

УДК 544.362+544.723

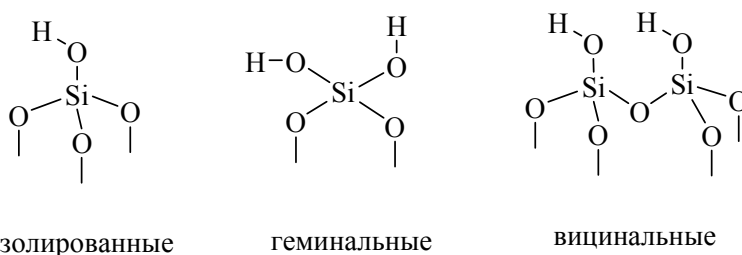
## СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ СИЛАНОЛЬНЫХ ГРУПП КРЕМНЕЗЕМОВ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Н.О. Онижук, В.В. Иванов, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин

Представлены результаты тестовых *ab initio* расчетов гидратации и параметров кислотности модельной кремнеземной системы. В расчетах была использована теория функционала плотности B3LYP/6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p). Эффекты среды моделировались с помощью метода COSMO. Показано, что даже в самом простом случае, при наличии лишь изолированных гидроксильных групп, возникает разнообразный набор возможных комплексов с молекулами воды. Систематическое добавление молекул воды к силанольной системе повышает степень свободы, что приводит к соответствующей дисперсии  $pK_a$  поверхности кремнезема. Оценивая величины  $pK_a$  которые были получены с помощью разных приближений был сделан вывод о том, что структура с изолированными OH группами является вполне репрезентативной. Таким образом, такая структура может быть использована для описания протолитических свойств поверхности кремнезема.

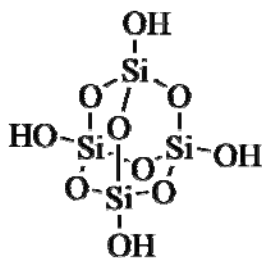
**Ключевые слова:** гидратация, кремнеземы, теория функционала плотности.

Исследование протолитических равновесий и кислотных свойств поверхности кремнезема остается сложной задачей, как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне. Разнообразные структурные особенности поверхности кремнеземов и способов ее взаимодействия с водной фазой приводят к размытости свойств и, в особенности, параметров кислотности. Известные теоретические и экспериментальные оценки [1–4] свидетельствуют о принципиальной сложности задачи. Возможные характерные модельные структуры, которые представляют поверхность кремнеземов показаны на Рис. 1



**Рисунок 1.** Различные кислотные центры на поверхности кремнезема.

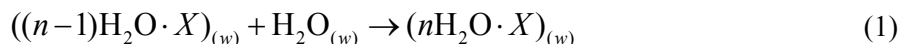
Взаимодействия водной фазы с соответствующими кислотными центрами определяют всё многообразие протолитических свойств поверхности кремнеземов. Целью настоящей работы является моделирование взаимодействия –ОН групп кремнезема с молекулами воды методами квантовой химии. При этом мы рассматриваем самую простую (первую) из структур, изображенных на Рис. 1, в которой наличествуют лишь изолированные гидроксильные группы. Таким образом существенно упрощается расчетная задача, что дает возможность построить модель гидратации отдельных силанольных групп без поправки на взаимодействие силанольных групп между собой. Конкретный вид выбранной модельной структуры ( $Si_4O_6(OH)_4$ ) представлен на Рис. 2.



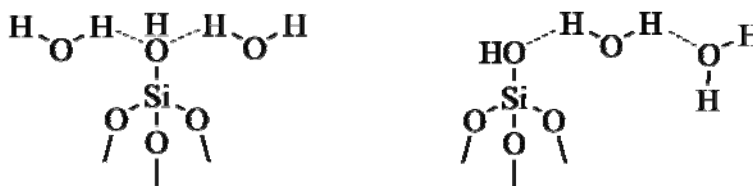
**Рисунок 2.** Структура исследуемой модельной системы  $Si_4O_6(OH)_4$

Расчет методами теории функционала плотности проводился с помощью программы GAMESS [5] Функционалы B3LYP и M06-2X в базисах 6-31++G(d,p) и 6-311++G(d,p), по нашим данным [6], позволяют дать адекватное описание исследуемых систем и свойств. Учет эффектов гидратации, в рамках континуальной модели (*conductor like screening model, COSMO*), в наших расчетах, дополняется явным включением одной, двух и трех молекул воды.

Энергии последовательного присоединения молекул воды ( $n = 1, 2, 3$ ) к силанольному комплексу ( $\Delta G_{\text{step}}^0$ ) описываются исходя из уравнения:



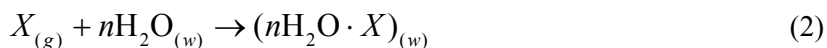
Необходимо учитывать, что при добавлении каждой последующей молекулы воды к системе, возможно образование нескольких комплексов. При этом, с ростом количества молекул воды в комплексе увеличивается число степеней свободы системы и соответственно возможных вариантов структуры комплекса. Мы рассмотрели две возможные структуры комплекса с двумя молекулами воды, схематически представленные на Рис. 3.



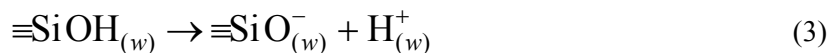
**Рисунок 3.** Структура двух модельных комплексов изолированных силанольных групп с двумя молекулами воды.

На рисунке слева – одновременное взаимодействие силанольной группы с двумя молекулами воды (далее по тексту обозначено как  $\text{H}_2\text{O-SiOH-H}_2\text{O}$ ), справа – последовательное присоединение двух молекул воды к силанольной группе ( $\text{SiOH-H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ).

Моделирование сольватационных комплексов позволяет также рассчитать суммарную энергию гидратации модельной кислоты,  $\Delta G_{\text{hydr}}^0$ , для реакции:



Зная энергию сольватации силанольной группы, а также экспериментальное значение энергии сольватации протона  $-265.9$  ккал/моль [7], можно рассчитать энергию Гиббса  $\Delta G_{\text{aq}}$  реакции диссоциации:



Отсюда, используя известную формулу для расчета  $\text{p}K_a$ :

$$\text{p}K_a = \frac{\Delta G_{\text{aq}}}{RT \ln 10} \quad (4)$$

можно оценить и константы диссоциации для изолированной силанольной группы в воде при 298 К. Более подробно процедура расчета  $\text{p}K_a$  описана, к примеру, в работах [8,9]. См. также работу [10], где предложен новый подход к описанию больших макромолекул.

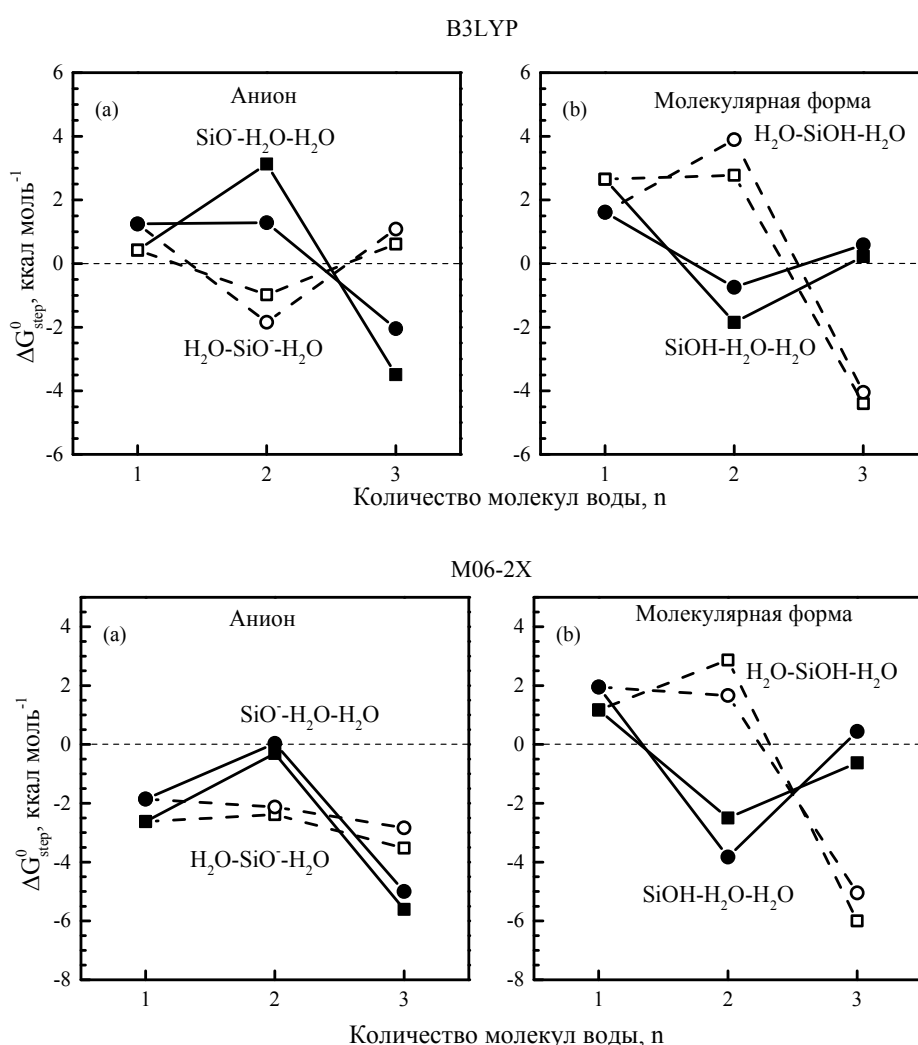
Расчетные данные представлены в Табл. 1. Для каждого метода/базиса указаны ступенчатые энергии Гиббса с учетом двух вариантов комплекса с двумя молекулами воды. В столбцах 2 и 3 в верхних ячейках указаны значения для случая  $\text{H}_2\text{O-SiOH-H}_2\text{O}$ , а в нижних – для комплекса  $\text{SiOH-H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ .

В связи с невысокой абсолютной величиной ступенчатых энергий, разброс значений достаточно велик (см. Рис. 4). Однако некоторые качественные выводы сделать можно. Так, при добавлении лишь одной молекулы воды к молекулярной форме, энергия Гиббса *положительна*, что позволяет сделать предположение о том, что **а)** основной вклад в гидратацию силанольных групп может вносить неспецифическая сольватация, и/или **б)** одной молекулы воды недостаточно для моделирования специфических взаимодействий недиссоциированных силанольных групп.

**Таблица 1.** Значения энергии Гиббса  $\Delta G_{step}^0$  (ккал·моль<sup>-1</sup>) для ступенчатых реакций (1).

 Жирным шрифтом выделены положительные значения  $\Delta G_{step}^0$ .

		Анион, n			Молекулярная форма, n		
		1	2	3	1	2	3
B3LYP	6-31++G(d,p)	<b>0.42</b>	-0.98	<b>0.61</b>	<b>2.65</b>	<b>2.78</b>	-4.40
			<b>3.13</b>	-3.49		-1.85	<b>0.23</b>
	6-311++G(d,p)	<b>1.25</b>	-1.84	<b>1.09</b>	<b>1.61</b>	<b>3.89</b>	-4.05
			<b>1.29</b>	-2.04		-0.74	<b>0.59</b>
M06-2X	6-31++G(d,p)	-2.62	-2.39	-3.52	<b>1.17</b>	<b>2.87</b>	-5.99
			-0.31	-5.60		-2.50	-0.63
	6-311++G(d,p)	-1.86	-2.13	-2.84	<b>1.95</b>	<b>1.66</b>	-5.05
			<b>0.03</b>	-5.00		-3.83	<b>0.44</b>


**Рисунок 4.** Оценки энергии гидратации в методах B3LYP (сверху) M06-2X (снизу). Для каждой оценки показан расчет в двух базисах: ■ – 6-31++G(d,p), ● – 6-311++G(d,p).

Влияние структуры комплекса на ступенчатую энергию гидратации предоставляет дополнительную информацию о системе протолитических равновесий. Так, в случае аниона модельной структуры, энергетически выгодным является комплекс  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SiO}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ , в то время как для молекулярной формы – комплекс  $\text{SiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Отдельную проблему составляет расчет структуры комплекса аниона с тремя молекулами воды. В рамках метода M06-2X, оптимальной структурой является циклический комплекс (Рис. 5), с двумя соседними силинольными группами в цикле. Таким образом, при наличии достаточного количества молекул воды, даже изолированные силинольные группы могут косвенно влиять друг на друга.

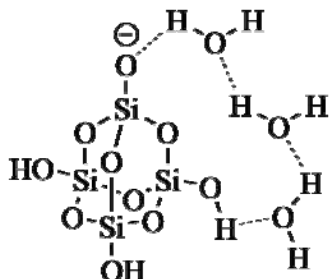


Рисунок 5. Структура комплекса аниона кислоты с тремя молекулами воды (метод M06-2X).

С использованием суммарных энергий гидратации  $\Delta G_{\text{hydr}}^0$ , были рассчитаны соответствующие величины  $pK_a$ . Полученные значения указаны в Табл. 2. Числа сверху, в столбце с  $n = 2$ , – значения для  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$ , снизу – для  $\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ . Разброс  $pK_a$ , при различном составе сольватационного комплекса, составил приблизительно 7 логарифмических единиц.

Таблица 2. Значения  $pK_a$  изолированных силинольных групп Si4 в системах с различным числом молекул воды.

Метод	Базис	$pK_a$			
		Комплекс, n			
		0	1	2	3
B3LYP	6-31++G(d,p)	8.46	6.83	4.08	7.75
				10.5	
	6-311++G(d,p)	7.94	7.67	3.46	7.22
				9.16	
M06-2X	6-31++G(d,p)	9.31	6.53	2.68	4.49
				8.14	
	6-311++G(d,p)	8.50	5.71	2.93	4.55
				8.54	

Результаты расчета, полученные разными методами, хоть существенно и различаются по абсолютной величине, но вполне согласуются друг с другом на качественном уровне (Рис. 6).

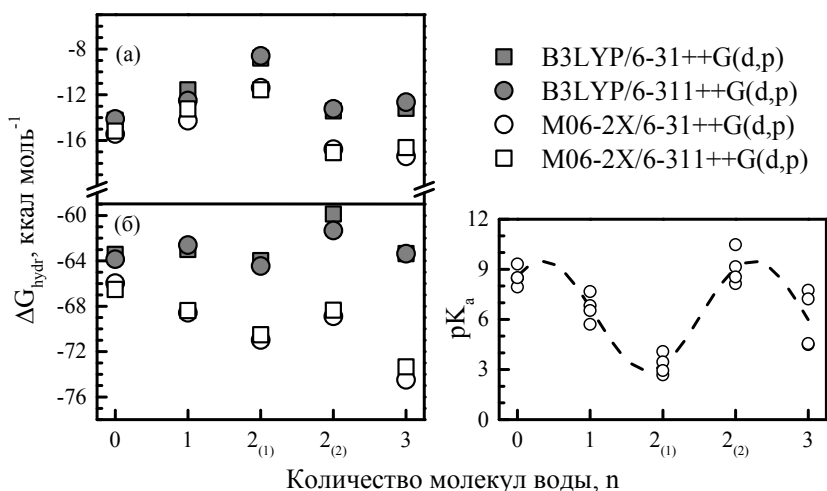


Рисунок 6. Энергии гидратации и соответствующие значения  $pK_a$ , в зависимости от количества молекул воды в комплексе: (а) – нейтральная форма, (б) – анионная форма.  $2_{(1)}$  и  $2_{(2)}$  соответствуют комплексам  $\text{H}_2\text{O}-\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ .

### Заключение

Проведенные нами расчеты энергии гидратации и  $pK_a$  показали существенную зависимость искомого расчетных величин от структуры модельных систем и наличия (числа) явно учтенных молекул воды. Многообразии возможных структур водородосвязанных комплексов с явным учетом нескольких молекул воды – еще один фактор осложняющий описание протолитических равновесий на поверхности кремнезема. Оценивая соотношение величин  $pK_a$ , полученных в рамках различных приближений, можно предположить, что структура с изолированными гидроксильными группами вполне репрезентативна, *т.е.* может представлять протолитические свойства поверхности кремнезема. При этом различные варианты связывания силанольных групп с молекулами воды порождают широкий спектр  $pK_a$ .

### Литература

1. L. H. Allen, Matijevic E., Meites L. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – 33. – 1293–1299.
2. A. M. Darlington and J. M. Gibbs-Davis // J. Phys. Chem. C. – 2015. – 119, № 29. – P. 16560–16567.
3. X. Liu, J. Cheng, X. Lua and R. Wanga // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – 16. – P. 26909–26916.
4. Leung K., Nielsen I., Criscenti L. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – 131, № 51. – P. 18358–18365.
5. M. S. Gordon, M. W. Schmidt. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria. Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – pp. 1167–1189.
6. Онижук Н., Иванов В. В., Пантелеймонов А. В., Холин Ю. В. // Вестник Харьк. нац. университета. – 2016. – 26 №49. – С. 65–72.
7. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – 110, №7. – P. 2493–2499.
8. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. QSAR in Environmental and Health Sciences. – New York: CRC Press., 2014 – 142 p.
9. Alongi K. S., Shields G. C. // Annual Reports in Comp. Chem. – 2010. – 6. – P. 113–137.
10. Bochevarov A. D., Watson M. A., Greenwood J. R., Philipp D. M. // J. Chem. Theory Comput. – 2016. – 12, №12. – P. 6001–6019.

### References

1. L. H. Allen, Matijevic E., Meites L. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – 33. – 1293–1299.
2. A. M. Darlington and J. M. Gibbs-Davis // J. Phys. Chem. C. – 2015. – 119, № 29. – P. 16560–16567.
3. X. Liu, J. Cheng, X. Lua and R. Wanga // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – 16. – P. 26909–26916.
4. Leung K., Nielsen I., Criscenti L. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – 131, № 51. – P. 18358–18365.
5. M.S.Gordon, M.W.Schmidt. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later, in C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria. Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – pp. 1167–1189.
6. Onizhuk M., Ivanov V.V., Panteleimonov A. V., Kholin Yu. V. // Visn. Hark. nac. univ. – 2016. – 26 №49. – P. 65–72. [in Russian]
7. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. A. – 2006. – 110, №7. – P. 2493–2499.
8. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. QSAR in Environmental and Health Sciences. – New York: CRC Press., 2014 – 142 p.
9. Alongi K. S., Shields G. C. // Annual Reports in Comp. Chem. – 2010. – 6. – P. 113–137.
10. Bochevarov A. D., Watson M. A., Greenwood J. R., Philipp D. M. // J. Chem. Theory Comput. – 2016. – 12, №12. – P. 6001–6019.

Поступила до редакції 5 квітня 2017 р.

М.О. Онижук, В.В. Иванов, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин. Вільні енергії гідратації силанольних груп кремнеземів в теорії функціоналу густини.

Представлено результати *ab initio* розрахунків гідратації та параметрів кислотності модельної кремнеземної системи. У розрахунках було використано теорію функціоналу густини B3LYP/6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p). Ефекти середовища було модельовано за допомогою методу COSMO. Показано, що навіть у самому простому випадку, при наявності лише ізольованих гідроксильних груп, виникає різноманітний набір можливих комплексів із молекулами води. Систематичне додавання молекул води до силанольної системи підвищує ступінь свободи, що призводить до відповідної дисперсії  $pK_a$  поверхні кремнезему. Оцінюючи величини  $pK_a$  які було отримано за допомогою різних апроксимацій було зроблено висновок що структура з ізольованими ОН групами є доволі репрезентативною. Отже така структура може бути використана для опису протолітичних властивостей поверхні кремнезему.

**Ключові слова:** гідратація, кремнезем, теорія функціоналу густини.

М.О. Onizhuk, V.V. Ivanov, A.V. Panteleimonov., Yu.V. Kholin. Hydration free energies of the silica silanol groups in the density functional theory.

The results of *ab initio* hydration and acidity parameters calculations of the model silica system are presented. The density functional theory B3LYP/6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) and COSMO model of solvation effects have been used. It was demonstrated that even for the simplest model, with the presence of only isolated silanol groups, various water complexes arose. Systematical addition of water molecules to silanole system leads to increase of degree of freedom. Consequently It leads to the dispersion in the silica surface  $pK_a$  values. By evaluation of  $pK_a$  values which is obtained by using different approximations it was concluded that the structure with isolated OH groups is quite representative. Hence such a structure can be used for description of protolytic properties of silica surface.

**Keywords:** hydration, silica, density functional theory.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 28 (51), 2017