

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

Моделювання взаємодії поверхні кремнезему з лугами у водному середовищі

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

Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору 6-31++G(d,p) та обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP проведено квантовохімічний аналіз будови гідратованих комплексів гідроксидів лужних металів на поверхні кремнезему. Розраховані значення pK_{Me} іонного обміну поверхні кремнезему при взаємодії з катіонами Li^+ , Na^+ та K^+ .

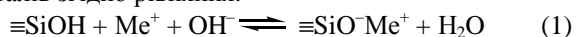
Ключові слова: кремнезем, гідроксиди лужних металів, теорія функціоналу густини.

Стаття поступила до редакції 28.09.2017; прийнята до друку 05.03.2018.

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]. Адсорбційні властивості поверхні кремнезему із водних розчинів залежать від багатьох факторів, таких як: енергія взаємодії функціональних груп поверхні та сегментів молекул адсорбата, заряд поверхні, іонна сила та кислотність розчину. Для створення та ефективного застосування нових сорбентів на основі кремнезему необхідно розуміти на молекулярному рівні механізми встановлення кислотно-основної рівноваги в його приповерхневому шарі.

Відомо [2], що із зростанням рівня рН розчину поверхня частинок SiO_2 може набувати від'ємного заряду, величина якого визначається ступенем іонізації поверхневих гідроксильних груп, які, в свою чергу, можуть взаємодіяти з катіонами лужних металів згідно рівняння:



На рис. 1 показано експериментально отримані криві сорбції силікагелем катіонів Li^+ , Na^+ та K^+ із 0,1 н розчинів відповідних перхлоратів [3]. Вони свідчать, що при відсутності розчинення кремнезему має місце оберненість ряду сорбції катіонів в сильно

лужних середовищах. Якщо при рН, рівному 7 - 8, сорбція лужних катіонів збільшується в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$, то при зростанні рН розчину до 10,5 цей ряд має обернений вигляд: $K^+ < Na^+ < Li^+$. Цей факт потребує аналізу на молекулярному рівні.

Оскільки в кислому та слабо-кислому середовищах на поверхні частинки кремнезему присутні розчинні форми олігомерів полісилікатної кислоти, які характеризуються співвідношенням атомів кисню до атомів силіцію більше двох (в молекулі ортосилікатної кислоти співвідношення $O/Si=4$), то це спонукало нас дослідити взаємодію гідратованих комплексів гідроксидів лужних металів

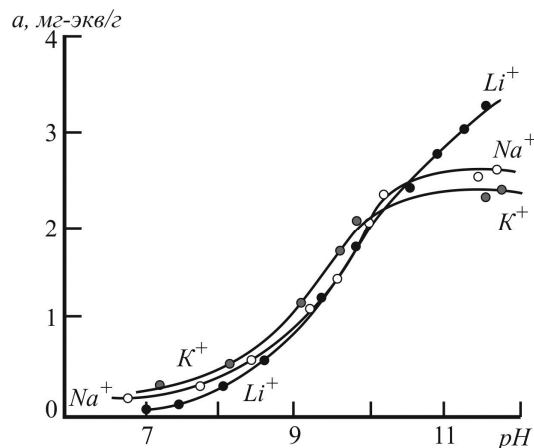


Рис. 1. Адсорбція катіонів лужних металів в області високих значень рН при титруванні силікагеля розчинами $Li(OH)$, $Na(OH)$, $K(OH)$ [3].

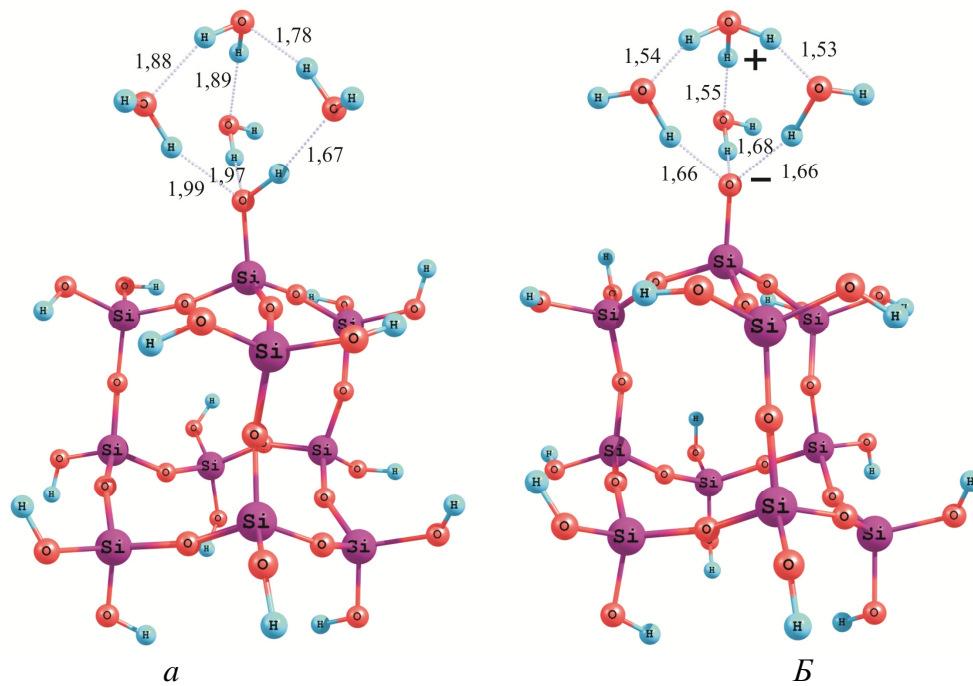


Рис. 2. Рівноважна структура комплексу молекули $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$ та чотирьох молекул води: *a* – молекулярний стан; *б* – стан з розділеними зарядами.

з молекулою ортосилікатної кислоти [4]. Зокрема, показано, що константа дисоціації (pK_{Me}) групи $\equiv\text{SiOMe}$ молекули $\text{Si}(\text{OH})_4$, змінюється симбатно значенням вільної енергії Гіббса і зростає в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ та становить відповідно -2,5, -3,4 та -4,8. Однак при збільшенні розміру до молекули $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_8$ (співвідношення $\text{O}/\text{Si} = 2,5$) значення pK_{Me} для комплексів, які містили катіони Li^+ , Na^+ та K^+ , становить відповідно 6,5, -2,4 та -0,4 [5]. Природно, виникає питання, який з факторів, структурний чи складовий, відповідає за зміну іонообмінних властивостей моделі. Для з'ясування цього питання була застосована модель $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$, що характеризується співвідношенням $\text{O}/\text{Si} = 2,8$.

I. Об'єкти та методи

Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини [6] з використанням кореляційно-обмінного функціоналу B3LYP [7, 8] та валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався в рамках континуальної моделі розчинника (CPCM) [9, 10]. За модель поверхні кремнезему слугувала адамантаноподібна комірка складу $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$. Константа депротонування (pK_a) та іонного обміну (pK_{Me}) силанольної групи знаходилась за формулою:

$$pK = \Delta G / 2,303RT, \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала, T – температура, ΔG – вільна енергія Гіббса реакції депротонування. Всі розрахунки виконані, використовуючи програмний пакет US GAMESS [11].

II. Результати та їхнє обговорення

Згідно експериментальних даних, pK_a ортосилікатної кислоти складає 9,3 [12]. Вибраний метод розрахунку, який використовується в даній роботі, дозволяє кількісно відтворити це значення [13]. Для оцінки протолітичних властивостей вибраної моделі спочатку було одержано рівноважні геометричні параметри молекули $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$ та її комплексів з чотирма молекулами води в двох станах: молекулярному стані та стані з розділеними зарядами (рис. 2). Результати розрахунку свідчать, що pK_a дисоціації силанольної групи становить 9,8, що в свою чергу дозволяє очікувати дещо вищі, ніж одержані в роботі [4] значення pK_{Me} .

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 внутрішньосферні та зовнішньосферні комплекси, що складаються з гідратованих дев'ятьма молекулами води катіонів Li^+ , Na^+ та K^+ та молекули $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{16}$ з депротонованою силанольною групою. До внутрішньосферних комплексів належать комплекси, в яких атом кисню депротонованої силанольної групи входить в першу гідратну оболонку катіона (рис. 3, *a*), тоді як у зовнішньосферних комплексів гідратований катіон та силанольна група розділені молекулами води (рис. 3, *б*). Так, з рис. 3, *a* видно, що між атомом кисню депротонованої силанольної групи та катіоном Li^+ утворюється дещо коротший зв'язок довжиною 1,86 Å, порівняно зі зв'язками, які мають місце між катіоном Li^+ та атомами кисню

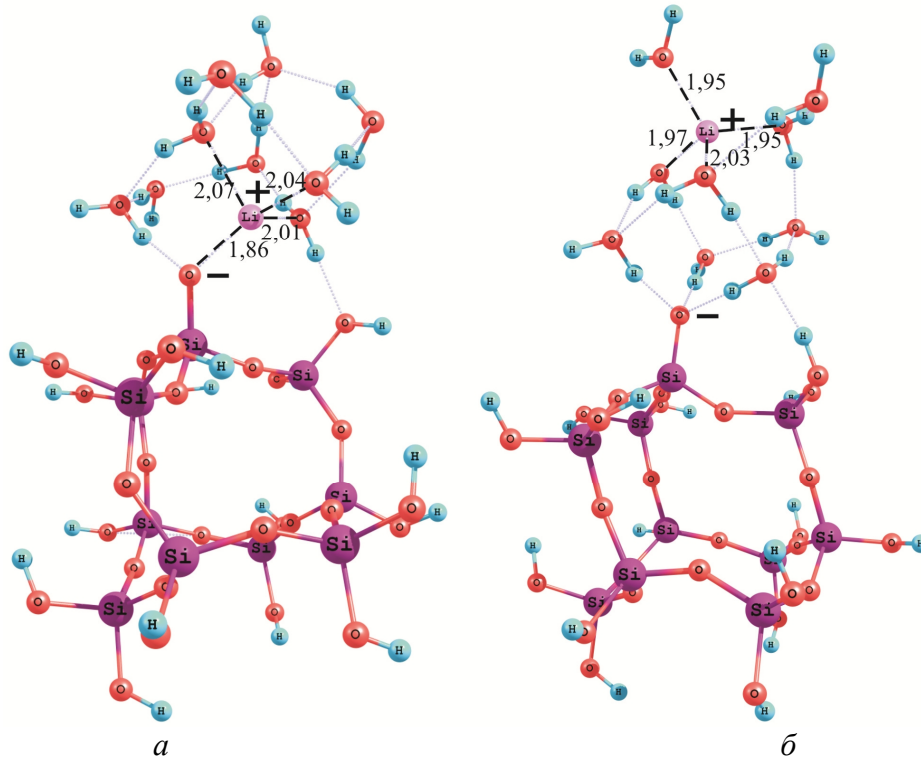


Рис. 3. Рівноважна структура комплексу, що містить аніон $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{15}\text{O}^-$, дев'ять молекул води та катіон літію: *a* – внутрішньосферний комплекс; *б* – зовнішньосферний комплекс.

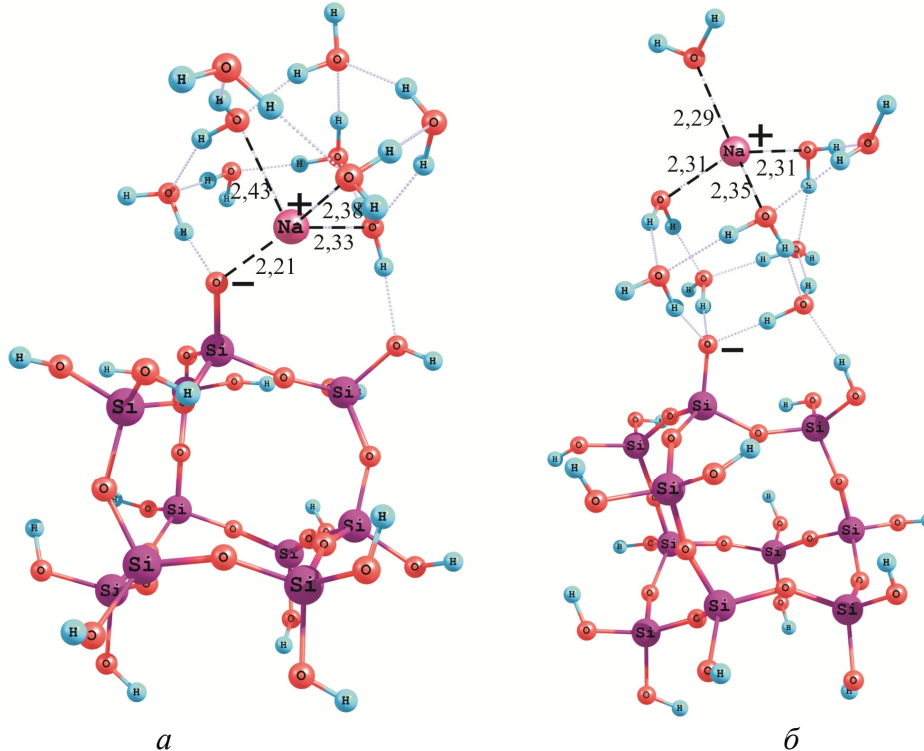


Рис. 4. Рівноважна структура комплексу, що містить аніон $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{15}\text{O}^-$, дев'ять молекул води та катіон натрію: *a* – внутрішньосферний комплекс; *б* – зовнішньосферний комплекс.

молекул води його першої гідратної оболонки.

Як і у внутрішньосферного комплексу, який містить катіон літію, у внутрішньосферному комплексі з катіоном натрію відстань між атомом кисню депротонованої силатольної групи та катіоном Na^+ дещо менша (2,21 Å) за відстань між катіоном Na^+ та атомами кисню молекул води першої гідратної

оболонки (рис. 4, *a*). Ця залежність відповідає експериментально одержаним в роботі [14] даним щодо кристалічної структури гідросилікату натрію $\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в якій довжина зв'язку $\text{O}-\text{Na}$ в групі $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ складає 2,38 Å, тоді як для аналогічного зв'язку з атомом кисню молекули води вона дорівнює 2,58 Å. Також, майже кількісно

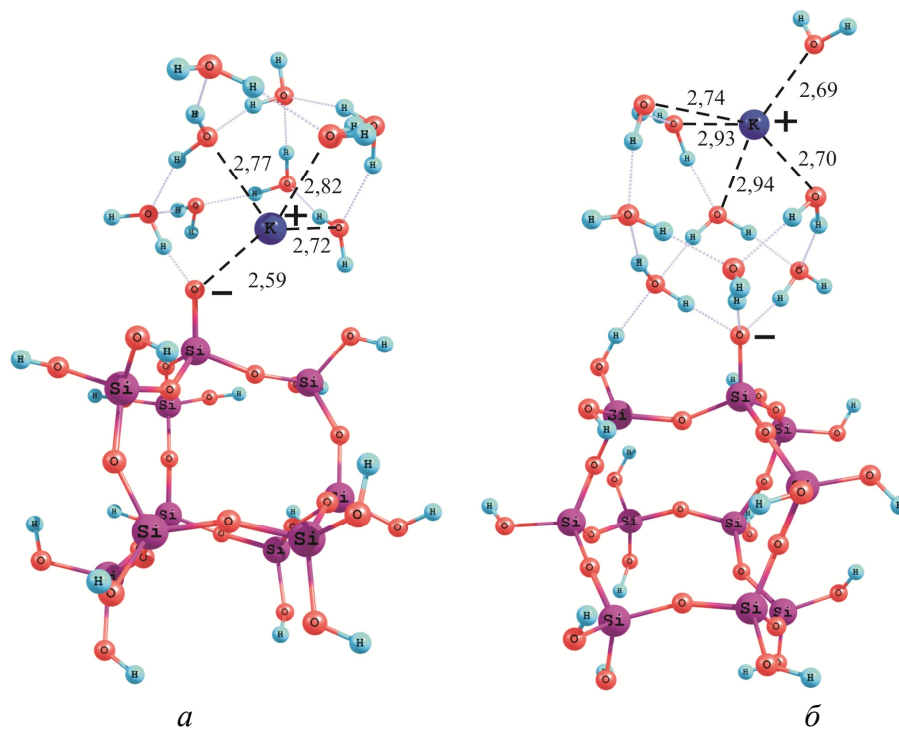


Рис. 5. Рівноважна структура комплексу, що містить аніон $\text{Si}_{10}\text{O}_{12}(\text{OH})_{15}\text{O}^-$, дев'ять молекул води та катіон калію: *а* – внутрішньосферний комплекс; *б* – зовнішньосферний комплекс.

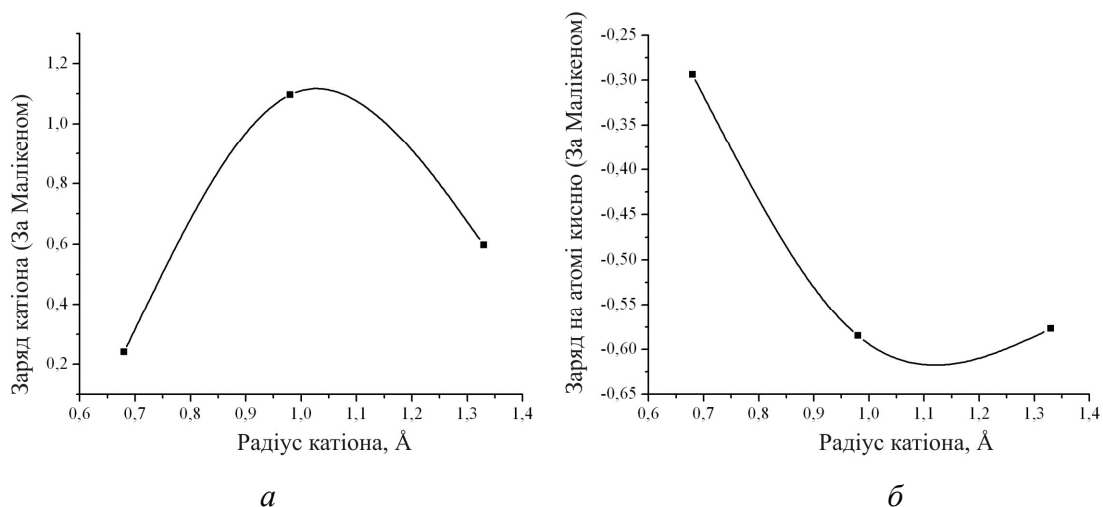


Рис. 6. Залежність заряду (за Малікеном) від розміру катіона: *а* – заряд на катіонах Li^+ , Na^+ та K^+ ; *б* – заряд на атомі кисню групи $\equiv\text{SiO}^-$.

відтворюється значення довжини зв'язку Si–O в групі $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ (1,59 Å), що є близьким до експериментального значення 1,62 Å. Згадані міжатомні відстані повністю співпадають з аналогічними величинами, одержаними в роботі [15].

Відстань між катіоном K^+ та атомом кисню депротонованої силанольної групи складає 2,59 Å (рис. 5), тобто із збільшенням радіуса катіона згадана величина зростає.

Деяко складніший характер має залежність заряду за Малікеном на атомі кисню депротонованої силанольної групи від розміру катіона. Так, у внутрішньосферних комплексах, які містять катіони Li^+ , Na^+ та K^+ , величина заряду на атомі кисню

становить відповідно -0,294, -0,585 та -0,577, тоді як на самих катіонах заряд складає 0,241, 1,091 та 0,597 (рис. 6).

Енергія адсорбції катіонів (ΔE) лужних металів з водного розчину (таблиця) на поверхні кремнезему розраховувалася як різниця між величинами повних енергій внутрішньосферних та зовнішньосферних комплексів. З таблиці видно, що вільна енергія Гіббса взаємодії має негативне значення для комплексів, що містять катіони Li^+ та Na^+ , та додатне для комплексу з катіоном K^+ , тобто поверхня кремнезему проявляє незначну адсорбційну здатність до катіона калію. Зміни повної енергії при переході від зовнішньосферних комплексів до

Таблиця

Зміни повної енергії (ΔE) та вільної енергії Гіббса (ΔG) взаємодії гідратованих катіонів лужних металів з негативно зарядженою поверхнею кремнезему

Схема реакції	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	pK_{Me}
$\equiv\text{SiO}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_9 \cdots \text{Li}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- \text{Li}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_9$	-16,2	-3,9	-0,7
$\equiv\text{SiO}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_9 \cdots \text{Na}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_9$	-21,8	-9,1	-1,6
$\equiv\text{SiO}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_9 \cdots \text{K}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SiO}^- \text{K}^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_9$	-16,7	7,2	1,3

внутрішньосферних вказують про більшу імовірність утворення останніх.

натрію, враховуючи те, що катіон літію (має найбільше значення поляризаційної здатності) сильніше поляризує молекули води першої гідратної оболонки, які в свою чергу стерично заважають його контакту з депротонуваним атомом кисню силанольної групи.

Висновки

Згідно з одержаними даними, величина адсорбції катіона натрію має найбільше значення порівняно з катіонами літію та калію, що відповідає експериментальним даним при $\text{pH}=10$. Це можна пояснити найбільшим ефективним зарядом катіона

Кравченко А.А. - м.н.с., к.х.н.;
Дем'яненко Є.М. - н.с., к.х.н.;
Гребенюк А.Г. - ст.н.с., к.х.н. ст.н.с.;
Лобанов В.В. - проф., д.х.н., пров.н.с.

- [1] А.А. Чуйко (ред.), Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния (Наук. думка, Киев, 2003).
- [2] T. Zuyi, Z. Hongxia, J. Colloid Interface Sci. 252(1), 15 (2002).
- [3] Б.Н. Ласкорин (ред.), Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии (Атомиздат, Москва, 1977).
- [4] А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, Є.М. Дем'яненко, О.М. Цендра, Поверхность 5(20), 63 (2013).
- [5] А.А. Kravchenko, E.M. Demianenko, O.M. Tsendra, V.V. Lobanov, A.G. Grebenyuk, M.I. Terets, Поверхность 7(22), 36 (2015).
- [6] E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, J. Phys. Chem. A, 101(30), 5383 (1997).
- [7] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98(7), 5648 (1993).
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37(2), 785 (1988).
- [9] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 255(4-6), 327 (1996).
- [10] A. Fortunelli, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 231(1), 34 (1994).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz *et al.*, J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [12] Р. Айлер, Химия кремнезема (Мир, Москва, 1982).
- [13] E. Demianenko, M. Ilchenko, A. Grebenyuk, V. Lobanov, Chem. Phys. Lett. 515(4-6), 274 (2011).
- [14] Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев, И.К. Бутикова, Кристаллография 18(2), 281 (1973).
- [15] P.P. Williams, L.S. Dent Glasser, Acta Cryst. 27, 2269(1971).

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

A quantum chemistry study on the interaction between silica surface and aqueous alkaline solutions

*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 $\text{pH} = 10$.

Key words: silica, alkali metal hydroxides, density functional theory.