

ЭНЕРГИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И СТРУКТУРА ПОЛИКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОФОСФАТОВ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2020 г. Р. А. Сакович^{1*}, А. Ю. Шаулов¹, Е. М. Нечволодова¹, Л. А. Ткаченко¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ruslan.sakovich@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2019;

после доработки 19.05.2019;

принята в печать 20.05.2019

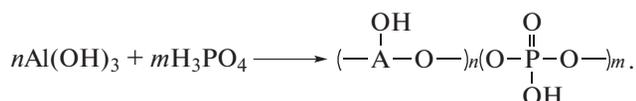
При помощи квантовохимического метода DFT (density functional theory) рассчитаны энергии взаимодействия фрагментов цепей алюмоборфосфата с молекулами воды и азотсодержащими соединениями. Проанализированы конформационные изменения мономерных звеньев алюмофосфата и молекулярных комплексов в процессе образования водородных связей. Рассмотрен процесс комплексообразования алюмоборфосфата с различными азотсодержащими соединениями, приводящий к вытеснению воды с “поверхности” цепи, и рассчитаны тепловые эффекты образования комплексов. Измерено влагопоглощение смесей олигомерного алюмоборфосфата с аминами при различных соотношениях компонентов.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, компьютерное моделирование, метод DFT, энергия водородной связи, амины, металлофосфат, поликомплексы, водопоглощение.

DOI: 10.31857/S0207401X2005009X

ВВЕДЕНИЕ

Металлофосфаты – водорастворимые олигомерные продукты химического взаимодействия гидроксида алюминия и фосфорной кислоты, полученные в соответствии с уравнением



Продукты поликонденсации таких фосфатов обладают негорючестью, высокой термо- и термостойкостью и находят широкое применение в металлургии, строительстве и при решении задач, связанных с получением высокотермостойких материалов [1–3]. Вместе с тем олигомерные металлофосфаты, обладающие активными гидроксильными группами, могут быть использованы для получения широкого круга неорганических и гибридных материалов различного назначения [4]. Необходимым условием получения таких материалов является удаление воды – не только “растворной”, но и окклюзированной на макромолекулах фосфатов. Первое достигается термической обработкой при температурах 100–150°C, удаление же окклюзированной воды требует более высоких температур, достигающих 250–300°C.

В работе рассмотрена возможность использования аминов, атомы азота которых образуют сильные

донорно-акцепторные связи с полиоксидами, для ускорения процесса удаления воды, окклюзированной на макромолекулах фосфатов [5, 6]. Квантовохимическими методами были рассчитаны энергии взаимодействия фрагментов цепей фосфатов с молекулами воды в процессе гидратации, а также с азотсодержащими соединениями. Проведено компьютерное моделирование конформационных изменений мономерного звена алюмофосфата и полученных комплексов в процессе образования водородных связей, а также рассчитаны тепловые эффекты, сопровождающие вытеснение воды с “поверхности” цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты выполнены методом DFT [7] (density functional theory) с функционалом bh-lyp [8] при помощи квантово-химического пакета Turbomole с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [9]. Оптимизация геометрического строения проводилась в двойном-дзета-базисе SVP [10], для расчета энергий взаимодействия использовали абсолютные электронные энергии комплексов, рассчитанные в тройном-дзета-базисе TZVP [11]. В качестве модельной системы использовали металлофосфат ([Al]/[P] = 3) и 55%-ный водный раствор алюмоборфосфата

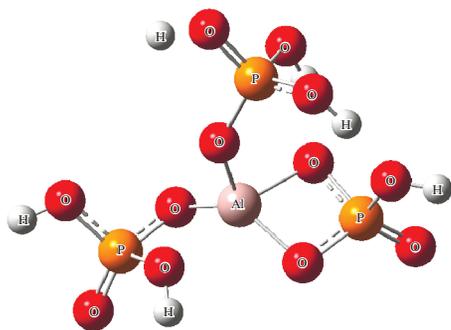


Рис. 1. Структура молекулы АФС.

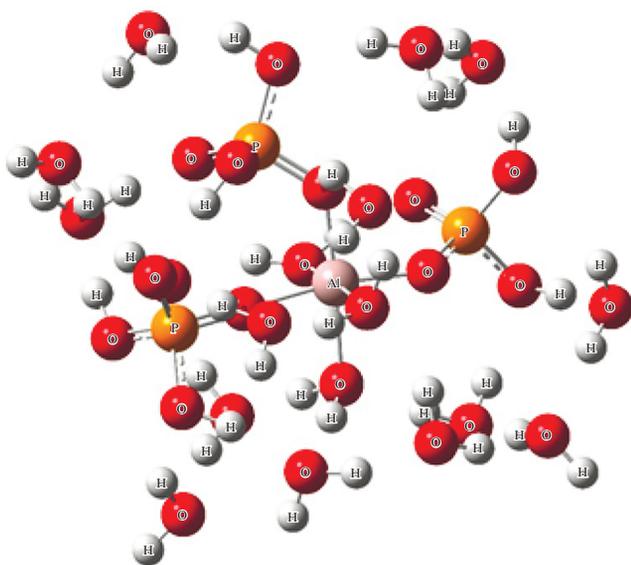


Рис. 2. Оптимальная структура комплекса мономерного звена АФС с 18 молекулами воды ($n = 18$).

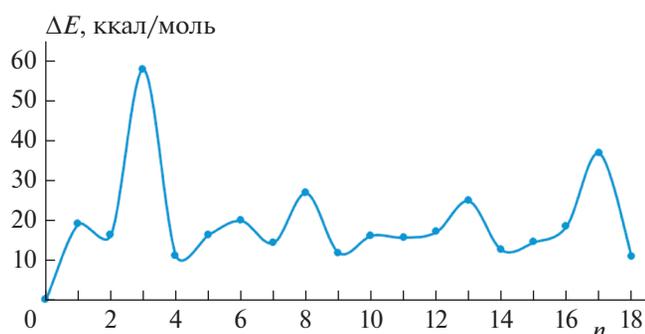


Рис. 3. Зависимость энергии присоединения молекулы воды от числа уже присоединенных молекул.

аналогичного состава (Торговый дом ВЗХР, г. Воскресенск, Россия). Влагопоглощение определяли при выдержке образцов в атмосфере с 98%-ной влажностью при комнатной температуре в течение 48 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построение сольватной оболочки алюмофосфата

С целью определения энергетического влияния аминов на процессы окклюзии воды на “поверхности” металлофосфата в процессе моделирования построена гидратная оболочка вокруг изолированного мономерного звена олигомерного алюмофосфата (АФС) Al/3P (рис. 1) и рассчитано изменение энергии системы при добавлении аминов. Предварительно для изолированной молекулы АФС в вакууме найдена оптимальная геометрическая конфигурация основного электронного состояния, а затем при последовательном добавлении к системе по одной молекуле воды оптимизирована геометрическая структура мономерного звена комплекса до полного заполнения первой сольватной оболочки алюмофосфата, что соответствует концентрации алюмофосфата в воде, равной 59 мас. %.

Структура комплекса алюмофосфата с 18 молекулами воды показана на рис. 2. В данном комплексе три молекулы воды образуют координационные связи с атомом алюминия, в то время как взаимодействие остальных молекул воды с алюмофосфатом сопровождается образованием водородных связей атомов водорода и кислорода гидроксильной группы воды с фосфатной группой: $\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{P}$ и $\text{H}_2-\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-\text{P}$.

Для каждого из полученных комплексов рассчитывали полную энергию комплекса и определяли ее убыль по мере введения в систему молекулы воды:

$$\Delta E(n) = E_n - E_{n-1} - E(\text{H}_2\text{O}),$$

где E_n – полная энергия комплекса алюмофосфата с n молекулами воды, $E(\text{H}_2\text{O})$ – энергия изолированной молекулы воды. Полученная зависимость $\Delta E(n)$ представлена на рис. 3.

По мере насыщения сольватной оболочки первые три молекулы воды образовывали координационную связь с атомами алюминия с энергиями 58, 27 и 25 ккал/моль при $n = 3, 8$ и 13 соответственно. Остальные же молекулы воды на каждом шаге итерации образовывали, как правило, по две новых водородных связи с кислородом и водородом фосфатных групп с суммарными энергиями в диапазоне от 11 до 20 ккал/моль.

Детальный анализ геометрического строения комплексов позволил разделить водородные связи на четыре типа:

- кислород молекулы воды образует водородную связь с алюминием. Такой тип связи реализуется при $n = 1$ и 5 ;
- водород молекулы воды образует связь с кислородом одной фосфатной группы, а кислород молекулы воды образует связь с водородом другой фосфатной группы. Этот тип комплексов реализуется при $n = 2$ и 9 ;
- водород и кислород образуют связь соответственно с кислородом и водородом одной и той

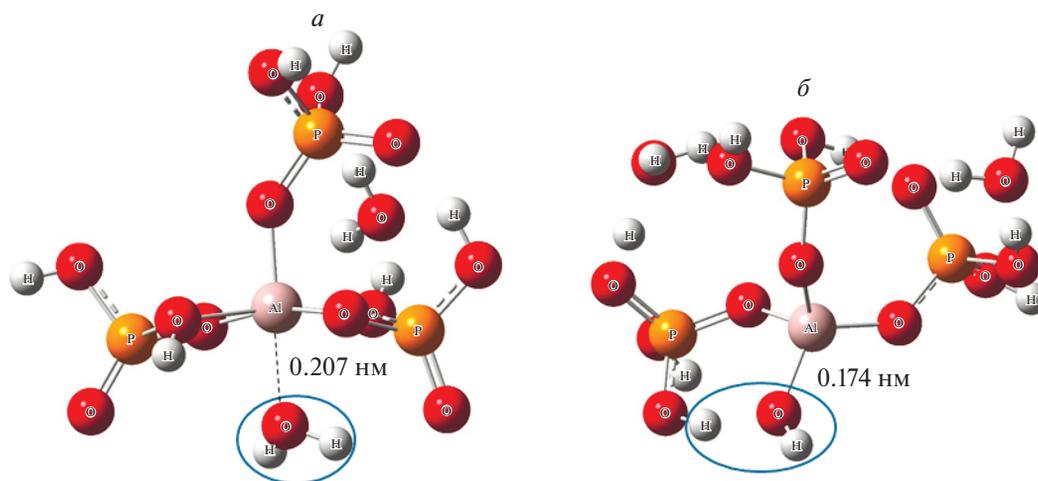


Рис. 4. Структуры комплексов алюмофосфата с 2 (а) и 3 (б) молекулами воды.

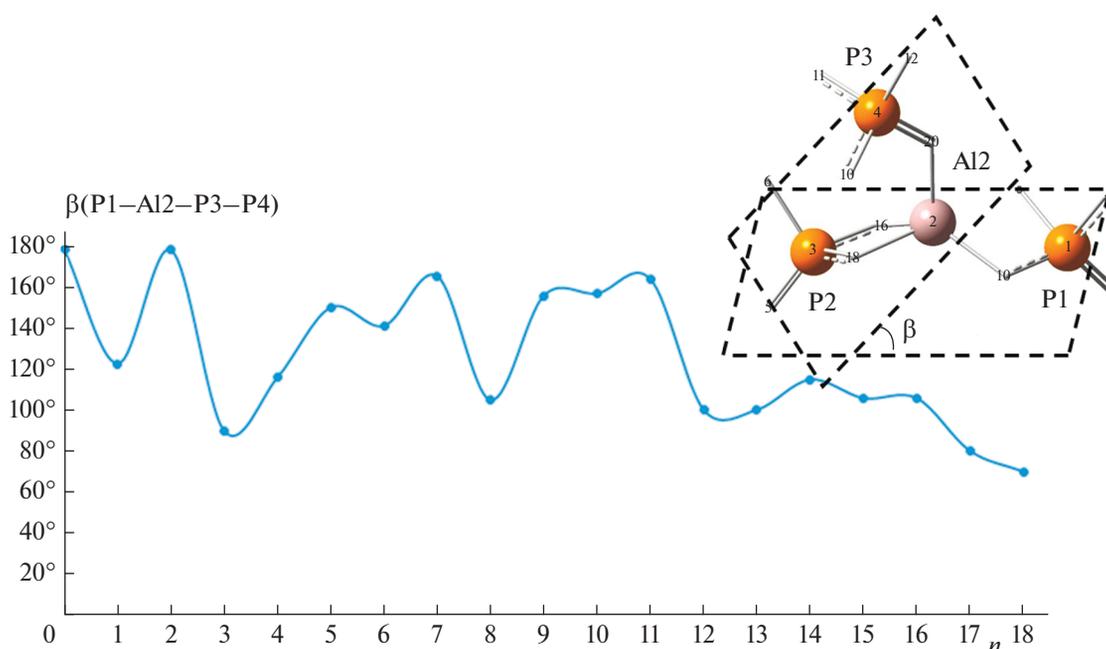


Рис. 5. Зависимость двугранного угла β (P1–Al2–P3–P4) от числа молекул воды.

же фосфатной группы, что наблюдается только при $n = 10$;

– во всех остальных случаях одна водородная связь образуется с фосфатной группой, а вторая – с молекулой воды.

Средняя суммарная энергия взаимодействия молекулы воды с АФС составила 20 ккал/моль.

На рис. 4 изображена геометрическая структура комплексов для $n = 2$ и 3. Видно, что при $n = 2$ молекула воды, выделенная овалом, образует водородную связь с алюминием длиной 0.207 нм, а при $n = 3$ происходит перенос протона с молекулы воды на алюмофосфат и образуется более прочная связь длиной 0.174 нм.

Вероятно, в представленной модели молекула воды может образовывать такую связь с алюминием только при $n = 3$ из-за конформационных особенностей алюмофосфата. Так, при $n = 1$ две связи Al–O–P лежат практически в одной плоскости, а третья связь перпендикулярна им. Однако при добавлении молекул воды происходит сближение гидроксильных групп фосфора друг с другом, в результате чего становится возможным перенос протона и, как следствие, образование связи.

Для того чтобы проследить за изменениями конформации алюмофосфата при образовании комплексов, исследована зависимость величины двугранного угла β (P1–Al2–P3–P4) от количества молекул воды (рис. 5). Как видно, минимумы

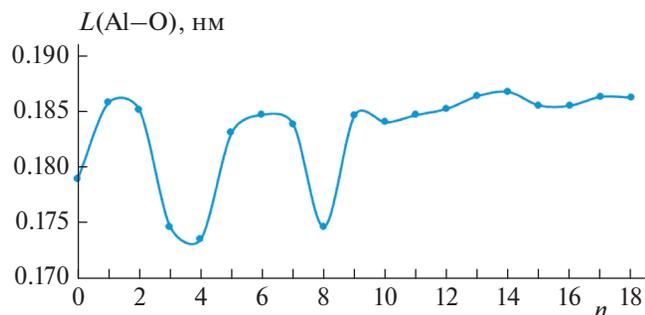


Рис. 6. Зависимость длины связи Al–O от числа молекул воды.

на графике точно совпадают с первыми тремя максимумами на графике рис. 3. Отсюда можно заключить, что при уменьшении величины двугранного угла β до 100° становится возможным эффективное образование координационной связи молекулы воды с алюминием. Как следствие, согласно нашей модели сольватация при $n = 3, 8$ и 13 сопровождается образованием допол-

нительной химической связи, после чего координационное число алюминия становится равным шести и происходит насыщение. Из рис. 5 также следует планомерное уменьшение угла β при увеличении количества молекул воды в окружении АФС.

Происходящие структурные изменения при образовании координационной связи молекул воды с алюминием может проиллюстрировать зависимость длины связи Al–O от n , представленная на рис. 6. Образование координационных связей с первыми двумя молекулами воды при $n = 3$ и 8 приводит к резкому сокращению длины связи Al–O на 6.7%, возвращающейся затем к нормальному значению. Следует отметить отсутствие зависимости длины связи P–OH– от числа молекул воды окружения: ее величина колеблется в пределах от 0.155 до 0.161 нм.

Взаимодействие алюмофосфата с азотсодержащими соединениями

После построения сольватной оболочки АФС было исследовано ее взаимодействие с азотсодер-

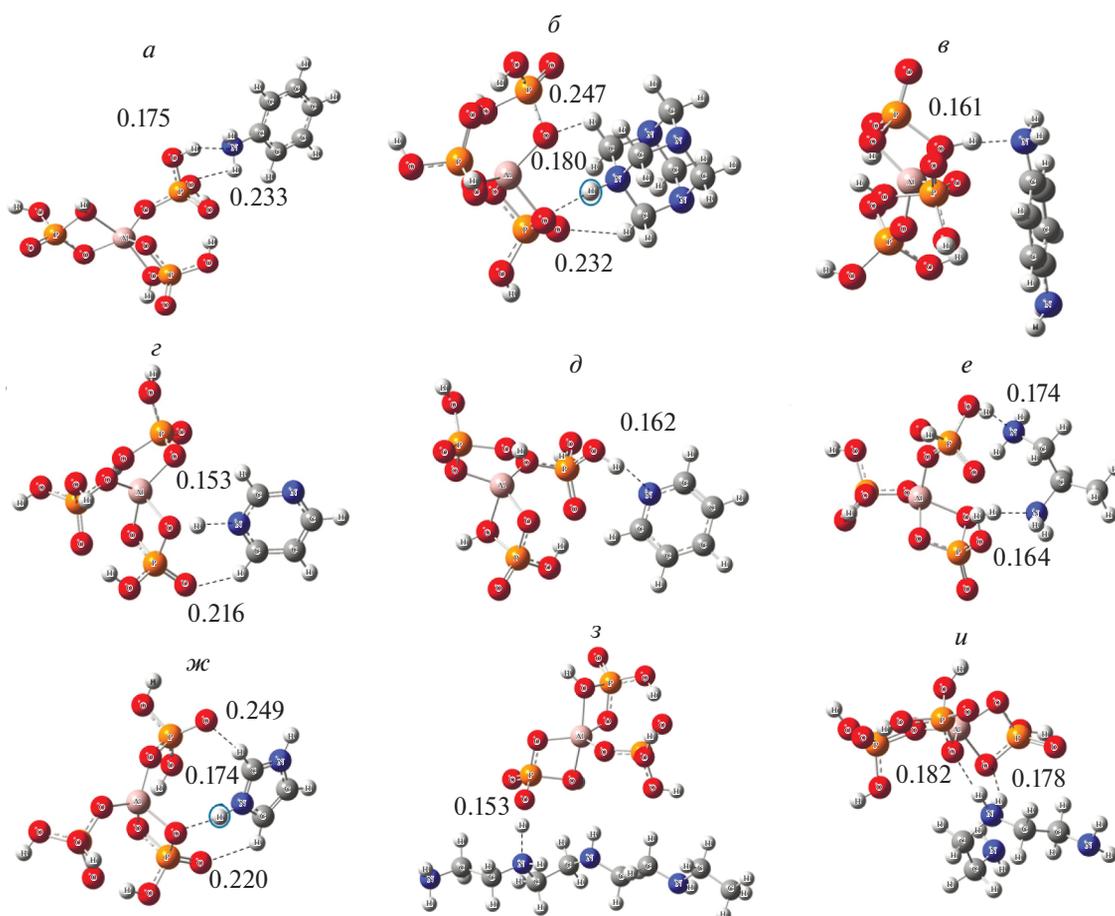


Рис. 7. Оптимальная геометрическая структура бимолекулярных комплексов АФС в вакууме с анилином (а), уротропином (б), п-фенилендиамином (в), пиримидином (г), диаминопропаном (е), имидазолом (ж), гексаметилендиамином (и).

Таблица 1. Энергия и длина водородных связей, образовавшихся в результате взаимодействия АФС с аминами в вакууме

Амин	Длина связей, нм	Суммарная энергия образовавшихся связей, ккал/моль	“Контактные” точки
Анилин	0.175 0.233	16.3	–P–OH...N– –P=O...H–
Уротропин	0.180 0.232 0.247 перенос протона	33.4	–P–OH...N– –P=O...H– –P=O...H–
п-ФДА	0.161	15.7	–P–OH...N–
Пиримидин	0.153 0.216	16.7	–P–OH...N– –P=O...H–
Пиридин	0.162	13.0	–P–OH...N–
Имидазол	0.174 0.220 0.249 перенос протона	31.6	–P–OH...N– –P=O...H– –P=O...H–
Диаминопропан	0.174 0.164	26.1	–P–OH...N– –P–OH...N–
Тетраэтилентетрамин	0.153	13.6	–P–OH...N–
Полиэтиленполиамин	0.182 0.178 перенос протона	35.0	–Al–O...H–N– –Al–O...H–N–

жащими соединениями (анилин, диаминопропан, п-фенилендиамин, имидазол, пиперидин, пиримидин, пиридин, уротропин) в вакууме и в водной среде. На рис. 7 приведены структуры комплексов, соответствующие минимумам на поверхности потенциальной энергии бимолекулярных соединений АФС с аминами в вакууме, и указаны длины (в нм) возникающих межмолекулярных водородных связей.

В табл. 1 представлены энергетические и геометрические характеристики связей, образовавшихся в результате взаимодействия АФС с аминами. Наибольшие суммарные энергии образовавшихся связей имеют уротропин, имидазол и полиэтиленполиамин благодаря образованию сразу двух или трех водородных связей и переносу протона с АФС на амин. Кроме того, полиэтиленполиамин – единственный амин, “точкой контакта” которого является кислород, связанный с атомом алюминия. Для всех остальных аминов наиболее выгодным является образование водородных связей с фосфатными группами АФС. В данном случае точный расчет длины каждой отдельной связи представляет крайне трудоемкую задачу, однако можно заключить, что связи –P–OH...N– АФС с аминами имеют длину 0.15–0.18 нм и энергию взаимодействия 13–17 ккал/моль. Связи же –P–O...H– имеют длину 0.21–0.25 нм и энергию 3–5 ккал/моль.

При добавлении аминов к АФС в водном окружении амин вытесняет несколько молекул воды с поверхности цепи, что сопровождается значительной перестройкой водной оболочки и выигрышем в энергии (табл. 2). Очевидно, что

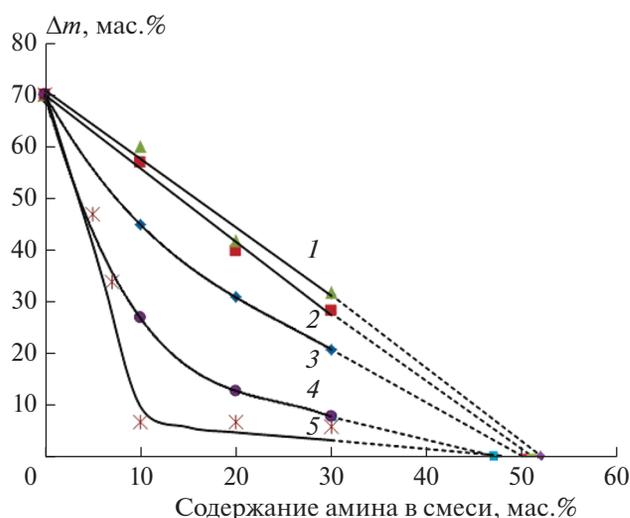


Рис. 8. Влагопоглощение поликомплексов алюмофосфата с аминами, полученных при $T = 130^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч: 1 – анилин, 2 – дициандиамид, 3 – имидазол, 4 – тетраэтилентетрамин, 5 – полиэтиленполиамин.

Таблица 2. Выигрыш энергии при введении амина в водную оболочку АФС

Амин	Полный выигрыш энергии при добавлении амина, ккал/моль
Анилин	9.6
Уротропин	19.1
п-ФДА	21.1
Пиримидин	12.7
Пиридин	18.1
Имидазол	10.6
Диаминопропан	11.2
Тетраэтилентетрамин	17.7
Полиэтиленполиамин	27.8

блокирование гидрофильных групп алюмофосфата должно приводить к большей его устойчивости к воде, что было проверено в экспериментах по влагопоглощению полученных образцов. С этой целью образцы водных растворов АФС с различными аминами были подвергнуты термической обработке при $T = 130^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч (скорость подъема температуры до заданной величины составляла $5^\circ/\text{мин}$), после чего их помещали в эксикатор с 98%-ной влажностью ($T = 20^\circ\text{C}$, 48 ч).

Полученные данные отражают снижение влагопоглощения с повышением концентрации амина, при этом наибольший эффект наблюдается при использовании первичных аминов тетраэтилентетрамина и полиэтиленполиамин (рис. 8). Как видно из табл. 2 уменьшение влагопоглощения хорошо коррелирует с выигрышем в энергии при взаимодействии с азотсодержащими соединениями, что свидетельствует в пользу взаимосвязи этих двух параметров.

Полученные данные позволяют оценить соотношение мономерных звеньев алюмофосфата (а.е.м. = 281) и молекул наиболее эффективных аминов – тетраэтилентетрамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ (а.е.м. = 116) и полиэтиленполиамин ($\text{HN}-\text{CH}_2-$

$\text{CH}_2)_n-(\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_m$ (а.е.м. = 98) для случая минимального влагопоглощения. В соответствии с расчетом молярное соотношение мономерное звено АФС/амин больше единицы, что отражает недостаток содержания амина для полного исключения влагопоглощения. Аналогичный вывод верен и для других аминов. Массовое соотношение АФС/амин при нулевом поглощении влаги, полученное экстраполяцией кривых зависимости влагопоглощения от состава поликомплексов, составляет $\sim 50/50$.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки России (тема 45.11, 0082-2014-0009, № АААА-А17-117040610309-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голынкин–Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г., Скобло Л.И. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. Л.: Химия, 1968.
2. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976.
3. Копейкин В.А., Клементьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М: Металлургия, 1986.
4. Шаулов А.Ю. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2014.
5. Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Глаголев Н.Н., Мотьякин М.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 82.
6. Нечволодова Е.М., Грачев А.В., Сакович Р.А., Владимиров Л.В., Шашкин Д.П., Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 66.
7. Gross E.K.U., Kohn W. // Adv. Quantum Chem. 1990. V. 21. P. 255.
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
9. Furche F., Ahlrichs R., Hattig C., Klopper W., Sierka M., Weigend F. // Comput. Mol. Sci. 2014. V. 4. P. 91.
10. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
11. Mentel L.M., Baerends E.J. // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 1. P. 252.