

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ФРАГМЕНТОВ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

А. А. Лымарь, С. О. Соколова

Свойства оксигидратов циркония определяются соотношением различных видов полимерных цепей, которое зависит от гидратной оболочки структурообразующих частиц. Для изучения процессов, приводящих к образованию и гидратации оксигидратных гелей, использовали компьютерное моделирование, которое производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G. Обнаружено, что для различных степеней полимеризации оксигидратов иттрия существует несколько наиболее вероятных степеней гидратации. Это свидетельствует о возможности образования как плотных, так и рыхлых структур из одних и тех же структурных элементов. Для некоторых структурных перестроек низкомолекулярных фрагментов достаточно энергии гидратации.

Введение

Оксигидраты циркония являются перспективными неорганическими сорбентами, применяемыми для доочистки от тяжёлых металлов природных и сточных вод [1]. Данные соединения состоят из областей с различной степенью полимеризации, гидратации и надмолекулярной организацией. Свойства оксигидратных гелей определяются соотношением различных видов полимерных областей, которое зависит от гидратной оболочки структурообразующих частиц. Данные параметры определяются процессами структурообразования, протекающими на стадии синтеза.

Эксперимент

Пути формирования полимерной цепи во многом определяются возможностью взаимного расположения активных взаимодействующих фрагментов и энергией взаимодействия. Для изучения процессов, приводящих к образованию и гидратации оксигидратных гелей, использовали компьютерное моделирование, которое производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры [2] с последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G [3]. В качестве мономерного звена полимерной цепи оксигидратной системы могут выступать различные формы, имеющие брутто-состав: $ZrO_2 \cdot (H_2O)_n$. Одним из направлений процессов образования и роста полимерной цепи может быть последовательное присоединение мономеров к олигомерной частице. В случае недостатка мономеров они могут появиться за счёт деструкции нестабильных участков полимерной цепи [4]. Конкуренцию этим процессам составляет гидратация. Моделирование гидратной оболочки проводилось до полного окружения исходной частицы молекулами воды, так как дальнейшая гидратация не может существенно повлиять на структуру.

Результаты и их обсуждение

В растворе оксигидрата циркония, как и в любой термодинамически незамкнутой системе, могут присутствовать частицы с разными степенями полимеризации и гидратации [4]. Преобладание одних над другими обуславливается как внешними условиями, так и параметрами синтеза. Были рассчитаны структуры полимеров $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$, $n = 1-10$, $k = 1-20$. Первичным структурным звеном оксигидрата циркония является мономер $ZrO(OH)_2$ (рис. 1).

Полимеризация и гидратация низкомолекулярных фрагментов оксигидрата циркония протекают с тепловым эффектом АН. Знак значения теплоты реакции ΔH соответствует поглощению или выделению энергии при присоединении очередного зве-

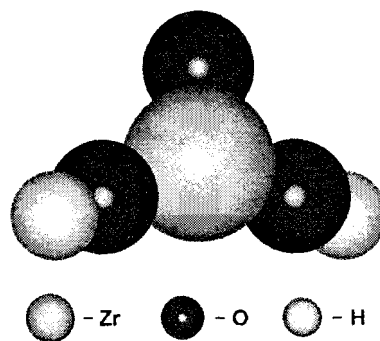


Рис. 1. Мономер $ZrO(OH)_2$

на. Очевидно, что в растворе будут присутствовать, преимущественно, те частицы, при образовании которых выделяется больше энергии.

Теплоты реакции присоединения мономера (полимеризации) приведены на рис. 2. Анализируя рис. 2, можно отметить, что наибольшую вероятность существования из рассчитанных частиц будут иметь частицы со степенями полимеризации 3, 4, 6 и 8.

Сравнивая теплоты гидратации мономера можно сделать вывод, что наиболее вероятными частицами в растворе будут моногидрат $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ и гексагидрат $ZrO(OH)_2 \cdot 6H_2O$, что соответствует брутто-составам $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 7H_2O$. Высокие значения количества брутто-воды говорят о гидрофильности мономера, при этом молекулы воды равномерно располагаются вокруг атома металла. Формулу $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ можно записать как $Zr(OH)_4$. Однако полученный агрегат отличается от гидроксида по теплоте образования (гидроксид на 215 кДж/моль выгоднее) и по структуре (рис. 3). Тем не менее, считается, что при синтезе геля вначале образуется гидроксид циркония $Zr(OH)_4$, который дегидратируется до $ZrO(OH)_2$ [5].

Другим структурным элементом оксигидрата циркония является димер. Согласно рис. 2 он не является доминирующей частицей, тем не менее, процесс формирования геля не может избежать стадии димеризации. Кроме того, при гидратации димера выделяется значительное количество энергии. Наиболее выгодными степенями гидратации димера являются 1, 5, 12 и 14, в пересчете на оксид циркония данные агрегаты имеют брутто-составы $ZrO_2 \cdot 1,5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 3,5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 7H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 8H_2O$. Наибольшее количество энергии выделяется при образовании пентагидрата $[ZrO(OH)_2]_2 \cdot 5H_2O$ (рис. 4).

Тример оксигидрата циркония представляет собой равносторонний треугольник с расстоянием между атомами металла равным 3,3 Å. Наиболее вероятные степени гидратации тримера: 1, 3, 4, 9, 12, 16 и 19. Этому соответствует брутто-состав $ZrO_2 \cdot 1,3H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2,3H_2O$, $ZrO_2 \cdot 4H_2O$, $ZrO_2 \cdot 5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 6,3H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 7,3H_2O$. Это свидетельствует о возможности образования как плотных, так и рыхлых структур из одних и тех же структурных элементов. Доминирование тех или иных фракций зависит от

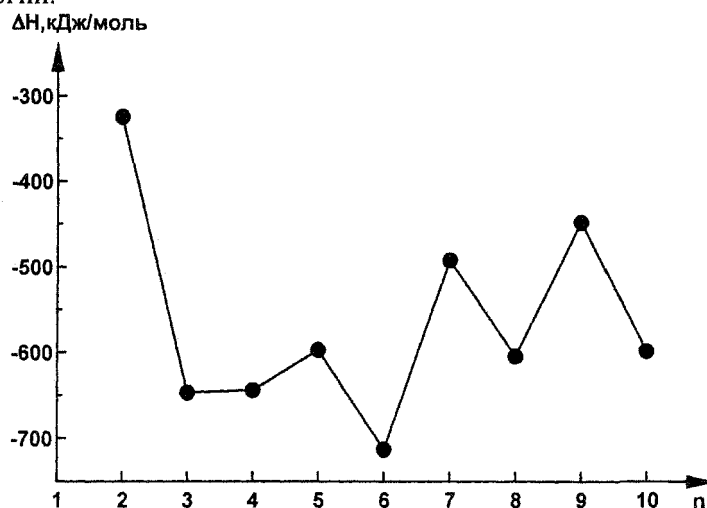
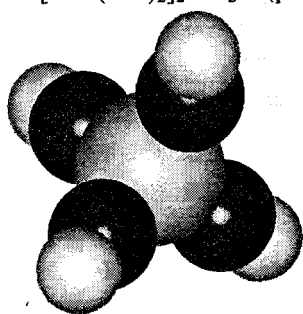
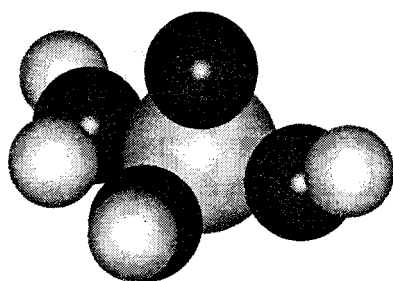


Рис. 2. Зависимость теплоты реакции присоединения мономера от степени полимеризации



а)

Рис. 3. а) гидроксид циркония $Zr(OH)_4$;
б) моногидрат мономера $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$



б)

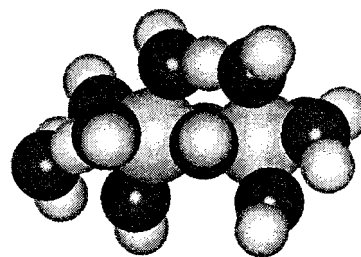


Рис. 4. Пентагидрат димера $[ZrO(OH)_2]_2 \cdot 5H_2O$

Тример оксигидрата циркония представляет собой равносторонний треугольник с расстоянием между атомами металла равным 3,3 Å. Наиболее вероятные степени гидратации тримера: 1, 3, 4, 9, 12, 16 и 19. Этому соответствует брутто-состав $ZrO_2 \cdot 1,3H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, $ZrO_2 \cdot 2,3H_2O$, $ZrO_2 \cdot 4H_2O$, $ZrO_2 \cdot 5H_2O$, $ZrO_2 \cdot 6,3H_2O$ и $ZrO_2 \cdot 7,3H_2O$. Это свидетельствует о возможности образования как плотных, так и рыхлых структур из одних и тех же структурных элементов. Доминирование тех или иных фракций зависит от

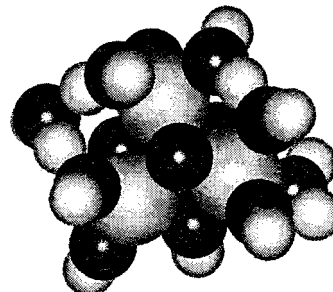


Рис. 5. Тетрагидрат тримера $[ZrO(OH)_2]_3 \cdot 4H_2O$

внешних условий (температура, pH и др.). Наибольшее количество энергии выделяется при образовании тетрагидрата $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5).

Согласно классической теории геля оксигидрата циркония формируется из тетрамеров, которые в свою очередь получены из димеров [6]. «Классический» тетрамер имеет форму квадрата в углах которого расположены атомы циркония. Согласно расчетам (см. рис. 2), тетрамер является одной из предпочтительных структурных единиц оксигидрата циркония, однако, полученная структура отличается от классической. Наиболее вероятные степени гидратации тетрамера: 1, 4, 6 и 8. Этому соответствуют брутто-составы $\text{ZrO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Молекулы воды изменяют исходную структуру тетрамера, путём образования мостиковых связей. Таким образом, исходная форма переходит в искаженный квадрат с расстоянием между атомами циркония $3,16 \text{ \AA}$. Наибольшее количество энергии выделяется при образовании октагидрата $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6). Размер всего агрегата составляет $\sim 7 \text{ \AA}$, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [6].

Пентамер представляет собой квадратную пирамиду со стороной основания $3,2 \text{ \AA}$ и высотой $3,8 \text{ \AA}$. Наиболее вероятные степени гидратации пентамера: 1, 5, 7, 9, 11 и 15. Этому соответствует брутто-составы $\text{ZrO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Наибольшее количество энергии выделяется при образовании нонагидрата $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что значения величин, полученные при моделировании соответствуют экспериментальным. Рассчитанные значения брутто-состава близки к термогравиметрическим данным [7]. Для всех степеней полимеризации теплоты реакции присоединения мономера лежат в интервале $320\text{--}720 \text{ кДж/моль}$, что соответствует образованию одной или нескольких мостиковых связей. Теплоты гидратации лежат в интервале $40\text{--}160 \text{ кДж/моль}$, соответствующему образованию координационных связей с молекулами воды, а также водородных связей.

В целом, при присоединении мономера выделяется больше энергии, чем при гидратации, поэтому процесс полимеризации является термодинамически более выгодным. Однако, в реальных условиях на стадии синтеза, количество воды в системе значительно превосходит количество металла (приблизительно в $10^3\text{--}10^4$ раз), а, следовательно, структурообразование геля должно идти по следующим этапам: гидратация исходных частиц, сополимеризация гидратированных фрагментов, удаление «лишней» воды из центра агрегата на периферию. Если последний этап, в силу каких-либо причин, отсутствует, то образуется рыхлый агрегат, насыщенный водой (рис. 7). Такой агрегат будет легко разрушаться на первичные гидратированные фрагменты. Если после сополимеризации происходит частичное

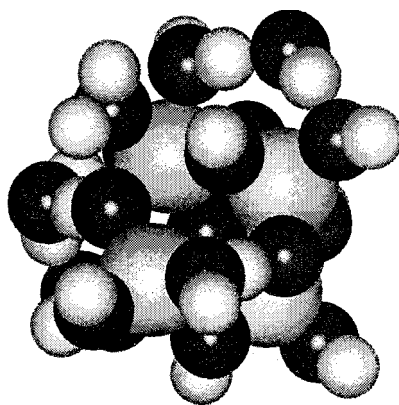


Рис. 6. Октагидрат тетрамера $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

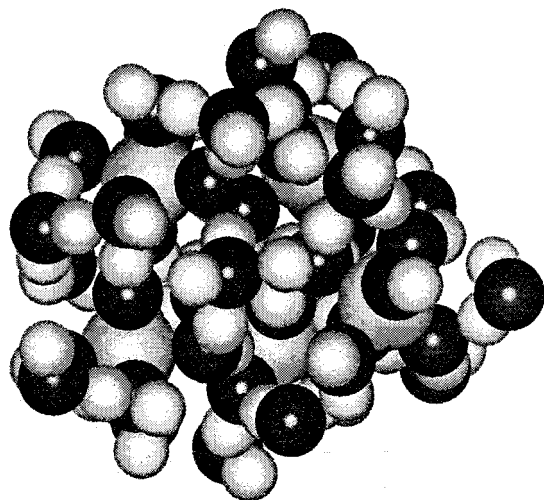


Рис. 7. Агрегат, содержащий большое количество воды

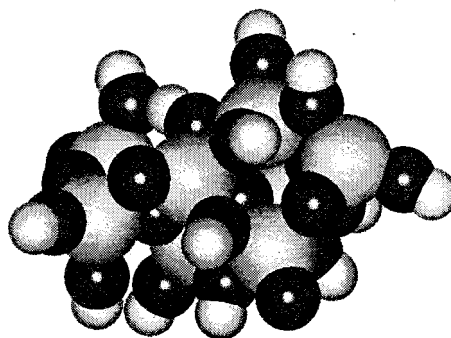


Рис. 8. Агрегат с жестким каркасом

обезвоживание и, как следствие, образование мостиковых оксо-, и ол-связей, то образовавшийся агрегат будет иметь жесткий каркас, стойкий к деструкции (рис. 8).

Заключение

Обнаружено, что для различных степеней полимеризации оксигидратов циркония существует несколько наиболее вероятных степеней гидратации. Для всех агрегатов брутто-состава $ZrO_2 \cdot kH_2O$ количество брутто-воды находится в пределах 2-8.

Молекулы воды видоизменяют негидратированную структуру путём образования мостиковых ол- и аква-связей. Для некоторых структурных перестроек низкомолекулярных фрагментов достаточно энергии гидратации. В результате гидратации образуются частицы окружённые концевыми ОН- и аква-группами.

Структурообразование геля идет через гидратацию исходных частиц и сополимеризацию гидратированных фрагментов. В результате этого образуется рыхлый агрегат, насыщенный водой. Если после сополимеризации происходит частичное обезвоживание и, как следствие, образование мостиковых оксо-, и ол-связей, то образовавшийся агрегат будет иметь жесткий каркас, стойкий к деструкции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056).

Литература

1. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. - М.: Мир, 1966. - 188 с.
2. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах / М.А. Гришина, Е.В. Барташевич, В.А. Потемкин и др. // Журн. структ. химии. - 2002. - Т. 43, № 6. - С. 1128-1133.
3. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski *et al.* - Amsterdam: Elsevier, 1984. - 245 s.
4. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь и др. // Журнал физической химии. - 2004. - Т. 78, № 7. - С. 1192-1197.
5. О гидроокисях циркония и гафния / З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев, Л.Н. Комиссарова и др. // Журн. неорган. химии. - 1972. - Т. 17. - С. 1524-1528.
6. Рейнтен, Х.Т. Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Х.Т. Рейнтен. - М. Наука, 1973. - 322 с.
7. Авдин, В.В. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана / В.В. Авдин, А.В. Батист, А.А. Лымарь // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2006. - Т. 6. - Ч. 3. - С. 1104-1109.

Поступила в редакцию 20 марта 2007 г.