

УДК 539

## ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ Н-ПРОПИЛАМИН И ХЛОРОВОДОРОД

© 2001 Ю.В.Холин, О.А.Жикол, Д.С.Коняев, Ю.В.Шабаева

С помощью квантово-химических расчетов *ab-initio* (HF 6-31G (d,p)) изучены процессы гидратации нейтральных и протонированных молекул *н*-пропиламина. Исследована гидратация в системах *н*-пропиламин + HCl. Рассмотрены как процессы с участием индивидуальных молекул *н*-пропиламина, так и фрагментов *н*-пропиламина, включенных в состав кремнийорганического модельного соединения. Установлено, что процессы гидратации нейтральной молекулы *н*-пропиламина существенно отличаются от гидратации катиона CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> или от процессов гидратации, происходящих в системе *н*-пропиламин + HCl. Исследование кремнийорганического соединения, моделирующего свойства реагентов на поверхности аминокремнеземов, показало, что характеристики *н*-пропиламина в составе модельной молекулы и индивидуальных частиц близки. Результаты квантово-химического моделирования согласуются с выводами о свойствах привитого слоя аминокремнеземов, сделанных на основе количественного физико-химического анализа.

Наиболее распространенный класс функционализированных органокремнеземов, обладающих комплексообразующими свойствами, – аминокремнеземы (кремнеземы, на поверхности которых ковалентно закреплены алифатические амины) [1-3]. Они используются в качестве сорбентов, для создания гетерогенных металлокомплексных катализаторов, как неподвижные фазы в хроматографии и др. [3-7]. Сложность прогнозирования свойств аминокремнеземов на стадии синтеза, выбора оптимальных условий их использования обусловлена тем фактом, что свойства функционализированных кремнеземов невозможно представить как сумму свойств кремнеземного носителя и закрепленного реагента, особенно в случае, когда выражено взаимодействие слабокислых остаточных силанольных групп с привитыми лигандами основной природы. Результаты спектральных исследований (ИК-, ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si) [2,8-10] и данные об особенностях равновесий сорбции компонентов растворов аминокремнеземами [11-14] сформировали представления о преимущественно кластерной (островковой) топографии поверхности сорбентов, существовании арочных поверхностных структур, резком снижении основности лигандов при закреплении, существенном влиянии состояния гидратации приповерхностного слоя и типа фонового электролита в растворе на свойства иммобилизованных реагентов [2,3,11,15-18]. Эти выводы, преимущественно, носят феноменологический и эмпирический характер, а моделированию свойств аминокремнеземов на микроуровне посвящены лишь единичные публикации [19,20], причем квантово-химические расчеты выполнены полуэмпирическими методами, не всегда гарантирующими надежность получаемых оценок.

В настоящей работе поставлена задача на основе *ab initio* квантово-химических расчетов сравнить особенности гидратации нейтральных, протонированных и гидрохлорированных молекул алифатического амина и молекул, находящихся в условиях, близких к существующим на поверхности аминокремнеземов.

В качестве исследуемого амина выбран *н*-пропиламин как реагент, чаще всего закрепляемый на поверхности кремнезема. Характерная черта аминокремнеземов – соседство на поверхности привитых аминов и остаточных силанольных групп. С учетом этого обстоятельства вторым объектом исследования стало модельное кремнийорганическое соединение



молекула минимального размера, в состав которой входят все структурные элементы, характерные для аминокремнеземов (силанольная, силоксановая группы и аминопропильный фрагмент). Оптимизация геометрии систем выполнена в приближении Хартри-Фока в базисе 6-31G(d,p) с использованием программы GAMESS [21] для частиц в вакууме. Найденные геометрические конфигурации являются (по меньшей мере локальными) минимумами адиабатической поверхности потенциальной энергии, что проверено расчетом нор-

мальных мод колебаний в том же приближении. Использованный для расчетов Попловский базисный набор 6-31G(d,p) является приемлемым минимумом для описания геометрических характеристик водородной связи и *de facto* стандартом для расчетов больших систем, не призванных количественно воспроизводить энергетические характеристики. По той же причине в базисном наборе отсутствуют диффузные функции при описании аниона хлора, а также не выполнена коррекция ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE). Энергетика изучаемых систем в основном определяется электростатическими взаимодействиями (водородные связи), поэтому выход за рамки приближения Хартри-Фока не внесет принципиальных изменений в качественные результаты работы.

### Гидратация н-пропиламина и катиона н-пропиламмония

В табл.1 приведены рассчитанные энергии последовательного присоединения молекул воды ( $E_{\text{гидр},i}$ ) к н-пропиламину и к катиону н-пропиламмония. Здесь и далее  $E_{\text{гидр},i}$  рассчитаны как

$$E_{\text{гидр},i} = E\{Q+i \text{H}_2\text{O}\} - E\{Q+(i-1) \text{H}_2\text{O}\} - E\{\text{H}_2\text{O}\}, \quad (1)$$

где  $Q$  – частица, содержащая н-пропиламин,  $i$  – число молекул воды в системе,  $E$  – рассчитанная энергия системы, соответствующая ее оптимальной геометрии. Полученные значения являются оценочными для нулевой температуры, поскольку мы пренебрегли энергией нулевых колебаний систем; ее учет связан с вычислительными трудностями ввиду ангармоничности колебаний в слабосвязанных системах. Последовательные энергии гидратации н-пропиламина по абсолютной величине растут, тогда как для н-пропиламмония наблюдается обратная тенденция. В системе (н-пропиламин + H<sub>2</sub>O) ближайший контакт амин – вода осуществляется между атомом азота и атомом водорода молекулы воды. При введении в систему второй молекулы воды структура стабилизируется за счет водородной связи, возникающей между молекулами воды, и лишь при добавлении третьей молекулы становится значимым контакт атома водорода аминогруппы и атомов кислорода молекул воды (табл.1), а структура становится арочной (циклической) (рис.1). Условной характеристикой основности лиганда может служить маллигеновский заряд ( $\delta$ ) на атоме-электронодоноре. Легко видеть, что с введением молекул воды абсолютные значения зарядов на атоме азота,  $\delta(N)$ , увеличиваются. В отличие от н-пропиламина, в случае н-пропиламмония последовательные энергии гидратации уменьшаются (табл.1), а способ координации молекул воды меняется: ближайшие контакты существуют между атомами водорода аминогруппы и атомами кислорода молекул воды (рис.2). Естественно, основность атома азота в катионе существенно снижается, но по мере гидратации  $\delta(N)$  уменьшаются, приближаясь уже в системе с двумя молекулами воды к значению, рассчитанному для индивидуальной молекулы н-пропиламина.

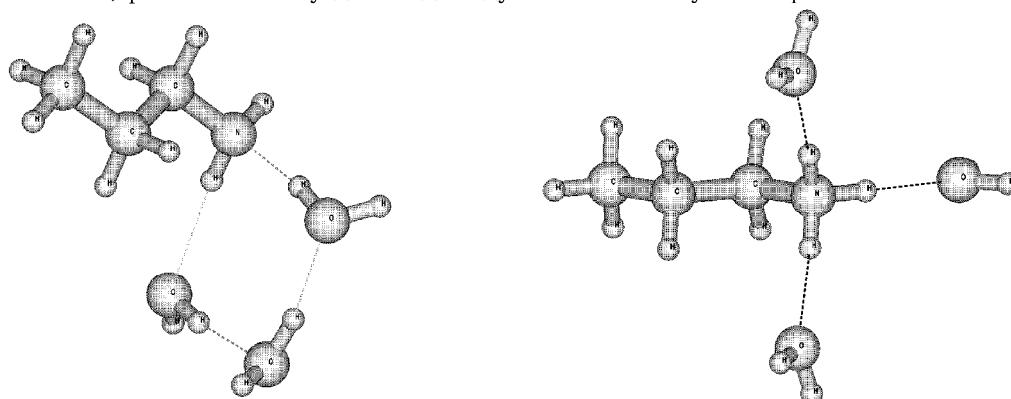


Рис.1. Геометрическая структура системы (н-пропиламин + 3 H<sub>2</sub>O).

Рис.2. Геометрическая структура системы (катион н-пропиламмония + 3 H<sub>2</sub>O).

Сравнение энергетических характеристик и геометрических структур изученных систем показывает, что гидратация нейтральных молекул и катиона существенно различаются: различны контакты амин – вода, только в случае н-пропиламина формируется арочная структура и наличествуют водородные связи между молекулами воды.

**Таблица 1.** Результаты моделирования систем (*n*-пропиламин + *i* H<sub>2</sub>O) и (катион *n*-пропиламмония + *i* H<sub>2</sub>O)

| Число молекул воды, <i>i</i> | <i>n</i> -пропиламин                                 |        |                              |                               | <i>n</i> -пропиламмоний                              |        |                              |                               |
|------------------------------|--|--------|------------------------------|-------------------------------|--|--------|------------------------------|-------------------------------|
|                              | E <sub>гидр,<i>i</i></sub> <sup>0</sup> , ккал/ моль | δ(N)   | Ближайший контакт r(N–H), A* | Ближайший контакт r(H–O), A** | E <sub>гидр,<i>i</i></sub> <sup>0</sup> , ккал/ моль | δ(N)   | Ближайший контакт r(N–H), A* | Ближайший kontakt r(H–O), A** |
| 0                            |  | -0.700 |                              |                               |  | -0.631 |                              |                               |
| 1                            | -7.2   | -0.741 | 2.09                         | 3.42                          | -18.7  | -0.666 | 3.48                         | 1.81                          |
| 2                            | -9.1   | -0.770 | 2.03                         | 2.94                          | -15.9  | -0.693 | 3.51                         | 1.86                          |
| 3                            | -10.6  | -0.790 | 1.95                         | 2.165                         | -13.9  | -0.718 | 3.55                         | 1.89                          |

\* Контакты между атомами азота и атомами водорода молекул воды;

\*\* Контакты между атомами водорода аминогруппы и атомов кислорода молекул воды.

Учитывая значительные вычислительные сложности, сопряженные с моделированием методами *ab initio* свойств поверхности аминокремнеземов на основе кластерного подхода, мы полагаем, что таким расчетам должно предшествовать подробное исследование свойств модельных молекул, подобных выбранному нами кремнийорганическому соединению L. Несмотря на включение в его состав силоксановой и силенольной группировок, рассчитанные значения E<sub>гидр,*i*</sub> близки к оценкам, полученным для индивидуальных молекулы *n*-пропиламина и катиона *n*-пропиламмония (табл.2). Вместе с тем, наличие в одной молекуле слабоосновной и слабокислотной группировок способствует, даже в отсутствие молекул воды, формированию арочных структур (что подтверждают расстояния между атомом азота и атомом кислорода силенольной группы в равновесной геометрии, табл.2), причем вводимые в систему молекулы воды закрепляют отмеченную тенденцию, встраиваясь в эти структуры. Судя по значениям δ(N) (табл.2), основность атомов азота в модельном соединении мало отличается от основности азота в *n*-пропиламине. Результаты моделирования систем (LH<sup>+</sup> + *i* H<sub>2</sub>O) (табл.2) указывают на близость свойств индивидуального иона *n*-пропиламмония и иона, входящего в состав модельной молекулы. Пожалуй, основной особенностью можно считать появление арочной структуры. При введении молекул воды непосредственные контакты силенольной и аминогрупп заменяются опосредованными, через молекулу воды. По мере гидратации L и LH<sup>+</sup> геометрическая структура систем, заряды на атомах азота, кислорода и кремния систем сближаются.

**Таблица 2.** Результаты моделирования систем (L + *i* H<sub>2</sub>O) и (LH<sup>+</sup> + *i* H<sub>2</sub>O)

| Число молекул воды, <i>i</i> | L                                       |        |                              |          | LH <sup>+</sup>                         |        |                              |          |
|------------------------------|---|--------|------------------------------|----------|---|--------|------------------------------|----------|
|                              | E <sub>гидр,<i>i</i></sub> , ккал/ моль | δ(N)   | Ближайший контакт r(H–O), A* | r(N–O)** | E <sub>гидр,<i>i</i></sub> , ккал/ моль | δ(N)   | Ближайший контакт r(H–O), A* | r(N–O)** |
| 0                            |   | -0.714 |                              | 3.81     |   | -0.663 |                              | 2.84     |
| 1                            | -7.5                                    | -0.732 | 2.32                         | 5.19     | -16.5                                   | -0.684 | 1.81                         | 3.59     |
| 2                            | -8.9                                    | -0.745 | 2.29                         | 4.83     | -13.5                                   | -0.695 | 1.79                         | 4.79     |
| 3                            | -18.1                                   | -0.796 | 2.15                         | 4.78     | -13.9                                   | -0.718 | 1.86                         | 4.90     |

\* Контакты между атомами водорода аминогруппы и атомами кислорода молекул воды;

\*\* расстояние между атомом азота и атомом кислорода силенольной группы.

### Гидратация хлорид-иона

На состояние реагентов, привитых на поверхность кремнезема, значительное влияние оказывают противоионы и состояние гидратации приповерхностного слоя [11,17]. Один из распространенных противоионов при исследовании сорбции на аминокремнеземах – хлорид-ион. Прежде чем обсуждать свойства хлорид-ионов как противоионов, целесообразно исследовать гидратацию индивидуальных хлорид-ионов. Это тем более интересно, что энергию взаимодействия хлорид-ионов с молекулами воды в газовой фазе определяли экспериментально [22,23] и оценивали на основе квантово-химических расчетов [24,27].

Результаты наших расчетов (табл.2) неплохо согласуются с экспериментальными значениями, особенно с наиболее точной оценкой  $E_{\text{гидр},1}$  [22]. Обращает на себя внимание, однако, тот факт, что расчетные значения энергий последовательной гидратации, в отличие от экспериментальных значений, меняются немонотонно. Впрочем, такой ход расчетных значений  $E_{\text{гидр},i}$  уже встречался ранее [24], хотя численные оценки в работе [24] отличаются от наших на 15-25 %. Это различие объяснимо с учетом того, что авторы [24] выполняли расчеты в минимальном базисе и, как результат, даже неверно оценили наиболее устойчивую геометрию кластера  $\text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Согласно данным работы [24], минимальной энергии системы отвечает линейная геометрия:  $\text{OH}_2 - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ , тогда как наши расчеты приводят к выводу, что угловая структура обладает энергией, на 2.4 ккал/ моль меньшей. Этот факт объясним с учетом стабилизации угловой структуры водородными связями между молекулами воды.

Наибольший экзотермический эффект наблюдается при добавлении четвертой молекулы воды. При этом формируется высокосимметричная структура, в которой ион хлора расположен в вершине квадратной пирамиды, основанием которой служат атомы водорода молекул воды с расстояниями  $r(\text{H}-\text{H}) = 2.66 \text{ \AA}$ . Пятая и последующие молекулы воды координируются таким образом, что контакты между ними и ионом хлора, фактически, исключены: все  $r(\text{H}-\text{Cl})$  превышают 2.97 Å (рис.3). Очевидно, формирование первого слоя гидратной оболочки хлорид-иона завершается при присоединении четырех молекул воды. Такая трактовка согласуется с термодинамическими данными:  $\Delta H^0_{298}$  конденсации паров воды составляет -9.73 ккал/ моль [25], что весьма близко к расчетным значениям энергий присоединения пятой и, в особенности, шестой и седьмой молекул воды. С точки зрения химии комплексообразующих кремнеземов вынесенное означает, что состояние гидратации поверхности особенно сильно сказывается на состоянии хлорид-иона как противоиона до тех пор, пока соотношение количеств вещества  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Cl}^-)$  не достигло четырех.

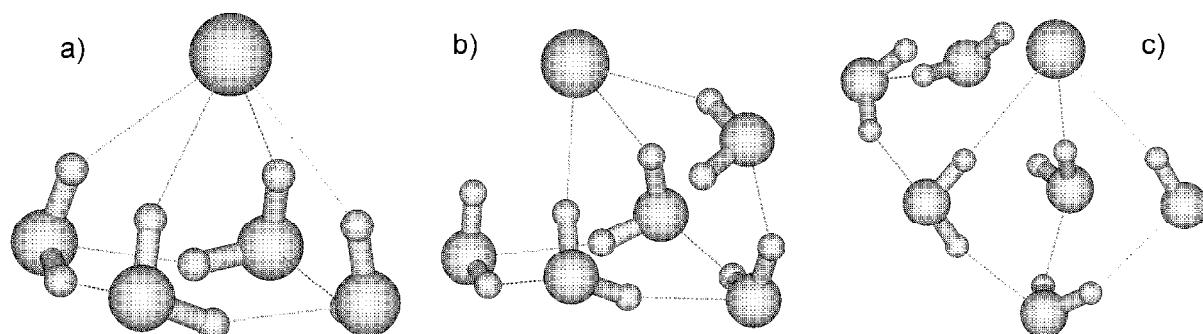
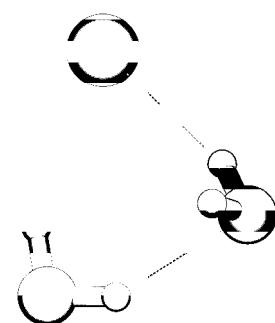


Рис.3. Геометрическая структура систем  $\text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{Cl}^- + 5 \text{H}_2\text{O}$  (б) и  $\text{Cl}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$  (в).

### Эффекты гидратации в системе (*n*-пропиламин + HCl)

Результаты моделирования систем (*n*-пропиламин + HCl +  $i \text{H}_2\text{O}$ ) (табл.3) показывают, что наибольший экзотермический эффект  $E_{\text{гидр},i}^0$  характеризует процесс

$$\{Q + \text{HCl} + (i-1) \text{H}_2\text{O}\} + \text{H}_2\text{O} = \{Q + \text{HCl} + i \text{H}_2\text{O}\}, \quad (2)$$

где  $Q$  – *n*-пропиламин. О драматических изменениях при введении молекулы воды в систему (*n*-пропиламин + HCl + 2 H<sub>2</sub>O) свидетельствуют длины ближайших контактов  $r(\text{H}-\text{Cl})$  и  $r(\text{N}-\text{H})$  (контакты с атомами водорода, не входившими в молекулу *n*-пропиламина), дипольных моментов систем ( $\mu$ , D) и малликовских зарядов на атомах хлора и азота ( $\delta(\text{Cl})$  и  $\delta(\text{N})$ ) (табл.4). Если в системе находится менее трех молекул воды,  $r(\text{H}-\text{Cl})$  не отличается от длины связи в индивидуальной молекуле хлороводорода (1.29 Å), а расстояния  $r(\text{N}-\text{H})$  значительно превышают длины связей в *n*-пропиламине (1.00 Å). При введении третьей молекулы воды  $r(\text{H}-\text{Cl})$  резко увеличивается;  $r(\text{N}-\text{H})$  снижается до 1.03 Å, приближаясь к длине связи в катионе *n*-пропиламмония (1.01 Å); почти вдвое увеличивается дипольный момент системы. Эти факты позволяют заключить, что происходит диссоциация хлороводорода и протонизация *n*-пропиламина. Причину стабилизации ионной структуры, начиная с  $i = 3$ , можно усмотреть в том, что уже трех молекул воды

достаточно для формирования сетки водородных связей и возникновения арочной структуры (рис.4), причем в этих условиях хлорид-ион гидратирован двумя молекулами воды ( $r(H-Cl) = 2.31 \text{ \AA}$  и  $2.40 \text{ \AA}$ ) и «сольватирован» катионом *n*-пропиламмония ( $r(H-Cl) = 2.11 \text{ \AA}$ ). Добавление последующих молекул воды уже не вносит принципиальных изменений (табл.4).

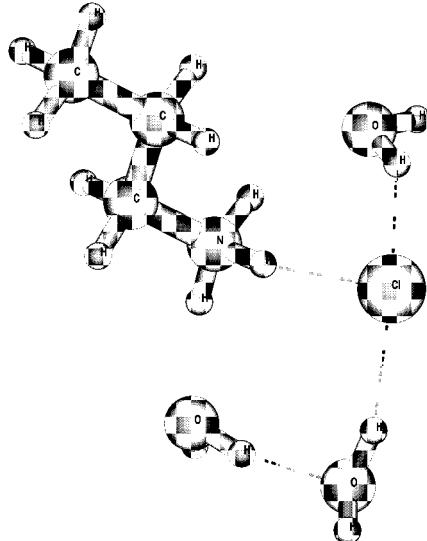


Рис.4. Геометрическая структура системы (*n*-пропиламин + HCl + 3 H<sub>2</sub>O).

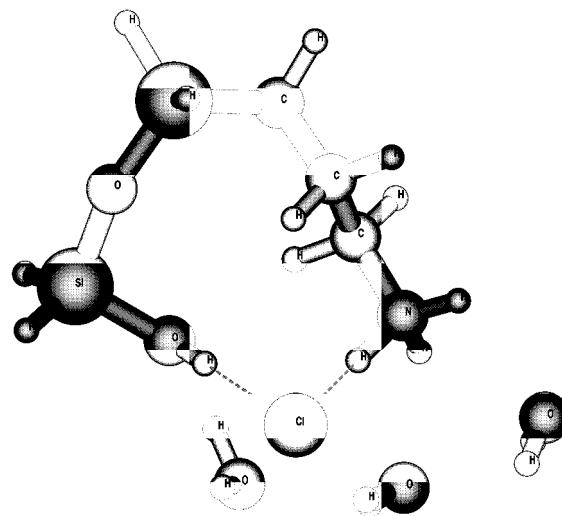
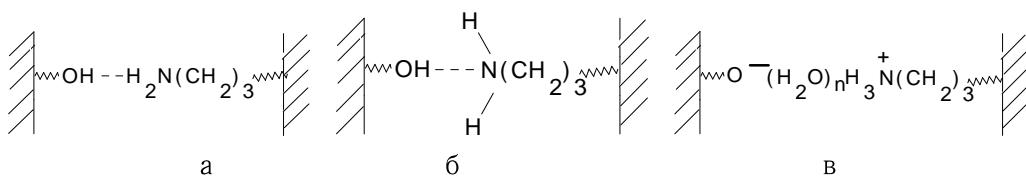


Рис.5. Геометрическая структура системы (L + HCl + 3 H<sub>2</sub>O).

Основные тенденции, отмеченные при исследовании гидратации хлорид-иона и системы (*n*-пропиламин + хлороводород), проявляются еще отчетливее в случае модельной молекулы (табл.5). Как и ранее, в присутствии трех молекул воды молекула **HCl** диссоциирует, а атом азота аминогруппы протонируется; хлорид-ион окружает себя четырьмя положительно поляризованными атомами водорода из молекул воды, амино- и силанольной групп; во всех состояниях гидратации сохраняется арочная структура (рис.5). После диссоциации молекулы **HCl** при  $i = 3$  добавление следующих молекул воды увеличивает по абсолютной величине маллиkenовские заряды  $\delta(Cl)$  и  $\delta(N)$  (табл.5), что служит признаком солеподобной структуры системы. Правда, в отличие от «обычных» солей, заряды, в первую очередь положительный, распределены между различными группировками, скажем, на группу  $-NH_3$  приходится общий заряд только  $+0.47$ . Этот результат подтверждает мнение, что сорбция ионов водорода аминокремнеземами осуществляется химическими формами, представляющими собой «совокупность закрепленных аминогрупп, по-разному взаимодействующих с остаточными слабокислыми силанольными группами поверхности» [13], например,



а константу протонизации привитых групп «нельзя считать характеристикой протонизации одних лишь аминогрупп; эта константа описывает протонизацию аминогрупп в совокупности со связанными с ними силанольными группами» [11]. Интересно отметить также, что при недостатке воды, как указывают результаты наших расчетов, реализуется структура «б», по мере гидратации поверхности переходящая в структуру «в». Не менее важно, что квантово-химические расчеты подтвердили предположение о том, что арочная структура привитого слоя при его гидратации, по всей видимости, сохраняется, хотя и в разрыхленном виде [11,13]. Наконец, следует заметить, что хлорид-ион располагается вне плоскости, около которой расположены атомы Si, C, N и O, что благоприятствует обмену хлорид-иона на другие ионы (рис.6). Это означает, что гидрохлорированный аминокрем-

незем способен проявлять свойства анионообменника. В то же время, близость хлорид-иона к протонированной аминогруппе (табл.5) – фактор, затрудняющий ионный обмен. Это согласуется с известным фактом, что проявление анионообменных свойств кремнеземов, модифицированных алифатическими аминами, требует не только кислой среды, но и полной гидратации приповерхностного слоя [26].

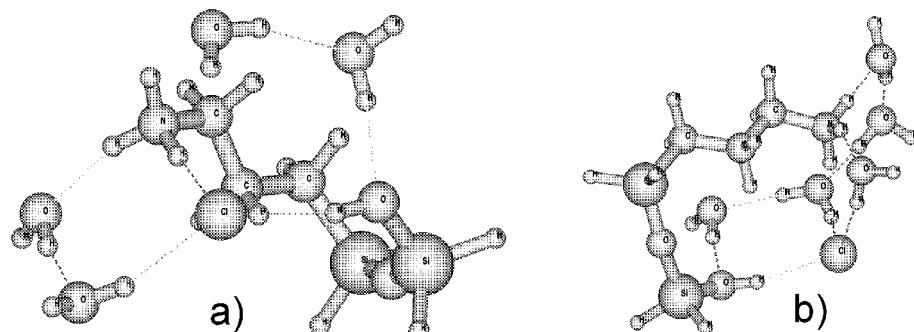


Рис.6. Геометрическая структура систем  $(L + HCl + 4 H_2O)$  (а) и  $(L + HCl + 5 H_2O)$  (б)

Таблица 3. Результаты моделирования систем  $(Cl^- + i H_2O)$

| Число молекул воды, $i$ | $E_{\text{гидр},i}^0$ , ккал/ моль |       |           | Ближайший контакт $r(Cl-H)$ , Å |
|-------------------------|------------------------------------|-------|-----------|---------------------------------|
|                         | *                                  | **    | ***       |                                 |
| 1                       | -14.0                              | -13.0 | -14.4±0.2 | 2.37                            |
| 2                       | -14.9                              | -12.7 |           | 2.33                            |
| 3                       | -13.5                              | -11.7 |           | 2.35                            |
| 4                       | -17.6                              | -11.0 |           | 2.57                            |
| 5                       | -12.6                              |       |           | 2.43                            |
| 6                       | -10.3                              |       |           | 2.35                            |
| 7                       | -9.35                              |       |           | 2.37                            |

\* получено в настоящей работе;

\*\* получено в работе [22] по данным масс-спектроскопии;

\*\*\* получено в работе [23] по данным ионного циклотронного резонанса при комнатной температуре.

Таблица 4. Результаты моделирования систем (*n*-пропиламин + HCl +  $i H_2O$ )

| Число молекул воды $i$ | $E_{\text{гидр},i}^0$ , ккал/ моль | $r(H-Cl)$ , Å | $r(N-H)$ , Å | $\mu$ , D | $\delta(Cl)$ | $\delta(N)$ |
|------------------------|------------------------------------|---------------|--------------|-----------|--------------|-------------|
| 0                      |                                    | 1.30          | 1.90         | 4.38      | -0.29        | -0.75       |
| 1                      | -6.9                               | 1.29          | 1.97         | 5.30      | -0.28        | -0.76       |
| 2                      | -6.6                               | 1.30          | 2.00         | 3.51      | -0.31        | -0.76       |
| 3                      | -27.7                              | 2.11          | 1.03         | 6.97      | -0.83        | -0.68       |
| 4                      | -13.1                              | 2.11          | 1.03         | 6.23      | -0.83        | -0.70       |
| 5                      | -11.1                              | 2.11          | 1.03         | 5.51      | -0.83        | -0.70       |

Таблица 5. Результаты моделирования систем  $(L + HCl + i H_2O)$

| Число молекул воды $i$ | $E_{\text{гидр},i}$ , ккал/ моль | $r(H-Cl)$ , Å | $r(N-H)$ , Å* | $\mu$ , D | $\delta(Cl)$ | $\delta(N)$ |
|------------------------|----------------------------------|---------------|---------------|-----------|--------------|-------------|
| 0                      |                                  | 1.31          | 1.80          | 3.78      | -0.31        | -0.77       |
| 1                      | -4.0                             | 1.28          | 4.04          | 3.38      | -0.27        | -0.71       |
| 2                      | -11.0                            | 1.29          | 2.94          | 2.66      | -0.28        | -0.72       |
| 3                      | -32.7                            | 2.08          | 1.03          | 7.03      | -0.82        | -0.67       |
| 4                      | -11.5                            | 2.17          | 1.02          | 5.61      | -0.83        | -0.67       |
| 5                      | -11.4                            | 2.28          | 1.02          | 6.10      | -0.85        | -0.68       |

\* контакты с атомами водорода, не входившими в молекулу *n*-пропиламина.

### Выводы

Процессы гидратации *n*-пропиламина, с одной стороны, и катиона *n*-пропиламмония и системы (*n*-пропиламин + HCl), с другой, существенно различаются. В первом случае координация первых молекул воды происходит за счет взаимодействия атомов аминогруппы и атомов водоорода молекулы воды, а образующаяся структура стабилизирована водородными связями. Во втором случае ближайшие контакты устанавливаются между атомами кислорода молекул воды и атомами водорода аминогруппы, система межмолекулярных водородных связей и арочная структура отсутствуют.

Хлорид-ион формирует первый слой гидратной оболочки из четырех молекул воды, причем координация происходит таким образом, что хлорид-ион расположен в вершине квадратной пирамиды, а структура стабилизирована межмолекулярными водородными связями.

В системе (*n*-пропиламин + HCl + i H<sub>2</sub>O), начиная с *i* = 3, молекула хлороводорода диссоциирует, атом азота протонируется, хлорид-ион окружен четырьмя положительно поляризованными атомами водорода.

Исследование свойств кремнийорганического соединения, моделирующего свойства реагентов на поверхности аминокремнеземов, показало, что характеристики *n*-пропиламина в составе модельной молекулы и индивидуальных частиц близки. В случае модельного соединения формирование арочных структур проявляется более ярко (такая структура существует даже в отсутствие молекул воды), а хлорид-ион имеет ближайшие контакты как с молекулами воды, так и с атомами водорода протонированной аминогруппы и силанольной группы.

Квантово-химическими расчетами подтверждены выводы, сделанные ранее на основе обобщения эмпирических данных: полная гидратация поверхности аминокремнеземов не разрушает, а лишь разрыхляет арочную структуру поверхности; центрами связывания ионов водорода являются аминогруппы в совокупности со взаимодействующими с ними силанольными группами; аминокремнеземы ведут себя как слабоосновные анионообменники в условиях гидратации поверхностных групп.

### Литература

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991. 264 с.
2. Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Т.1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. Харьков: Фолио, 1997. 240 с.
3. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Функционализированные материалы. Т.3. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов / Серия моногр. под ред. акад. В.В. Скопенко. Харьков: Фолио, 1997. 136 с.
4. Кудрявцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. Успехи химии. 1989. Т.58. №4. С.684-709.
5. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
6. Олексенко Л.П., Белякова Л.А., Яцимирский В.К. и др. Теор. и эксп. химия. 1998. Т.34. №3. С.170-175.
7. Белякова Л.А., Линков В.М., Колотуша Т.П. Укр. хим. журн. 1998. Т.64. №12. С.106-111.
8. Leyden D.E., Kendall D.S., Waddell T.G. Anal. Chim. Acta. 1981. V.89. №2. P.207-212.
9. Caravajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R., Maciel G.E. Anal. Chem. 1988. V.60. P.1776-1786.
10. Shimoda S., Saito Y. J. Colloid Interface Sci. 1982. V.89. No.1. P.293-295.
11. Холин Ю.В. Количествоный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
12. Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. 1989. Т.34. №3. С.308-316.

13. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А., Варзацкий О.А. Журн. неорг. химии. 1995. Т.40. №8. С.1325-1330.
14. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. Журн. физ. химии. 1996. Т.70. №6. С.1101-1107.
15. Budarin V.L., Pecheny A.B., Zaitsev V.N. Functional Materials. 1997. V.4. №4. P.381-384.
16. Бударін В.Л., Печений О.Б., Зайцев В.М. Укр. хім. журн. 1997. Т.63. №12. С.88-92.
17. Холин Ю.В., Шабаєва Ю.В. Журн. прикл. химии. 1998. Т.71. №9. С.1433-1439.
18. Лисичкин Г.В., Рунов В.К., Староверов С.М., Фадеев А.Ю. Докл. АН СССР. 1988. Т.299. №4. С.917-920.
19. Golub A.A., Zubenko B.V. J. Colloid Interface Sci. 1996. V.179. №2. P.482-487.
20. Жмудь Б.В. Особливості протолітичних та іонних реакцій на поверхні жорстких матриць. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ, Інститут хімії поверхні НАН України, 1996. 23 с.
21. Schmidt M.W., Baldridge 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. J.Comput.Chem. 1993. V.14. P.1347-1363.
22. Кебарле П. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975. 424 с.
23. Larson J.W, Mc Mahon T.B. J. Am. Chem. Soc. 1984. V.106. P. 517-521.
24. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi J. Chem. Phys. 1974. V.61. P.799-815.
25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. Л.: Химия, 1978. 392 с.
26. Холін Ю.В., Зайцев В.М., М?рний С.О. Докл. АН України. 1994. №3. С.135-139.
27. Muller-Dethlefs K., Hobza P. Chem.Rev. 2000. V.100. №1. P.143-167.

Поступила в редакцию 30 октября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). Yu.V.Kholin, O.A.Zhikol, D.S.Konyaev, Yu.V.Shabaeva. The hydration processes in the systems containing n-propylamine and hydrogen chloride.

The hydration processes of the neutral and protonized n-propylamine entities were investigated with the aid of the ab-initio calculation (HF 6-31G (d,p)). The hydration in the systems n-propylamine + HCl was studied too. Both individual n-propylamine molecules and entities included into the composition of the silicon-organic compound were considered. The hydration of the neutral n-propylamine molecule differs significantly from the hydration processes involving the cation  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  or occurring in the system n-propylamine + HCl. The properties of the individual n-propylamine entity and the one included into the silicon-organic compound are similar. The results of the quantum-chemical simulation are inline with the main conclusions about the features of the grafted layer of aminosilicas, which were made on the basis of the quantitative physico-chemical analysis.