

К.О. Степанюк, А.А. Кравченко, І.І. Геращенко, А.Г. Гребенюк, М.В. Борисенко

АДСОРБЦІЯ ЦИНКУ (II) НА КРЕМНЕЗЕМНИХ ТА АЛЮМОСИЛІКАТНИХ ПОВЕРХНЯХ: РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І МОДЕЛЮВАННЯ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: katuynichka8@gmail.com

Дослідження взаємодії цинку (II) з поверхнями кремнеземної та алюмосилікатної природи важливе з кількох причин. З практичного погляду воно проводиться у рамках створення лікарського засобу, інгредієнтами якого є, зокрема, кремне(алюмо)вмісний сорбент і сполука цинку; з теоретичного погляду – це пошук закономірностей адсорбції на згаданих поверхнях в ряду *d*-елементів з близькою електронною будовою (цинк, мідь, нікель, кадмій тощо). До того ж, доцільно доповнити експериментальні дані з адсорбції результатами квантовохімічного моделювання будови й енергії утворення комплексів цинку (II) з активними центрами поверхні.

Адсорбцію іонів Zn^{2+} з нейтрального водного розчину на кремнеземних та алюмосилікатних матеріалах вивчали методом побудови ізотерми адсорбції. Питому поверхню матеріалів визначали методом теплової десорбції аргону. Квантовохімічний аналіз будови та енергії утворення гідратованої іонної пари сульфату цинку на кремнеземній і алюмокремнеземній поверхнях проводили за допомогою методу Хартрі-Фока-Рутаана з використанням розширеного базисного набору $6-31++G(d,p)$.

За величиною адсорбції (*A*) цинку досліджувані матеріали поділено на три групи: 1) ентеросгель, каолін, нанокремнезем А-300 та поліметилсилоксан, для яких A_{max} становить від 0.15 до 0.3 мг/г; 2) Syloid® 244 FP, кізельгелі KG-60 і KG-40, амінопропілаеросил, смектит (A_{max} від 1.2 до 12.0 мг/г); 3) цеоліти NaA-TK-1173 та NaX (A_{max} понад 30 мг/г). Зроблено висновок, що високу адсорбційну активність щодо цинку(II) зумовлює насамперед наявність розвиненої поруватої структури. За допомогою квантовохімічного моделювання визначено найбільш імовірні місця взаємодії гідратованих іонів цинку з гідроксильною групою поверхні кремнезему та алюмокремнезему. Розраховано значення rK_{Me} іонного обміну поверхні кремнезему при взаємодії з катіонами Zn^{2+} .

Ключові слова: іони цинку, кремнезем, алюмосилікати, адсорбція, теорія функціоналу густини

ВСТУП

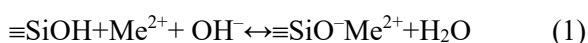
Цинк розглядається як життєво необхідний для людини елемент, що входить до складу близько 300 ферментів і білків організму [1]. Встановлено, що цинк бере участь у синтезі колагену – основного білка сполучної тканини [2], і тому необхідний для нормального функціонування шкіри; його сполуки здавна використовують у дерматологічній практиці (цинку оксид, цинку сульфат, цинку хлорид, цинку гіалуронат тощо). Комплекс цинку з гіалуроновою кислотою служить діючою речовиною широко вживаного ранозагоювального препарату «Куріозин®» виробництва компанії Гедеон Ріхтер у вигляді гелю і розчину [3]. Раніше нами було поставлено за мету створити комплексний ранозагоювальний препарат – аналог закордонного куріозину, який, окрім

гіалуронової кислоти і сполуки цинку, додатково містить нанорозмірний кремнезем для надання препарату сорбційних властивостей; у рамках розроблення цього препарату досліджено комплексоутворення між цинком (II) і компонентами склоподібного тіла – натурального замітника гіалуронової кислоти [4]. Отже, як наступний крок розглядається дослідження адсорбційної взаємодії між цинком (II) і нанорозмірним кремнеземом, причому таке дослідження цікаво провести, порівнюючи нанокремнезем з іншими матеріалами кремнеземної і алюмосилікатної природи, як натуральними, так і здобутими синтетичним шляхом.

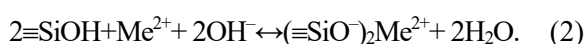
При взаємодії гідроксильних груп кремнеземної чи алюмосилікатної поверхні з іонами Zn^{2+} ймовірно утворення внутрішньосферних та зовнішньосферних комплексів [5]. До внутрішньосферних

належать комплекси, в яких у першу гідратну оболонку іона Zn^{2+} входить гідроксильна група, тоді як структура зовнішньосферних комплексів припускає присутність в першій гідратній оболонці катіона лише молекул води. Для внутрішньосферних комплексів можлива реалізація монодентатної і бідентатної координації, причому остання реалізується при контакті катіона Zn^{2+} з двома силанольними групами [6].

Відомо [7], що із збільшенням рН розчину поверхня частинок SiO_2 може набувати від'ємного заряду, величина якого визначається ступенем іонізації поверхневих гідроксильних груп, які в свою чергу можуть взаємодіяти з катіонами металів (зокрема, двозарядними) згідно рівняння:



або



Таким чином, катіон металу може взаємодіяти з однією (1) або двома (2) силанольними групами.

Отже, як для внутрішньосферного, так і для зовнішньосферного комплексів необхідно розглянути ймовірність взаємодії гідратованого катіона цинку з депротонованими гідроксильними групами.

Метою роботи було визначити параметри адсорбції з водного середовища цинку (II) на різноманітних матеріалах кремнеземної та алюмосилікатної природи та порівняти одержані дані з результатами квантовохімічного моделювання будови адсорбційних комплексів, що утворюються.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі вивчали кремнеземні та алюмосилікатні матеріали, синтетичні й натурального походження, а саме: пірогенні оксиди кремнію та алюмінію (Калуський експериментальний завод ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України); ентеросгель («Креома-Фарм», м. Київ) та поліметилсилоксан, здобутий висушуванням ентеросгелю при 110 °С; каолін (фармацевтична субстанція); Syloid® 244 FP («Grace Davison Discovery Sciences», Німеччина); силікагелі KG-40 і KG-60 («Merck»); амінопропілаеросил (дослідний зразок); смектит («Beaufour Ipsen», Франція); цеоліти NaX і NaA-TK-1173, які були

синтезовані в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

Пірогенний кремнезем марки А-300 складається зі сферичних непористих частинок розміром 5–20 нм, на поверхні яких знаходяться поодинокі ізольовані гідроксильні групи $\equiv Si-OH$ (вільні силанольні групи), гідроксильні групи, зв'язані взаємним водневим зв'язком, а також сорбована вода. Ці частинки можна представити об'ємним полімером $(SiO_2)_n$, де $n = 10^4-10^5$, в якому атоми кремнію та кисню з'єднані силоксановим зв'язком. Первинні частинки за рахунок водневих, електростатичних та дисперсійних зв'язків і з участю адсорбованих молекул води об'єднуються в агрегати розміром 100–200 нм, які, в свою чергу, утворюють агломерати розміром понад 1 мкм [8].

Ентеросгель – гідрогель метилсилікатної кислоти – має структуру просторово-зшитий глобулярної пористої матриці, де розмір глобул становить від 7 до 15 нм. Глобули з'єднуються між собою, формуючи пори, радіус яких перевищує 100 нм. При висушуванні ентеросгелю утворюється макропористий гідрофобний сорбент поліметилсилоксан [9].

Каолініт і діоктаедричний смектит належать до глинистих матеріалів, які є продуктом природного гідролізу та вивітрювання алюмосилікатних порід. Глини мають здебільшого шарувату будову; їх розглядають як силікати алюмінію [10]. Адсорбційні властивості глин зумовлені як іонним обміном, так і адсорбцією на активних центрах внутрішньої поверхні. Досліджений в роботі діоктаедричний смектит, частинки якого розміром 1–2 мкм складаються з шарів завтовшки 1–2 нм, одержували з препарату «Смекта» шляхом відмивання від водорозчинних домішок з подальшим висушуванням.

Силікагель являє собою висушений гель, що утворюється із перенасичених розчинів силікатних кислот $(nSiO_2 \cdot mH_2O)$ при $pH > 5-6$ з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею. Це зерниста, склоподібна, пориста форма діоксиду кремнію, добута синтетичним шляхом із силікату натрію. Досліджені в роботі кізельгелі KG-40 і KG-60 мали середній радіус пор відповідно 1.53 та 3.50 нм [11].

Синтетичний Syloid® 244 FP являє собою багатофункціональний мезопористий силікагель із загальною формулою SiO_2 .

Амінопропілаеросил є кремнеземним синтетичним матеріалом із частково заміщеними силанольними групами на амінопропільні.

Цеоліти належать до каркасних алюмосилікатів, основою будови яких є об'єднані спільними вершинами кремній- та алюмокисневі тетраедри, що утворюють безперервний тривимірний каркас з каналами й порожнинами молекулярного розміру [12]. Катіони металів і молекули води, що містяться в порожнинах, обмінюються на катіони з навколишнього середовища, зумовлюючи адсорбційні властивості цеолітів. Синтетичні цеоліти NaX та NaA характеризуються високою однорідністю хімічного складу й мікропористої структури, що є їх основною перевагою порівняно із природними. Діаметр каналів-«вікон» для NaX становить близько 0.9 нм, для NaA – близько 0.4 нм [13].

Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) матеріалів визначали методом теплової десорбції аргону згідно з ГОСТ 23401-90. Безпосередньо перед вимірюваннями зразки висушували при 120 °С протягом 0.5 год. Для окремих зразків нами раніше було проведено визначення питомої поверхні та порометричні вимірювання методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (методом БЕТ) за допомогою приладів Sorptometer KELVIN 1042 (Costech Instruments, Італія) та Autosorb Station 4 (Quantachrome Instruments, США), результати яких частково представлені у роботі [14].

Адсорбційні дослідження проводили методом побудови ізотерми адсорбції згідно з рекомендаціями ДП «Державний експертний центр МОЗ України» [15]. Як джерело іонів Zn^{2+} використовували цинку сульфат гептагідрат хімічно чистий.

До серії наважок сорбентів (30–100 мг) додавали по 10 мл розчину цинку сульфату із зростаючою концентрацією цинку (II), струшували протягом 2 год (час, достатній для встановлення адсорбційної рівноваги, що було доведено попереднім дослідженням кінетики адсорбції). Для кількісного визначення цинку (II) проводили реакцію з дитизоном, з подальшою екстракцією

дитизонату цинку чотиріхлористим вуглецем і вимірюванням оптичної густини фотоколориметрично за допомогою приладу КФК-2МП (Росія) за довжини хвилі 540 нм. За результатами вимірювань будували ізотерми адсорбції, з яких приблизно визначали величину граничної адсорбції A_{max} (початок «плато» ізотерми).

Квантовохімічні розрахунки виконували методом Хартрі-Фока-Рутаана з використанням валентно-розщепленого базисного набору 6-31++G(d,p) [16–18]. Моделями поверхні кремнезему та алюмокремнезему служили, відповідно, молекули дисилікатної ($\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$) та алюмодисилікатної (AlSiO_7H_7) кислот [19, 20]. В роботі [21] методом функціоналу густини розраховано константи депротонування ($\text{p}K_a$) моделей полісилікатних кислот та зазначено, що розрахована залежність значення $\text{p}K_a$ від розміру олігомера силікатної кислоти добре узгоджується з експериментальними даними. Тому для подальшого дослідження нами вибрана молекула дисилікатної кислоти, розраховане значення $\text{p}K_a$ для неї становить близько 7.

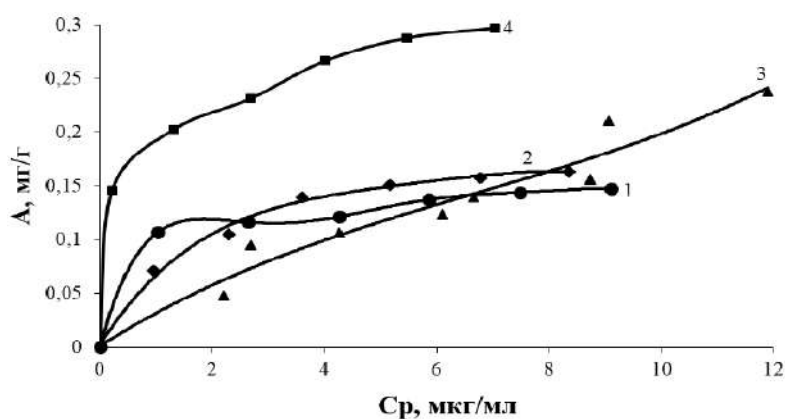
Константу депротонування ($\text{p}K_a$) та іонного обміну ($\text{p}K_{\text{Me}}$) силанольної групи знаходили за формулою:

$$\text{p}K = \Delta G / 2.303RT, \quad (3)$$

де R – універсальна газова стала, T – температура, ΔG – вільна енергія Гіббса реакції депротонування. Всі розрахунки виконані з використанням програмного пакету US GAMESS [22].

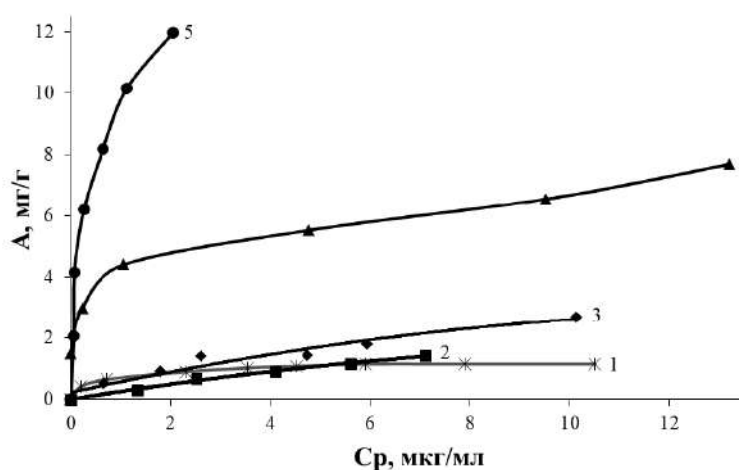
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Адсорбційні дослідження. Одержані ізотерми адсорбції цинку(II) на досліджуваних матеріалах за формою наближаються до ленгмюрівського типу (рис. 1). За величиною максимально спостережуваної в експерименті адсорбції матеріали можна умовно поділити на три групи: 1) такі, що мають A_{max} в діапазоні від 0.15 до 0.3 мг/г (ентеросгель, каолін, нанокремнезем А-300 і поліметилсилоксан); 2) для яких A_{max} становить від 1.2 до 12.0 мг/г (Syloid® 244 FP, KG-60, KG-40, амінопропілаеросил, смектит); 3) сорбенти зі значенням A_{max} понад 30 мг/г (різновиди цеолітів).



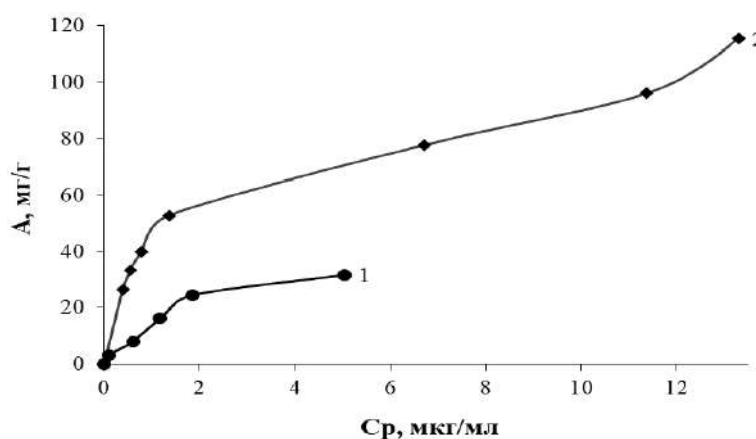
(a)

1 – ентоергель; 2 – каолін; 3 – SiO₂ пірогенний (А-300); 4 – поліметилсилоксан



(б)

1 – Syloid[®] 244 FP; 2 – силікагель KG-40; 3 – силікагель KG-60; 4 – амінопропілаеросил; 5 – смектит



(в)

1 – цеоліт NaA-TK-1173; 2 – цеоліт NaX

Рис. 1. Ізотерми адсорбції цинку (II) з нейтрального водного розчину на матеріалах кремнеземної і алюмосилікатної природи: *a* – $A_{\max} = 0.15\text{--}0.3$ мг/г; *б* – $A_{\max} = 1.2\text{--}12.0$ мг/г; *в* – A_{\max} понад 30 мг/г

Таблиця. Характеристика матеріалів, які розташовано за збільшенням максимальної досліджуваної величини адсорбції цинку (II)

Матеріал	Загальноприйнята характеристика	Середній радіус пор, нм	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	Питома поверхня, м ² /г	A _{max} (Zn ²⁺), мг/г
Al ₂ O ₃ пірогенний	непористий	–	–	72 ^{*)}	не сорбує
Ентеросгель	макропористий	>100	0.15
Каолін	непористий	20.8	0.121	13 ^[23] 10 ^[24] 11.6 ^[14]	0.16
SiO ₂ пірогенний, (А-300)	непористий	–	–	302 ^{*)}	0.24
Поліметил-силоксан	макропористий	100 ^[25]	...	448 ^{*)} 494 ^[23] 520 ^[24]	0.30
Syloid [®] 244 FP	мезопористий	8.8	1.533	338 ^{*)} 354 ^[14]	1.2
Силікагель KG-40	мезопористий	1.53 ^[11]	0.591 ^[11]	908 ^{*)} 774 ^[11]	1.4
Силікагель KG-60	мезопористий	3.5 ^[11]	0.807 ^[11]	387 ^{*)} 461 ^[11]	2.7
Амінопропіл-аеросил	непористий	–	–	168 ^{*)}	7.7
Смектит	шаруватий	4.1	0.153	74 ^{*)} 31 ^[24] 75.7 ^[14]	12.0
Цеоліт NaA-ТК-1173	мікропористий	<2	0.197	295 ^{*)}	30
Цеоліт NaX	мікропористий	1.0	0.329	11.5 ^{*)} 7.7 ^[24]	120

^{*)} метод теплової десорбції аргону

Зведені результати дослідження структурно-адсорбційних властивостей матеріалів разом з даними літератури наведені в таблиці.

Аналіз результатів показує, що вирішальним чинником, який впливає на адсорбцію іонів цинку, є електростатичний заряд поверхні. Так, лише оксид алюмінію має в нейтральному розчині позитивно заряджену поверхню і, відповідно, не адсорбує іони Zn²⁺. Другими за важливістю є структурно-хімічні чинники: пористість, розмір доступної поверхні та можливість іонного обміну. Мікропористі цеоліти та мезопористі кізельгелі відрізняються ефективною адсорбцією цинку (II), до якої ще додається активний обмін на катіони, що містяться в каналах цих матеріалів. Цікаво, що для NaA і NaX та для KG-40 і KG-60 величина адсорбції зростає попри зменшення

розміру поверхні. Високу адсорбцію цинку(II) виявляє смектит, що зумовлено значним збільшенням поверхні після набування у воді, а також обміном іонів цинку на іони натрію і магнію у міжшаровому просторі; саме про такий механізм поглинання цинку (II) монтморилонітом ідеться, зокрема, в роботі [26]. Решта матеріалів (Syloid[®] 244 FP, поліметилсилоксан, А-300, каолін та ентеросгель), які є непористими або макро- та мезопористими, незважаючи на доволі значну питому поверхню, через відсутність іонного обміну сорбують цинк(II) набагато гірше; очікувано кращу адсорбцію серед них виявляє мезопористий Syloid[®] 244 FP. Дещо осібно стоїть амінопропілаеросил, високу адсорбційну активність якого порівняно із немодифікованим А-300 можна пояснити специфічним механізмом зв'язування

цинку (II) за допомогою координаційного зв'язку з атомом азоту аміногрупи.

Квантовохімічне моделювання. На підставі літературних даних можна стверджувати, що взаємодія іонів цинку в структурі цеоліту [27–31], а також кремнеземного скла [32] здійснюється через утворення зв'язків між іонами цинку та атомами кисню силоксанових містків. Однак механізм взаємодії катіонів цинку, адсорбованого з водного розчину поверхнею кремнезему та алюмосилікату, потребує аналізу на молекулярному рівні.

Спочатку нами було розглянуто гідратацію іона Zn^{2+} при контакті з молекулами води. З літератури відомо, що катіон Zn^{2+} може мати число гідратації від 4 до 6 [33–34]. Розрахунки показали, що при контакті катіона Zn^{2+} з шістьма молекулами води енергетично вигідніший комплекс, у якому катіон Zn^{2+} в першій гідратній оболонці взаємодіє з чотирма молекулами води, порівняно з комплексом, в якому в першу гідратну оболонку входять шість молекул води. Це можна пояснити тим, що в комплексі з меншим числом гідратації між молекулами води утворюються водневі зв'язки, що, в свою чергу, знижує повну енергію комплексу. Дослідження взаємодії катіонів цинку з поверхнею кремнезему методом теорії функціоналу густини досліджено в роботі [35]. Згідно з

розрахунковими даними, катіони цинку здатні утворювати зв'язки з атомами кисню силоксанових містків.

Окрім катіонів, у водному розчині сульфату цинку присутні також аніони SO_4^{2-} , тому нами розглянуто комплекс $Zn^{2+}SO_4^{2-}(H_2O)_6$. Для іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$, яка взаємодіє з шістьма молекулами води, було розглянуто два випадки (рис. 2). У першому випадку до гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входили шість молекул води, три з яких знаходяться між катіоном Zn^{2+} та аніоном SO_4^{2-} (рис. 2 а). Відстані між атомом кисню молекул води та катіоном Zn^{2+} становлять 2.07–2.19 Å, а відстань між атомом сірки аніона SO_4^{2-} та катіоном Zn^{2+} складає 3.67 Å. У другому випадку до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} (заряд на катіоні зменшився в порівнянні з попереднім комплексом з 1.32 до 1.29 за Малікенем) входять чотири молекули води та група OH, яка утворює координаційний зв'язок з катіоном (рис. 2 б). Група OH утворилася внаслідок перенесення протона від молекули води до аніона SO_4^{2-} з утворенням аніона HSO_4^- . Була розглянута також ймовірність існування комплексу з координованими до катіона Zn^{2+} двома групами OH з утворенням гідратованої трьома молекулами води молекули $Zn(OH)_2$ та молекули H_2SO_4 , однак рівноважну структуру такого комплексу локалізувати не вдалося.

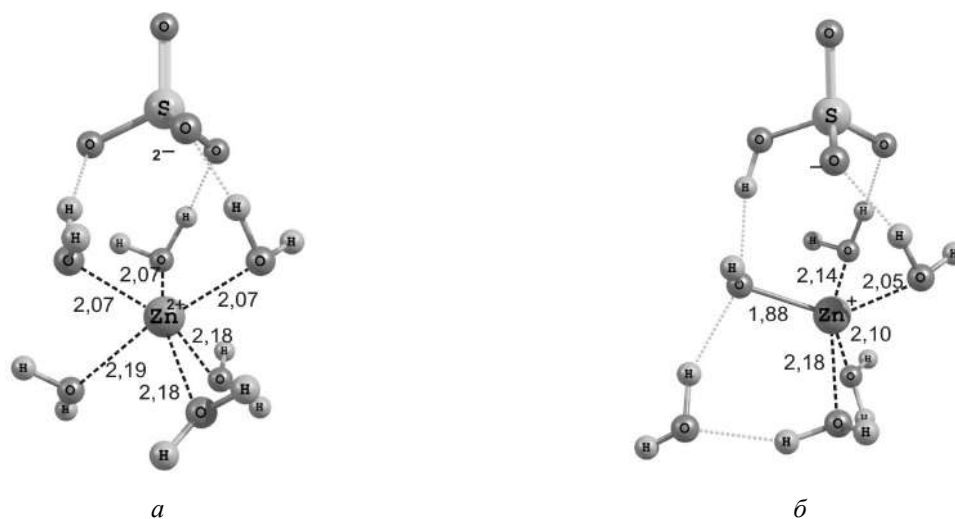


Рис. 2. Рівноважна структура іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$, гідратованої шістьма молекулами води, в якому до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входять шість (а) та чотири молекули води і група OH (б). Відстань між атомами наведено в Å

Відстань між катіоном Zn^{2+} та атомом кисню групи ОН складає 1.88 Å, тоді як відстані між катіоном Zn^{2+} та атомом кисню молекул води, які входять до гідратної оболонки, становлять 2.05–2.18 Å. Відстань між атомом сірки аніона SO_4^{2-} та катіоном Zn^{2+} складає 3.74 Å, тобто збільшується порівняно з попереднім комплексом. Слід відмітити, що в даному комплексі шоста молекула води не входить до першої гідратної оболонки, а починає формування другої гідратної оболонки. Різниця повної енергії (ΔE) та енергії Гіббса (ΔG) комплексу гідратованої шістьма молекулами води іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ з шістьма молекулами води в першій гідратній оболонці та комплексу з координованою групою ОН складає відповідно 53.9 та 48.9 кДж/моль, що свідчить про більш високу ймовірність існування другого комплексу порівняно з першим.

Для дослідження взаємодії гідратованої іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ з гідроксильною групою кремнезему було побудовано комплекс, який містить молекулу дисилікатної кислоти та гідратовану вісімнадцятьма молекулами води іонну пару $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ (рис. 3). Оскільки адсорбція

катіонів цинку на поверхні кремнезему може відбуватися як на силанольних групах, так і на депротонованих силанольних групах, спочатку були розглянуті два внутрішньосферні комплекси, у першому з яких до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входить силанольна група (рис. 3 а), а у другому – депротонована силанольна група, протон від якої був перенесений до молекули води з утворенням катіона гідроксонію (рис. 3 б). Відстань між атомом кисню силанольної групи та катіоном Zn^{2+} становить 2.02 Å, тоді як відстань між атомом кисню депротонованої силанольної групи та катіоном Zn^{2+} дещо менша і становить 1.89 Å. Навпаки, відстань між атомами кисню молекул води, які входять до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} комплексу з силанольною групою, дещо менші порівняно з комплексом з депротонованою силанольною групою і складають відповідно 1.96–2.22 Å та 1.96–2.31 Å. При цьому, при переході від комплексу із силанольною групою до комплексу з депротонованою групою збільшується також відстань між атомом сірки аніона SO_4^{2-} та катіоном Zn^{2+} , яка складає відповідно 4.86 та 4.96 Å.

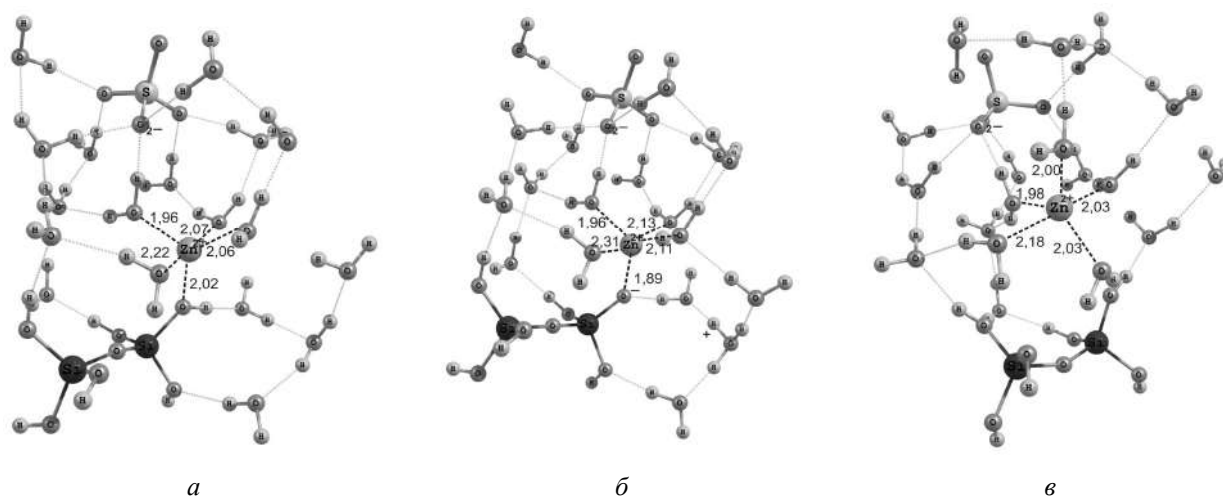


Рис. 3. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу $Si_2O_7H_6$ та гідратовану вісімнадцятьма молекулами води іонну пару $Zn^{2+}SO_4^{2-}$, в якому до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входить силанольна група (а); депротонована силанольна група (б); не входить силанольна група (в). Відстані між атомами наведені в Å

Отже, можна припустити, що при взаємодії катіона Zn^{2+} з депротонованою силанольною групою між атомом кисню та катіоном утворюється більш міцний зв'язок,

ніж при взаємодії катіона Zn^{2+} і силанольної групи. Виходячи із розрахованих значень повної енергії та енергії Гіббса, комплекс, в якому до першої гідратної оболонки катіона

Zn^{2+} входить силанольна група, є енергетично стабільнішим (різниця ΔE та ΔG складає відповідно 30.8 та 47.7 кДж/моль) порівняно з

комплексом з депротонованою силанольною групою (рис. 4).

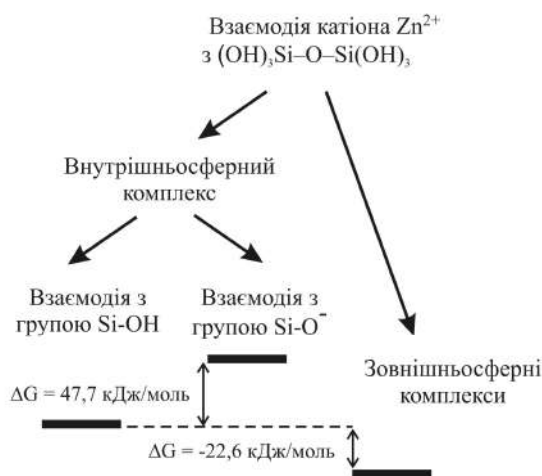


Рис. 4. Розраховані значення енергії Гіббса (ΔG) комплексів гідратованої іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$, яка взаємодіє з молекулою $Si_2O_7H_6$

На відміну від внутрішньосферних комплексів, у зовнішньосферному комплексі силанольна група не входить до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} (рис. 3 в). Відстані між атомом кисню молекул води та катіоном Zn^{2+} в цьому випадку дещо менші, ніж у внутрішньосферних комплексів, а відстань між атомом сірки аніона SO_4^{2-} та катіоном Zn^{2+} становить 4.80 Å. Різниця величин ΔE та ΔG між внутрішньосферним комплексом, у якому до першої гідратної оболонки катіона входить силанольна група, та зовнішньосферним комплексом складає відповідно -34.5 та -22.6 кДж/моль, що свідчить про більшу ймовірність утворення останнього (рис. 4). Як у внутрішньосферних комплексах, так і у зовнішньосферному комплексі катіон цинку у своїй першій гідратній оболонці взаємодіє з п'ятьма атомами кисню. Розраховане значення rK_{Me} іонного обміну для катіона Zn^{2+} на поверхні кремнезему становить -3.96.

Для дослідження взаємодії гідратованої іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ з силанольною групою алюмосилікату було побудовано комплекс, який містить молекулу $(OH)_3Al-O(H)-Si(OH)_3$ та гідратовану вісімнадцятьма молекулами води іонну пару $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ (рис. 5). На відміну від комплексів з дисилікатною кислотою, в комплексах з молекулою $(OH)_3Al-O(H)-Si(OH)_3$

координаційне число катіона цинку дорівнює шести. Для внутрішньосферних комплексів розглянуто випадок взаємодії катіона Zn^{2+} з силанольною групою (рис. 5 а) та депротонованою силанольною групою. Як і для комплексів з дисилікатною кислотою, відстань між катіоном Zn^{2+} та атомом кисню силанольної групи є більшою від такої для комплексу з депротонованою силанольною групою (відповідно 2.18 та 1.94 Å). В усіх комплексах за участю молекули $(OH)_3Al-O(H)-Si(OH)_3$ в першу гідратну оболонку катіона Zn^{2+} входить атом кисню аніона SO_4^{2-} . Відстань між атомом кисню останнього та катіоном для згаданих комплексів майже не змінюється і складає 2.00–2.04 Å, тоді як відстань між атомами кисню молекул води та катіоном дещо збільшується при переході від внутрішньосферного комплексу з силанольною групою до внутрішньосферного комплексу з депротонованою силанольною групою (відповідно 2.10–2.15 та 2.08–2.46 Å).

Внутрішньосферний комплекс, який містить в першій гідратній оболонці катіона цинку силанольну групу молекули $(OH)_3Al-O(H)-Si(OH)_3$, є енергетично вигіднішим, ніж комплекс, в якому до першої гідратної оболонки катіона входить депротонована силанольна група. Різниця

повної енергії та енергії Гіббса складає відповідно 33.5 та 44.1 кДж/моль (рис. 6).

На відміну від комплексів з дисилікатною кислотою, зовнішньосферний комплекс з молекулою $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}(\text{OH})_3$ є енергетично менш стійким порівняно з внутрішньосферними комплексами. Так,

різниця величин ΔE та ΔG між внутрішньосферним комплексом, у якому до першої гідратної оболонки катіона входить силанольна група, та зовнішньосферним комплексом складає відповідно 96.8 та 97.6 кДж/моль (рис. 6). Отже, адсорбція катіонів цинку є енергетично вигідною.

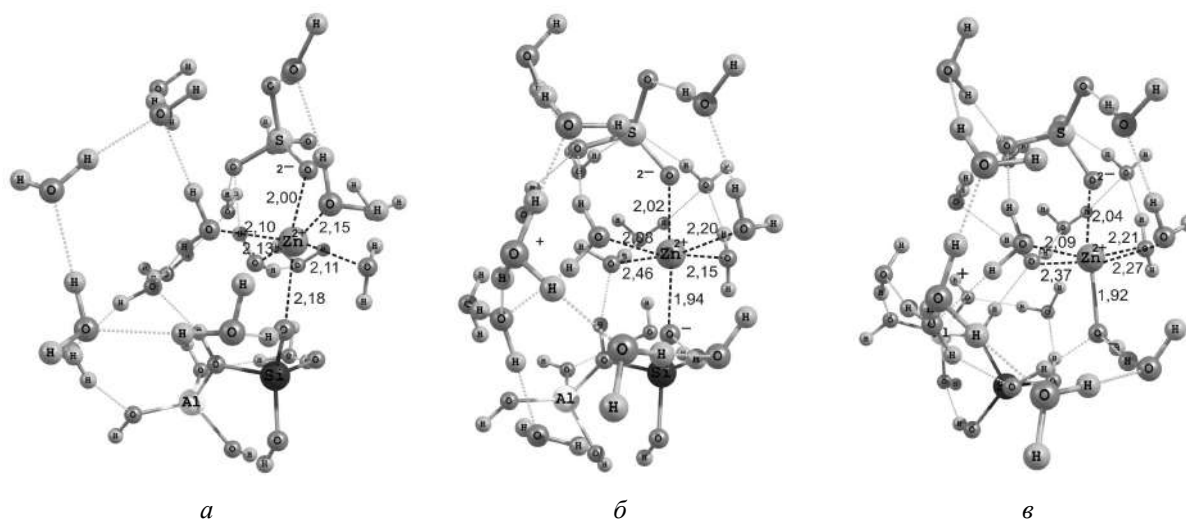


Рис. 5. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}(\text{OH})_3$ та гідратовану вісімнадцятьма молекулами води іонну пару $\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, в якому до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входить силанольна група (а); депротонувана силанольна група (б); не входить силанольна група (в). Відстані між атомами наведені в Å

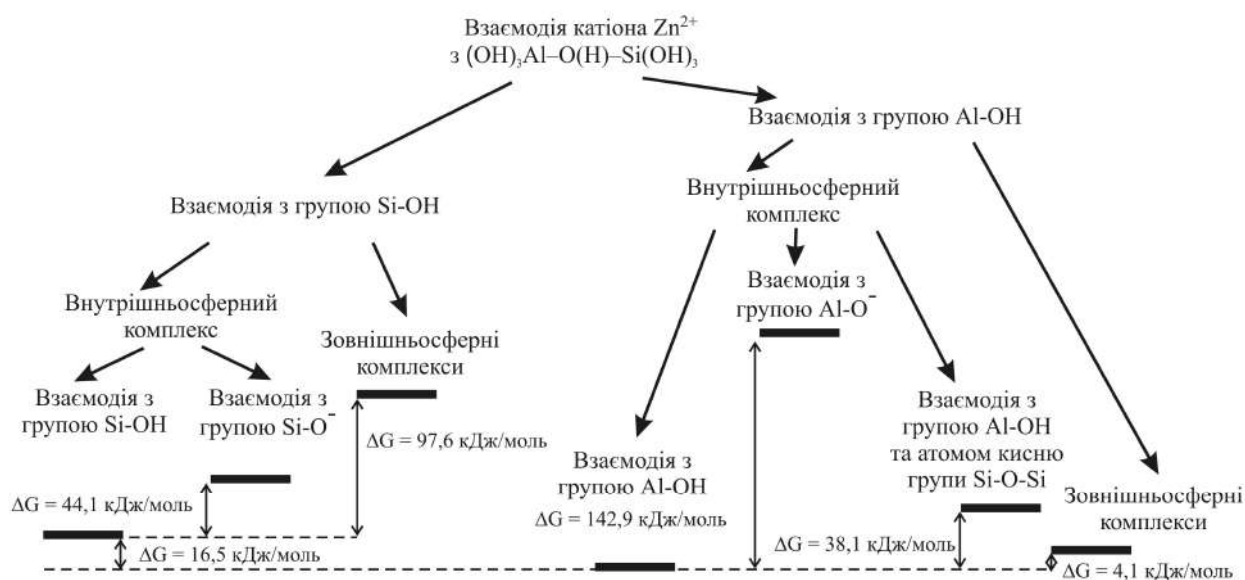


Рис. 6. Розраховані значення енергії Гіббса (ΔG) комплексів гідратованої іонної пари $\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, яка взаємодіє з молекулою $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}(\text{OH})_3$

Оскільки на поверхні алюмосилікатів присутні групи $\equiv\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$, були розглянуті комплекси за участю молекули $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}(\text{OH})_3$, в яких до першої гідратної оболонки катіона цинку входить група $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ (рис. 7 а), група $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$ (рис. 7 б), група $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ та атом кисню силоксанового зв'язку (рис. 7 в), аніон SO_4^{2-} та вісімнадцять молекул води.

Зв'язки між атомом кисню як групи $\equiv\text{Al}-\text{OH}$, так і групи $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$ та катіоном Zn^{2+} , загалом, є дещо коротшими (відповідно 2.05 та 1.88 Å) порівняно з аналогічними зв'язками між катіоном і силанольною та депротонованою силанольною групами. Слід зауважити, що у випадку взаємодії катіона Zn^{2+} з групою $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$ координаційне число катіона дорівнює п'яти (рис. 7 б). При цьому дещо збільшилась довжина зв'язку між катіоном та атомом кисню аніона SO_4^{2-} . Відстань між катіоном Zn^{2+} та атомом кисню депротонованого силоксанового зв'язку становить 2.18 Å (рис. 7 в).

Повна енергія та енергія Гіббса комплексу, в якому до першої гідратної оболонки катіона входить депротонована

група $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$ молекули $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}(\text{OH})_3$, є меншою (відповідно на 154.5 та 142.9 кДж/моль) за таку для комплексу, в якому катіон взаємодіє з групою $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ (рис. 6).

Різниця у величинах ΔE та ΔG комплексу, в якому до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входить група $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ та атом кисню силоксанового зв'язку, складає відповідно 42.9 та 38.1 кДж/моль (рис. 6). Розрахунок енергії Гіббса показав, що взаємодія з групою $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ на 16.5 кДж/моль вигідніша, ніж взаємодія з силанольною групою. Таким чином, можна стверджувати, що найбільш імовірно адсорбція катіонів Zn^{2+} відбувається переважно на групах $\equiv\text{Al}-\text{OH}$.

Різниця величин ΔE та ΔG між внутрішньосферним комплексом, у якому до першої гідратної оболонки катіона входить група $\equiv\text{Al}-\text{OH}$, та зовнішньосферним комплексом складає відповідно -3.1 та 4.1 кДж/моль.

Розраховане значення величини pK_{Me} іонного обміну для катіона Zn^{2+} на поверхні кремнезему становить 0.72.

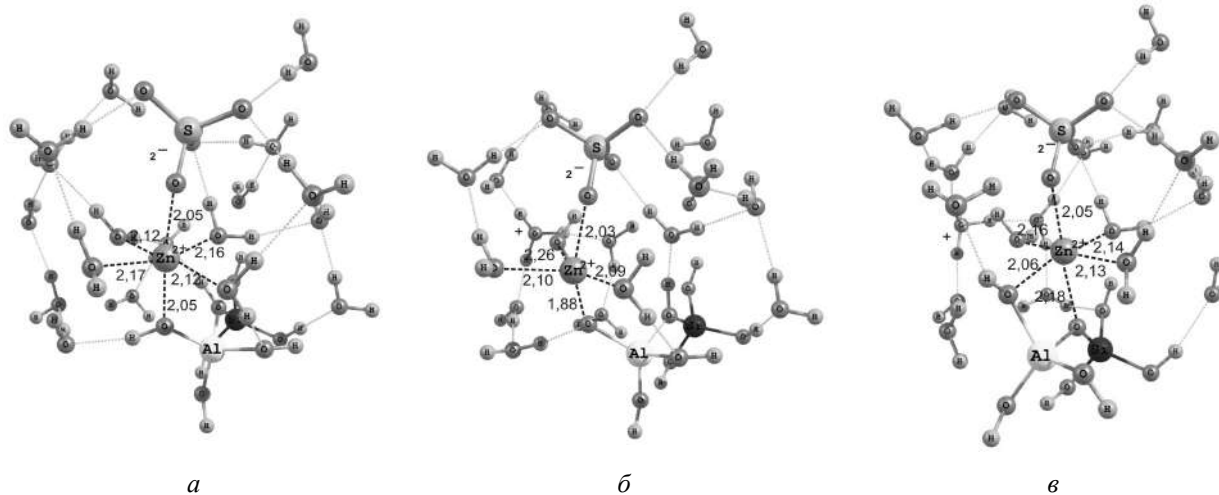


Рис. 7. Рівноважна структура комплексу, що містить молекулу $(\text{OH})_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}(\text{OH})_3$ та гідратовану вісімнадцятьма молекулами води іонну пару $\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$, в якому до першої гідратної оболонки катіона Zn^{2+} входить група $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ (а); група $\equiv\text{Al}-\text{O}^-$ (б); група $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ та атом кисню силоксанового зв'язку (в). Відстані між атомами наведені в Å

ВИСНОВКИ

Адсорбційна активність щодо цинку (II) кремній- та алюмінійвмісних матеріалів спадає в ряду: цеоліт NaX > цеоліт NaA-TK-1173 > смектит > амінопропіл-

аеросил > KG-60 > KG-40 > Syloid® 244 FP > поліметилсилоксан > аеросил A-300 > каолін > ентоерогель, який в цілому відображає перехід структури від мікро- до мезо-, макро- і непористої та зменшення

катионообмінних властивостей матеріалу. Оксид алюмінію, поверхня якого в нейтральному розчині заряджена позитивно, іонів цинку (II) не адсорбує.

Виходячи з розрахованих величин структурних та енергетичних параметрів, можна стверджувати, що адсорбція катіонів цинку на поверхні кремнезему, ймовірно, відбувається з утворенням зовнішньосферних комплексів, а силанольні групи поверхні взаємодіють з катіоном Zn^{2+} через молекули води. Силанольні групи поверхні здатні заміщати молекули води в першій гідратній

оболонці катіона. Аніони SO_4^{2-} відділені від катіонів Zn^{2+} молекулами води.

При взаємодії гідратованої іонної пари $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ з поверхнею алюмосилікатів адсорбція катіонів ймовірніше відбувається з утворенням внутрішньосферних комплексів за участі груп $\equiv Al-OH$, які входять до першої гідратної оболонки катіона. Атоми кисню аніонів SO_4^{2-} входять до першої гідратної оболонки катіонів, що адсорбуються, і можуть призводити до зменшення товщини подвійного електричного шару.

Adsorption of zinc (II) on silica and alumina-silica surfaces: results of experiment and simulation

K.O. Stepanyuk, A.A. Kravchenko, I.I. Gerashchenko, A.G. Grebenyuk, M.V. Borysenko

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, katyunichka8@gmail.com*

Studying interaction of zinc (II) with silica and alumina-silica surfaces is important for several reasons. From a practical point of view, it is carried out in the framework of the creation of a medicinal product, the ingredients of which are, in particular, silica(alumina)containing sorbent and zinc compound; from a theoretical point of view, it is a search for the adsorption patterns on the mentioned surfaces in a series of d-elements with a close electronic structure (zinc, copper, nickel, cadmium, etc.). In addition, it is advisable to supplement the experimental adsorption data with the results of quantum chemical simulation of the structure and formation energy of zinc (II) complexes with active surface centers.

Adsorption of Zn^{2+} ions from a neutral aqueous solution on silica and alumina-silica materials was studied by means of the method of adsorption isotherm. The specific surface of the materials was determined by method of thermal desorption of argon. Quantum chemical analysis of the structure and energy of formation of the hydrated zinc sulfate ion pair on silica and alumina-silica surfaces was performed by means of Hartree-Fock-Roothaan method with extended basis set 6-31++G(d,p).

According to the magnitude of adsorption (A) of zinc, the test materials are divided into three groups: 1) enterosgel, kaolin, nanosilica A-300 and polymethylsiloxane, for which A_{max} is from 0.15 to 0.3 mg/g; 2) Syloid® 244 FP, KG-60 and KG-40, aminopropylaerosil, smectite (A_{max} from 1.2 to 12.0 mg/g); 3) zeolites NaA-TK-1173 and NaX (A_{max} more than 30 mg/g). It is concluded that the high adsorption activity of zinc(II) is primarily due to the presence of developed porous structure. The most probable places of interaction between hydrated zinc ions and hydroxyl group of silica and alumina-silica surfaces are determined by means of quantum chemical simulation. The pK_{Me} values have been calculated of ion exchange of silica surface when interacting with Zn^{2+} cations.

Keywords: zinc ions, silica, aluminosilicates, adsorption, density functional theory

Адсорбція цинка (II) на кремнеземних і алюмосилікатних поверхностях: результати експеримента і моделювання

Е.А. Степанюк, А.А. Кравченко, И.И. Геращенко, А.Г. Гребенюк, Н.В. Борисенко

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала. Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, katuynichka8@gmail.com

Исследование взаимодействия цинка (II) с поверхностями кремнеземной и алюмосиликатной природы важно по нескольким причинам. С практической точки зрения оно проводится в рамках создания лекарственного средства, ингредиентами которого являются, в частности, кремне(алюмо)содержащий сорбент и соединение цинка; с теоретической точки зрения - это поиск закономерностей адсорбции на упомянутых поверхностях в ряду *d*-элементов с близким электронным строением (цинк, медь, никель, кадмий и т.д.). К тому же, целесообразно дополнить экспериментальные данные по адсорбции результатам квантово-химического моделирования строения и энергии образования комплексов цинка (II) с активными центрами поверхности.

Адсорбцию ионов Zn^{2+} из нейтрального водного раствора на кремнеземных и алюмосиликатных материалах изучали методом построения изотермы адсорбции. Удельную поверхность материалов определяли методом тепловой десорбции аргона. Квантовохимический анализ строения и энергии образования гидратированной ионной пары сульфата цинка на кремнеземной и алюмокремнеземной поверхностях проводили с помощью метода Хартри-Фока-Рутаана с использованием расширенного базисного набора 6-31++G(d,p). По величине адсорбции (*A*) цинка исследуемые материалы разделены на три группы: 1) энтеросгель, каолин, нанокремнезем А-300 и полиметилсилоксан, для которых A_{max} составляет от 0.15 до 0.3 мг/г 2) Syloid® 244 FP, кизельгели KG-60 и KG-40, аминопропилаэросил, смектит (A_{max} от 1.2 до 12.0 мг/г); 3) цеолиты NaA-TK-1173 и NaX (A_{max} более 30 мг/г). Сделан вывод, что высокую адсорбционную активность цинка(II) обуславливает, прежде всего, наличие у материала развитой пористой структуры. С помощью квантовохимического моделирования определены наиболее вероятные места взаимодействия гидратированных ионов цинка с гидроксильной группой поверхности кремнезема и алюмокремнезема. Рассчитаны значения pK_{Me} ионного обмена поверхности кремнезема при взаимодействии с катионами Zn^{2+} .

Ключевые слова: ионы цинка, кремнезем, алюмосиликаты, адсорбция, теория функционала плотности

ЛІТЕРАТУРА

1. Vallee B.L., Falchuk K.H. The biochemical basis of zinc physiology // *Physiol. Rev.* – 1993. – V. 73, N 1. – P. 79–86.
2. Barbucci R., Magnani A., Lamponi S. et al. Cu(II) and Zn(II) complexes with hyaluronic acid and its sulphated derivative. Effect on the motility of vascular endothelial cells // *J. Inorg. Biochem.* – 2000. – V. 81, N 4. – P. 229–237.
3. Мумин А.Н., Волотовская А.В. Препараты электро- и фонофореза куриозина при лечении трофических язв // *Международные обзоры: клиническая практика и здоровье.* – 2013. – № 3. – С. 75–79.
4. Степанюк К.О., Геращенко І.І., Чуніхін О.Ю. Дослідження взаємодії цинку(II) з макромолекулярними компонентами склоподібного тіла методами УФ-спектроскопії та динамічного розсіювання світла // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 154–165.
5. Chang M., Chia, Jalbout F., Abraham, Lin. C. Novel descriptors based on density functional theory for predicting divalent metal ions adsorbed onto silica - disiloxane cluster model study // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2003. – V. 664–665. – P. 27–35.
6. Власова Н.Н. Комплексообразование катионов 3d-переходных металлов с силанольными группами кремнезема // *Поверхность.* – 2009. – Вып. 1(16) – С. 4–13.
7. Zuyi T., Hongxia Z. Acidity and Alkali Metal Adsorption on the SiO₂-Aqueous Solution Interface // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 252, N 1. – P. 15–20.
8. Геращенко І.І. Энтеросорбенты: лікарські засоби і дієтичні добавки. – Київ: Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 2014. – 248 с.
9. Николаев В.Г. Энтеросгель. – Киев: Богдана, 2010. – 159 с.

10. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
11. Gun'ko V.M., Dyachenko A.G., Borysenko M.V. et al. CVD-Titania on Mesoporous Silica Gels // Adsorption. – 2002. – V. 8, N 1. – P. 59–70.
12. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 8. – С. 45–51.
13. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. – Москва: Высшая школа, 1998. – 78 с.
14. Геращенко І.І., Войтко І.І., Васильєва А.В. Структурно-адсорбційні властивості алюмосилікатних і глинистих матеріалів мінерального та синтетичного походження // Фармацевтичний журнал. – 2015. – № 1. – С. 63–69.
15. Доклиническое изучение энтеросорбентов: Методические рекомендации. Минздрав Украины. Гос. Экспертный центр МЗ Украины. – Киев, 2010. – 56 с.
16. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Selfconsistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 72, N 1. – P. 650–654.
17. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18 // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 72, N 10. – P. 5639–5648.
18. Hariharan P.C., Pople J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // Theor. Chim. Acta. – 1973. – V. 28, N 3. – P. 213–222.
19. Gibbs G.V. Molecules as models for bonding in silicates // Am. Mineral. – 1982. – V. 67, N 5–6. – P. 421–450.
20. Hillt J.-R., Sauer J. Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99, N 23. – P. 9536–9550.
21. Кравченко А.А., Дем'яненко Є.М., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантовохімічне моделювання протолітичної рівноваги поверхні кремнезему // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 16–22.
22. 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, N 11. – P. 1347–1363.
23. Геращенко І.І., Маркіна А.І., Пахлов Є.М., Горчев В.Ф. Порівняння структурно-адсорбційних характеристик препаратів каоліну і діоктадричного смектиту // Фармацевтичний журнал. – 2012. – № 3. – С. 60–66.
24. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко І.І. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 7. – С. 30–33.
25. Шевченко Ю.М., Слнякова І.Б., Яшина Н.І. Нові біокремнійорганічні пористі сорбенти для медицини // Фармацевтичний журнал. – 1995. – № 6. – С. 80–85.
26. Ганебных Е.В., Свиридов А.В., Мальцев Г.И. Извлечение цинка из водных растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 23. – С. 89–95.
27. Shubin A.A., Zhidomirov G.M., Yakovlev A.L., van Santen R.A. Comparative Quantum Chemical Study of Stabilization Energies of Zn²⁺ Ions in Different Zeolite Structures // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105, N 21. – P. 4928–4935.
28. Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Kazansky V.B., van Santen R.A. Spectroscopic identification of adsorption properties of Zn²⁺ ions at cationic positions of high-silica zeolites with distant placing of aluminium ions // Theor. Chem. Acc. – 2005. – V. 114, N 1–3. – P. 90–96.
29. Benco L., Bucko T., Hafner J., Toulhoat H. Periodic DFT Calculations of the Stability of Al/Si Substitutions and Extraframework Zn²⁺ Cations in Mordenite and Reaction Pathway for the Dissociation of H₂ and CH₄ // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, N 43. – P. 20361–20369.
30. Yakovlev A.L., Shubin A.A., Zhidomirov G.M., van Santen R.A. DFT study of oxygen-bridged Zn²⁺ ion pairs in Zn/ZSM-5 zeolites // Catal. Lett. – 2000. – V. 70, N 3–4. – P. 175–181.
31. Derouane E.G., Fripiat J.G. Quantum Mechanical Calculations on Molecular Sieves. 1. Properties of the Si-O-T (T = Si, Al, B) Bridge in Zeolites // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91, N 1. – P. 145–148.
32. Zatsepin D.A., Zatsepin A.F., Boukhvalov D.W. et al. Electronic structure and photoluminescence properties of Zn-ion implanted silica glass before and after thermal annealing // J. Non-Cryst. Solids. – 2016. – V. 432, Part B. – P. 183–188.
33. Dudev T., Lim C. Tetrahedral vs Octahedral Zinc Complexes with Ligands of Biological Interest: A DFT/CDM Study // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122, N 45. – P. 11146–11153.
34. Hartmann M., Clark T., Eldik R. Theoretical Study of the Water Exchange Reaction on Divalent Zinc Ion using Density Functional Theory // J. Mol. Model. – 1996. – V. 2. – P. 354–357.

35. Mironyuk I.F., Gun'ko V.M., Vasylyeva H.V. et al. Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media // Microporous Mesoporous Mater. – 2019. – V. 277. – P. 95–104.

REFERENCES

1. Vallee B.L., Falchuk K.H. The biochemical basis of zinc physiology. *Physiol. Rev.* 1993. **73**(1): 79.
2. Barbucci R., Magnani A., Lamponi S., Mitola S., Ziche M., Morbidelli L., Bussolino F. Cu(II) and Zn(II) complexes with hyaluronic acid and its sulphated derivative. Effect on the motility of vascular endothelial cells. *J. Inorg. Biochem.* 2000. **81**(4): 229.
3. Mumin A.N., Volotovskaya A.V. Application of curiosin electro- and phonophoresis in the trophic ulcer treatment. *Int. Rev.: clin. practice and health.* 2013. (3): 75. [in Russian].
4. Stepanyuk K.O., Gerashchenko I.I., Chunikhin A.Yu. A study on interaction between zinc(II) and macromolecular components of vitreous humor by UV/DLS methods. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2019. **10**(2): 154. [in Ukrainian].
5. Chang M., Chia, Jalbout F., Abraham, Lin. C. Novel descriptors based on density functional theory for predicting divalent metal ions adsorbed onto silica-disiloxane cluster model study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2003. **664–665**: 27.
6. Vlasova N.N. Complex formation of 3d transition metal cations with silanol groups of silica. *Surface.* 2009. **1**(16): 4. [in Russian].
7. Zuyi T., Hongxia Z. Acidity and Alkali Metal Adsorption on the SiO₂-Aqueous Solution Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 2002. **252**(1): 15.
8. Gerashchenko I.I. *Enterosorbents: medicines and dietary supplements.* (Kyiv: Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 2014). [in Ukrainian].
9. Nikolaev V.G. *Enterogel.* (Kyiv: Bogdana, 2010). [in Russian].
10. Komarov V.S. *Adsorption-structural, physicochemical and catalytic properties of clays of Belarus.* (Minsk: Science and technology, 1970). [in Russian].
11. Gun'ko V.M., Dyachenko A.G., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R. CVD-Titania on Mesoporous Silica Gels. *Adsorption.* 2002. **8**(1): 59.
12. Schultz M.M. Silicates in nature and human practice. *Sorosov. Educ. J.* 1997. (8): 45. [in Russian].
13. Shumyatsky Yu.I., Afanasyev Yu.M. *Adsorption: a process with unlimited possibilities.* (Moscow: Vysshaya Shkola, 1998). [in Russian].
14. Gerashchenko I.I., Voitko I.I., Vasilieva A.V. Structural and adsorptive properties of silica-alumina and clay materials of mineral and synthetic origin. *Farm. Zhurnal.* 2015. (1): 63. [in Ukrainian].
15. Pre-clinical study of enterosorbents. Regulatory Document of Ministry of Health of Ukraine. 2010.
16. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Selfconsistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* 1980. **72**(1): 650.
17. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* 1980. **72**(10): 5639.
18. Hariharan P.C., Pople J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor. Chim. Acta.* 1973. **28**(3): 213.
19. Gibbs G.V. Molecules as models for bonding in silicates. *Am. Mineral.* 1982. **67**(5–6): 421.
20. Hillt J.-R., Sauer J. Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculations. 2. Aluminosilicates. *J. Phys. Chem.* 1995. **99**(23): 9536.
21. Kravchenko A.A., Demianenko E.M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. Quantum chemical simulation of silica surface protolytic equilibrium. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2014. **5**(1): 16. [in Ukrainian].
22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic-structure system: Review. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
23. Gerashchenko I.I., Markina A.I., Pakhlov E.M., Gorchev V.F. Comparison of structural and adsorptive characteristics of preparations of kaolin and dioctahedral smectite. *Farm. Zhurnal.* 2012. (3): 60. [in Ukrainian].
24. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashchenko I.I. A comparative study of the adsorption activity of medical sorbents. *Khim.-Farm. Zhurnal.* 2008. **42**(7): 30. [in Russian].
25. Shevchenko J.M., Slynakova I.B., Yashyna N.I. New organosilicon porous sorbents for medicine. *Farm. Zhurnal.* 1995. (6): 80. [in Ukrainian].

26. Ganebnykh E.V., Sviridov A.V., Maltsev G.I. Extraction of zinc from aqueous solutions by highly dispersed modified aluminosilicates. *Chemistry for Sustainable Development*. 2015. (23): 89. [in Russian].
27. Shubin A.A., Zhidomirov G.M., Yakovlev A.L., van Santen R.A. Comparative Quantum Chemical Study of Stabilization Energies of Zn²⁺ Ions in Different Zeolite Structures. *J. Phys. Chem. B*. 2001. **105**(21): 4928.
28. Zhidomirov G.M., Shubin A.A., Kazansky V.B., van Santen R.A. Spectroscopic identification of adsorption properties of Zn²⁺ ions at cationic positions of high-silica zeolites with distant placing of aluminium ions. *Theor. Chem. Acc.* 2005. **114**(1–3): 90.
29. Benco L., Bucko T., Hafner J., Toulhoat H. Periodic DFT Calculations of the Stability of Al/Si Substitutions and Extraframework Zn²⁺ Cations in Mordenite and Reaction Pathway for the Dissociation of H₂ and CH₄. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**(43): 20361.
30. Yakovlev A.L., Shubin A.A., Zhidomirov G.M., van Santen R.A. DFT study of oxygen-bridged Zn²⁺ ion pairs in Zn/ZSM-5 zeolites. *Catal. Lett.* 2000. **70**(3–4): 175.
31. Derouane E. G., Fripiat J. G. Quantum Mechanical Calculations on Molecular Sieves. 1. Properties of the Si-O-T (T = Si, Al, B) Bridge in Zeolites. *J. Phys. Chem.* 1987. **91**(1): 145.
32. Zatsepin D.A., Zatsepin A.F., Boukhvalov D.W., Kurmaev E.Z., Pchelkina Z.V., Gavrilov N.V. Electronic structure and photoluminescence properties of Zn-ion implanted silica glass before and after thermal annealing. *J. Non.-Cryst. Solids*. 2016. **432**, Part B: 183.
33. Dudev T., Lim C. Tetrahedral vs Octahedral Zinc Complexes with Ligands of Biological Interest: A DFT/CDM Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. **122**(45): 11146.
34. Hartmann M., Clark T., Eldik R. Theoretical Study of the Water Exchange Reaction on Divalent Zinc Ion using Density Functional Theory. *J. Mol. Model.* 1996. **2**: 354.
35. Mironyuk I.F., Gun'ko V.M., Vasylyeva H.V., Goncharuk O.V., Tatarchuk T.R., Mandzyuk V.I., Bezruka N.A., Dmytrotsa T.V. Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media. *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. **277**: 95.

Надійшла 09.01.2020, прийнята 27.08.2020