

УДК 544.7 + 544.18

Ю.А. Мірошніченко, Ю.О. Безносик, О.В. Смірнова, Ю.Л. Зуб, Є. Лещинський

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЇ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Based on the quantum chemical modeling of silica surface (DFT (B3LYP/6-31G (d, p))) functionalized with phosphorus- and thiourea-containing groups [$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}_2$ and $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$], we show that hydrogen bonds can be formed between donor and silanol groups in the T^2 structural unit both in the presence and absence of water molecule. The functionalized xerogel surface was modeled by $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})\text{R}'$ fragments, where $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $-(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ or $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$. Specifically, geometry is optimized and spectra frequencies are calculated for these fragments. We also show that the absorption band of stretching vibrations $\nu(\text{PO})$ in the calculated IR spectra for fragments with an intermolecular hydrogen bond is slightly shifted to lower frequencies, but it significantly increases with the appearance of a water molecule.

Вступ

Квантово-хімічне моделювання будови та поведінки поверхневого шару функціоналізованих кремнеземів на підґрунті кластерного підходу привертає все більшу увагу дослідників. Це зумовлено тим, що зіставлення одержаних таким чином результатів з даними, наприклад, ІЧ-спектроскопії та твердотільної поляєдерної спектроскопії ЯМР дає змогу не тільки коректно описувати структуру та поведінку такого шару, а й ідентифікувати чинники, які на них впливають [1]. Знання останніх, в свою чергу, дає можливість досягати швидкого й істотного прогресу в спрямованому синтезі аморфних матеріалів (якими і є функціоналізовані кремнеземи) при використанні золь-гель [2] і темплатного методів [3]. Додамо, що існуючі уявлення про будову поверхні кремнеземів ґрунтуються в основному на даних адсорбційних методів і термодинамічній теорії, які характеризують ступінь однорідності поверхні без деталізації її структурних елементів [4]. Використання ж квантово-хімічних розрахунків – за існуючих програмних засобів та обчислювальних комплексів – дає змогу розглядати значні ділянки поверхневого шару кремнеземів і деталізувати їх будову на молекулярному рівні. Очевидно, що спираючись на ці дані, можна істотно розширити можливості конструювання поверхневого шару функціоналізованих кремнеземів.

Продуктивність викладеного підходу було продемонстровано в [1, 5, 6] для усунення протиріччя у висновках про стан 3-амінопропільної групи в поверхневому шарі ксерогелів, зроблених на основі даних різних фізичних методів. У даній роботі авторами було зроблено спробу застосувати

запропонований підхід до ксерогелів, які містять у поверхневому шарі інші за природою комплексотвірні групи, а саме: $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ і $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$. Такі функціональні групи цікаві, в першу чергу, тим, що вони мають відповідно “жорсткий” і “м’який” (згідно з Пірсоном) донорні центри і можуть утворювати комплекси з іонами металів різної природи [7, 8]. Однак для оцінювання складу координаційної сфери таких комплексів, а також їх стійкості необхідно не тільки володіти інформацією про топографію поверхневого шару в одержаних ксерогелях, але й мати дані про особливості конформаційної поведінки закріплених лігандних угруповань. В останньому випадку необхідно взяти до уваги, що лігандні угруповання на поверхні ксерогелів ідентифікуються, як правило, у вигляді двох структурних одиниць – T^2 і T^3 [1]. У випадку структурної одиниці T^2 атом кремнію, до якого прикріплена функціональна група, зв’язаний з полісилоксановою матрицею двома силоксановими зв’язками, наприклад $(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OR})[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$, де R – алкоксильна чи силанольна група. Саме здатність таких структурних одиниць до утворення “внутрішньомолекулярного” водневого зв’язку із силанольною групою за наявності та відсутності води розглянута з використанням квантово-хімічних розрахунків.

Постановка задачі

Мета статті – з використанням квантово-хімічних розрахунків встановити природу конформаційних перетворень, які відбуваються в поверхневому шарі аморфних полісилоксанових ксерогелів, що містять фосфіноксидні та

тіосечовинні комплексотвірні групи складу $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ і $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$.

Для вирішення цієї проблеми необхідно змоделювати поверхневий шар названих вище ксерогелів відповідними фрагментами (за наявності та відсутності молекули води), оптимізувати їх геометрію та розрахувати ІЧ-спектри, а також порівняти результати розрахунків з експериментально отриманими даними для реально існуючих систем.

Методика квантово-хімічних розрахунків

Квантово-хімічні розрахунки було виконано з використанням методу функціоналу густини (т.з. DFT-метод) [9] і гібридного B3LYP-потенціалу [10] із включенням в розрахункову схему широкого базисного набору 6-31G(d, p). Для розрахунків було вибрано пакет програм GAUSSIAN 03 [11]. Всі розрахунки проведено в режимі повної оптимізації геометричного положення кожного з атомів у досліджуваній системі. Використано стандартні параметри точності розрахунку інтегралів, проведення процедури самоузгодженого поля, визначення похід-

них енергії від координат, що встановлені в зазначеній програмі. Розрахунок ІЧ-спектрів оптимізованих фрагментів виконано за допомогою цього ж пакета програм.

Поверхню функціоналізованих ксерогелів імітовано фрагментами $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})\text{R}'$, де R' є $-(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $-(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ або $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ (рис. 1), що відтворювали наявність у поверхневому шарі ксерогелів структурних одиниць типу T^2 . Із врахуванням великої рухливості досліджуваних об'єктів аналіз геометричних та енергетичних параметрів оптимізованих структур проводився тільки для мінімумів, що мають найнижчу енергію. Довжина зв'язків і величина деяких кутів в оптимізованих фрагментах подані в таблиці. Їхні значення близькі до відповідних їм у реально існуючих структурах [12]. Зазначимо, що в цих фрагментах відсутні водневі зв'язки. Наприклад, у випадку, коли $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ (рис. 1, б), відстань $\text{CS}\cdots\text{HOSi}$ становила 4,992 Å. Слід також додати, що амідні атоми воднів у цьому фрагменті розміщені по різні боки площини, яка проходить через групу $-\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{N}-$. Так, торсіонний кут $\text{H}-\text{N}\cdots\text{N}-\text{H}$ становить 26,9°.

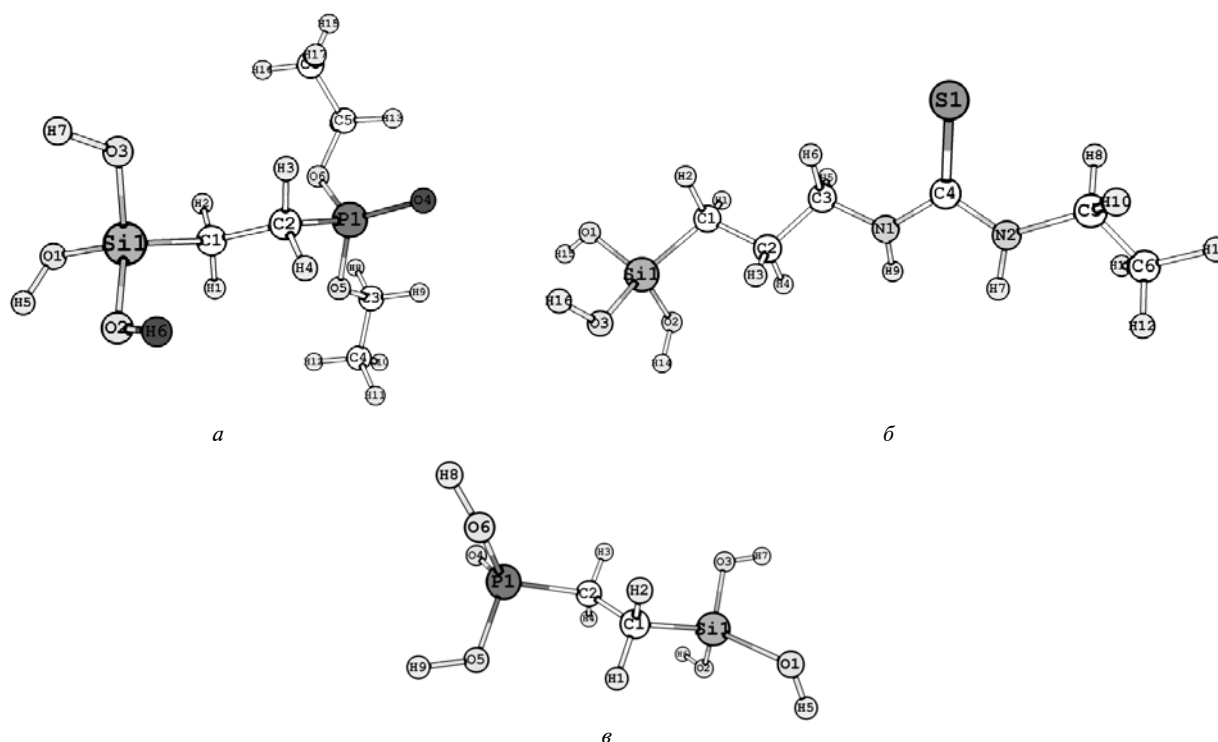


Рис. 1. Оптимізовані фрагменти поверхні функціоналізованих ксерогелів, які відтворюють наявність у їхньому шарі структурних одиниць складу T^2 : а – $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; б – $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$; в – $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

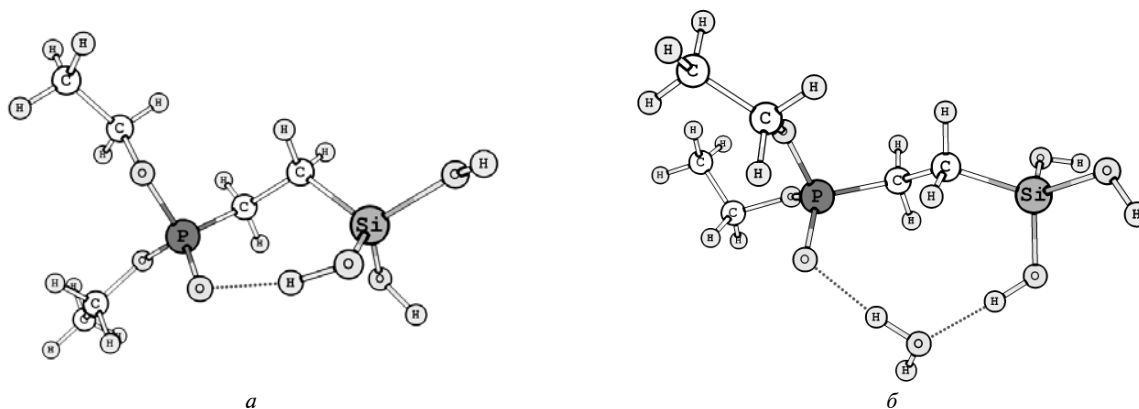
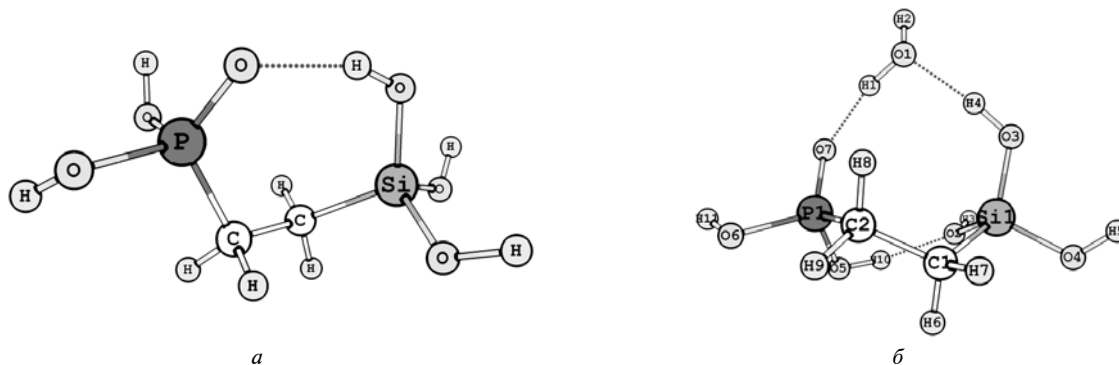
Результати і їх обговорення

Розглянемо типи водневого зв'язку, які можуть реалізуватися між силанольною і донорною групами у фрагменті $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})\text{R}'$ – без участі молекули води і з нею (інші дві силанольні групи до уваги не беруться, оскільки цей фрагмент моделює структурну одиницю T^2). У випадку, коли $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, без участі молекули води може утворюватися тільки один тип водневого зв'язку, як це показано на рис. 2, а. Основні параметри цього зв'язку: $\text{P}=\text{O}$ 1,493 Å; $\text{PO}\cdots\text{HO}$ 1,81 Å; $\text{H}-\text{O}$ 0,98 Å; $\text{O}-\text{Si}$ 1,643 Å; $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}$ 119,7°; $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 157,7°; $\text{H}-\text{O}-\text{Si}$ 113,3°. Аналогічна ситуація спостерігається і у випадку, коли $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (рис. 3, а) (така комплексотвірна група утворюється при обробці киплячою хлоридною кислотою ксерогелю, що містить функціональну групу $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [13], тобто спостерігається гідроліз етоксигруп, зв'язаних з атомом фосфору). Основні параметри утвореного водне-

Таблиця. Геометричні параметри оптимізованих фрагментів $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})\text{R}'$

$\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$			
Зв'язок	Довжина, Å	Валентний кут	Величина кута, °
Si1-O*	1,660	O1-Si1-C1*	111,6
Si1-C1	1,867	C2-P1=O4	115,9
P1=O4	1,488	C2-P1-O6	105,9
O5-P1	1,618	O5-P1-O6	101,9
C2-P1	1,818		
$\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$			
Si1-O*	1,66	O1-Si1-C1*	111,3
Si1-C1	1,865	C2-P1=O4	117,3
P1=O4	1,486	C2-P1-O6	105,1
O5-P1	1,623	O5-P1-O6	103,2
C2-P1	1,813		
$\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$			
Si1-O*	1,666	O1-Si1-O2	111,5
Si1-C1	1,865	N2-C4-S1	123,0
S1=C4	1,684	C3-N1-C4	124,6
N1-C4	1,367	N1-C4-N2	113,5

* – середні значення.

Рис. 2. Оптимізована геометрія фрагментів $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, що містять водневий зв'язок: а – без участі води; б – за участю молекули водиРис. 3. Оптимізована геометрія фрагментів $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, що містять водневий зв'язок: а – без участі води; б – за участю молекули води

вого зв'язку: P=O 1,490 Å; PO \cdots HO 1,82 Å; H–O 0,98 Å; O–Si 1,645 Å; P=O \cdots H 121,2°; O \cdots H–O 157,1°; H–O–Si 113,2°. Порівнюючи ці параметри з наведеними вище, можна зробити висновок, що розглянуті водневі зв'язки досить близькі за своїм хімічним характером. Різниця між ними спостерігається тільки у величині торсійного кута P=O \cdots H–O(Si): в першому випадку він становить 28,4°, а в другому (фрагмент з прогідролізованими етоксигрупами атома фосфору) – 9,0°.

У випадку R' = $-(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ утворення водневого зв'язку веде до асиметричного розміщення амідних атомів водню (рис. 4, а). Більше того, можна говорити про появу контакту між одним амідним протоном і атомом кисню силанольної групи, яка бере участь у водневому зв'язку (SiO(H) \cdots HNC(S)NH 2,053 Å). Основні параметри такого водневого зв'язку: C=S 1,703 Å; CS \cdots HO 2,33 Å; H–O 0,98 Å; O–Si 1,658 Å; C=S \cdots H 89,6°; S \cdots H–O 153,9°; H–O–Si 119,9°. Оскільки ефективний заряд на атомі фосфорильного кисню більший, ніж на атомі сірки (відповідно $-0,602$ і $-0,335$ а.о.), то не викликає здивування помітна різниця у відстанях PO \cdots HO і CS \cdots HO. Це знаходить своє відображення і у величинах енергії водневого зв'язку, яка становить відповідно 35,7 і 22,1 кДж/моль (8,5 і 5,3 кКал/моль). Варто зазначити, що утворення додаткового водневого зв'язку типу =NH \cdots (H)OSi \equiv (рис. 4, б) викликає появу в розрахованому ІЧ-спектрі такого фрагмента замість однієї смуги поглинання $\nu(\text{NH})$, яка міститься в ІЧ-спектрі вихідного фрагмента при 3581 cm^{-1} , двох смуг поглинання – при 3549 і 3608 cm^{-1} .

Введення молекули води веде до утворення своєрідного містка між силанольною і донорною групами фрагментів (рис. 2, б, 3, б і 4, б): в усіх випадках один атом водню води утворює зв'язок з

атомом кисню (чи сірки) донорної групи, тоді як атом кисню води зв'язується з атомом водню силанольної групи. Основні параметри цих водневих зв'язків такі: P=O 1,503 Å; PO \cdots HOH 1,78 Å; H₂O \cdots HO 1,75 Å; H–O 0,99 Å; O–Si 1,642 Å; P=O \cdots H 116,1°; O \cdots H–O(H) 170,7°; H₂O \cdots H–O 120,8°; H–O–Si 116,5° (рис. 2, б); P=O 1,496 Å; PO \cdots HOH 1,73 Å; H₂O \cdots HO 1,70 Å; H–O 1,00 Å; O–Si 1,629 Å; P=O \cdots H 122,6°; O \cdots H–O(H) 163,6°; H₂O \cdots H–O 105,4°; H–O–Si 121,4° (рис. 3, б); C=S 1,712 Å; CS \cdots HOH 2,20 Å; H₂O \cdots HO 1,85 Å; H–O 0,98 Å; O–Si 1,674 Å; C=S \cdots H 104,8°; S \cdots H–O(H) 173,6°; H₂O \cdots H–O 146,7°; H–O–Si 112,7° (рис. 4, б).

Порівнюючи ці параметри між собою, можна зробити висновок, що у випадку фосфорвмісних фрагментів характер водневого зв'язку не змінюється; у випадку ж тіосечовинного фрагмента спостерігається істотне зростання відстані між атомом сірки й атомом водню молекули води, що свідчить про послаблення такого зв'язку. Слід зазначити, що і в цьому випадку (рис. 4, б) спостерігається утворення водневого зв'язку між одним амідним протоном і атомом кисню силанольної групи, яка бере участь у водневому зв'язку (SiO(H) \cdots HNC(S)NH 1,92 Å). Цікаво, що утворення додаткового водневого зв'язку спостерігається і між воднем однієї P–OH-групи та атомом кисню силанольної групи, яка не бере участі в утворенні водневого зв'язку з молекулою води (рис. 3, б). Оскільки кисень цієї силанольної групи моделює силосановий зв'язок з матрицею, то існування такого водневого зв'язку в реальних системах малоімовірно.

Для всіх розглянутих фрагментів після проведення оптимізації геометрії були розраховані інтенсивність і положення смуг поглинання в їхніх ІЧ-спектрах. Зазначимо, що зсув смуги поглинання, яка відповідає валентним коливанням

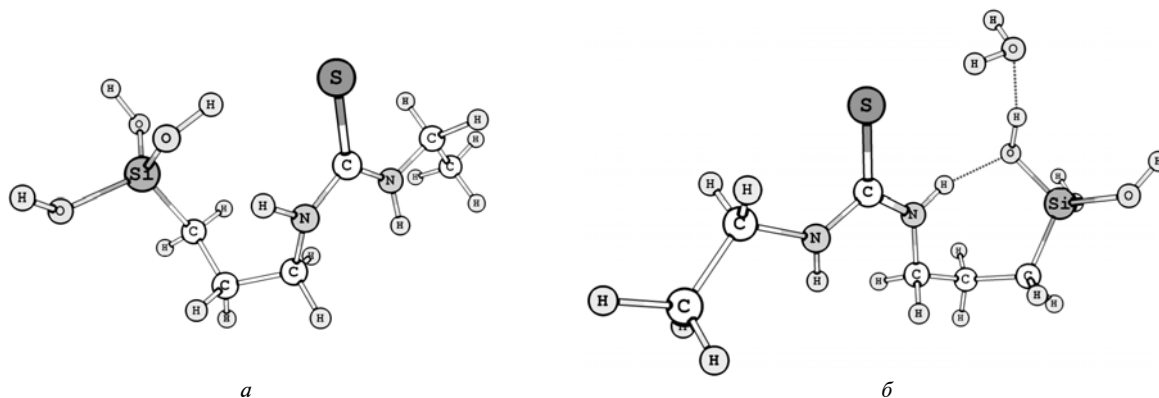


Рис. 4. Оптимізована геометрія фрагментів $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$, що містять водневий зв'язок: а – без участі води; б – за участю молекули води

групи P=O при існуванні у фрагменті $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ “внутрішньомолекулярного” водневого зв’язку (рис. 2, а), є неістотним і становить 8 см^{-1} – порівняно з фрагментом без такого зв’язку (рис. 1, а). У випадку функціональної групи складу $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (рис. 1, в) зсув смуги $\nu(\text{PO})$ ще менший і становить 3 см^{-1} . При додаванні молекули води (рис. 2, б і 3, б) зсув валентних коливань групи P=O збільшується і становить 45 см^{-1} для обох функціональних груп. Це узгоджується з експериментальними даними, отриманими при дослідженні за допомогою ІЧ-спектроскопії синтезованих зразків ксерогелю, що містять функціональні групи складу $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [1, 7].

Висновки

Квантово-хімічні розрахунки у функціоналізованих сорбентах структурних одиниць типу T^2 дають змогу зробити висновок, що при відсутності у поверхневому шарі води фосфіноксидна і тіосечовинна групи можуть утворювати водневий зв’язок із силанольною групою. При

цьому взаємодія з нею тіосечовинного фрагмента підсилюється за рахунок додаткового водневого зв’язку між амідним атомом водню і атомом кисню силанольної групи.

Показано, що введення молекули води веде до утворення водневого зв’язку $\equiv\text{Si}-\text{OH}\cdots(\text{H})\text{OH}\cdots\text{OP}(\text{CH}_2)_2\text{Si}\equiv$, в якому ця молекула локалізується у вигляді містка між фосфіноксидною (чи тіосечовинною) та силанольною групами.

Знайдено, що зсув смуги валентних коливань $\nu(\text{PO})$ у низькочастотну область для фрагментів із внутрішньомолекулярним водневим зв’язком у розрахованих ІЧ-спектрах є неістотним, однак він помітно зростає при появі молекули води.

Подальше розроблення методів одержання гібридних матеріалів з комплексотвірними групами і дослідження будови та природи їхньої поверхні, властивостей і вивчення чинників, які впливають на структурно-адсорбційні характеристики цих сполук, дасть можливість створити наукові засади спрямованого синтезу нових гібридних органо-неорганічних сорбційних матеріалів. Використані при цьому підходи та встановлені залежності значною мірою знайдуть застосування і при синтезі гібридних матеріалів інших типів.

1. *Зуб Ю.Л.* Функціоналізовані органокремнеземи: синтез, будова, фізико-хімічні властивості: Дис. ... д-ра хім. наук. – Харків, 2010. – 603 с.
2. *Zub Yu. L., Innocenzi P., Kessler V.G.* Design of Functionalized Polysiloxane Adsorbents and their Environmental Applications // *Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO)*. – Springer: Dordrecht, 2008. – P. 1–29.
3. *Назарчук Г.И., Гона Е.И., Зуб Ю.Л.* Синтез, строение и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, функционализированных тиомочевинными группами // *Нanomaterialы в медицине, биологии и экологии*; Под ред. А.П. Шпака, В.П. Чехуна. – К.: Наук. думка, 2011. – 440 с.
4. *Лыгин В.И.* Модели жесткой и мягкой поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнезёмов // *Рос. хим. ж. [Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева]*. – 2002. – **46**, № 3. – С. 56–62.
5. *Строение поверхностного слоя в поли(3-аминопропил)-силоксановых ксерогелях* / О.В. Смирнова, Н.В. Столярчук, Н.Н. Ильченко, Ю.Л. Зуб // *Зб. тез конференції “Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні” ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, 20–22 травня 2009 р.* – К., 2009. – С. 13–15.
6. *Surface layer structure of mesoporous silicas containing amino and thiol groups* / О.В. Smirnova, Yu.L. Zub, M.M. Ilchenko, J. Leszczynski // *Abst. of 3rd Symp. “Methods and Applications of Computational Chemistry”*, Odesa, 28 June–2 July 2009. – Odesa, 2009. – P. 100.
7. *Сорбционные свойства полисилоксановых ксерогелей, функционализированных производными фосфоновой кислоты, по отношению к ионам Hg^{2+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} и UO_2^{2+}* / О.А. Дударко, В.П. Гончарик, В.Я. Семений, Ю.Л. Зуб // *Физикохимия поверхности и защита материалов (Защита металлов)*. – 2008. – **44**, № 2 – С. 193–197.
8. *Study of Hg^{2+} Sorption from Water Solutions by Mesoporous Silica with Thiourea Functional Groups* / I.V. Melnyk, O.I. Gona, L.I. Kozhara, Yu.L. Zub // *Sol-Gel Methods for Materials Processing*. – Springer, 2007. – P. 375–383.
9. *Recent Advances in Density Functional Methods*. – Singapore: World Sci., 1995. – Part I. – 414 p.
10. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648–5659.
11. *Gaussian 03, Revision E.01*. – <http://www.gaussian.com>
12. *Лубау Ф.* Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. – 410 с.
13. *Preparation and characterisation of polysiloxane xerogels having covalently attached phosphonic acids groups* / A. Dabrowski, M. Barchak, O.A. Dudarko, Yu.L. Zub // *Pol. J. Chem.* – 2007. – **81**. – P. 475–483.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
10 березня 2011 року