

УДК 544.18

**АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ
ДЛЯ МОДЕЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
N-(ПРОПИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
С КРЕМНЕЗЕМОМ**

© 2021 г. И. А. Бабина^{b, *}, Б. С. Воронцов^{a, **}, В. В. Москвин^a,
И. Н. Грехов^b, А. О. Бабин^b

^aКурганский государственный университет, Курган, Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: babina_inga@mail.ru

**e-mail: fizika@kgsu.ru

Поступила в редакцию 03.02.2020 г.

После доработки 13.02.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Ввиду использования сорбентов в различных областях науки, техники и в быту, представляет интерес разработка новых материалов с сорбционными свойствами. Для исследования свойств модифицированных сорбентов выбран аморфный кремнезем. Так как существуют проблемы строгого описания взаимодействий поверхности кремнезема с привитыми структурами, было решено использовать модельный расчет энергий протонирования структуры с привитой N-(пропил)этилендиаминтриуксусной кислотой. Показано, что модельный эксперимент, основанный на полуэмпирических квантовохимических расчетах, свидетельствует о том, что протонирование кремнезема, модифицированного молекулами со слабоосновным азотом, сопровождается формированием различных по строению поверхностных комплексов, в том числе с образованием водородных связей.

Ключевые слова: силанольные группы, молекулярные модели, протонирование, модельный эксперимент

DOI: 10.31857/S0235010621010023

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение сорбционных технологий очистки сред, выделения конечных продуктов требует создания все новых материалов на основе модифицированных сорбентов, в том числе и с привитыми группами [1]. Удобным объектом для исследования свойств модифицированных поверхностей является аморфный кремнезем, что обусловлено накопленными знаниями о составе поверхностных групп и их реакционной способности [2, 3]; возможностью получения прочных поверхностных структур. Известным и подтвержденным фактом является взаимодействие кислотных силанольных групп поверхности кремнезема с основными атомами азота привитых групп.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Несмотря на большое количество экспериментального материала, вопрос о строгом описании этих взаимодействий и возможности проведения на его основе предрасчета сорбционных равновесий проработан недостаточно [4, 5]. Одним из путей решения

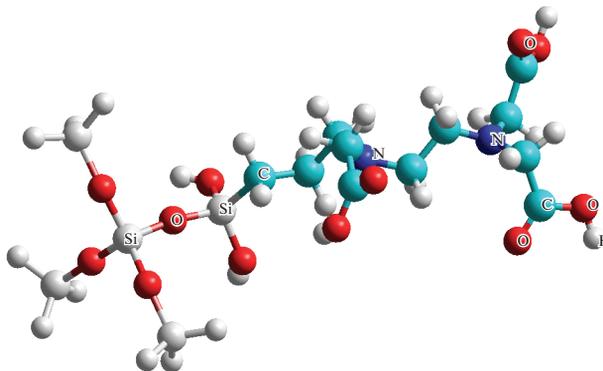


Рис. 1. Поверхностный комплекс *N*-(пропил)этилендиаминтриуксусной кислоты с минимальным представителем кремнезема группировкой $\text{Si}-(\text{OSiH}_3)_3\text{O}-$.

проблемы является модельный расчет энергий протонирования привитых структур с кластерами кремнеземной поверхности. Первоначально целесообразно рассмотреть привитые молекулы со слабоосновным азотом. В качестве модели для рассмотрения в данной публикации выбрана структура с привитой *N*-(пропил)этилендиаминтриуксусной кислотой. Это распространенный комплексон, прививка которого на поверхность позволяет усилить ее сорбционную активность по отношению к ионам металлов. Имеющиеся экспериментальные данные говорят о слабых взаимодействиях подобных веществ с поверхностными силанольными группами.

МЕТОДИКА

Модели строились с использованием графического редактора пакета HyperChem [6] поэтапно через ряд промежуточных стадий. При этом на каждом этапе число оптимизируемых параметров было относительно небольшим, что позволяло достаточно быстро реализовать процедуру оптимизации с максимальным градиентом $0.01 \text{ ккал/моль} \cdot \text{Å}$. Первые три модели отличаются друг от друга размером фрагмента, представляющего поверхность кремнезема. На рис. 1 представлена такая модель с минимальным поверхностным кластером. Подробную информацию о представительных кластерах поверхности кремнезема можно найти, например, в работе [7], и опыте авторов по построению поверхностных комплексов SiO_2 со сложными органическими молекулами в работе [8].

Протолитические свойства моделей были оценены по простейшей методике, основанной на расчете энергий протонирования и депротонирования. Эти энергии приравнивались к разности полных энергий нейтральной модели и заряженной модели с присоединенным (удаленным) ионом H^+ [9].

По результатам наших неэмпирических расчетов, приведенных в [9], энергия протонирования жестких моделей SiO_2 по атому кислорода в составе поверхностных O–H-групп и по мостиковому кислороду достаточно близки и равны соответственно 882 и 869 кДж/моль.

Полуэмпирические расчеты дают существенно разнящиеся значения энергий протонирования. Одинаково то, что протонирование по мостиковому кислороду связано с меньшим энергетическим эффектом, как и в случае неэмпирических расчетов. Соответствующие данные для модели на рис. 1 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Энергии протонирования поверхности кремнезема в кДж/моль по данным полуэмпирических расчетов

	Протонирование по гидроксильной группе $\text{Si}-\text{OH}-\text{H}^+$	Протонирование по мостиковому кислороду $\text{Si}-\text{O}_\text{M}-\text{Si}$
Параметры PM3 Программа Hyper Chem	946.3	928.1
Параметры MNDO программа Hyper Chem	760.6	739.7
Параметры PM7 Программа MOPAC	580.9	565.4

Из данных табл. 1 следует, что применение полуэмпирических методов неэффективно для установления абсолютных значений энергий протонирования. Имеет смысл только сопоставительный эксперимент в рамках одного метода.

Расчет электростатического потенциала для поверхностного комплекса, приведенного на рис. 1, показал наиболее вероятные центры протонной атаки (рис. 2).

В соответствии с этим распределением, центрами протонной атаки выбирались атомы кислорода, связанные двойной связью с атомами углерода (на рис. 1 и 2 внизу и вверху справа).

При расчете депротонированной модели удалялся один из атомов водорода, и заряд полагался равным -1 . Помимо изменений полной энергии нами отслеживались также изменения в распределении зарядов (рассчитанных по Малликену [10]) для наиболее

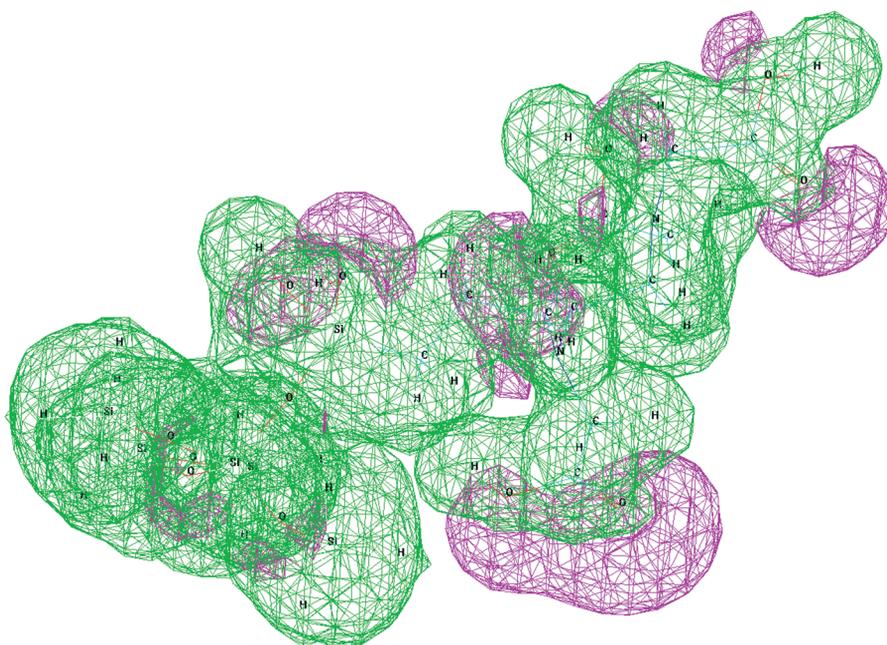


Рис. 2. Распределение потенциала для модели с максимальным представительством кремнезема; розовым цветом показаны области отрицательного потенциала.

Таблица 2. Энергии протонирования поверхности кремнезема в ккал/моль по данным полуэмпирических расчетов методом ПДДП (MNDO)

Расчетные значения, ккал/моль	Исходная модель	После протонирования	После депротонирования
Полная энергия	$E_{\text{полн}} = -151417.9$	-151570.4	-151115.48
Энергия связывания	$E_{\text{связ}} = -5754.34$	-5632.31	-5726.49
Теплота образования	$dH = -830.746$	-656.60	-855.02

Таблица 3. Энергии протонирования поверхности кремнезема в ккал/моль для кластера состава $\text{Si-O}(\text{SiH}_3)_2\text{-O-SiH}_2\text{-OSiH}_3$

	До протонирования	После протонирования	После депротонирования
Полная энергия	$E_{\text{полн}} = -161593.5$	-161746.1	-161290
Энергия связывания	$E_{\text{связ}} = -6139.64$	-6028.12	-6111.6
Теплота образования	$dH = -943.84$	-770.21	967.96

важных, с химической точки зрения, атомов. При необходимости дополнительно анализировалась информация о значениях энергии связывания и теплоты образования моделей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для квантовохимических расчетов было решено использовать три полуэмпирических метода, упомянутых в табл. 1.

1. Расчеты методом MNDO

В начале исследования нами был выбран полуэмпирический метод ПДДП (MNDO), результаты использования которого даны в табл. 2.

Таким образом, энергия протонирования равна -638.65 кДж/моль (понижение энергии модели), а изменение теплоты образования составляет $+729.13$ кДж/моль.

Энергия депротонирования $+1905$ кДж/моль (повышение полной энергии). Теплота образования при этом возрастает на 101.8 кДж/моль.

Анализ перераспределения зарядов на атомах, произошедшего в результате протонирования можно провести на основе информации, представленной на рис. 2. Очевидно, что перераспределение затрагивает достаточно большую часть молекулы, прилежащую к месту протонирования, и приводит к симметризации области протонирования с образованием двух одинаковых C–O–H связей.

Качественно сходны результаты для модели с увеличенной до кластера состава $\text{Si-O}(\text{SiH}_3)_2\text{-O-SiH}_2\text{-OSiH}_3$ кремнеземной части (табл. 3).

Энергия протонирования -639.3 кДж/моль, изменение теплоты образования $+725.63$ кДж/моль.

Энергия депротонирования $+1266.3$ кДж/моль, увеличение теплоты образования 101.5 кДж/моль.

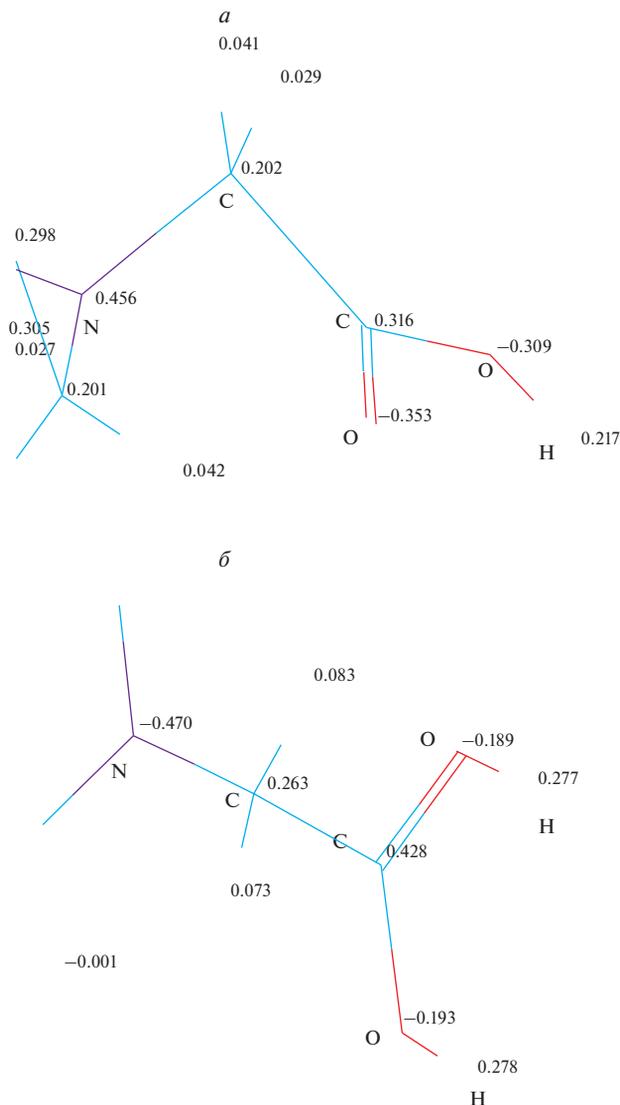


Рис. 3. Заряды на атомах, рассчитанные по Малликену, в области протонирования: а) фрагмент модели до и б) после протонирования.

Модель с максимальным представительством кремнезема показана на рис. 4. Расчетные значения: $E_{\text{пр}} = 689.5$ кДж/моль, изменение теплоты образования – +424.4 кДж/моль.

Перераспределение заряда при протонирование этой модели иллюстрируется на рис. 5.

Таким образом, три модели с различным представительством кремнезема дают как одинаковые количественные оценки энергии протонирования, так и качественно одинаковое перераспределение заряда в этой реакции. Следовательно, можно считать

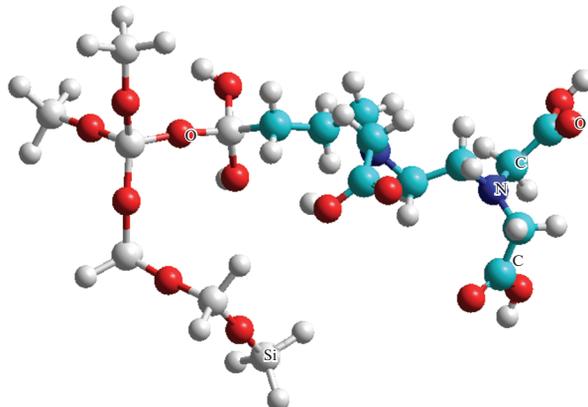


Рис. 4. Модель поверхностного комплекса с наибольшим фрагментом, представляющим поверхность SiO_2 (расчет MNDO Hyper Chem).

представительность матрицы кремнезема в модели комплекса достаточной и не влияющей на оценку протолитических свойств модели в целом.

2. Расчеты методом PM3

При расчетах методом PM3 в качестве пробных взяты охарактеризованные выше модели оптимизированные методом МПДДП и далее проводилась их оптимизация по энергии уже с параметрами PM3 [11].

В результате такой “дооптимизации” качественный вид нейтральной модели с максимальным участием SiO_2 (рис. 4) не изменяется. Однако для протонированных моделей результаты отличаются. В зависимости от выбранного центра протонирования формируются различные модели. При этом возможно образование водородной связи привитой молекулы с поверхностью кремнезема. Этот результат не изменяется при достройке фрагмента, представляющего SiO_2 , до более реалистичного (рис. 6).

Для моделей без образования водородных связей энергия протонирования равна 691.13 кДж/моль и практически совпадает со значением, полученным методом MNDO.

Образование водородной связи приводит к существенному увеличению энергии протонирования (917.7 кДж/моль). На рис. 7 выделена область образования водородной связи.

Расстояния: $\text{O}_1\text{—H}$, равное 1.6 Å и $\text{O}_2\text{—H}$, равное 1.00 Å, характерны для водородной связи.

Далее был проведен модельный эксперимент обратного процесса депротонирования, у протонированной модели с водородными связями убран протон и вновь проведена оптимизация геометрии. В итоге была получена нейтральная по заряду модель, в которой, в отличие от приведенной на рис. 4, сохранилась водородная связь. Геометрия модели при этом близка к приведенной на рис. 6.

Энергетические же характеристики этих двух моделей: полная энергия, энергия связывания и теплота образования практически одинаковы.

3. Расчет с параметрами PM7

Развитие полуэмпирических методов расчета в квантовой химии продолжается до настоящего времени. Наиболее последовательно их применение проводится в про-

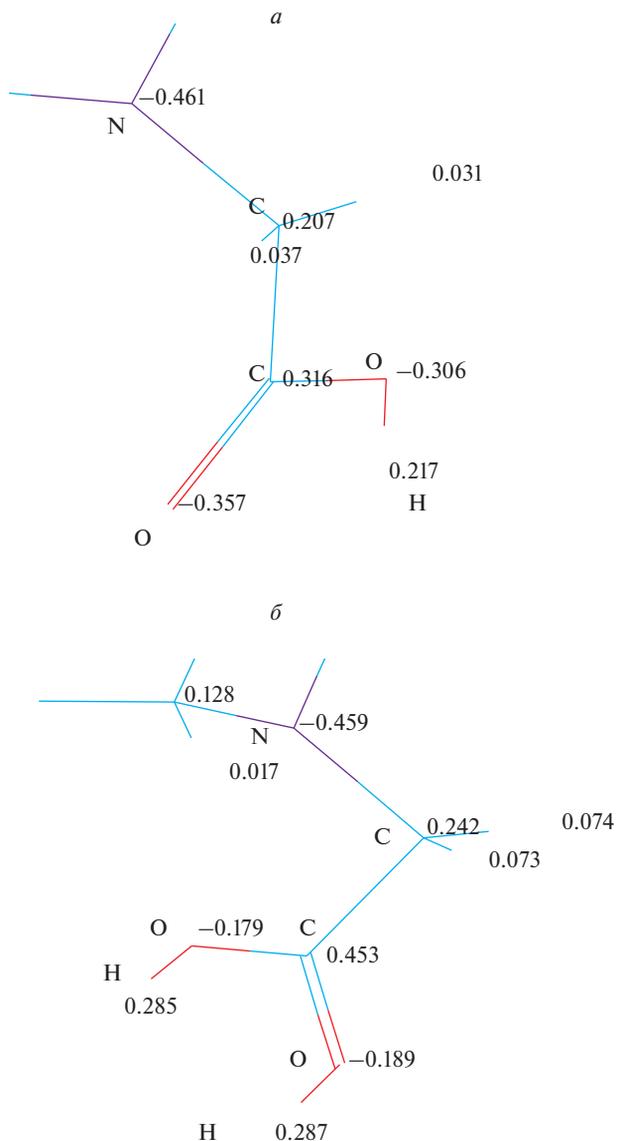


Рис. 5. Заряды на атомах для фрагмента модели с максимальным представителем кремнезема, рассчитанные методом ПДДП; *а* – до протонирования, *б* – после протонирования.

грамме МОРАС [12]. Последний набор параметров РМ7 был получен в 2013 г. [13] и к настоящему времени прошел достаточно успешную апробацию (см., например, [14, 15]). В качестве исходной для расчетов, проведенных с использованием МОРАС и параметрами РМ7, была взята непротонированная модель (без образования водородных связей), оптимизированная с параметрами РМ3 (рис. 4). В независимости от выбора центра протонирования после оптимизации с параметрами РМ7 образовывался по-верхностный комплекс с водородной связью. Энергия протонирования при этом со-

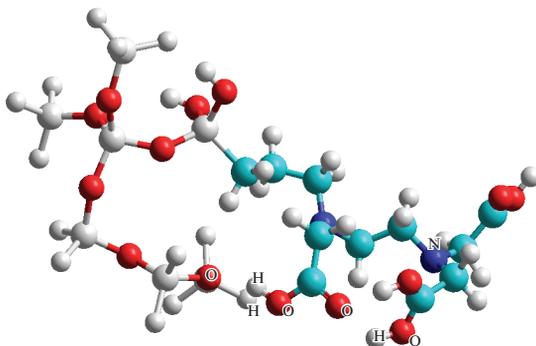


Рис. 6. Максимальная по размеру модель в процессе протонирования сворачивается за счет образования водородных связей (расчет с параметрами РМ3).

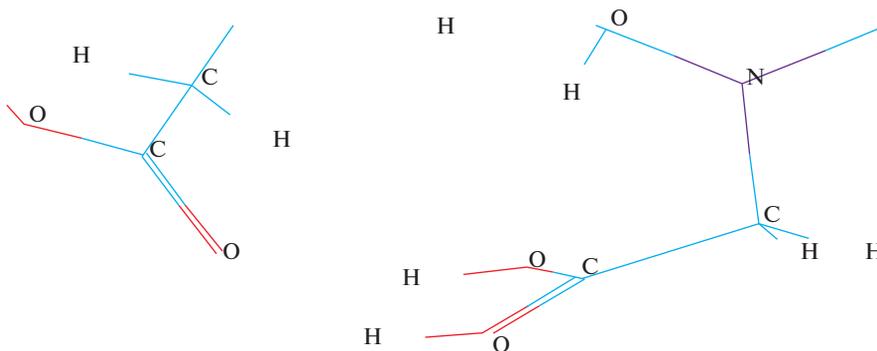


Рис. 7. Область образования водородной связи O_2-H-O_1 .

ставляла примерно 650 кДж/моль, что хорошо согласуется с приведенными выше данными, полученными с другими наборами параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модельный эксперимент, основанный на полуэмпирических квантовохимических расчетах, свидетельствует о том, что протонирование кремнезема, модифицированного молекулами со слабоосновным азотом, может сопровождаться формированием различных по строению поверхностных комплексов, в том числе с образованием водородных связей. Значения энергий протонирования при этом значительно изменяются, что может являться причиной различий в константах протонирования фиксируемым экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин В.Г. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003.
2. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1988.
3. Лыгин В.И. Модели “жесткой” и “мягкой” поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнезёмов // Российский химический журн. 2002. XLVI. № 3. С. 12–18.

4. Шаров А.В., Филистеев О.В. Протолитические равновесия на поверхности кремнеземов, содержащих аминогруппы $V_2O_3-Na_2O-La_2O_3$ // Вестник Курганского госуниверситета. Серия: Естественные науки. 2011. 2. № 21. С. 103–110.
5. Попов И.С., Шаров А.В. Синтез и адсорбция хлорметилдиметилхлорсилана и дихлорметилдиметилхлорсилана на кремнеземной поверхности // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Труды XI Российского семинара. г. Курган. 2012. С. 73.
6. Hyper Chem version 8.10 URL: <http://www.hyper.com/index.html>.
7. Лыгин В.И. Молекулярные модели поверхностных структур кремнеземов // Журн. физической химии. 1997. 71. № 10. С. 1735–1742.
8. Воронцов Б.С., Шаров А.В. Визуализация процесса сборки на поверхности силикагеля и квантовохимическая оценка свойств поверхностного комплекса с имидоуксусной кислотой // Вестник Курганского университета. Серия: Естественные науки. 2015. 38. № 4. С. 80–83.
9. Воронцов Б.С., Шаров А.В. Квантовохимическая оценка энергий протонирования поверхности кремнеземов на наноразмерных моделях // Наука и мир. 2014. 12. № 8. С. 30–33.
10. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comp. Chem. 1989. 10. № 2. P. 205–220.
11. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
12. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://openmopac.net>.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modification to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. // J. Molecular Modeling. 2013. 1. № 1. P. 1–32.
14. Каткова Е.В., Оферкин И.В., Сулимов В.Б. Применение квантово-химического полуэмпирического метода PM7 для разработки новых ингибиторов урокиназы // Вычислительные методы и программирование. 2014. 15. С. 258–273.
15. Воронцов Б.С., Москвин В.В. Кольцевые молекулярные фрагменты оксидов системы $V_2O_3-Na_2O-La_2O_3$ по данным квантовохимического моделирования // Вестник Курганского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2015. 38. № 4. С. 77–80.

**ANALYSIS OF PROTONATION MECHANISMS
FOR MODELS OF SURFACE COMPLEXES
N-(PROPYL)ETHYLENEDIAMINTRIACETIC ACID WITH SILICA**

I. A. Babina², B. S. Vorontsov¹, V. V. Moskvina¹, I. N. Grekhov², A. O. Babin²

¹*Kurgan state University, Kurgan, Russia*

²*South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia*

Due to the use of sorbents in various fields of science, technology and in everyday life, the development of new materials with sorption properties is of interest. Amorphous silica was chosen to study the properties of modified sorbents. Since there are problems of strict description of the interactions of the silica surface with grafted structures, it was decided to use a model calculation of the protonation energies of the structure with grafted *N*-(propyl)ethylenediamintriacetic acid. It is shown that the model experiment based on semi-empirical quantum chemical calculations indicates that protonation of silica modified by molecules with weakly basic nitrogen is accompanied by the formation of surface complexes of different structure, including the formation of hydrogen bonds.

Keywords: silanol groups, molecular models, protonation, model experiment

REFERENCES

1. Lisichkin V.G. Khimiya privitykh poverkhnostnykh soyedineniy [Chemistry of grafted surface compounds]. M.: Fizmatlit, 2003. [In Russian].
2. Dunken Kh., Lygin V.I. Kvantovaya khimiya adsorbtsii na poverkhnosti tverdykh tel [Quantum chemistry of adsorption on the surface of solids]. M.: Mir, 1988. [In Russian].
3. Lygin V.I. Modeli "zhestkoy" i "myagkoy" poverkhnosti. Konstruirovaniye mikrostruktury poverkhnosti kremnezemov [Models of "hard" and "soft" surface. Constructing the microstructure of the surface of silica] // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2002. XLVI. № 3. P. 12–18. [In Russian].

4. Sharov A.V., Filisteyev O.V. Protoliticheskiye ravnovesiya na poverkhnosti kremnezemov, sodershashchikh aminogruppy $B_2O_3-Na_2O-La_2O_3$ [Protolytic equilibria on the surface of silicas containing amino groups $B_2O_3-Na_2O-La_2O_3$] // Vestnik Kurganskogo gosuniversiteta. Seriya: Yestestvennyye nauki. 2011. **2**. № 21. P. 103–110. [In Russian].
5. Popov I.S., Sharov A.V. Sintez i adsorbtsiya khlorometildimetilkhlorosilana i dikhlormetildimetilkhlorosilana na kremnezemnoy poverkhnosti [Synthesis and adsorption of chloromethyl dimethylchlorosilane and dichloromethyl dimethylchlorosilane on a silica surface] // Komp'yuternoye modelirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov. Trudy XI Rossiyskogo seminar. Kurgan. 2012. P. 73. [In Russian].
6. Hyper Chem version 8.10 URL: <http://www.hyper.com/index.html>
7. Lygin V.I. Molekulyarnyye modeli poverkhnostnykh struktur kremnezemov [Molecular models of surface structures of silicas] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1997. **71**. № 10. P. 1735–1742. [In Russian].
8. Vorontsov B.S., Sharov A.V. Vizualizatsiya protsessa sborki na poverkhnosti silikagelya i kvantovokhimicheskaya otsenka svoystv poverkhnostnogo kompleksa s imidouksusnoy kislotoy [Visualization of the assembly process on the surface of silica gel and quantum-chemical evaluation of the properties of the surface complex with imidoacetic acid] // Vestnik Kurganskogo universiteta. 2015. **38**. № 4. P. 80–83. [In Russian].
9. Vorontsov B.S., Sharov A.V. Kvantovokhimicheskaya otsenka energiy protonirovaniya poverkhnosti kremnezemov na nanorazmernykh modelyakh [Quantum-chemical estimation of the energies of protonation of the surface of silica on nanoscale models] // Nauka i mir. 2014. **12**. № 8. P. 30–33. [In Russian].
10. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comp. Chem. 1989. **10**. № 2. P. 205–220.
11. Stepanov N.F. Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya [Quantum mechanics and quantum chemistry]. M.: Mir, 2001. [In Russian].
12. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://openmopac.net>.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modification to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. **1**. № 1. P. 1–32.
14. Katkova Ye.V., Oferkin I.V., Sulimov V.B. Primeneniye kvantovo-khimicheskogo poluempiricheskogo metoda PM7 dlya razrabotki novykh ingibitorov urokinazy [Application of the quantum chemical semiempirical PM7 method for the development of new urokinase inhibitors] // Vychislitel'nyye metody i programmirovaniye. 2014. **15**. P. 258–273. [In Russian].
15. Vorontsov B.S., Moskvina V.V. Kol'tsevyye molekulyarnyye fragmenty oksidov sistema $B_2O_3-Na_2O-La_2O_3$ po dannym kvantovokhimicheskogo modelirovaniya [Ring molecular fragments of oxides of the $B_2O_3-Na_2O-La_2O_3$ system according to the data of quantum chemical modeling] // Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta. 2015. **38**. № 4. P. 77–80. [In Russian].