

УДК 548.736.6:539.192 + 621.315.613.1

Гребенюк А. Г.

МОДЕЛЬНИЙ РОЗГЛЯД ДЕГІДРОКСИЛЮВАННЯ ПІРОФІЛІТУ

Методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричних наближеннях МНДП, АМІ та ПМЗ виконано квантовохімічні розрахунки просторової та електронної будови, а також ентальпії утворення молекулярних моделей елементарного шару пірофіліту і його дегідроксильованої форми. Запропоновано механізм реакції дегідроксилування, визначено будову перехідного стану та енергію активації процесу. Одержані результати використано для аналізу відомих експериментальних даних.

Механізми твердофазних перетворень, які супроводжуються, на відміну від реакцій на поверхні твердих тіл, одночасним переміщенням великої кількості атомів, належать до маловивчених і цікавих аспектів реакційної здатності твердих тіл [1]. Найважливішим інструментом дослідження таких процесів на атомному рівні є побудова молекулярних (кластерних) моделей реакційної системи, різноманітні властивості якої можна дослідити шляхом квантовохімічних розрахунків [2].

Ця робота присвячена модельному розглядові структурної перебудови кристалічної ґратки одного з найважливіших представників природних глинистих мінералів — диоктаедричного шаруватого алюмосилкату пірофіліту $\text{Al}_2\text{Si}_4(\text{OH})_2\text{O}_y$ [3], тришарова структура якого утворена об'єднанням двох типів сіток — тетраедричної кремнекисневої та октаедричної алюмокисневогідроксильної [4]. Між елементарними шарами мінералу діють електростатичні сили [5]. При нагріванні до температур 820—1070 К ця сполука втрачає конституційну воду, що супроводжується зменшенням координаційних чисел атомів алюмінію до 5 [6].

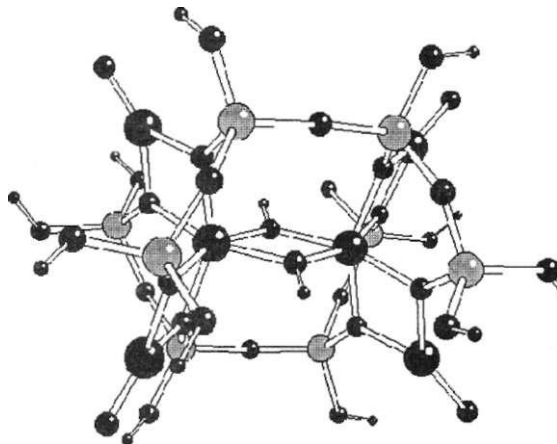
Тришарові алюмосилкати досліджувались шляхом кластерних [7, 8] та періодичних [9] розрахунків, які було виконано без оптимізації геометричних параметрів. В роботі [10] зроблено спробу розглянути процес дегідроксилування слюди в межах квантовохімічної моделі, що охоплювала елементарну комірку мусковіту і припускала можливість оптимізації просторової будови гідроксильних груп.

Всі розрахунки виконано квантовохімічним методом СУП МО ЛКАО у напівемпіричних наближеннях МНДП [11], АМІ [12] та ПМЗ [13, 14]. Необхідність застосування різних версій методу обумовлена певними обмеженнями кожного з них: так, метод МНДП орієнтовано на відтворення експериментальних геометричних характеристик та

зарядового розподілу, метод АМІ значно краще описує міжмолекулярну взаємодію, а метод ПМЗ добре відтворює характеристики силікатних структур [15] та перехідних станів хімічних реакцій [16]. Використовувалися програмні комплекси АМ 1500 [17] та МОРАС [18]. При побудові вихідних моделей пірофіліту використано підхід, викладений в [19] при розгляді двошарового алюмосилкату каолініту: кінцеві атоми кисню тетраедричної сітки було замкнено атомами водню, а октаедричної сітки — угрупованнями $>\text{Al}=\text{O}$, що забезпечувало моделям необхідну жорсткість і стійкість в умовах повної оптимізації геометрії.

Результати розрахунків ентальпії утворення молекулярних моделей пірофіліту та його дегідроксильованої форми наведено в таблиці 1. Найпростіша модель I містить 37 атомів та складається з одного алюмокисневогідроксильного октаедра та двох кремнекисневих бітетраедрів. Групи $\text{Al}-\text{OH}$ в цій моделі мають лише один спільний атом алюмінію і тому відповідна модель дегідроксильованої форми не може бути побудована.

Модель II *a* містить 60 атомів; вона утворена об'єднанням двох алюмокисневогідроксильних октаедрів та двох кремнекисневих ланцюгів, кожен з яких складається з чотирьох тетраедрів:



Якщо з цієї моделі видалити одну молекулу води, одержимо відповідну модель дегідроксильованої форми (II б), в якій обидва атоми алюмінію утворюють координаційні багатогранники у формі тригональної біпіраміди і мають спільний атом кисню.

Модель III а є поєднанням трьох шестичленних кільцевих структур, одна з яких складається з алюмокисневогідроксильних октаедрів, а решта — з кремнекисневих тетраедрів і містить 102 атоми. Відповідна модель дегідроксильованої форми (III б) утворюється шляхом видалення двох молекул води.

Найбільша з моделей IV а складається з трьох підсистем (однієї алюмокисневогідроксильної та двох кремнекисневих) і містить 324 атоми. Кожна з підсистем за взаємним розташуванням центральних атомів поліедрів (алюмінію або силіцію) нагадує розташування вуглецевих атомів у молекулі коронену. Відповідна модель дегідроксильованої форми (IV б) утворюється шляхом видалення десяти молекул води.

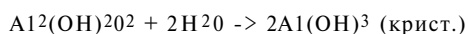
В таблиці 2 з'явлено розраховані геометричні характеристики моделі пірофіліту II α з експериментальними (позиція атомів водню відповідає оцінкам, наведеним у роботі [20]), а в таблиці 3 — аналогічні дані для дегідроксильованої форми мінералу. Аналіз наведених даних свідчить, що вони загалом добре узгоджуються одне з одним, незалежно від обраного методу розрахунку. Обчислені довжини зв'язків Si—O, O—O у тетраедрах дещо більші експериментальних, а O—O в октаедрах — дещо менші. Всі методи практично відтворюють тетраедричний кут O—Si—O. У тригональних біпірамідах AlO₅ довжина зв'язку Al—O переоцінюється, а Al—O_г (O_г — залишковий атом кисню) — недооцінюється. Модель I має істотно менші розміри і тому дещо гірше відтворює особливості структури пірофіліту, а результати розрахунків геометричних параметрів моделей III та IV практично збігаються з такими для моделі II, тому вони окремо не розглядаються.

Таблиця 1. Розраховані ентальпії утворення молекулярних моделей пірофіліту (а) та його дегідроксильованої (б) форми (ΔH/, кДж/моль).

№ п/п	Структура	ΔH/		
		МНДП	АМІ	ПМЗ
I	(а) AlSi ₄ O ₆ (OH) ¹⁰ (Al=O) ³	-6172	-5800	-6581
II	(α) Al ₂ Si ₃ O ₁₄ (OH) ₁₄ (Al=O) ₄	- 10941	- 10365	- 11630
	(б) Al ₂ Si ₃ O ₁₅ (OH) ₁₂ (Al=O) ₄	- 10775	-10130	- 11393
III	(а) Al ₆ Si ¹²⁰ 24(OH) ²⁴ (Al=O) ⁶	- 18891	- 17768	- 19870
	(б) Al ₆ Si ¹²⁰ 26(OH) ²⁰ (Al=O) ⁶	- 18548	-17188	- 19163
IV	(а) Al ²⁴ Si ⁴⁸⁰ 108(OH) ⁶⁰ (Al=O) ¹²	-67857	-63355	- 74546
	(б) Al ²⁴ Si ⁴⁸⁰ 118(OH) ⁴⁰ (Al=O) ¹²	- 64507	- 60411	-71056
H ₂ O		-255	-248	-224

Зауважимо, що різниця брутто-формул моделей I та II α складає Al²Si⁴⁰13H₄ або Al²Si⁴⁰i₂H₂ + H₂O, тобто суму брутто-формул пірофіліту і молекули води. Це дає нам можливість використати (аналогічно [19]) розраховані для цих моделей значення ентальпії утворення ΔH/ для оцінки відповідної величини для кристала пірофіліту, експериментальне значення якої, за даними [21], складає — 5632 кДж/моль (відомі пізніші оцінки, що дорівнюють — 5629 [22], — 5617 [23] та — 5640 кДж/моль [24]).

Отже, розрахунок методом МНДП дає АНДпірофіл.) = (-10941) - (-6172) - (-255) = -4514 кДж/моль, що відповідає 80 % експериментальної величини. Метод АМІ відтворює лише 74 % (-4182 кДж/моль), а метод ПМЗ — 99 % (-5588 кДж/моль). Разом з тим, необхідно взяти до уваги, що з точки зору координаційного оточення атомів різниця двох кластерних моделей (за вирахуванням однієї молекули води) не зовсім збігається з елементарною коміркою мінералу: замість одного з двох атомів алюмінію в октаедричній координації одержуємо атом з угруповання >Al=O, трикоординовані атоми кисню гідроксильних груп замінюються на двокоординовані. Таким чином, необхідно взяти до уваги похибку, яка дорівнює половині величини ентальпії реакції



і складає [19] — 387 кДж/моль. Таким чином, виправлене теоретичне значення ΔH/ пірофіліту за розрахунками методом МНДП складає — 4901 кДж/моль (87 % експериментальної величини). Аналогічні результати, одержані методом АМІ, дорівнюють — 4552 кДж/моль та 81 %, а методом ПМЗ — 5926 кДж/моль та 105 % експериментальної величини. Беручи до уваги, що розглянуті моделі не враховують міжшарову взаємодію [5], узгодження теорії та експерименту слід вважати прийнятним.

Використання розрахованих значень ентальпії утворення для молекулярних моделей типу III *a* та IV *a* відкриває простіший шлях визначення ΔH_f для кристала пірофіліту. Справді, порівняння координаційного складу цих двох моделей свідчить, що різниця між значенням ΔH_f моделі IV *a* та подвійної відповідної величини для моделі III *a* відповідає шістьом формульним одиницям пірофіліту, до того ж, граничні умови при цьому зникають. Відповідний розрахунок методом МНДП дає -5012 кДж/моль (89% експериментальної величини), методом АМІ — відповідно -4637 кДж/моль та 82 %, а методом ПМЗ — 5801 кДж/моль та 103 %. Таким чином, одержувані шляхом комбінування розрахункових значень ΔH_f -молекулярних моделей величини ентальпії утворення мінералу досить стабільні щодо збільшення розмірів моделей.

За даними [25], ентальпія дегідроксилювання пірофіліту складає близько $40-50$ кДж/моль. В [1] для відповідної характеристики спорідненого мінералу мусковіту наведено величину 43 кДж/моль, а в [26] для монтморилоніту — величину 47 кДж/моль. За даними Л. Резницького [27], енергія зміни координаційного числа іона алюмінію в кисневому оточенні з 6 (октаедр) до 5 (тригональна біпіраміда) дорівнює $22,2$ кДж/моль, що відповідає $44,4$ кДж/моль при видаленні однієї молекули води. З наведених у таблиці 1 даних випливає, що метод МНДП цю величину не відтворює і дає негативне значення ен-

тальпії дегідроксилювання, що повільно зменшується за абсолютною величиною при збільшенні розмірів кластера (-89 , -84 та -80 кДж/моль відповідно для моделей II, III та IV). Застосування методу АМІ у випадку моделі II дає невелику від'ємну величину (-13 кДж/моль), але моделі III та IV відтворюють цілком прийнятні значення ентальпії дегідроксилювання (відповідно 42 та 46 кДж/моль). Метод ПМЗ уже в межах моделі II передбачає невелике позитивне значення цієї величини (15 кДж/моль), але перехід до моделей III та IV призводить до надто завищених оцінок ΔH_f (відповідно 130 та 125 кДж/моль), що, ймовірно, обумовлено переоцінкою стабільності алюмокисневих октаедрів порівняно з тригональними біпірамідами.

Знання механізмів дегідроксилювання алюмосилікатів є необхідним для оцінки їхньої термічної стабільності та розуміння процесів міжфазної взаємодії. Багато факторів, які впливають на цей процес, призводить до неоднозначності одержуваних експериментальних даних. Так, в [1] для дегідроксилювання тришарових алюмосилікатів наведено значення енергії активації ΔE_3 , що в залежності від умов проведення експерименту змінюються від 16 до 222 кДж/моль. Попри залучення великої кількості експериментальних і теоретичних методів, досі немає остаточної ясності в цьому питанні.

В роботі [10] побудовано теоретичну модель

Таблиця 2. Рівноважні міжатомні відстані (пм) та валентні кути (град) у кластерній моделі складу $Al_2Si_8O_{14}(OH)_4$ та кристалі пірофіліту (усереднені значення).

Характеристика	Розрахунок			Експеримент
	МНДП	АМІ	ПМЗ	
Тетраедри SiCX_i:				
Si—O	169	172	169	162
O—O	275	280	275	264
O—Si—O	109,3	109,0	109,4	109,5
Октаедри AlO₆l:				
Al—O (OH)	191	185	199	194
O—H	94	96	95	97
Al—O—H	121	116	121	124
O(OH) паралельно шарам:				
O—O	277	271	280	285
O—Al—O	93	94	89	94
O(OH) похило до шарів:				
O—O	258	241	271	282
O—Al—O	85	81	86	93
Поділені октаедричні кути:				
O—O	221	213	200	249
O—Al—O	71	71	62	80

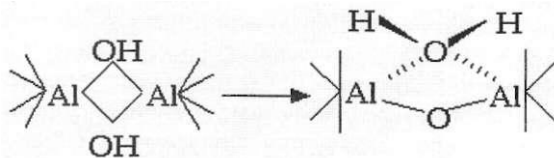
Таблиця 3. Рівноважні міжатомні відстані (пм) та валентні кути (град) у кластерній моделі складу $Al_2Si_8O_{15}(OH)_4$ та кристалі дегідроксилюваної форми пірофіліту (усереднені значення).

Характеристика	Розрахунок			Експеримент
	МНДП	АМІ	ПМЗ	
Тетраедри SiO₄:				
Si—O	169	172	168	162
O—O	275	280	275	265
O—Si—O	109,2	109,0	109,5	109,5
Тригональні біпіраміди AlO₅:				
Al—O _g	166	170	179	180
Al—O	190	184	191	182
O _g -O(1) = O-O(4)	302	298	304	311
O _g -Al-O(1,4)	115	115	111	119
O _g -O(2) = O _g -O(3)	278	271	282	257
O _g -Al-O(2,3)	102	100	100	90
O(1)-O(2)=O(3)O(4)	274	268	272	279
O(1,3)-Al-O(2,4)	92	94	91	100
O(1)-O(3) = O(2)-O(4)	239	229	253	234*
O(1,2)-Al-O(3,4)	76	77	83	80
O(1)-O(4)	339	336	356	318
O(1)-Al-O(4)	126	132	125	123
O(2)-O(3)	376	359	376	366
O(2)-Al-O(3)	161	156	159	180

* Поділений кут

процесу депроксилювання мусковіту на основі методу МНДП та однієї елементарної комірки мінералу. На підставі виконаних досліджень автори стверджують, що найвірогіднішим є гетерогенний механізм утворення молекулярної води, що передбачає зміну орієнтації гідроксильних груп, перехід протона від однієї гідроксильної групи до іншої з утворенням молекул води, зв'язаної з алюмосилкатом, та міграція і подальше видалення останньої з поверхні мінералу. За даними авторів, експериментальне значення AE^a процесу дорівнює 120, а теоретичне — 100 кДж/моль. На наш погляд, таке добре узгодження теорії з експериментом є значною мірою наслідком взаємної компенсації двох похибок: з одного боку, метод МНДП, як правило, істотно завищує розрахункові значення DE^a [12]; з іншого — використання моделі, яка має надлишковий негативний заряд, незалежно від інших умов, призводить до істотного зменшення розрахункової величини AE^a через додаткову стабілізацію перехідного стану, обумовлену т. зв. ефектом гіперкон'югації [28].

Методом ПМЗ ми виконали розрахунки можливих інтермедіатів реакції дегідроксилування, виходячи з моделі II *a*, оскільки вона має порівняно невеликі розміри. Головною стадією реакції є перенос протона від однієї гідроксильної групи до іншої з утворенням структури, в якій сусідять залишковий атом кисню та утворена молекула води, координована до двох атомів алюмінію:



Розраховане значення енергії активації дорівнює 83 кДж/моль (перехідний стан відповідає скороченню відстані H...O до 126,8 пм), а нова структура має енергію, що на 51 кДж/моль вище від вихідної. Далі зв'язки Al...O^{H2} розриваються і молекула води утворює водневі зв'язки з кисневими атомами ґратки; потім вода видалається з алюмосилкату. Побічним каналом перетворень може бути міграція протона до сусідніх апікальних (зв'язаних одночасно з атомами алюмінію та силіцію) атомів кисню; утворені інтермедіати за енергією близькі або до вихідної структури, або до структури з двокоординованою молекулою води, описаною вище, тому їхня участь у процесі є цілком імовірною.

Таким чином, розглянуті кластерні моделі пірофіліту і його дегідроксильованої форми добре відтворюють особливості кристалічної структури мінералу та його енергетичні характеристики і можуть бути використані для дослідження різноманітних процесів за його участю. Застосування квантовохімічних методів до моделювання структурно-хімічних перетворень твердого тіла, що являють практичний інтерес, дозволяє одержати нові дані, що розширюють наші знання про ці процеси.

1. Браун М., Доллмор Д., Галвей А. Реакции твердых тел.— М.: Мир, 1983.—360 с.
2. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // Chem. Rev.— 1989.— 89, № 1.— P. 199—255.
3. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.— К.: Наук. думка, 1988.— 248 с.
4. Wardle J., Brindley G. W. The crystal structures of pyrophyllite, ITc, and its dehydroxylate // Amer. Miner.— 1972.— 57, № 5—6.— P. 732—750.
5. Giese R. F. Interlayer bonding in talc and pyrophyllite // Clay and Clay Miner.— 1975.— 23, № 2.— P. 165—166.
6. Формирование полиэдров [AlO₅] при дегидроксилации слоистых соединений / Д. П. Клевцов, О. П. Криворучко, В. М. Мاستихин, Р. А. Буянов, Б. П. Золотовский, С. М. Парамзин // Докл. АН СССР.— 1987.— 295, № 2.— С. 381—84.
7. Aronowitz S., Coyne L., Lawless J., Rishpon J. Quantum chemical modeling of smectite clays // Inorg. Chem.— 1982.— 21, № 10.— P. 3589—3593.
8. Прошко В. Я., Литовченко А. С., Мельников А. А., Ишутина О. Д. Структурные особенности слоистых силикатов и алюмосиликатов по данным ЯМР высокого разрешения на ядрах ²⁹Si // Минералогич. журнал.— 1987.— 9, № 3.— С. 51—54.
9. Bleam W. F., Hoffmann J. Orbital interactions in phyllosilicates: perturbations of an idealized twodimensional, infinite silicate frame // Phys and Chem. Miner.— 1988.— 15, № 4.— P. 398—408.
10. Созинова Т. В., Шишелова Т. И., Чиликанова Л. В. Исследование процесса дегидроксилации мусковита на основе квантовохимической модели // Изв. вузов. Химия и хим. технология.— 1998 — 41, № 5.— С. 92—94.
11. Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc.— 1977 — 99, № 15 — P. 4899—4907.
12. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model // J. Amer. Chem. Soc.— 1985.— 107, № 13.— P. 3902—3909.
13. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comput. Chem.— 1989.— 10, № 2.— P. 209—220.
14. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications // J. Comput. Chem.— 1989.— 10, № 2.— P. 221—264.
15. West J. K., Hench L. I. APM3 molecular orbital model of silica rings and their vibrational spectra // J. Non-Cryst. Solids.— 1994.— 180, № 1.— P. 11—16.
16. Malwitz N. Reaction kinetics modeling from PM3 transition state calculations // J. Phys. Chem.— 1995.— 99, № 15.— P. 5291—5298.
17. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. Программа, реализующая метод МПДП / ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структуры, химии.— 1987.— 28, № 5.— С. 155—156.
18. Stewart J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program // J. Computer-Aided Mol. Design.— 1990.— 4.— P. 1—105.
19. Гребенюк А. Г., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. Квантовохимическое изучение геометрических и энергетических характеристик кластерных моделей каолинита // Теорет. и эксперим. химия — 1993 — 29, № 3 — С. 214—218.
20. Giese R. F. Hydroxyl orientation in pyrophyllite // Nature Phys. Sci.— 1973.— 241, № 112.— P. 151.
21. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии: Справочнику-Иркутск: Изд-во СО АН СССР, 1971.— 385 с.

22. Hass H., Holdaway M. J. Equilibria in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ involving the stability limits of pyrophyllite, and thermodynamic data of periphyllite // Amer. J. Sci.— 1973— 273, № 6.— P. 449-464.
23. Ulbrich H. H., Merino E. An examination of standard enthalpies of formation of selected minerals in the system $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-H_2O$ // Amer. J. Sci.— 1974.— 274, № 5.— P. 510—542.
24. Hemigway B. S., Robie R. A., Kittrick J. A. Revised values for the Gibbs free energy of formation of $[Al(OH)_4]_{aq}$, diaspore, boehmite and bayerite at 298,15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples // Geochim. et Cosmochim. Acta.— 1978.— 42, № 10 — P. 1533—1543.
25. Кашик С. А., Карпов И. К., Козлова Г. В. Эмпирический метод расчета изобарно-изотермических потенциалов слоистых силикатов // Геохимия.— 1978.— № 3.— С. 428—433.
26. Petzold D., Rudolf B. Dehydroxylierungs- und Dehydratisierungs-enthalpie von Dreischichtsilikaten // Hauptjahrestag. (Leipzig, 4—6 Dez., 1985): Kurzref. Sektions und Postervolfr — S. 1, s. a.—S. 15.
27. Резницкий Л. А. Энергия изменения координации катионов в оксидах и сульфидах // Журн. физ. химии.— 1993.— 67, № 12.— С. 2379—2381.
28. Schleyer P. von P., Kos A. J. The importance of negative (anionic) hyperconjugation // Tetrahedron.— 1983.— 39, № 7.— P. 1441—1150.

Grebnyuk A. G.

A MODEL EXAMINATION OF PYROPHYLLITE DEHYDROXYLATION

Quantum chemical calculations have been made on the spatial and electronic structures as well as on formation enthalpies of molecular models for the elementary layer of pyrophyllite and its dehydroxylated form by the SCF MO LCAO method within the frameworks of semiempirical MNDO, AMI, and PM3 approximations. A mechanism of the dehydroxylation reaction has been suggested, the transition state structure and activation energy of the process have been evaluated. The results obtained have been used for an analysis of the available experimental data.