

УДК 541.183

Ю.И.Тарасевич, Е.В.Аксененко, М.Ю.Трифопова

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ \***

Выполнены квантово-химические расчеты структуры и гидратации катионов-модификаторов (алкилпиридиния и гексаметиленгуанидиния) в водном растворе и на модельном активном центре слоистого силиката. Установлены гидратационные числа и энтальпии гидратации катионов и их комплексов со слоистыми силикатами, определено участие молекул воды и водородных связей в образовании таких комплексов. Показано, что реакция обмена катиона натрия, адсорбированного на активном центре решетки силиката, на органический катион в водном растворе является экзотермической, с энергетическим выходом ~100 кДж/моль для алкилпиридиния и ~70 кДж/моль для гексаметиленгуанидиния.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно, что замещение неорганических катионов в обменном комплексе слоистых силикатов органическими катионами позволяет целенаправленно изменять свойства этих материалов, в частности, регулировать их гидрофильно-гидрофобные, адсорбционные и хроматографические свойства, заряд поверхности и пр. [1—4]. В качестве модификаторов чаще всего используют катионные поверхностно-активные вещества (алкиламмониевые или алкилпиридиниевые соли) и катионные полиэлектролиты (например, полиакриламид или полигексаметиленгуанидин). Вследствие такого модифицирования резко повышается адсорбционная способность слоистых силикатов по отношению к растворенным в воде органическим веществам анионной и неионогенной природы [5–12]. Важное практическое значение этого подтверждается данными, приведенными в работах [5–8, 12, 13].

Однако собственно механизм адсорбции органических катионов на слоистых силикатах и гидратации формирующихся при этом поверхностных активных центров требует более детального изучения. Для всестороннего понимания адсорбционных процессов, происходящих в таких системах, необходимы теоретические исследова-

ния, направленные на выяснение структурных и энергетических характеристик супрамолекулярных кластеров, образующихся на каждой стадии таких процессов. Очевидно, что в процессах, при которых происходит адсорбция молекул из водных растворов, существенную роль играет гидратация поверхностно-активных веществ как в растворе, так и на поверхности силиката.

В этой работе описаны результаты, полученные путем квантово-химических расчетов, позволяющие сделать обоснованные выводы о механизмах такой адсорбции и гидратации.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Квантово-химические расчеты выполняли методом *ab initio*; для оптимизации геометрии и определения энергетических характеристик исследуемых кластеров во всех случаях применяли метод DFT с использованием функционала обменных корреляций B3LYP1 в базисном наборе 6-31G(1d,1p). Вычисления осуществляли с применением квантово-химического пакета Firefly (PC Gamess) версии 7.1.F [14], частично основанного на программном коде Gamess [15].

**Структура и гидратация ионов в растворе.** С целью изучения энергетических и структурных характеристик микрокластеров, образованных вбли-

\* Работа выполнена в рамках проекта "Разработка научных основ создания нового поколения сорбентов различного назначения на основе природных силикатов, модифицированных катионными ПАВ и поликатионами" целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства".

зи активного центра органического катиона в водном растворе, указанным выше методом были рассчитаны структуры и энтальпии образования таких микрокластеров с участием катиона алкилпиридиния или гексаметиленгуанидиния.

*Гидратация иона алкилпиридиния в растворе.* Имея в виду тот факт, что выполнение соответствующих вычислений для иона цетилпиридиния нецелесообразно (из-за весьма большой длины алкильной цепи, содержащей 16 звеньев) на первом этапе для выяснения степени устойчивости полученных результатов по отношению к длине алкильной цепи были выполнены расчеты для метил-, этил- и пропилипиридиния — дегидратированных и гидратированных одной молекулой воды. Поскольку предметом исследования является гидратация иона в растворе, при расчетах принимали, что алкильная цепь молекулярного иона существует в *транс*-конформации, обладающей наиболее низкой свободной энергией. Следует отметить, что даже при этом допущении такой молекулярный ион (с длиной алкильной цепи 2 и более атомов углерода) может иметь различные конформации, отличающиеся значением двугранного угла между плоскостью пиридиниевого кольца и плоскостью, в которой лежат атомы углерода алкильной цепи. Поэтому вначале проанализировали конформационную структуру дегидратированных молекулярных ионов с длиной алкильной цепи от 1 до 3. Расчеты показали, что наименьшая теплота образования соответствует конформациям, в которых указанный выше двугранный угол составляет  $\pi/2$ ; именно такие конформации были стартовыми в последующих расчетах.

Затем были рассчитаны энергетические эффекты (энтальпии) однократной гидратации молекулярных ионов, то есть адсорбции одной молекулы воды на активном центре катиона. Полученные при этом результаты свидетельствуют о достаточно слабой зависимости этой величины от длины алкильной цепи: для метил-, этил- и пропилипиридиния энтальпии составляют  $-44.9$ ,  $-44.8$  и  $-44.9$  кДж/моль соответственно. Значения зарядов (по Малликену) на пиридиниевой группе  $C_5H_5N$ , являющиеся индикативными для оценки поляризации образующегося комплекса (0.582, 0.578 и 0.579 *e* для негидратированного иона и 0.554, 0.550 и 0.547 *e* для однократно гидратированного иона метил-, этил- и пропилипиридиния соответственно) также указывают на устойчивость полученных результатов по отношению к увеличению длины алкильной цепи.

Далее рассчитаны структуры, соответствующие молекулярному иону пропилипиридиния, гидратированного несколькими молекулами воды. Показано, что наиболее энергетически выгодными являются такие конфигурации микрокластера, в которых гидратирующие молекулы располагаются (приблизительно) в плоскости пиридиниевого кольца, причем первую гидратную оболочку образуют 5 молекул воды, связанных водородными связями с протонами пиридиниевого кольца (рис. 1). Последующее "добавление" молекул воды к такой структуре приводит к образованию второй координационной сферы.

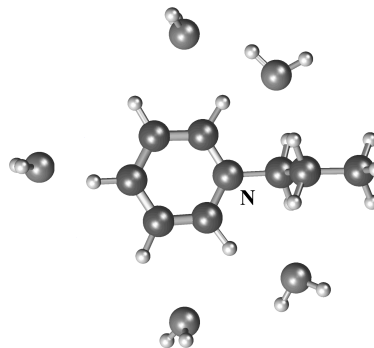


Рис. 1. Первая гидратная оболочка катиона пропилипиридиния в водном растворе; в структуре катиона большими и малыми сферами обозначены атомы углерода и водорода соответственно.

*Гидратация иона гексаметиленгуанидиния в растворе.* Указанным выше способом рассчитаны кластеры, моделирующие ион гексаметиленгуанидиния, гидратированный несколькими молекулами воды. Расчет показал, что первую гидратную оболочку образуют 5 молекул воды, то есть молекулы воды присоединяются к катиону гуанидиния, располагаясь в позициях, непосредственно примыкающих к атому углерода активной группы (две позиции *a*), к каждому протону  $NH_2$ -группы (две позиции *b*) и одновременно к обоим протонам  $NH$ -группы (одна позиция *в*) (рис. 2). Таким образом, катион гексаметиленгуанидиния в водном растворе является пятикоординированным.

**Структура и гидратация ионов на модельном активном центре слоистого силиката. Модель поверхности активного центра.** В качестве моде-

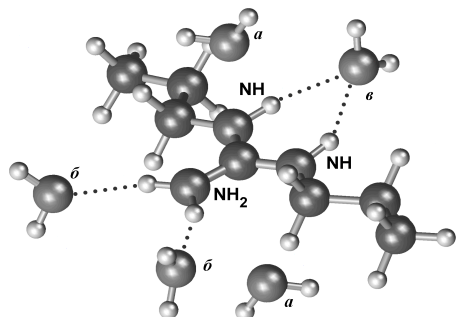


Рис. 2. Первая гидратная оболочка катиона гексаметиленгуанидиния в растворе; в структуре катиона большими и малыми сферами обозначены атомы углерода и водорода соответственно;  $a$ – $b$  — положения гидратирующих молекул воды (пояснения в тексте); пунктиром показаны водородные связи.

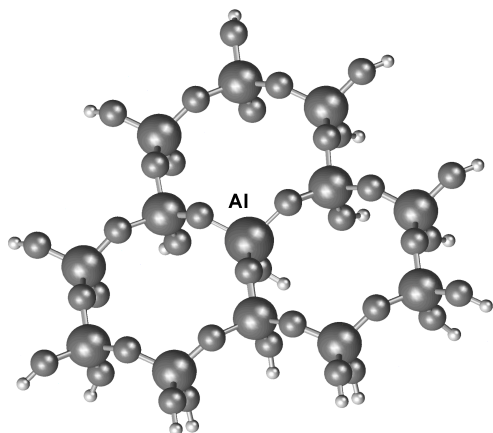


Рис. 3. Модель активного центра на поверхности слоистого силиката; большими, средними и малыми сферами обозначены атомы Si, O и H соответственно.

ли активного центра (поверхностного аниона) на поверхности слоистого силиката использовали участок поверхности тетраэдрического слоя, один из атомов кремния которого замещен атомом алюминия. В соответствии со стандартным методом расчета поверхностных структур процедура вычислений состояла в следующем. Вначале по стандартным "идеальным" значениям межатомных расстояний и углов построили решетку поверхностного слоя, причем "пограничные" оборванные валентности на периферии тетраэдрического слоя насыщались протонами. Затем выполняли оптимизацию кластера, причем положения пограничных атомов кислорода и связанных с ними прото-

нов на периферии тетраэдрического слоя фиксировали, а положения остальных атомов подвергали полной оптимизации. Полученная таким образом структура поверхностного аниона показана на рис. 3.

*Гидратация иона алкилпиридиния на активном центре слоистого силиката.* Указанным выше методом выполнен расчет поверхностного кластера, моделирующего ион пропилпиридиния, адсорбированный на поверхностном активном центре и гидратированный несколькими молекулами воды. Результаты расчетов показали, что в отличие от гидратации такого катиона в растворе катион пропилпиридиния на поверхности силиката является семикоординированным. Это объясняется образованием водородных связей между протонами гидратирующих молекул воды и ионами кислорода поверхности силиката (рис. 4). Расчеты также показали, что энтальпия гидратации адсорбированного катиона пропилпиридиния составляет  $\sim 32$  кДж/моль.

*Гидратация иона гексаметиленгуанидиния на активном центре слоистого силиката.* Аналогично описанному выше, выполнен расчет поверхностного кластера, моделирующего ион гексаметиленгуанидиния, адсорбированный на поверхностном активном центре и гидратированный несколькими молекулами воды. Оказалось, что гид-

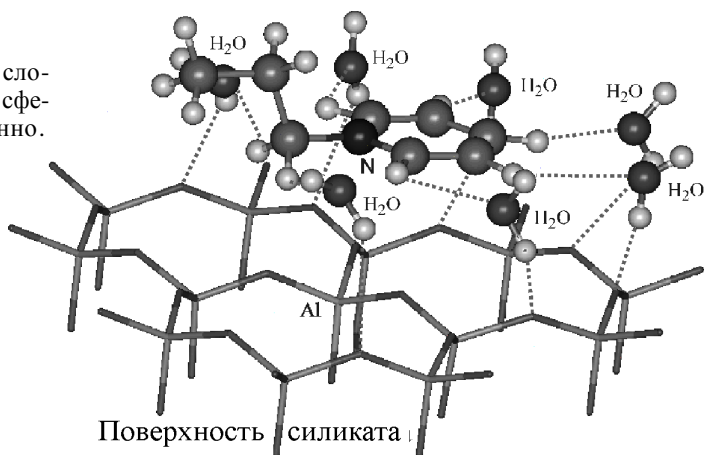


Рис. 4. Гидратация катиона пропилпиридиния, адсорбированного на активном центре поверхности слоистого силиката. В структуре обменного катиона большими и малыми сферами обозначены атомы углерода и водорода соответственно. В решетке силиката показаны только атом-атомные связи. Химическими формулами обозначены молекулы воды. Пунктиром показаны водородные связи.

ратационное число этого иона на поверхности также отличается от такового в растворе: с обеими протонами  $\text{NH}_2$ -группы одновременно связаны водородными связями не одна, а две молекулы воды. Это объясняется образованием водородных связей между протонами гидратирующих молекул и ионами кислорода поверхности силиката (рис. 5). Расчеты также свидетельствуют о том, что энтальпия гидратации адсорбированного катиона гексаметиленгуанидиния составляет  $\sim 45$  кДж/моль, что согласуется с данными калориметрического эксперимента (60—80 кДж/моль) [16].

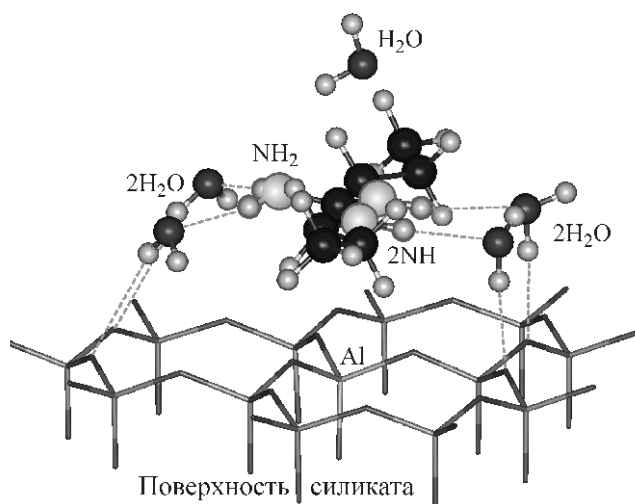
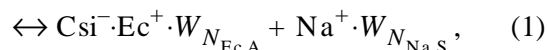
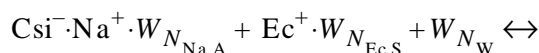


Рис. 5. Гидратация катиона гексаметиленгуанидиния, адсорбированного на активном центре поверхности слоистого силиката. Химическими формулами обозначены молекулы воды,  $\text{NH}_2$  и две  $\text{NH}$ -группы. Пунктиром показаны водородные связи.

**Реакция обмена катиона щелочного металла на органический катион на модельном активном центре слоистого силиката.** Известно, что при рассмотрении реакции обмена ионами между поверхностью и раствором следует учитывать состояние гидратации и диссоциации составляющих такой реакции. В случае моделируемой в настоящей работе реакции обмена гидратированного катиона  $\text{Na}^+$ , адсорбированного на активном центре (изоморфном замещении) решетки силиката, на органический катион, который находится в растворе, такое равновесие можно приближенно описать следующим образом:



где  $\text{Csi}^-$  — активный центр на поверхности силиката;  $\text{Ec}^+$  — обменный органический катион;  $\text{Na}^+$  — обменный катион натрия;  $W_{N_{\text{Ec,A}}}$  — гидратная оболочка обменного органического катиона, адсорбированного на активном центре поверхности силиката;  $W_{N_{\text{Na,S}}}$  и  $W_{N_{\text{Na,A}}}$  — гидратная оболочка иона натрия в растворе и адсорбированного на активном центре поверхности силиката соответственно;  $W_{N_{\text{Ec,S}}}$  — гидратная оболочка обменного органического катиона в растворе.

Последний член  $W_{N_{\text{W}}}$  в левой части уравнения (1) учитывает баланс вещества (воды) между гидратными оболочками, которые входят в обе части уравнения. В расчетах равновесия (1) принималась одинаковая степень диссоциации органического и неорганического катиона в растворе.

Энергетические характеристики членов  $\text{Ec}^+ \cdot W_{N_{\text{Ec,S}}}$  и  $\text{Csi}^- \cdot \text{Ec}^+ \cdot W_{N_{\text{Ec,A}}}$  рассчитаны выше, причем были определены числа гидратации  $N_{\text{Ec,S}}$  и  $N_{\text{Ec,A}}$ , равные соответственно 5 и 7 для пропилпиридиния и 5 и 5 для гексаметиленгуанидиния. Путем квантово-химических расчетов показано, что ион натрия в воде является шестикоординированным. Для определения члена  $\text{Csi}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot W_{N_{\text{Na,A}}}$ , соответствующего гидратированному катиону  $\text{Na}^+$ , адсорбированному на активном центре силиката, были выполнены расчеты, подобные описанным выше; при этом оказалось, что на такой модельной поверхности этот ион является пятикоординированным. Полученные значения дают возможность определить число баланса воды  $N_{\text{W}}$  в уравнении (1): 3 для алкилпиридиния и 1 для гексаметиленгуанидиния.

Подставляя полученные значения энергий образования соответствующих кластеров в уравнение (1), получим значения энергетических эффектов:  $\sim 100$  кДж/моль для алкилпиридиния и  $\sim 70$  кДж/моль для гексаметиленгуанидиния, то есть реакция в обоих случаях идет в сторону замещения иона натрия органическим катионом на активном центре силиката.

**ВЫВОДЫ.** Квантово-химический метод *ab initio* использован для расчета гидратационных чисел и энтальпий гидратации органических катионов-модификаторов (алкилпиридиния и гексаметиленгуанидиния) и их комплексов со слоистыми силикатами. Установлено положение моле-

кул воды и водородных связей при образовании таких комплексов. Рассчитанные энергетические эффекты реакций обмена позволяют сделать обоснованный вывод о том, что механизм адсорбции в обоих случаях состоит в замещении иона натрия органическим катионом на активном центре силиката.

**РЕЗЮМЕ.** Виконано квантово-хімічні розрахунки структури та гідратації катіонів-модифікаторів (алкілпіридинію та гексаметиленгуанідинію) у водному розчині та на модельному активному центрі шаруватого силікату. Встановлено гідратаційні числа й ентальпії гідратації катіонів та їхніх комплексів із шаруватими силікатами, визначено участь молекул води та водневих зв'язків в утворенні таких комплексів. Показано, що реакція обміну катіона натрію, адсорбованого на активному центрі ґратки силікату, на органічний катіон у водному розчині є екзотермічною, з енергетичним виходом ~100 кДж/моль для алкілпіридинію та ~70 кДж/моль для гексаметиленгуанідинію.

**SUMMARY.** Quantum-chemical calculations of structure and hydration of modifier cations (alkylpyridinium and hexamethyleneguanidinium) in aqueous solution and on the model active site of layered silicate are performed. The hydration numbers and enthalpies of hydration of cations and their complexes with layered silicates are determined, the participation of water molecules and hydrogen bonds in the formation of such complexes is revealed. It is shown that the exchange reaction of sodium cation adsorbed on the active site of the lattice silicate to an organic cation in the aqueous solution is exothermic, with the energy yield ~100 kJ/mol for alkylpyridinium and ~70 kJ/mol for hexamethyleneguanidinium.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Theng B.K.G.* Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. -Amsterdam: Elsevier, 2012.
2. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.
3. *Tarasevich Yu.I., Aksenenko E.V., Bondarenko S.V.* // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. Ser. Studies in Surface Science and Catalysis. -Vol. 99, Ch. 29 / Ed. A.Dabrowski. -Amsterdam: Elsevier, 1995. -P. 539—572.
4. *Dekany I., Nagy L.G.* // Colloids Surf. -1991. -**58**, № 3.-P. 251—261.
5. *Beall G.W.* // Appl. Clay Sci. -2003. -**24**, № 1–2. -P. 11—20.
6. *Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S.* // J. Colloid Interface Sci. -2007. -**305**, № 1. -P. 17—24.
7. *Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D. et al.* // J. Hazardous Materials. -2006. -**128**, № 2–3. -P. 138—144.
8. *Lee S.Y., Kim S.J., Chung S.Y., Jeong C.H.* // Chemosphere. -2004. -**55**, № 5. -P. 781—785.
9. *Juang R-S., Lin S-H., Tsao K-H.* // J. Colloid Interface Sci. -2002. -**254**, № 2. -P. 234—241.
10. *Churchman G.J.* // Appl. Clay Sci. -2002. -**21**, № 2–3. -P. 177—189.
11. *Breen C., Watson R.* // J. Colloid Interface Sci. -1998. -**208**, № 2. -P. 422—429.
12. *Sanchez-Martin M.J., Rodriguez-Cruz M.S., Andrades M.S., Sanchez-Camazano M.* // Appl. Clay Sci. -2006. -**31**, № 3–4. -P. 216—228.
13. *Lee S.Y., Kim S.J., Chung S.Y., Yoon J.* // Chemosphere. -2004. -**55**, № 5. -P. 781—785.
14. *Granovsky A.A.* PC GAMESS/Firefly version 7.1.F, [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)
15. *Shmidt M.W., Baldrige K.K., Boats J.A. et al.* // J. Comput. Chem. -1993. -**14**, № 8. -P. 1347—1363.
16. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Трифонова М.Ю.* // Коллоид. журн. -2013. -**75**, № 1. -С. 123—127.

Поступила 14.02.2014