

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

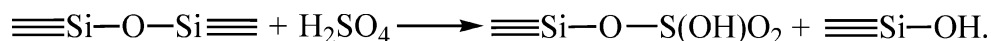
*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164*

*Неэмпирическим методом Хартри-Фока-Рутана с использованием расширенного базисного набора 6-31G\*\* рассчитаны равновесное пространственное строение и энергии образования комплексов серной кислоты на поверхности кремнезема. Исследовано взаимодействие молекул ортокремниевой и серной кислот в присутствии трех молекул воды. Вычислены энергетические эффекты реакции разрушения молекул дисерной кислоты при взаимодействии с молекулой ортокремниевой кислоты, а также реакции расщепления силоксановой связи молекулы дикремниевой кислоты при взаимодействии с молекулой дисерной кислоты.*

*The equilibrium spatial structures and formation energies have been calculated for sulfuric acid complexes on silica surface by means of ab initio Hartree-Fock-Roothaan method with use of extended basis set 6-31G\*\*. The interaction has been examined between orthosilicic acid and sulfuric acid molecules accompanied by three water molecules. The energy effects have been calculated for destruction of disulfuric acid molecules due to the interaction with orthosilicic acid molecules as well for siloxane bond cleavage of a disilicic acid molecule due to interaction with a disulfuric acid molecule.*

## Введение

Кремнеземы с привитыми сульфогруппами широко используются как катализаторы в органическом синтезе, сорбенты и носители неподвижных фаз для хроматографии [1, 2]. Сульфогруппы на поверхности кремнезема можно получить путем импрегнирования кремнезема водным раствором серной кислоты. В работе [3] экспериментально исследовано взаимодействие серной кислоты с поверхностью пирогенного кремнезема. Определены оптимальные условия закрепления сульфогрупп на поверхности кремнезема и высказано предположение, что взаимодействие серной кислоты с поверхностью кремнезема происходит с расщеплением силоксановой связи по схеме:



Однако механизм химической и физической адсорбции молекул серной кислоты кремнеземом требует анализа на молекулярном уровне.

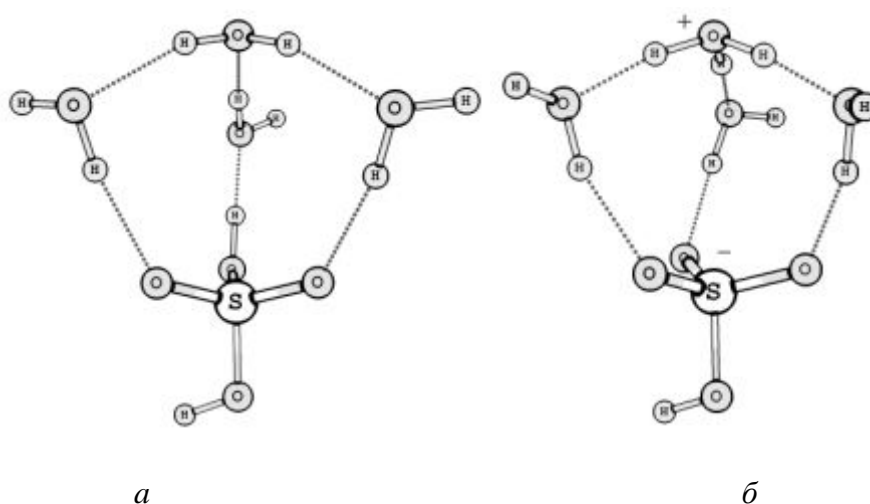
## Объекты и методы исследования

В данной работе моделирование изолированных и вицинальных гидроксильных групп поверхности кремнезема [4] осуществлено использованием молекул ортокремниевой и дикремниевой кислот соответственно. В качестве модели концентрированной серной кислоты рассматривались молекула дисерной кислоты.

Влияние воды как растворителя учитывалось в рамках супермолекулярного подхода и модели самосогласованного реакционного поля (МССРП) [5]. Все расчеты выполнены с помощью программы GAMESS [6] с использованием базисного набора 6-31G\*\*.

### Результаты и их обсуждение

Поскольку физическая адсорбция молекул серной кислоты на поверхности кремнезема может осуществляться как в молекулярном виде, так и в форме ионной пары  $\text{HSO}_4^- - \text{H}_3\text{O}^+$ , вначале рассмотрено взаимодействие молекулы серной кислоты с четырьмя молекулами воды, которых достаточно для ее ионной диссоциации (рис. 1). Гидратированная ионная пара  $(\text{OH}_3^+)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HSO}_4)^-$  (рис. 1, б) более стабильна (на 6,7 кДж/моль), чем гидратный комплекс  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1, а). В гидратах, состоящих из трех молекул воды и молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или двух молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , более устойчивы молекулярные формы (соответственно на 5,4 и 5,0 кДж/моль) [7].

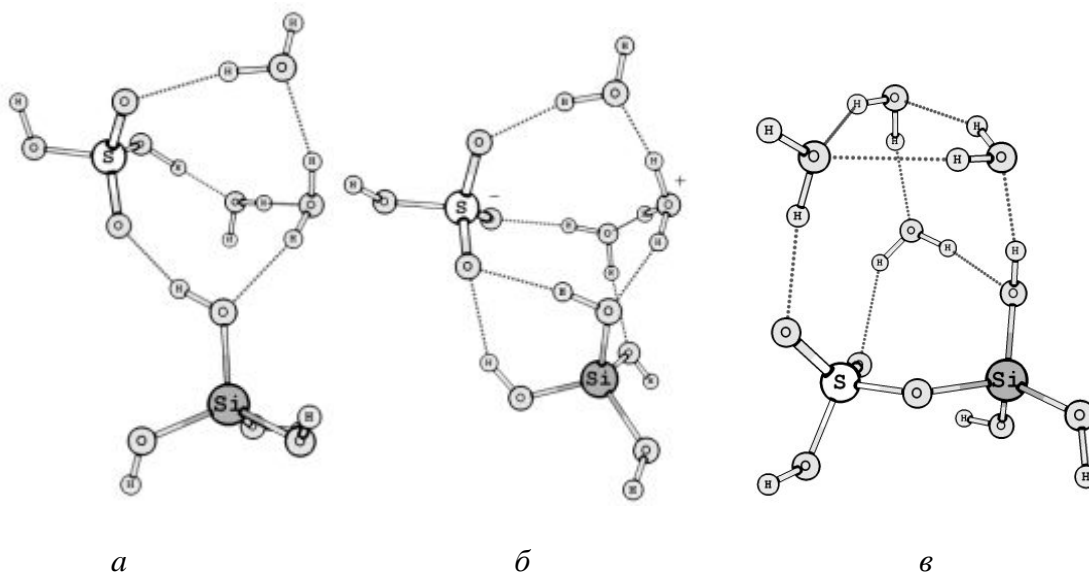


**Рис. 1.** Ассоциаты молекулы серной кислоты с четырьмя молекулами воды: молекулярное (а) и ионное (б) состояния.

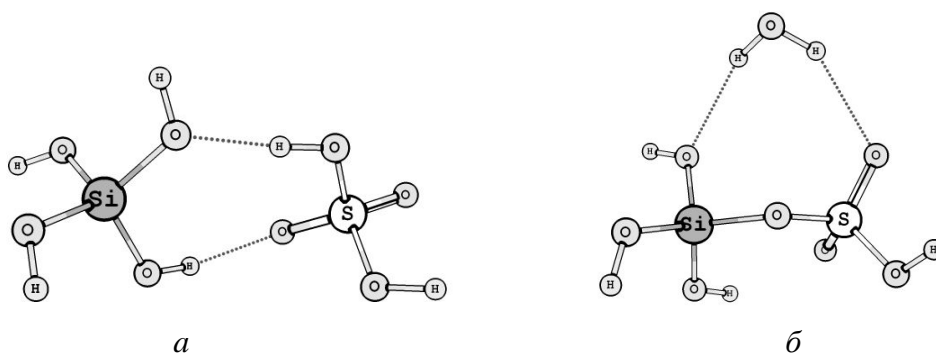
При замене в этих ассоциатах одной из молекул воды на молекулу ортокремниевой кислоты получается кластер, моделирующий взаимодействие гидратированного комплекса серной кислоты с молекулой ортокремниевой кислоты. В этом гидрате атом водорода гидроксильной группы молекулы ортокремниевой кислоты образует водородную связь с атомом кислорода молекулы серной кислоты, тогда как атом кислорода силанольной группы взаимодействует с атомом водорода молекулы воды (рис. 2, а) или иона гидроксония (рис. 2, б).

Как и в предыдущем случае, ионная форма комплекса «кремнезем-вода-кислота» (рис. 2, б) на 28,9 кДж/моль стабильней молекулярной (рис. 2, а) (учет влияния растворителя (МССРП) увеличивает эту разницу до 31,4 кДж/моль). В то же время структура со связью Si–O–S, образовавшаяся по конденсационному механизму (рис. 2, в), на 13,8 кДж/моль менее выгодна, чем молекулярная. В комплексе кремнезем-кислота, где молекулы воды отсутствуют, эта разность составляет 40,6 кДж/моль (рис. 3).

Отметим, что учет влияния растворителя (МССРП) для кластеров, моделирующих систему «кремнезем-вода-кислота», предсказывает преимущество состояния изображенного на рис. 2, в, по сравнению с молекулярным, которое лежит на шкале энергий на 6,3 кДж/моль выше.



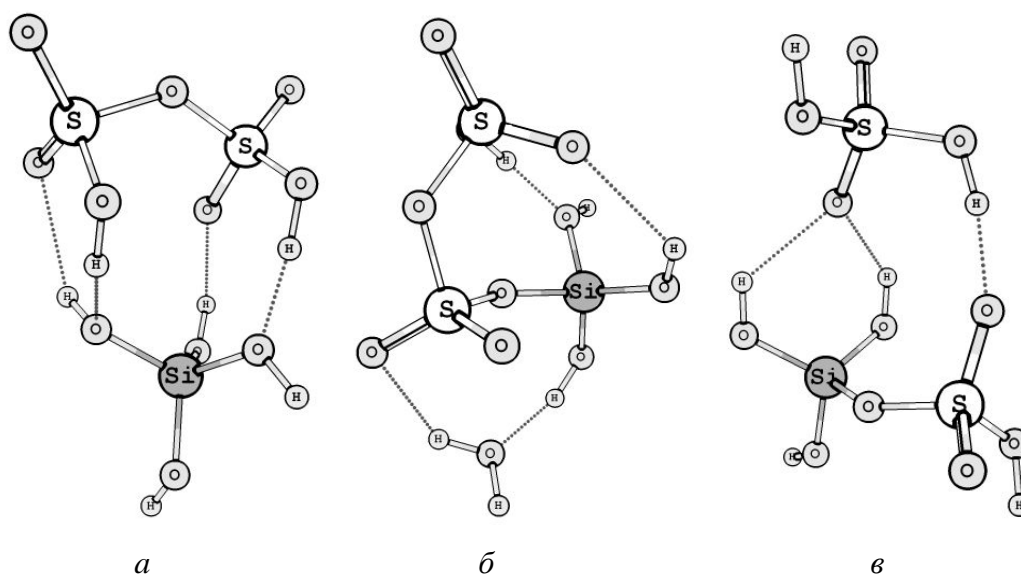
**Рис. 2.** Комплексы молекулы ортокремниевой кислоты с молекулой серной кислоты и тремя молекулами воды: молекулярное (*а*) и ионное (*б*) состояния; структура со связью Si–O–S, образованная по конденсационному механизму (*в*).



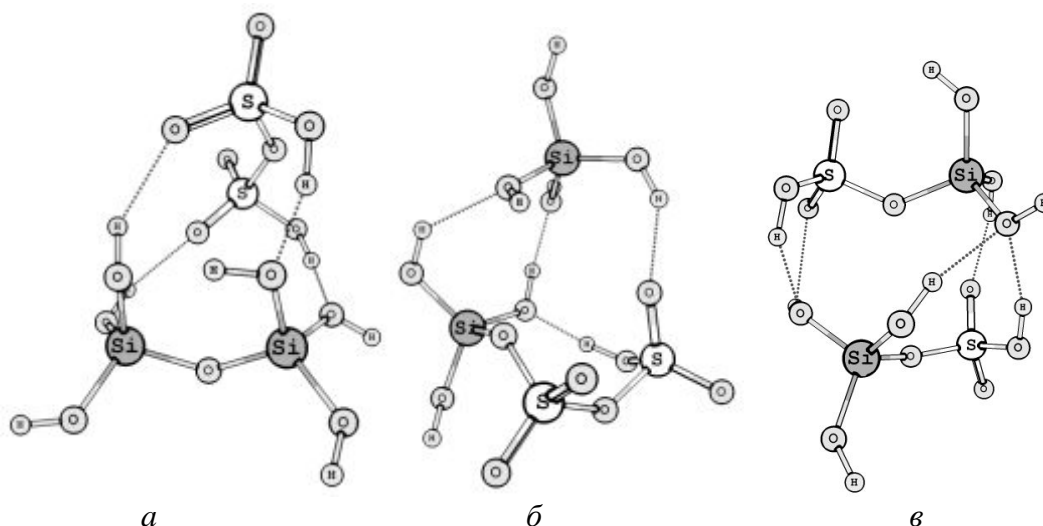
**Рис. 3.** Комплексы молекулы ортокремниевой и серной кислот: молекулярное состояние (*а*); образование Si–O–S связи по конденсационному механизму (*б*).

При моделировании взаимодействия молекулы ортокремниевой кислоты с молекулой дисерной кислоты рассмотрены варианты, когда дисерная кислота прививается к поверхности кремнезема без разрушения связи S–O–S (рис. 4, *б*) и с ее разрушением (рис. 4, *в*). Расчеты показали, что структура, образующаяся в первом случае, на 8,8 кДж/моль менее стабильна, чем исходная, тогда как во втором – образуется структура, на 27,2 кДж/моль стабильнее исходной. Это свидетельствует о том, что прививка сульфогрупп к поверхности кремнезема при обработке концентрированной серной кислотой сопровождается выделением моногидрата, причем прививка дисерной кислоты с сохранением связей S–O–S маловероятна.

Аналогичный вывод следует из анализа результатов моделирования расщепления силоксановой связи при обработке кремнезема концентрированной серной кислотой. Так, при взаимодействии молекул дикремниевой и дисерной кислот структура, отвечающая образованию связи Si–O–S с разрушением силоксановой связи молекулы дикремниевой кислоты (рис. 5, *б*), на 30,5 кДж/моль менее стабильна, чем молекулярная, тогда как структура, образующаяся при конденсации с разрушением обеих исходных молекул (рис. 5, *в*), на 27,1 кДж/моль более устойчива. Этот результат подтверждает предположения, сделанные в [3] на основании экспериментальных данных.



**Рис. 4.** Комплексы молекулы ортокремниевой кислоты с молекулой дисерной кислоты: исходное молекулярное состояние (а); образование Si–O–S связи по конденсационному механизму (б); образование Si–O–S связи по конденсационному механизму с разрушением молекулы дисерной кислоты (в).



**Рис. 5.** Комплексы молекулы дикремниевой кислоты с молекулой дисерной кислоты: исходное молекулярное состояние (а); образование Si–O–S связи по конденсационному механизму с разрушением молекулы дикремниевой кислоты (б); образование Si–O–S связи по конденсационному механизму с разрушением молекул дисерной и дикремниевой кислот (в).

## Выводы

Результаты теоретического моделирования взаимодействия серной кислоты с поверхностью кремнезема показывают, что прививка сульфогрупп к силанольным группам поверхности по конденсационному механизму возможна только при использовании дисерной кислоты (олеума) с частичным разрушением силоксановых связей.

## Литература

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 с.
3. Варварин А.М., Белякова Л.А. Исследования взаимодействия кремнезема с серной кислотой // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 4. – С. 591 – 595.
4. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 2007. – 354 с.
5. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов: вычислительные методы и их применение. – М.: Химия, 1989. – 256 с.
6. General atomic and molecular electronic-structure system: Review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P. 1347 – 1363.
7. Arrouvel C., Viossat V., Minot C. Theoretical study of hydrated sulfuric acid: clusters and periodic modeling // J. Mol. Struct.: Theochem. – 2005. – V. 718. – P. 71 – 76.