{--}0.3 \text{ \AA}$).

Изменение длин других связей (l) при увеличении степени гидратации незначительно ($\Delta l < 0.01 \text{ \AA}$).

В цвиттер-ионной форме для всех молекул воды наблюдается удлинение связей O-H (Δl_{O-H}), принимающих участие в образовании водородных связей. Для молекул, непосредственно связанных с группой $\equiv\text{SiO}^-$, $\Delta l_{O-H} \sim 0.06 \text{ \AA}$, а для остальных молекул $\Delta l_{O-H} \sim 0.03 \text{ \AA}$.

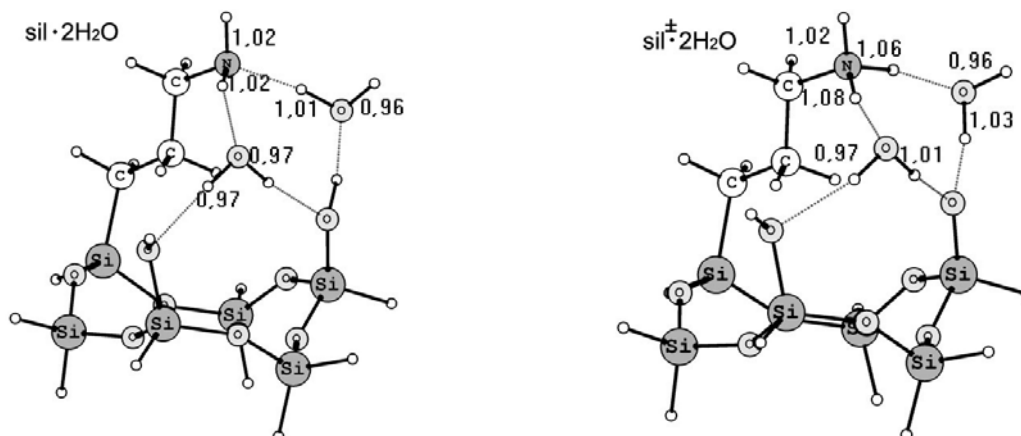


Рис. 4. Длины связей N–H и O–H в кластерах $\text{sil}^\pm \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{sil} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В кластерах $\text{sil}^\pm \cdot i\text{H}_2\text{O}$ наблюдается удлинение связей N–H связанных с группой $\equiv\text{SiO}^-$ до 1.06 \AA при $i \leq 3$, а при $i \geq 4$ составляет лишь 1.04 \AA .

Выводы

При малом содержании молекул воды в системе (при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \leq 3$) аминогруппа с силанольными группами связана водородными связями. По мере увеличения числа молекул воды (при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\sim\text{NH}_2 \geq 4$), становится возможным образование цвиттер-ионных структур: они стабилизированы за счет сети водородных связей с участием групп $\equiv\text{SiO}^-$ и $\equiv\text{SiOH}$. Небольшие величины потенциальных барьеров перехода между кластером с одними лишь водородными связями и кластером с цвиттер-ионной структурой указывают на сосуществование обоих типов форм.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность НТК «Институт монокристаллов» и Институту сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида за доступ к своим вычислительным ресурсам.

Литература

1. Genggeng Qi, Yanbing Wang, Luis Estevez et al. // Energy Environ. Sci. 2011. – 4, № 2. – P. 444–452.
2. Lin Wang, Xinhua Yan, Zhifeng Fu et al. // Applied Organometallic Chem. – 2011. – 25, № 3. – P. 190–197.
3. Hongyue Guo, Changhu Chu, Yan Li et al. // Analyst. – 2011. – 136, № 24. – P. 5302–5307.
4. Caravajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R. et al. // Anal. Chem. – 1988. – 60, № 17. – P. 1776–1786.
5. Холин Ю.В. Количественный физико–химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000.

6. Христенко И.В., Холин Ю.В., Мчедлов–Петросян Н.О. и др. // Коллоидн. журн. – 2006. – 68, № 4. – С. 558-566.
7. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997.
8. Stolyarchuk N V., Melnyk I V., Zub Y L. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – 45, 2. – P. 169–176.
9. Zub Y L., Melnyk I V., White M G. // Adsorption Sci. & Technol. 26, 2008. – 26, P. 119–133.
10. Химия привитых поверхностных соединений. Под. ред. Лисичкина Г.В. –М.: Физматлит, 2003.
11. Golub A.A., Zubenko B.V., Zhmud B.V. // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – 179, № 2. – P. 482–487.
12. Зуб Ю.Л. Функционализированные органокремнеземы: синтез, строение, физико-химические свойства: Дис. д-ра хим. наук: Харьков. 2010. – 603 с.
13. Baraban A.Y., Ivanov V.V., Khristenko I.V. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012– 86, № 2. – P. 244–251.
14. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G,
www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

References

1. Genggeng Qi, Yanbing Wang, Luis Estevez et al. // Energy Environ. Sci. 2011. – 4, № 2. – P. 444–452.
2. Lin Wang, Xinhua Yan, Zhifeng Fu et al. // Applied Organometallic Chem. – 2011. – 25, № 3. – P. 190–197.
3. Hongyue Guo, Changhu Chu, Yan Li et al. // Analyst. – 2011. – 136, № 24. –P. 5302–5307.
4. Caravajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R. et al. // Anal. Chem. – 1988. – 60, № 17. – P. 1776–1786.
5. Kholin Yu.V. Kolichestvenny'y fiziko-himicheskiy analiz kompleksobrazovaniya v rastvorah i na poverhnosti himicheskii modifitsirovanny'h kremnezemov: soderzhatel'ny'e modeli, matematicheskie metody' i ih prilozheniya. – Kharkov: Folio, 2000.
6. Khristenko I.V., Kholin Yu.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. et al.// Kolloidn. zhurn. 2006. T. 68. № 4. S. 558-566.
7. Zaitsev V.N. Kompleksoobrazuyushchie kremnezemy: sintez, stroenie privitogo sloya i himiya poverhnosti. – Kharkov: Folio, 1997.
8. Stolyarchuk N V., Melnyk I V., Zub Y L. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – 45, 2. – P. 169–176.
9. Zub Y L., Melnyk I V., White M G. // Adsorption Sci. & Technol. 26, 2008. – 26, P. 119–133.
10. Himiya privity'h poverhnostny'h soedineniy. Pod. red. Lisichkina G.V. -M.: Fizmatlit, 2003.
11. Golub A.A., Zubenko B.V., Zhmud B.V. // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – 179, № 2. – P. 482–487.
12. Zub Yu.L. Funktsionalizirovanny'e organokremnezemy': sintez, stroenie, phiziko-himicheskie svoystva: Dis. d-ra him. nauk: Kharkov. 2010. – 603 p.
13. Baraban A.Y., Ivanov V.V., Khristenko I.V. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012– 86, № 2. – P. 244–251.
14. Granovsky A. A. Firefly version 7.1.G,
www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

Поступила в редакцию 24 июня 2012 г.

А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко, Ю. В. Холин. Квантово-хімічне моделювання стану приповерхневого шару амінокремнеземів.

У роботі вивчені характеристики гідратованих кластерів, що моделюють поверхню амінокремнеземів. Для модельного кластера розрахований потенційний бар'єр утворення цвіттер-іонної форми зі структури з водневими зв'язками. Продемонстрована принципова можливість співіснування при стандартній температурі на поверхні амінокремнеземів структур обох типів.

Ключові слова: амінокремнезем, гідратація, квантово-хімічне моделювання.

A. Y. Baraban, V. V. Ivanov, I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin. Quantum chemical modeling of state of near surface layer of aminosilicas.

Characteristics of the hydrated clusters considered as a model of the surface of aminosilica have been studied. The potential barrier is computed for the transformation of the H-bonded structure to the zwitter-ion structure. The possibility of the coexistence of both structures at the considered surface at the standard temperature is shown.

Key words: aminosilica, hydratation, quantum chemical modeling.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).