

А.А.Кравченко, А.Г.Гребенюк, В.В.Лобанов, Є.М.Дем'яненко, О.М.Цендра

**ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СЕРЕДОВИЩА
НА ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ**

Адсорбція катіонів лужних металів з розчину електролітів поверхнею кремнезему згідно з експериментальними даними зростає зі збільшенням катіонного радіуса в ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$, а адсорбовані катіони здатні впливати на протолітичні властивості поверхневих силанольних груп кремнезему. Методом функціоналу густини з використанням розширеного базисного набору проведено квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової структури гідратованих п'ятьма та дев'ятьма молекулами води іонних пар солей LiCl , NaCl , KCl та енергетичних параметрів їх взаємодії з молекулою ортосилікатної кислоти. Визначено константи дисоціації (pK_a) силанольної групи в присутності гідратованих іонних пар цих солей.

ВСТУП. Високодисперсний кремнезем завдяки фізико-хімічним властивостям, зокрема, добре розвиненій поверхні, хімічній інертності, значній адсорбційній ємності використовується як сорбент та носій лікарських засобів у медицині, біотехнології тощо [1, 2]. Залежно від способу застосування, він може взаємодіяти з різними біомолекулами, наприклад, амінокислотами [3], жовчними кислотами [4] або білками [5]. При дослідженні взаємодії поверхні кремнезему з цими молекулами як фоновий електроліт використовують розчин NaCl , що здатний впливати на адсорбцію біомолекул поверхнею кремнезему внаслідок зменшення товщини подвійного електричного шару. Для розробки ефективних сорбентів та носіїв лікарських засобів на основі кремнезему необхідно дослідити механізм його взаємодії з іонами фонового електроліту на молекулярному рівні. Таку інформацію можуть надати квантово-хімічні розрахунки. Тому в даній роботі досліджено вплив гідратованих хлоридів лужних металів на структурні та протолітичні властивості поверхневих силанольних груп кремнезему на прикладі їх взаємодії з молекулою ортосилікатної кислоти.

Методом потенціометричного титрування в роботі [6] досліджено протолітичну рівновагу взаємодії поверхні кремнезему з розчинами LiCl , NaCl та KCl при різних значеннях рН та іонної сили електроліту. Виявлено, що заряд на поверхні кремнезему збільшується із зростанням іонної сили розчину електроліту, що свідчить про перебіг іонообмінної реакції між іонами H^+ та

Me^+ . Розраховані в рамках структурної моделі подвійного електричного шару Гуї–Чепмена–Штерна–Грема константи дисоціації гідроксильної групи поверхні кремнезему (pK_a) в розчинах електролітів LiCl , NaCl та KCl складають відповідно 6.94, 6.85 та 6.73. Оскільки із згаданих електролітів при адсорбції їх на кремнеземі найнижчу поверхневу густину заряду мають катіони літію, то за величиною впливу катіонів лужних металів на протолітичні властивості поверхні їх можна розмістити в ряд $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. З метою визначення впливу катіонів на швидкість розчинення кремнезему авторами роботи [7] були одержані залежності поверхневого заряду від рН у розчинах електролітів LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CaCl_2 , SrCl_2 і BaCl_2 .

У нашій роботі представлено огляд існуючих уявлень щодо механізмів впливу на швидкість розчинення кремнезему іонів фонового електроліту та запропоновано модель утворення зовнішньосферних комплексів катіонів на поверхні кремнезему, які шляхом перерозподілу поверхневого заряду здатні змінювати протолітичну рівновагу поверхні. Автори вважають, що поверхнева концентрація зарядів повинна визначатися радіусом і зарядом протиіонів. У цій моделі швидкість розчинення кремнезему залежить від концентрації і природи електроліту, завдяки впливу на електростатичні властивості поверхні. Так, більша густина заряду буде акумулюватися на поверхні кремнезему, яка містить слабкогідратовані іони великого розміру, порівняно з сильногідратованими іонами. Однак механізм еле-

ментарних стадій реакції розчинення поверхні оксидів у розчинах електrolітів залишається невизначеним.

У роботі [8] неемпіричним методом Хартрі–Фока досліджено вплив лужних металів на коливальний спектр силікатів $\text{SiO}_4\text{H}_3\text{X}$, де $\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$. Виявлено, що частота валентного коливання OH-групи в комплексах, які містять атоми Li та Na, є нижчою порівняно з $\text{Si}(\text{OH})_4$. Зниження цієї частоти коливань передбачає збільшення кислотності інших силанольних груп.

Вплив протонування та депротонування, а також адсорбції катіонів лужних металів на енергію силосанового зв'язку молекули дисилікатної кислоти методом теорії функціоналу густини (B3LYP/6-311G(d,p)) досліджено в роботі [9]. Для моделювання ролі водного середовища авторами використано супермолекулярний підхід з урахуванням трьох молекул води. Розрахунки показали, що найбільший вплив на енергію силосанового зв'язку мають катіони з найменшим радіусом. Таку невідповідність експериментальним даним можна пояснити урахуванням недостатньої кількості молекул води в моделях гідратаційних сфер катіонів. Отже, для коректного моделювання впливу електrolітичного середовища на протолітичну рівновагу поверхні кремнезему необхідно враховувати присутність молекул води в гідратаційній оболонці протіонів та у приповерхневому шарі кремнезему.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p). Вплив водного середовища враховувався за допомогою континуальної моделі розчинника (PCM). За модель поверхні кремнезему слугувала молекула ортосилікатної кислоти. Всі розрахунки виконували, застосовуючи програмний пакет US GAMESS [10]. Константа кислотності (pK_a) пов'язана з енергією Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$) дисоціації силанольних груп ортосилікатної кислоти формулою:

$$pK_a = \Delta G_{\text{реакц}} / 2.303RT,$$

де R — універсальна газова стала; T — температура.

Узгодженість теоретично розрахованих констант дисоціації силанольних груп з експериментальними даними може бути непрямым доказом

реального існування відповідних гідратних комплексів ортосилікатної кислоти. При побудові їх моделей атоми кисню молекул води та атом кисню однієї з силанольних груп молекули $\text{Si}(\text{OH})_4$ розміщувалися у вершинах куба (рис. 1). Для такого гідратного комплексу знайдено дві рівноважні структури, одна з яких відповідає недисоційованій силанольній групі, тобто молекулярному стану, а друга — перенесенню протона від групи $\equiv\text{SiO}-\text{H}$ до молекули води другої сольватної оболонки з утворенням іона гідроксонію. Розрахована константа дисоціації силанольної групи (pK_a) ортосилікатної кислоти в такому комплексі склала 7.57 ($\Delta E_{\text{реакц}} = 34.86$ кДж/моль, $\Delta G_{\text{реакц}} = 43.21$ кДж/моль).

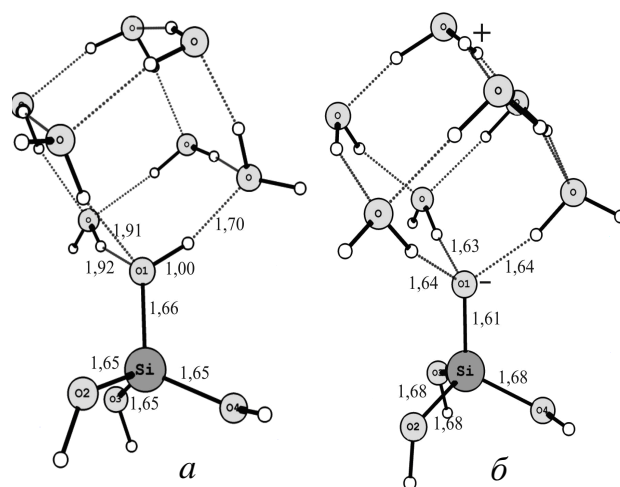


Рис. 1. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти та сім молекул води: *a* — молекулярний стан; *б* — стан з розділеними зарядами (на всіх рисунках довжини зв'язків – в Å).

Слід зазначити, що для комплексу, який містить молекулу ортосилікатної кислоти та чотири молекули води, розрахована аналогічним чином константа дисоціації силанольної групи становила 9.3 [11].

Як видно з рис. 1, при депротонуванні силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти в присутності семи молекул води відстані між атомами силіцію та кисню силосанових груп, що не приймають участі в дисоціації, збільшуються, тоді як довжина зв'язку Si–O депротонованої групи зменшується. Також слід відмітити, що для стану з розділеними зарядами водневі зв'язки коротші за відповідні зв'язки молекуля-

рного стану. Заряди на атомах силіцію та кисню при переході від молекулярного стану до стану з розділеними зарядами збільшуються за абсолютною величиною, тобто іонність кожного зв'язку стає вищою (табл. 1).

Т а б л и ц я 1

Заряди на атомах комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти і сім молекул води в молекулярному стані та стані з розділеними зарядами

Атом	Заряд на атомах (за Малікенем)	
	$7\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	$\text{H}_3\text{O}^+\cdots 6\text{H}_2\text{O}\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$
Si	1.281	1.303
O1	-0.862	-1.009
O2	-0.762	-0.809
O3	-0.770	-0.843
O4	-0.765	-0.837

При моделюванні структури гідратних оболонок катіонів лужних металів та аніона хлору виявилось, що в першій гідратній оболонці катіон літію містить щонайменше чотири, а катіони натрію та калію — шість молекул води, тоді як для насичення гідратної оболонки аніона хлору необхідно принаймні чотири молекули води. Для з'ясування впливу кількості розчинника на структурні та енергетичні параметри комплексів гідратованих іонних пар хлоридів лужних металів, що взаємодіють з молекулою ортосилікатної кислоти, спочатку було досліджено комплекси з неповністю насиченими гідратними оболонками іонів. У комплексах, що містять молекулу ортосилікатної кислоти, п'ять молекул води та іонні пари Li^+Cl^- (рис. 2), Na^+Cl^- , K^+Cl^- , катіони лужних металів координуються атомами кисню двох молекул води та двох силанольних груп, утворюючи тетраедричну конфігурацію зв'язків.

Відстані між катіонами лужних металів та атомами кисню силанольних груп, які перебувають з ними в контакті, а також міжатомні відстані Si–O представлені в табл. 2, з якої видно,

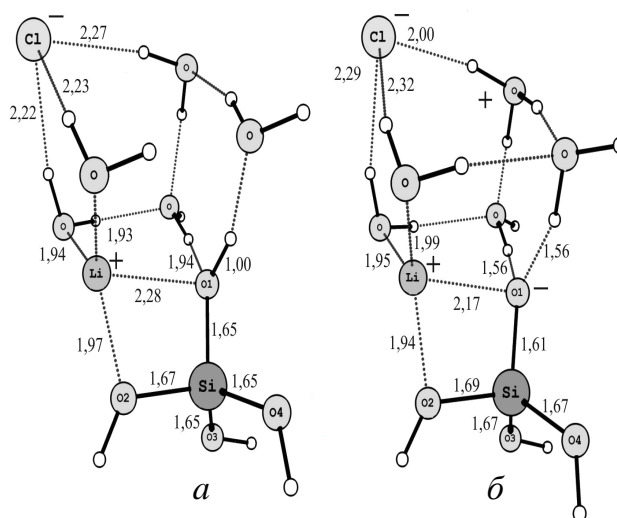


Рис. 2. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти, п'ять молекул води та іонну пару Li^+Cl^- : *a* — молекулярний стан; *б* — стан з іонізованою силанольною групою.

Т а б л и ц я 2

Рівноважні міжатомні відстані комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти і гідратовані п'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl , NaCl , KCl у молекулярному стані та стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Довжини зв'язків, Å					
	$l_{\text{Me-O1}}$	$l_{\text{Me-O2}}$	$l_{\text{Si-O1}}$	$l_{\text{Si-O2}}$	$l_{\text{Si-O3}}$	$l_{\text{Si-O4}}$
$\text{Li}^+\text{Cl}^-\cdots 5\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.282	1.969	1.654	1.674	1.646	1.646
$\text{Li}^+\text{Cl}^-\cdots 4\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.169	1.943	1.613	1.693	1.665	1.665
$\text{Na}^+\text{Cl}^-\cdots 5\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.447	2.370	1.656	1.670	1.650	1.647
$\text{Na}^+\text{Cl}^-\cdots 4\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.408	2.380	1.612	1.689	1.670	1.669
$\text{K}^+\text{Cl}^-\cdots 5\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.942	2.799	1.654	1.666	1.653	1.652
$\text{K}^+\text{Cl}^-\cdots 4\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.785	2.753	1.611	1.683	1.677	1.672

що для комплексів з депротонованою силанольною групою відстані Me–O1 та Me–O2 є меншими, ніж для комплексів у молекулярному стані. Присутність катіонів лужних металів приводить до підвищення довжин зв'язків Si–O1 та Si–O2 порівняно з іншими зв'язками Si–O комплексів у молекулярному стані, тоді як у комплексах з розділеними зарядами довжина зв'язку Si–O1 зменшується, а Si–O2 збільшується відносно зв'язків Si–O3 та Si–O4. Загалом, із збільшенням розміру катіона відстані Me–O1 та Me–

Т а б л и ц я 3

Заряди на атомах комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти та гідратовані п'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl, NaCl, KCl у молекулярному стані і стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Заряд на атомах (за Малікеном)					
	Si	O1	O2	O3	O4	Me
$\text{Li}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 5\text{H}_2\text{O}$	1.399	-0.822	-0.719	-0.754	-0.739	0.149
$\text{Li}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.404	-0.944	-0.727	-0.807	-0.771	0.025
$\text{Na}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 5\text{H}_2\text{O}$	1.378	-0.942	-0.834	-0.777	-0.738	0.863
$\text{Na}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.316	-1.087	-0.857	-0.817	-0.774	0.869
$\text{K}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 5\text{H}_2\text{O}$	1.479	-0.918	-0.851	-0.782	-0.736	0.723
$\text{K}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 4\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.427	-1.075	-0.875	-0.823	-0.769	0.707

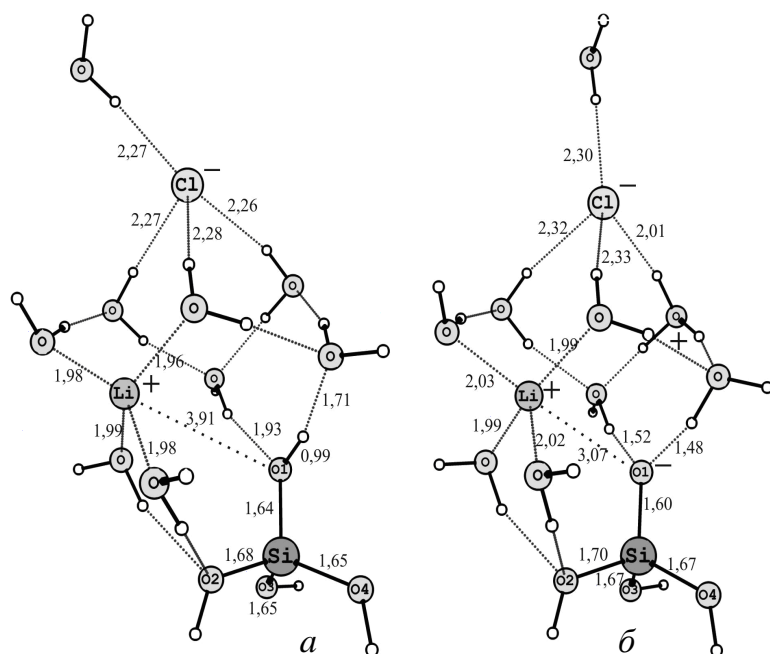


Рис. 3. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу ортосилікатної кислоти, дев'ять молекул води та іонну пару Li^+Cl^- : *a* — молекулярний стан; *b* — стан з іонізованою силанольною групою.

O2 збільшуються, а довжини відстаней Si–O дещо зменшуються.

У табл. 3 представлено заряди на атомах Si, O та катіонах лужних металів (Me) для комплексів, що містять молекулу $\text{Si}(\text{OH})_4$, іонні пари солей LiCl, NaCl, KCl та п'ять молекул води. Заряди на атомах силіцію для комплексів у молекулярному стані мають менші значення, ніж у

випадку комплексів з депротонованою силанольною групою. Заряди на атомах O1 більші, ніж на інших атомах кисню, а заряд на атомі O2 комплексу з катіоном літію має менше значення, ніж O3 та O4. Загалом, при переході від катіона Li^+ до катіона K^+ заряд на всіх атомах збільшується за абсолютною величиною.

Константи дисоціації силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти в присутності катіонів Li^+ , Na^+ та K^+ і п'яти молекул води від-

повідають ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$. У порівнянні з комплексом, що містить молекулу $\text{Si}(\text{OH})_4$ та сім молекул води, присутність іонних пар електролітів знижує кислотність силанольної групи. Згаданий ряд значень констант дисоціації відрізняється від представленого в роботі [6], що можна пояснити недостатньою насиченістю перших гідратних оболонок катіонів розглянутих моделей.

Підвищення в комплексі молекула ортосилікатної кислоти — гідратована іонна пара кількості молекул води до дев'яти (рис. 3) приводить до насичення гідратних оболонок катіонів лужних металів. Так, катіон Li^+ взаємодіє з атомами кисню чотирьох молекул води, які розміщуються у вершинах тетраедра (рис. 3, *a*). На відміну від комплексу, що містить катіон літію, в гідратну оболонку катіонів Na^+ та K^+ входять атоми кисню силанольних груп молекули ортосилікатної кислоти, які разом з атомами кисню молекул води розміщуються у вершинах октаедра, а число гідратації першої гідратної оболонки цих катіонів дорівнює шести.

Міжатомні відстані для цього комплексу представлені в табл. 4, а головною його відмінністю від попередніх комплексів є те, що відстань від катіона Li^+ до атома кисню силанольної групи є більшою, ніж у випадку комплексів, що містять катіони натрію та калію. Порівняно з комп-

лексом, що містить молекулу ортосилікатної кислоти та сім молекул води у стані з розділеними зарядами (рис. 1, б), у присутності катіонів лужних металів зменшується довжина водневих зв'язків між атомами кисню депротонованої групи та атомами водню молекул води. З урахуванням того, що як катіони лужних металів, так і іони гідроксонію, загалом, перебувають на меншій відстані від депротонованої (негативно зарядженої) силанольної групи, можна стверджувати, що товщина подвійного електричного шару зменшується.

Заряди на атомах у комплексах молекули $\text{Si}(\text{OH})_4$ з гідратованими дев'ятьма молекулами води іонними парами Li^+Cl^- , Na^+Cl^- та K^+Cl^- представлені в табл. 5, з якої видно, що із збільшенням кількості молекул води від п'яти до дев'яти заряд на атомах Si, O1 та Me зменшується за абсолютною величиною. Присутність катіона лужних металів, порівняно з комплексом без вмісту солі (рис. 1), призводить до зменшення зарядів на атомах силіцію та кисню (окрім комплексу з катіоном натрію), що може відповідати за зростання кислотності поверхневих силанольних груп. Збільшення розміру катіона призводить до збільшення зарядів майже на всіх атомах, що можна спостерігати при переході від комплексів, які містять катіони літію, до комплексів з катіонами натрію та калію.

У табл. 6 представлені значення повної енергії ($\Delta E_{\text{реакц}}$), вільної енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{реакц}}$) депротонування силанольної групи та розраховані константи дисоціації (pK_a) силанольної групи для розглянутих комплексів "молекула ортосилікатної кислоти—гідратована іонна пара". Для комплексів, що містять п'ять молекул води, вільна енергія Гіббса зростає зі збільшенням ка-

Т а б л и ц я 4

Рівноважні міжатомні відстані комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти та гідратовані дев'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl, NaCl, KCl у молекулярному стані і стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Довжини зв'язків, Å					
	$l_{\text{Me-O1}}$	$l_{\text{Me-O2}}$	$l_{\text{Si-O1}}$	$l_{\text{Si-O2}}$	$l_{\text{Si-O3}}$	$l_{\text{Si-O4}}$
$\text{Li}^+\text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$	3.913	3.727	1.641	1.679	1.652	1.653
$\text{Li}^+\text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	3.079	3.507	1.602	1.699	1.674	1.671
$\text{Na}^+\text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$	2.678	3.624	1.656	1.669	1.653	1.653
$\text{Na}^+\text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.515	3.528	1.609	1.695	1.673	1.671
$\text{K}^+\text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOSi}(\text{OH})_3$	3.166	3.957	1.652	1.676	1.651	1.651
$\text{K}^+\text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3$	2.899	3.795	1.609	1.697	1.672	1.671

Т а б л и ц я 5

Заряди на атомах комплексів, що містять молекулу ортосилікатної кислоти та гідратовані дев'ятьма молекулами води іонні пари солей LiCl, NaCl, KCl у молекулярному стані і стані з іонізованою силанольною групою

Комплекс	Заряд на атомах (за Малікеном)					
	Si	O1	O2	O3	O4	Me
$\text{Li}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O}$	1.232	-0.805	-0.835	-0.753	-0.757	0.102
$\text{Li}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.097	-0.916	-0.833	-0.761	-0.796	0.056
$\text{Na}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O}$	1.413	-0.869	-0.872	-0.816	-0.744	0.691
$\text{Na}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.109	-0.912	-0.822	-0.811	-0.793	0.672
$\text{K}^+\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Cl}^- \cdots 9\text{H}_2\text{O}$	1.211	-0.812	-0.818	-0.759	-0.732	0.543
$\text{K}^+\text{O}^-\text{Si}(\text{OH})_3 \cdots \text{Cl}^- \cdots 8\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+$	1.043	-0.868	-0.810	-0.768	-0.769	0.438

Т а б л и ц я 6

Значення $\Delta E_{\text{реакц}}$, $\Delta G_{\text{реакц}}$ і pK_a силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти при взаємодії з катіонами Li^+ , Na^+ , K^+ та гідратованими комплексами солей LiCl, NaCl, KCl

Комплекс	$\Delta E_{\text{реакц}}$	$\Delta G_{\text{реакц}}$	pK_a
	кДж/моль		
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Li}^+ \cdots 5\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	40.46	37.54	6.58
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Na}^+ \cdots 5\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	44.44	38.44	6.74
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{K}^+ \cdots 5\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	45.43	44.41	7.78
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Li}^+ \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	60.50	58.13	10.18
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{Na}^+ \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	47.52	56.26	9.89
$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdots \text{K}^+ \cdots 9\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}^-$	47.48	48.69	8.53

тійного радіуса. При зростанні кількості молекул води до дев'яти, тобто при насиченні першої гідратної оболонки, вільна енергія Гіббса для згаданих комплексів збільшується симбатно ефективним зарядом катіонів. Константи депротонування гідроксильної групи (pK_a) для комплексу з п'ятьма молекулами води відповідають ряду $Li < Na < K$, тоді як для комплексів, які містять дев'ять молекул води, спостерігається обернена залежність, що відповідає експериментально одержаному в роботі [6] ряду значень pK_a .

ВИСНОВКИ. На підставі аналізу результатів розрахованих рівноважних структурних та енергетичних характеристик адсорбційних комплексів можна стверджувати, що насичення гідратної оболонки катіонів лужних металів визначає їх властивості при моделюванні адсорбції на поверхні кремнезему. Менші значення адсорбції катіонів літію, порівняно з катіонами натрію та калію, можна пояснити тим, що катіон із більшим ефективним зарядом сильніше поляризує молекули води в своїй гідратній оболонці і, таким чином, виключає можливість безпосереднього контакту катіона з гідроксильними групами поверхні кремнезему. Слід відмітити, що адсорбовані на поверхні кремнезему катіони лужних металів при контакті з силанольними групами здатні змінювати протолітичну рівновагу поверхневих груп шляхом перерозподілу електронної густини, підвищуючи тим самим їх кислотність.

РЕЗЮМЕ. Адсорбция катионов щелочных металлов из раствора электролитов поверхностью кремнезема, в соответствии с экспериментальными данными, растет с увеличением катионного радиуса в ряду $Li < Na < K$, а адсорбированные катионы способны влиять на протолитические свойства поверхностных силанольных групп кремнезема. Методом функционала плотности с использованием расширенного базисного набора проведены квантово-химические расчеты равновесной пространственной структуры гидратированных пятью и девятью молекулами воды ионных

пар солей $LiCl$, $NaCl$, KCl и энергетических параметров их взаимодействия с молекулой ортокремниевой кислоты. Рассчитаны константы диссоциации (pK_a) силанольной группы в присутствии гидратированных ионных пар этих солей.

SUMMARY. It is known from experimental data that adsorption of alkali metal cations from electrolyte solutions onto silica surface grows with increase in cationic radius in a row $Li < Na < K$, and adsorbed cations can effect on the protolytic properties of silica surface silanol groups. Quantum chemical calculations on equilibrium spatial structures of $LiCl$, $NaCl$, and KCl ion pairs hydrated by five and nine water molecules as well as on the energy parameters of their interactions with orthosilicic acid molecule have been carried out by means of density functional theory method with use of extended basis set. Dissociation constants (pK_a) have been calculated of silanol group in presence of hydrated ion pairs of these salts.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под ред. А.А.Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
2. *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science NATO Science. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry* / Eds. J.P.Blitz, V.M.Gun'ko. -Dordrecht: Springer, 2006.
3. *Vlasova N.N., Golovkova L.P.* // *Colloid J.* -2004. -**66**, № 6. -P. 657—662.
4. *Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* -2006. -**294**, № 1. -P. 11—20.
5. *Gun'ko V.M., Mikhailova I.V. Zarko V.I. et al.* // *Ibid.* -2003. -**260**, № 1. -P. 56—69.
6. *Zuyi T., Hongxia Z.* // *Ibid.* -2002. -**252**, № 1. -P. 15—20.
7. *Karlsson M., Craven C., Dove P M., Casey W.H.* // *Aquatic Geochemistry.* -2001. -**7**, № 1. -P. 13—32.
8. *Sosa C., Ferris K.F.* // *J. Molecular Structure.* -1992. -**265**, № 1-2. -P. 163—177.
9. *Strandh H., Pettersson L.G.M., Sjoberg L., Wahlgren U.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* -1997. -**61**, № 13. -P. 2577—2587.
10. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* -1993. -**14**, № 11. -P. 1347—1363.
11. *Demianenko E., Ilchenko M., Grebenyuk A., Lobanov V.* // *Chem. Phys. Lett.* -2011. -**515**, № 4-6. -P. 274—277.