

На підставі квантово-хімічних розрахунків (DFT/b3lyp/6-31g(d,p)) фрагментів, що відображають будову поверхні ксерогелів, функціоналізованих амінами, фосфіноксидними та тиосечовинними групами, знайдено геометричні параметри цих комплексотвірних груп та встановлено можливість існування в них внутрішньомолекулярних взаємодій

**Ключові слова:** квантово-хімічні розрахунки, азот-, фосфор- та сірковмісні функціоналізовані органокремнеземи, (DFT/b3lyp/6-31g(d,p))

В результате квантово-химических расчетов (DFT/b3lyp/6-31g(d,p)) фрагментов, отражающих строение поверхности ксерогелей, функционализованных аминными, фосфиноксидными и тиомочевинными группами, найдены геометрические параметры этих комплексобразующих групп и установлена возможность существования в них внутримолекулярных взаимодействий

**Ключевые слова:** квантово-химические расчеты, азот-, фосфор- и серосодержащие функционализованные кремнеземи, (DFT/b3lyp/6-31g(d,p))

As a result of quantum-chemical calculations (DFT/b3lyp/6-31g(d,p)) of fragments, which reflect the surface structure of xerogels, functionalized by amine, phosphin oxide and thiourea groups, the geometrical parameters of these complexing group and the potential existence of they intramolecular interactions were found

**Keywords:** quantum-chemical calculations, nitrogen, phosphorus and sulfur functionalized organosilica, (DFT/b3lyp/6-31g(d,p))

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ФРАГМЕНТОВ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО АЗОТ-, ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

**Ю. А. Мирошниченко\***

Контактный тел. 097-529-59-24

E-mail: Ju1ianna@ukr.net

**Ю. А. Безносик**

Кандидат технических наук, доцент\*

Контактный тел. 050-357-61-39

E-mail: yu\_beznosyk@ukr.net

\*Кафедра кибернетики химико-технологических процессов Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» пр. Победы, 37, Киев, Украина, 03056

**О. В. Смирнова**

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник отдела\*

Контактный тел.: (044) 422-96-30

E-mail: osmirnova@isc.gov.ua

**Ю. Л. Зуб**

Доктор химических наук, заведующий отделом\*

Контактный тел.: (044) 422-96-09

E-mail: zub\_yuriy@isc.gov.ua

\*Отдел «Химии поверхности гибридных материалов» Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины ул. Генерала Наумова, 17, г. Киев, 03164

## 1. Введение

Различные формы кремнезема нашли широкое применение в промышленности в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, различных связующих и т.д. Области применения кремнезема значительно возрастают, если в его поверхностном слое находятся функциональные группы. Наиболее простым и эффективным способом получения функционализованных кремнезёмов являются золь-гель метод [1]. Ясно, что природа вводимых групп, их размеры, концентрация будут влиять на свойства синтезированных материалов. Так как получаемые материалы – аморфные, то для их изучения, в том числе поверхностного слоя, обычно применяют спектральные методы (например, колебательная и ЯМР спектроскопия,

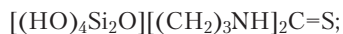
метод металлозонда в ЭПР-спектральном варианте), адсорбционный метод, термогравиметрию и т.п. Однако эти методы характеризуют только степень однородности поверхности без какой-либо детализации ее структурных элементов [2]. Однако сопоставление данных различных физических методов исследований с результатами квантово-химических расчетов моделей поверхностного слоя позволяет сделать вывод о межмолекулярных взаимодействиях привитых к поверхности различных функциональных групп, об их влиянии на свойства синтезированных материалов. Данное краткое сообщение как раз и посвящено рассмотрению результатов квантово-химических расчетов фрагментов, отражающих состав и поведение комплексобразующих групп в мезопористых кремнеземах, получаемых золь-гель или темплатным методом.

**2. Постановка задачи**

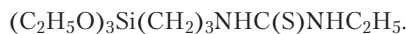
Цель этой работы – квантово-химическими методами исследовать фрагменты поверхности кремнезема с азот-, фосфор- и серосодержащими комплексообразующими группами, отражающие состав и поведение поверхностного слоя в ранее полученных сорбционных материалах [1].

**3. Методика квантово-химических расчетов**

В качестве таких фрагментов нами были выбраны следующие:



Кроме того, для сравнения также рассматривались и молекулы некоторых исходных трифункциональных силанов, например,



Оптимизация геометрии, расчет полной энергии и ИК спектров фрагментов и отдельных молекул проводились методом функционала плотности (DFT [4]) с применением B3LYP функционала [5-8] с включением в расчетную схему широкого базисного набора b3lyp/6-31g(d,p). Все расчеты проводились в режиме полной оптимизации геометрии исследуемых систем.

**4. Результаты и их обсуждение**

Оптимизированные геометрии исходного трифункционального силана и фрагментов поверхности кремнезема функционализированного азот-, фосфор- и серосодержащими группами приведены на рис. 1 и 2. Оптимизированные фрагменты состава

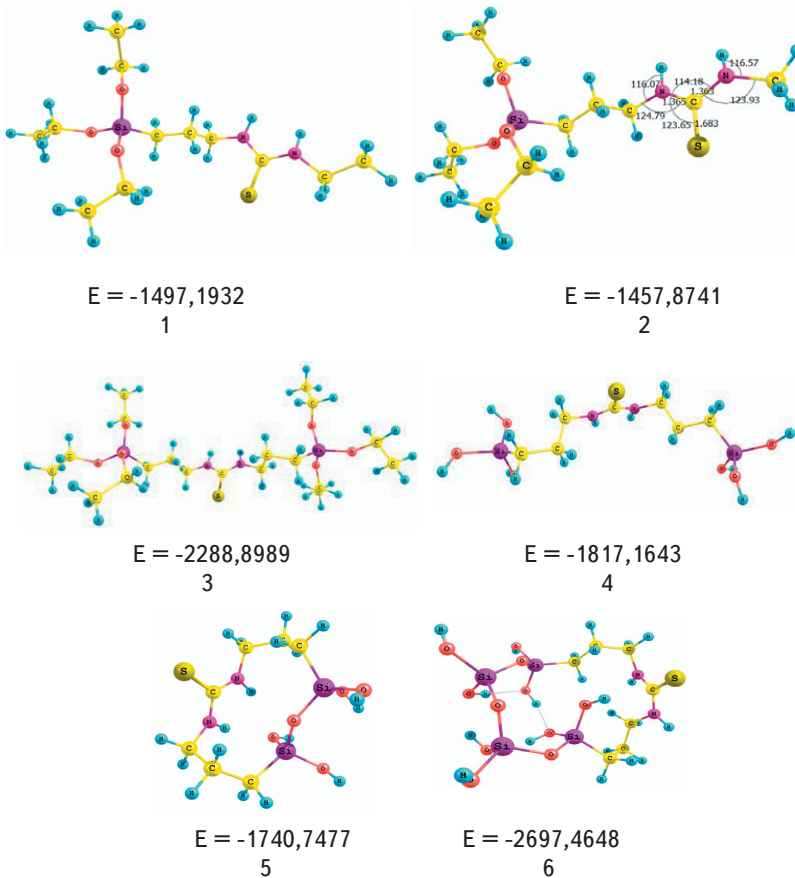


Рис. 1. Фрагменты поверхности кремнезема, функционализированного тиомочевинной группой: 1 - исходный трифункциональный силан состава  $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$ , 2 -  $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NHC(S)NHCH_3$ , 3 -  $[(C_2H_5O)_6Si_2][(CH_2)_3NH_2]_2C=S$ , 4 -  $[(HO)_6Si_2][(CH_2)_3NH_2]_2C=S$ , 5 -  $[(HO)_4Si_2O][(CH_2)_3NH_2]_2C=S$ , 6 -  $[(HO)_4Si_2O]_2[(CH_2)_3NH_2]_2C=S$  (приведена полная энергия фрагмента E, a.u)

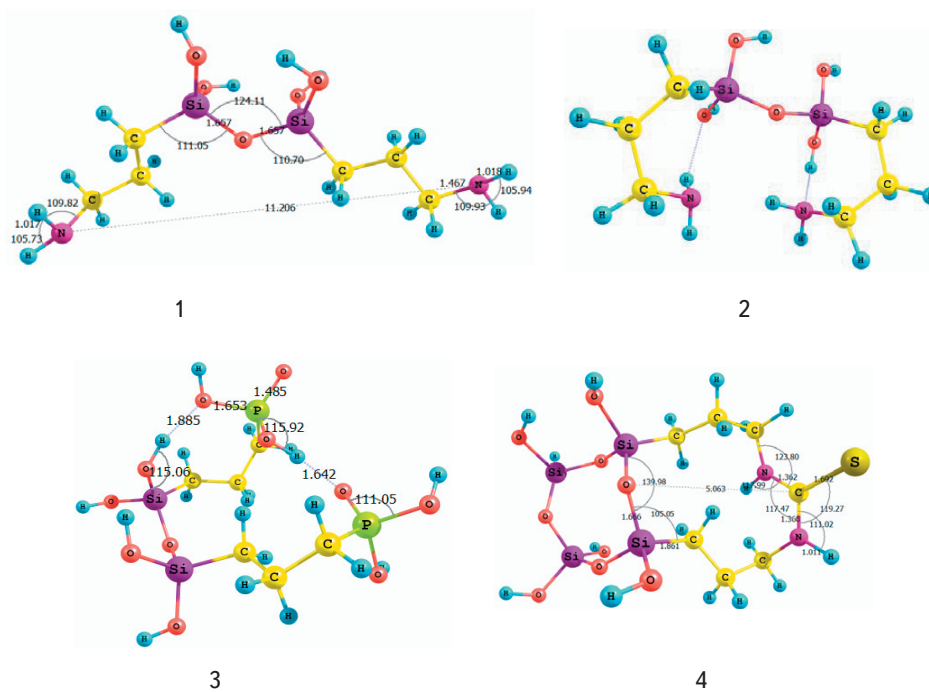
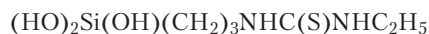
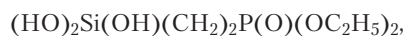


Рис. 2. Оптимизированные геометрии азот-, фосфор- и серосодержащих фрагментов состава: 1,2 -  $[(HO)_4Si_2O][(CH_2)_3NH_2]_2$ , 3 -  $[(HO)_4Si_2O][(CH_2)_3P(O)(OH)_2]_2$ , 4 -  $[(HO)_4Si_2O]_2[(CH_2)_3NH_2]_2C=S$



были нами рассмотрены ранее в [3].

По данным квантово-химических расчетов были определены основные геометрические характеристики функциональных групп в:

- трифункциональном силане с прогидролизован-ными этоксигруппами (рис. 1, 2): длины связей  $\text{-HN-C} = 1,36\text{\AA}$ ,  $\text{C=S} = 1,68\text{\AA}$ ; величины валентных углов  $\angle\text{CNC} = 123,9^\circ$ ,  $\angle\text{NCS} = 123,6^\circ$ ; азотсодержащих фрагментах (рис. 2, 1): длины связей  $\text{C-N} = 1,47\text{\AA}$ ,  $\text{N...N} = 11,21\text{\AA}$ ; величины валентных углов  $\angle\text{CNH} = 109,8^\circ$ ,  $\angle\text{HNN} = 105,7^\circ$ ,  $\angle\text{SiOSi} = 124,1^\circ$ ;

- фосфорсодержащих фрагментах (рис. 2, 2): длины связей  $\text{P=O} = 1,49\text{\AA}$ ,  $\text{P-O} = 1,65\text{\AA}$ ; величины валентных углов  $\angle\text{PON} = 115,9^\circ$ ,  $\angle\text{OPO} = 111,0^\circ$ ;

- серосодержащих фрагментах (рис. 2, 3): длины связей  $\text{C-N} = 1,36\text{\AA}$ ,  $\text{C=S} = 1,69\text{\AA}$ ; величины валентных углов  $\angle\text{CNC} = 123,8^\circ$ ,  $\angle\text{NCN} = 117,5^\circ$ ; расстояние от атома С в группировке  $\text{NCN}$  до атома кислорода силоксановой связи составляет  $5,06\text{\AA}$ .

Основные параметры молекул показаны на рис. 2.

Как видно из вышеприведенного, основные параметры исходного серосодержащего алкоксисилана существенно не изменились в результате его гидролиза

(см. фрагмент состава  $[(\text{HO})_4\text{Si}_2\text{O}]_2[(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2\text{C=S}$ , рис.1,2, 2,4). Однако в таких фрагментах возможно как симметричное, так и асимметричное расположение амидных атомов водорода по отношению к группе  $\text{C=S}$  (рис.1,5, 1,6, 2,4 [3]).

В случае фосфорсодержащих фрагментов состава  $[(\text{HO})_4\text{Si}_2\text{O}][(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$  наблюдается образование водородных связей между двумя группами  $(\text{OH})_2\text{P=O...OH-P}(\text{O})\text{OH}$  при различных исходных геометриях. Также возможно образование водородной связи между гидроксильной группой у атома фосфора и силанольной группой  $\text{Si-OH...OH-P}(\text{O})\text{OH}$  (рис. 2,3).

Во фрагментах состава  $[(\text{HO})_4\text{Si}_2\text{O}][(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$  при оптимизации геометрии не наблюдается образование водородной связи между аминогруппами (рис. 2,1). Однако водородные связи двух типов могут образовываться между группами  $\text{NH}_2$  и гидроксильными группами:  $\text{Si-O(H)...HNN}$  и  $\text{Si-OH...N(H)}_2$  (рис. 2,2).

---

#### 4. Выводы

---

В результате квантово-химических расчетов фрагментов, отражающих строение поверхности функционализированных ксерогелей, найдены геометрические параметры комплексообразующих групп и установлена возможность существования в них внутримолекулярных взаимодействий.

---

#### Литература

- 1.Zub Yu. L. Design of functionalized polysiloxane adsorbents and their environmental applications // Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO) / Eds. P.Innocenzi, Yu.L.Zub and V.G.Kessler. - Springer: Dordrecht. - 2008. - P. 1-29.
- 2.Лыгин В.И. Модели жесткой и мягкой поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнезёмов / В.И.Лыгин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2002. - Т. XLVI, № 3. - С. 12-18.
- 3.Ю.А.Мірошніченко, Ю.О.Безносик, Ю.Л.Зуб, Є.Ліщинський / Квантово-хімічне моделювання функціоналізованої поверхні кремнезему / «Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»» - 2011, №3, с.141-145.
- 4.Recent Advances in Density Functional Methods. Part I. / Editor Chong D.P. - World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd: Singapore Uto-Print, 1998.
5. A.D. Becke Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, J. Chem. Phys. 10-7 (1997) 8554-8560.
- 6.Минкин В.И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. / Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. // М.: Химия. 1986. 248с.
- 7.Кларк Т. Компьютерная химия / Кларк Т. // М.: Мир, 1990. 381 с.
- 8.Фларри Р. Квантовая химия. / Фларри Р. [пер. с англ. к.х.н. Германа Э.Д., к.х.н. Розенберга Е.Л., под ред. д.х.н., проф. Бродского А.М.] // М.: Мир. 1985. 473 с.