УДК 544.723 : 544.18

КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ ФРАГМЕНТІВ ПОЛІ(2-ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТ)У НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Є.М. Дем'яненко[1], А.Г. Гребенюк[1], В.В. Лобанов[1], О.С. Куколевська[2], І.І. Геращенко[1], М.І. Терець[1]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164, Україна, e-mail: demianenko_en@mail.ru
[2]Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова
вул. Пирогова, 56, 21018 Вінниця

Встановлено рівноважну просторову будову шести найбільш імовірних структур адсорбційних комплексів димера 2-гідроксиетилметакрилату на поверхні кремнезему. Адсорбція відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між карбонільними і гідроксильними групами адсорбату та силанольними і силоксановими групами поверхні кремнезему. Кожна полімерна ланка здатна утворювати до трьох водневих зв'язків з поверхнею кремнезему. Визначено довжину і середню енергію водневих зв'язків, а також оцінено енергію адсорбції.

Вступ

2-Гідроксиетилметакрилат (ГЕМА) служить вихідною речовиною для синтезу широко вживаного в медичній практиці матеріалу полі(2-гідроксиетилметакрилат)у (ПГЕМА), який застосовують для виготовлення очних лінз, імплантів, як матрицю для реконструкції й самовідновлення тканин, зокрема спинного мозку тощо [1–5]. Корисними характеристиками цього полімеру є гідрофільність та біосумісність.

Як матеріали наступного покоління на основі ПГЕМА розглядаються композити, що містять диспергувані в цьому полімері біоактивні субстанції [6, 7]. Один з підходів полягає у наповненні ПГЕМА нанорозмірним кремнеземом, що може надати матеріалу нових фізико-хімічних та фармакологічних властивостей [8–10]. В попередніх дослідженнях [11–13] зусилля були зосереджені на створенні композитних матеріалів, де наповнювачем для ПГЕМА служить нанокремнезем, поверхню якого модифіковано різними біоактивними сполуками: амінокислотами (гліцин, триптофан), солями металів (срібла нітрат, цинку сульфат), антимікробними речовинами (метронідазол, декаметоксин). Особливістю одержаних матеріалів є пролонгована кінетика вивільнення речовин у водне середовище. Цілеспрямований синтез подібних композитів потребує вивчення взаємодії інгредієнтів у їхньому складі – депонованих речовин – з поверхнею кремнеземного наповнювача, а також наповнювача з полімерною матрицею.

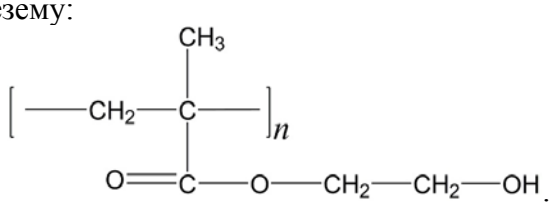
Експериментальне вивчення взаємодії нанокремнезему з ПГЕМА ускладнюється низкою обставин. По-перше, в ІЧ-спектрах смуги поглинання кремнезему через його низький вміст у композиті (до 15 % мас.) повністю перекриваються смугами поглинання полімеру. По-друге, неможливо провести адсорбційні дослідження, оскільки цей полімер нерозчинний у водному середовищі, хоча й набухає в ньому. Тому вирішено спростити задачу, використавши як об'єкт дослідження димер – $(ГЕМА)_2$, механізм взаємодії якого з кремнеземною поверхнею може характеризувати взаємодію з поверхнею усього полімерного ланцюга. Як метод дослідження обрано

квантовохімічне моделювання, яке служить допоміжним підходом до встановлення будови адсорбційних комплексів органічних сполук на твердих поверхнях [14–17].

Метою даної роботи було з'ясувати будову адсорбційного комплексу $(ГЕМА)_2$–кремнезем методами квантової хімії.

Об’єкти та методи дослідження

Молекула ПГЕМА має в своєму складі бічні радикали $O=C–O–CH_2–CH_2–OH$, довжина яких становить близько 5,5 Å. [18]. Ці радикали містять гідроксильні (спиртові), ефірні і карбонільні групи, здатні утворювати водневі зв'язки з активними центрами поверхні кремнезему:



Незважаючи на наявність вищезазначених функціональних груп, внутрішньомолекулярні зв’язки в межах одного бічного радикала ПГЕМА не утворюються [19]. Однак можна очікувати, що сусідні бічні радикали здатні утворювати водневі зв’язки між собою. Тому при моделюванні адсорбційних комплексів використано димерну ланку – $(ГЕМА)_2$.

Для адекватного відтворення будови адсорбційних комплексів в кластерному наближенні необхідно вибрати достатні за розміром моделі поверхні кремнезему і полімерної ланки. Згідно з літературними даними [20], силанольні групи ≡Si–O–H на поверхні кремнезему розміщені на відстані приблизно 5 Å одна від одної, і вони можуть утворювати водневі зв’язки з гідрофільними фрагментами ПГЕМА. Крім силанольних груп, центрами адсорбції на поверхні кремнезему можуть бути атоми кисню силоксанових містків [21]. Найзручнішою моделлю поверхні кремнезему, яка відповідає геометричним параметрам, кислотно-основним властивостям поверхні кремнезему [22] і не потребує введення по периферії кластера псевдоатомів для компенсації крайових ефектів, а також яка слабко релаксує при взаємодії з іншими молекулами, є структура кубічної форми брутто-складу $Si_8O_{16}H_8$. Вона містить вісім кремній-кисневих тетраедрів, і до того ж є співрозмірною з моделлю димеру ГЕМА. Грунтуючись на наведених властивостях в даній роботі цю структуру було використано як модель поверхні кремнезему.

Однією із задач моделювання було визначення найміцніших водневих зв’язків в комплексах, енергія яких корелює з відстанями між атомами водню та атомами кисню, тобто з довжинами зв’язків [23].

Розрахунки проведені за допомогою програми US GAMESS [24] методом теорії функціонала густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [25, 26] та базисним набором 6-31G(d, p).

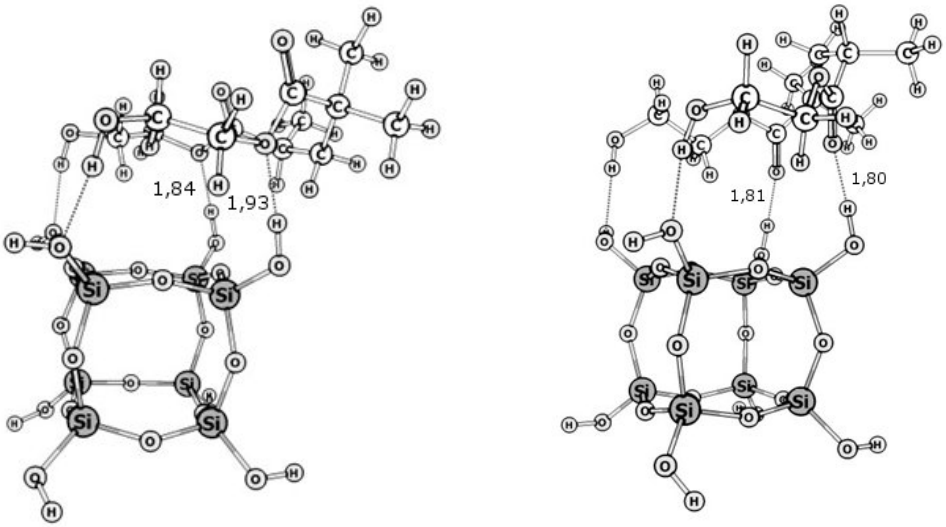
З метою встановлення найбільш імовірного адсорбційного комплексу були порівняні величини їх повної енергії для структур однакового брутто-складу.

Енергію адсорбції визначали за формулою: $\Delta E_{адс}=E_{tot}$ (адсорбційного комплексу)–(E_{tot} (моделі поверхні)+E_{tot} (димера ГЕМА)).

Результати та обговорення

Як зазначалось вище, в складі ланок ГЕМА присутні атоми кисню різних груп, зокрема, близько розміщених – карбонільних і ефірних. Тому важливим було встановити, яку роль ці групи відіграють в утворенні адсорбційних комплексів з поверхнею кремнезему. Для цього розглянуто два комплекси оптимізованої структури,

в яких гідроксильні групи однаково взаємодіють з силанольними групами і які відрізняються тим, що атоми водню силанольних груп поверхні кремнезему утворюють водневі зв'язки з ефірними атомами кисню (рис. 1 *а*), або з карбонільними атомами кисню (рис. 1 *б*). З порівняння довжини відповідних водневих зв'язків можна зробити висновок, що з карбонільними атомами кисню димеру ГЕМА водневі зв'язки силанольних груп поверхні кремнезему є міцнішими (1,81 та 1,80 Å), ніж з ефірними (1,84 та 1,93 Å). Це також підтверджується тим, що повна енергія комплексу (*б*) на 38 кДж/моль нижча за енергію комплексу (*а*). Тому, можна зробити висновок, що адсорбція $(ГЕМА)_2$ на поверхні кремнезему відбувається за участі карбонільних груп молекули адсорбату.



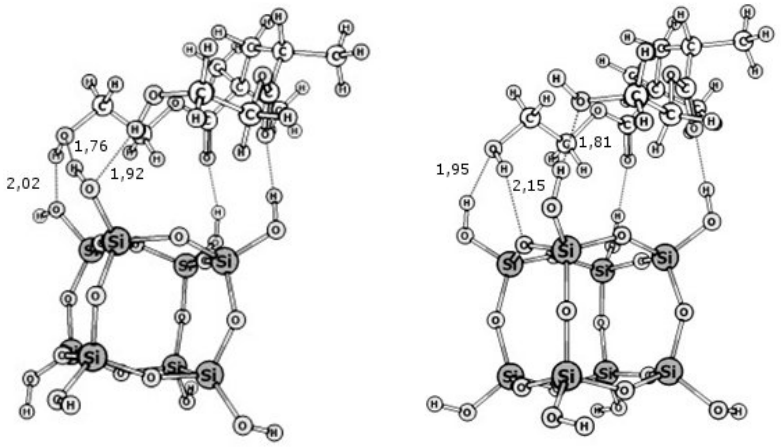
а (E_{tot}=-4747,191982) *б* (E_{tot}= -4747,206402)

Рис. 1. Оптимізовані структури адсорбційних комплексів димера ГЕМА на поверхні кремнезему. Окрім зв'язків через спиртові гідроксили, показано водневі зв'язки через ефірні (*а*) і карбонільні (*б*) атоми кисню $(ГЕМА)_2$. Тут і на рис. 2 та 3 – величини повної енергії ($E_{tot.}$) в хартрі, довжини водневих зв'язків в Å.

Наявність гідроксильних груп у складі молекули адсорбату вимагає дослідження декількох варіантів формування адсорбційних комплексів, оскільки ці групи можуть утворювати водневі зв'язки не лише з атомами кисню та водню силанольних груп, а й з атомами кисню силоксанового містка, а також утворювати водневі зв'язки між собою. Тому були оптимізовані адсорбційні комплекси з вищеназваними імовірними водневими зв'язками. Зокрема комплекс (а) на рис. 2 цікавий тим, що з однією гідроксильною групою $(ГЕМА)_2$ зв'язані одразу дві силанольні групи поверхні кремнезему, і навпаки, одна силанольна група зв'язує одночасно дві гідроксильні групи. Тобто атом водню гідроксильної групи утворює водневий зв'язок з атомом кисню першої силанольної групи завдовжки 2,02 Å, а атом кисню цієї гідроксильної групи зв'язаний з атомом водню другої силанольної групи значно коротшим (1,76 Å) водневим зв'язком, а отже, міцнішим за попередній. Крім цього, атом кисню другої силанольної групи утворює водневий зв'язок довжиною 1,92 Å з іншою гідроксильною групою. В цьому адсорбційному комплексі між молекулами адсорбенту та адсорбату існують п'ять водневих зв'язків.

В наступному комплексі (рис. 1, *б*) гідроксильні групи димера ГЕМА зв'язані з кремнеземом інакше: атом кисню гідроксильної групи утворює водневий зв'язок з атомом водню силанольної групи, довжиною 1,95 Å, а атом водню цієї гідроксильної групи координується з атомом кисню силоксанового містка поверхні кремнезему з утворенням досить слабкого водневого зв'язку довжиною 2,15 Å. Таким чином, ця

гідроксильна група зв’язана з кремнеземом двома водневими зв’язками. Атом кисню іншої гідроксильної групи утворює один досить міцний водневий зв’язок, довжиною 1,81 Å, з атомом водню силанольної групи. Загалом, як і в попередньому випадку, міжмолекулярний комплекс утворено п’ятьма водневими зв’язками, однак перший комплекс (рис. 2 *а*) стійкіший на 15,5 кДж/моль, ніж другий (рис. 2 *б*).



а (E_{tot}=-4747.219634) *б* (E_{tot}=-4747.213736)

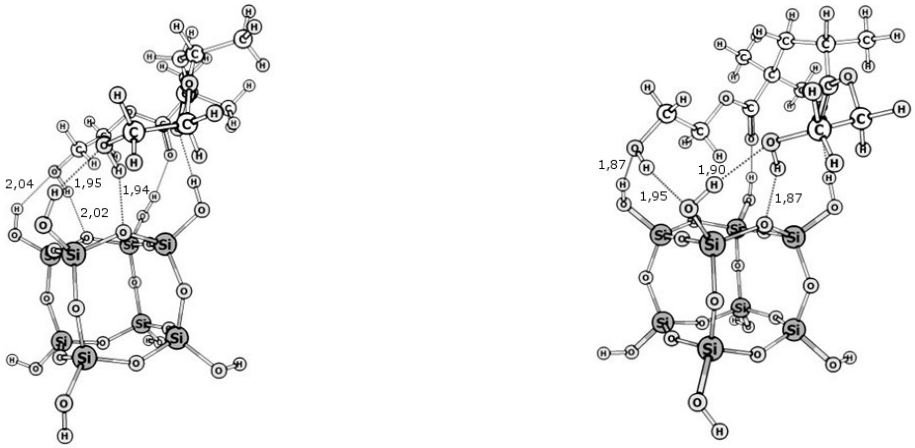
Рис. 2. Оптимізовані структури адсорбційних комплексів $(ГЕМА)_2$ на поверхні кремнезему з п’ятьма водневими зв’язками.

Адсорбційні комплекси, наведені на рис. 3, утворені шістьма водневими зв’язками. В комплексі (*а*), гідроксильні групи утворюють по два однакових водневих зв’язки, тобто атоми кисню гідроксильних груп зв’язані водневими зв’язками з атомами водню двох силанольних груп поверхні кремнезему, з довжинами зв’язків 2,04 та 1,95 Å, а атоми водню гідроксильних груп молекули адсорбату зв’язані з атомами кисню силоксанових містків поверхні кремнезему, з довжинами зв’язків 2,02 та 1,94 Å. Слід відмітити, що незважаючи на те, що водневих зв’язків припадає по два на кожну гідроксильну групу, вони порівняно досить слабкі.

Адсорбційний комплекс, який наведений на рис. 3 *б*, за будовою водневих зв’язків для однієї гідроксильної групи димера ГЕМА подібний до комплексу, що представлений на рис 2 *а*, а друга гідроксильна група зв’язана з поверхнею кремнезему подібно до структури на рис 3 *а*. А саме: атом кисню першої гідроксильної групи зв’язаний з атомом водню силанольної групи кремнезему водневим зв’язком довжиною 1,87 Å, а атом водню цієї гідроксильної групи утворює зв’язок довжиною 1,95 Å з атомом кисню іншої силанольної групи. Остання, в свою чергу, зв’язана з атомом кисню другої гідроксильної групи димера ГЕМА відносно міцним водневим зв’язком довжиною 1,90 Å. Атом водню другої гідроксильної групи утворює ще міцніший водневий зв’язок (1,87 Å) з силоксановим містком кремнезему. Аналіз результатів розрахунків величин повної енергії цих двох комплексів з шістьма водневими зв’язками свідчить, що комплекс (*б*), що на рис 3, стійкіший на 26 кДж/моль, ніж комплекс *(а*) на цьому ж рисунку. Крім цього, з порівняння абсолютних величин повної енергії для всіх розглянутих вище адсорбційних комплексів видно, що комплекс на рис 3 *а*, має найнижче її значення, тому можна стверджувати, що серед розглянутих адсорбційних комплексів він найстійкіший.

Використовуючи повні енергії димера ГЕМА (-921,3759483) і кластера кремнезему (-3825,7868007), було розраховано енергетичний ефект взаємодії між ними, або енергію адсорбції, для газової фази, яка складає -158,4 кДж/моль. Відповідно енергія, яка виділяється при адсорбції однієї мономерної ланки ПГЕМА, буде в два рази меншою і становить -79,2 кДж/моль, а енергія, яка виділяється при утворенні

одного водневого зв'язку (припускаючи, що всі водневі зв'язки в цьому комплексі рівноцінні) буде в шість разів меншою і становить 26,4 кДж/моль, що є цілком вірогідним і характерним для таких типів хімічних зв'язків між цими атомами [27].



а (E_{tot}= -4747.213344) *б* (E_{tot}=-4747.223114)

Рис. 3. Оптимізовані структури адсорбційних комплексів $(ГЕМА)_2$ на поверхні кремнезему з шістьма водневими зв'язками.

Висновки

Знайдені рівноважні структури шістьох найбільш імовірних адсорбційних комплексів димера 2-гідроксиетилметакрилату на поверхні кремнезему. Виходячи із результатів розрахунку рівноважних значень структурних та енергетичних величин модельних адсорбційних комплексів, можна стверджувати, що адсорбція $(ГЕМА)_2$ на кремнеземі відбувається за участі карбонільних груп, які утворюють водневі зв'язки з силанольними групами поверхні кремнезему, та водневих зв'язків між гідроксильними групами моделі полімеру і атомами кисню силоксанових містків поверхні кремнезему. Кожна мономерна ланка ПГЕМА може утворювати до трьох водневих зв'язків з поверхнею кремнезему довжиною від 1,80 до 2,02 Å і середньою енергією кожного зв'язку близько 26 кДж/моль. Формування адсорбційних комплексів за допомогою атомів кисню ефірних груп – малоймовірне, оскільки вони утворюють досить слабкі водневі зв'язки.

Література

1. Garcia-Millan E., Koprivnik S., Otero-Espinar F.J. Drug loading optimization and extended drug delivery of corticoids from pHEMA based soft contact lenses hydrogels via chemical and microstructural modifications // Int. J. Pharm. – 2015. - V. 487, № 1–2. - P. 260-269.
2. Remeijer L., Van Rij G., Beekhuis W.H. et al. Deep corneal stromal opacities in long-term contact lens wear // Ophthalmology. – 1990. – V. 97. – P. 281-285.
3. Chirila T.V., Constable I.J., Crawford G.J. et al. Poly(2-hydroxyethyl methacylate) sponges as implant materials: in vivo and in vitro evaluation of cellular invasion // Biomaterials. – 1993. – V. 14. – P. 26-38.
4. Lesny P., De Croos J., Pradny M. et al. Polymer hydrogels usable for nervous tissue repair // J. Chem. Neuroanat. – 2002. – V. 23. – P. 243-247.
5. Straley Karin S., Wong Po Foo Cheryl, Heilshorn Sarah C. Biomaterial design strategies for the treatment of spinal cord injuries // J. Neurotrauma. – 2010. – V. 27. – P. 1–19.
6. Dziubla T.D., Torjman M.C., Joseph J.I. et all. Evaluation of porous networks of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) as interfacial drug delivery devices. – Biomaterials. – 2001. – V. 22. – P. 2893-2899.

7. Saini Rajesh Kumar, Bagri Laxmi P., Bajpai A.K. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) based nanoparticles for drug delivery applications: A review // Nano Science and Nano Technology An Indian Journal. – 2014. – V. 8, № 11. – P. 416–427.
8. Ji Xiang-Ling, Jiang Shi-Chun, Qiu Xue-Peng et al. Structure and properties of hybrid poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/SiO_2 monoliths // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. - V. 88. – P. 3168–3175.
9. Huang Shu-Ling, Chin Wei-Kuo, Yang W.P. Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA // Polymer. – 2005. – V. 46. – P. 1865–1877.
10. Li Shuxi, Shah Apoorva, Hsieh Alex J. et al. Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents // Polymer. – 2007. – V. 48. – P. 3982-3989.
11. Куколевська О.С., Геращенко І.І., Пахлов Є.М. Нанокомпозитні матеріали з регульованим вивільненням біоактивних речовин // Наукові записки НаУКМА. – 2016. Т. 183. Хімічні науки і технології. – С. 60–64.
12. Сіора І.В., Куколевська О.С., Крупська Т.В. та ін. Вплив нанокомпозитів з пролонгованим вивільненням біоактивних речовин на життєдіяльність дріжджових клітин // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, № 4. – С. 545-553.
13. Куколевська О.С., Сіора І.В., Чорнопищук Р.М. та ін. Медико-біологічне дослідження нанокомпозитного матеріалу «Поліденс» // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7, № 2. – С. 225-235.
14. Hernandez-Tamargo C.E., Roldan A., de Leeuw N. H. DFT modeling of the adsorption of trimethylphosphine oxide at the internal and external surfaces of zeolite MFI // J. Phys. Chem. C. – 2016. – V. 120, № 34. – P. 19097–19106.
15. Gun'ko V.M., Yurchenko G.R., Turov V.V. et al. Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – V. 348, № 2. – P. 546–558.
16. Smirnova N.P., Surovtseva N.I., Fesenko T.V., Demianenko E.M. et al. Photodegradation of dye acridine yellow on the surface of mesoporous TiO_2, SiO_2/TiO_2 and SiO_2 films: spectroscopic and theoretical studies // J. Nanostruct Chem. – 2015. – V. 5. – P. 333–346.
17. Demianenko E. Effect of silica surface on hydrolysis of acetylsalicylic acid: theoretical simulation // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 456–460.
18. Kim Jong-Too, Lee Myung-Jae, Kim Ui-Rak et al. Theoretical synthesis of poly-(2-hydroxyethylmethacrylate) by uniform localization of molecular orbitals calculation // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – V. 39. – P. 2677–2682.
19. Belaidi O., Adjim M., Bouchaour T., Maschke U. MM and QM: Conformational and vibrational spectra analysis of 2-hydroxyethyl acrylate // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – V. 137. – P. 50–57.
20. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема. – Киев.: Наукова думка, 2007. – 354 с.
21. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 417 с.
22. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Tsendra O.M. et al. Simulation of the interaction between silica surface and acid or alkaline aqueous media // Surface. - 2015. – V. 7, № 22. – P. 36-41.
23. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – Москва: Бином, 2010. – 496 с.

24. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P. 1347-1363.
25. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5661.
26. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
27. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. - Учеб. пособие для вузов. - Москва: Высшая Школа, 1977. – 280 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИ(2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТ)А НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Е.Н. Демяненко[1], А.Г. Гребенюк[1], В.В. Лобанов[1], Е.С. Куколевская[2], И.И. Геращенко[1], М.И. Терец[1]

[1]Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, demianenko_en@mail.ru
[2]Винницкий национальный медицинский университет им. Н.И. Пирогова
ул. Пирогова, 56, 21018 Винница

Установлено равновесное пространственное строение шести наиболее вероятных адсорбционных комплексов димера 2-гидроксиэтилметакрилата) на поверхности кремнезема. Адсорбция происходит за счет образования водородных связей между карбонильными и гидроксильными группами адсорбата и силанольными и силоксановыми группами поверхности кремнезема. Каждое полимерное звено способно образовывать до трех водородных связей с поверхностью кремнезема. Определены длина и средняя энергия водородных связей, а также оценена энергия адсорбции.

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF ADSORPTION COMPLEXES OF FRAGMENT OF POLY(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE) ON SILICA SURFACE

E.M. Demianenko[1], A.G. Grebenyuk[1], V.V. Lobanov[1], O.S. Kukolevska[2], I.I. Gerashchenko[1], M.I. Terets[1]

[1]Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, demianenko_en@mail.ru
[2]Vinnytsia National Pirogov memorial Medical University,
56 Pirogov Str., Vinnytsia, 21018, Ukraine

There are localized six most probable adsorption systems of dimer 2-hydroxyethyl methacrylate on silica surface. Adsorption occurs through the formation of hydrogen bonds between the carbonyl and hydroxyl groups of the adsorbate and silanol and siloxane groups of silica surface. Each link in the polymer can form three hydrogen bonds with silica surface. There are defined lengths and average energies of hydrogen bonds, and the energy adsorption has been estimated.