

A theoretical study on adsorption of organic molecules containing benzene ring onto kaolinite surface

Nguyen Thi Thuy, Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Tien Trung*

*Laboratory of Computational Chemistry and Modelling, Faculty of Natural Science,
Quy Nhon University, Vietnam*

Received: 13/08/2019; Accepted: 14/09/2019

ABSTRACT

In the present work, we performed calculations on adsorption of benzene's derivatives including benzaldehyde, benzoic acid, aniline, phenol, benzenesulfonic acid molecules on a kaolinite surface using density function theory method. The stable configurations of the molecules on H-slab of kaolinite were observed. Adsorption energies of complexes ranges from -2.99 to -24.79 kcal.mol⁻¹. Stability of configurations is significantly contributed by O/N-H...O hydrogen bonds. The results show that the adsorption ability of these molecules on H-slab of kaolinite decreases in the order of -SO₃H > -COOH > -OH > -CHO > -NH₂ functional groups. The DPE, PA, AIM and NBO results provide an insight into existence and role of O/N/C-H...O hydrogen bonds in stabilizing complexes.

Keywords: *Adsorption, organic molecules, kaolinite, surface, DFT.*

*Corresponding author:

Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

Nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ các phân tử hữu cơ chứa vòng benzen lên bề mặt kaolinite

Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Ngọc Trí, Nguyễn Tiến Trung*

*Phòng thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, khoa Khoa học tự nhiên,
Trường Đại học Quy Nhơn, Việt Nam*

Ngày nhận bài: 13/08/2019; Ngày nhận đăng: 14/09/2019

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu hiện tại, chúng tôi thực hiện các tính toán về sự hấp phụ các dẫn xuất của benzen như C_6H_5CHO , C_6H_5COOH , $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH , $C_6H_5SO_3H$ lên bề mặt vật liệu kaolinite sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ. Các cấu trúc bền của sự hấp phụ các phân tử trên bề mặt H-slab của kaolinite đã được tìm thấy. Năng lượng hấp phụ của các phân tử hữu cơ trên bề mặt kaolinite trong khoảng -2,99 đến -24,79 kcal/mol. Độ bền các phức thu được do sự đóng góp đáng kể của các liên kết hydro kiểu O/N-H...O. Các kết quả thu được cho thấy khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ trên bề mặt H-slab của kaolinite giảm dần theo thứ tự các nhóm chức $-SO_3H > -COOH > -OH > -CHO > -NH_2$. Các phân tích về DPE, PA, NBO và AIM cung cấp một sự hiểu biết rõ ràng hơn về sự hình thành và vai trò của liên kết hydro O/N/C-H...O trong việc làm bền các phức thu được.

Từ khóa: Hấp phụ, phân tử hữu cơ, kaolinite, bề mặt, DFT.

1. MỞ ĐẦU

Sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp đã thải ra môi trường một lượng lớn chất hữu cơ chứa vòng benzen như benzaldehyde, axitbenzoic, aniline, phenol hay axit benzenesulfonic. Chúng là những chất độc hại, tồn tại lâu dài trong môi trường và khó xử lý, đặc biệt gây ra các ảnh hưởng xấu đến hệ thần kinh, bộ gen di truyền của các sinh vật và đối với hệ sinh thái của con người. Chính vì vậy việc tìm ra vật liệu có khả năng loại bỏ tốt các hợp chất hữu cơ trên là việc làm cần thiết và cấp bách hiện nay.^{1,2}

Cao lanh có chứa loại khoáng kaolinite, là một trong những vật liệu chủ yếu được ứng dụng trong ngành công nghiệp lọc nước, khắc phục ô nhiễm đất và xúc tác do diện tích bề mặt cao của

nó, chi phí thấp và thân thiện với môi trường.¹⁻³ Trong những năm gần đây, các phản ứng cơ bản trên bề mặt kaolinite đã được các nhà khoa học quan tâm khảo sát. Gần đây, nghiên cứu khả năng hấp phụ của các hợp chất hữu cơ bao gồm một số thuốc nhuộm lên bề mặt kaolinite và oxit nhôm vô định hình đã được thực hiện bởi Harri và các cộng sự.⁴ Kết quả cho thấy bề mặt hydro của kaolinite (H-slab) có khả năng hấp phụ tốt các chất hữu cơ hơn nhiều lần so với bề mặt oxy của nó (O-slab) và bề mặt oxit nhôm. Ngoài ra nhóm nghiên cứu của Chen đã khảo sát sự hấp phụ của các loại muối amin/amoni khác nhau của DDA (Dodecyl amin), MDA (N-methyldodecyl amin), DMDA (N, N-dimethyldodecyl amine) và DTAC (Dodecyl trimethyl ammonium clorua) lên trên bề mặt kaolinite trên cả hai phương diện tính toán lý thuyết bằng thuyết phiếm hàm mật

*Tác giả liên hệ chính.

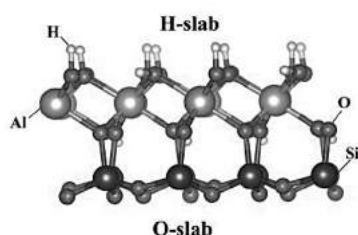
Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

độ (DFT) và thực nghiệm. Kết quả chỉ ra rằng các cation amin/amoni khác nhau có thể hấp phụ mạnh trên bề mặt hydro của kaolinite.⁵

Kaolinite là loại khoáng aluminosilicat 2 lớp nên khi xét đến cấu trúc bề mặt sẽ tồn tại hai kiểu: bề mặt giàu hydro (H-slab) và bề mặt giàu oxy (O-slab) như chỉ ra ở hình 1. Theo các nghiên cứu trước đây, bề mặt H-slab với mật độ hydro dày đặc, có khả năng tích điện dương lớn thuận lợi cho việc hấp phụ, tương tác với các hợp chất hữu cơ chứa các nhóm chức như -OH, -COOH.⁴⁻⁶ Thêm vào đó, nghiên cứu của Johnson về sự hấp phụ của benzene, n-hexane, pyridine và 2-propanol trên hai bề mặt của kaolinite chỉ ra rằng bề mặt H-slab có khả năng hấp phụ tốt hơn bề mặt O-slab.⁷ Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn bề mặt H-slab để khảo sát sự hấp phụ các dẫn xuất benzen chứa các nhóm chức như -CHO, -COOH, -OH, -NH₂, -SO₃H. Việc chọn nhiều loại nhóm chức khác nhau với mục đích đánh giá cấu trúc hình học và độ bền của phức hình thành; khả năng tương tác của các nhóm chức với bề mặt vật liệu, bản chất và vai trò các tương tác hình thành trong quá trình hấp phụ.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Cấu trúc hình học của các phân tử và bề mặt kaolinite được xem xét và tối ưu bằng chương trình VASP.⁸ Kaolinite là một trong những khoáng sét phổ biến, có công thức hóa học là $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, bao gồm một loạt các lớp không tích điện được kết nối với nhau bởi một mạng lưới các liên kết hydro giữa các mặt H-slab và O-slab, như chỉ ra ở hình 1.



Hình 1. Cấu trúc bề mặt của kaolinite (H-slab và O-slab)

Trong các tính toán cho hệ nghiên cứu, các cell được thiết kế với kích thước các chiều:

$a = 10,43 \text{ \AA}$; $b = 9,06 \text{ \AA}$; $c = 25,00 \text{ \AA}$, trong đó khoảng không gian trống (vacuum space) khoảng $15 \text{ \AA}$, đủ lớn để bỏ qua các tương tác biên không cần thiết trong quá trình tối ưu. Năng lượng E-cutoff được khảo sát và chọn ở mức 500 eV , độ hội tụ được lấy ở mức 1.10^{-6} eV để thu được các giá trị năng lượng trong các tính toán có độ chính xác và tin cậy cao.^{9,10}

Trong hệ nghiên cứu này, phiếm hàm Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) với sự gần đúng gradient tổng quát (GGA) cho thành phần tương quan trao đổi được sử dụng trong tất cả các tính toán.¹¹ Năng lượng hấp phụ (E_A) và năng lượng tương tác (E_I) được tính theo các biểu thức sau: $E_A = E_{\text{surf-mol}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{mol}})$; $E_I = E_{\text{surf-mol}} - (E_{\text{surf}}^* + E_{\text{mol}}^*)$, trong đó $E_{\text{surf-mol}}$, E_{surf} và E_{mol} tương ứng là năng lượng tối ưu của phức, bề mặt và phân tử; E_{surf}^* và E_{mol}^* là năng lượng điểm đơn của bề mặt và phân tử được tách ra từ phức và không tối ưu lại. Năng lượng biến dạng của phân tử hấp phụ ($E_{\text{D-mol}}$) và bề mặt ($E_{\text{D-surf}}$) trong quá trình hấp phụ được tính tương ứng là sự khác biệt giữa E_{mol}^* với E_{mol} và E_{surf}^* với E_{surf} .¹²

Bên cạnh đó, để hiểu rõ hơn về sự hình thành, bản chất và vai trò của các tương tác trên bề mặt, một số đại lượng nhiệt động như ái lực proton (PA) và năng lượng tách proton (DPE) cho các phân tử dẫn xuất benzen được phân tích, đánh giá. Thuyết nguyên tử trong phân tử (AIM) và sự tiếp cận orbital phân tử thích hợp (NBO) được sử dụng để đánh giá bản chất, vai trò của các tương tác hình thành giữa các phân tử hữu cơ với bề mặt H-slab. Các tính toán về DPE, PA cho các phân tử, phân tích AIM và NBO cho các phức được thực hiện tại mức lý thuyết B3LYP/6-31 + G(d,p) sử dụng Gaussian 09, AIM2000, NBO5.G.¹³⁻¹⁵

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc hình học bền

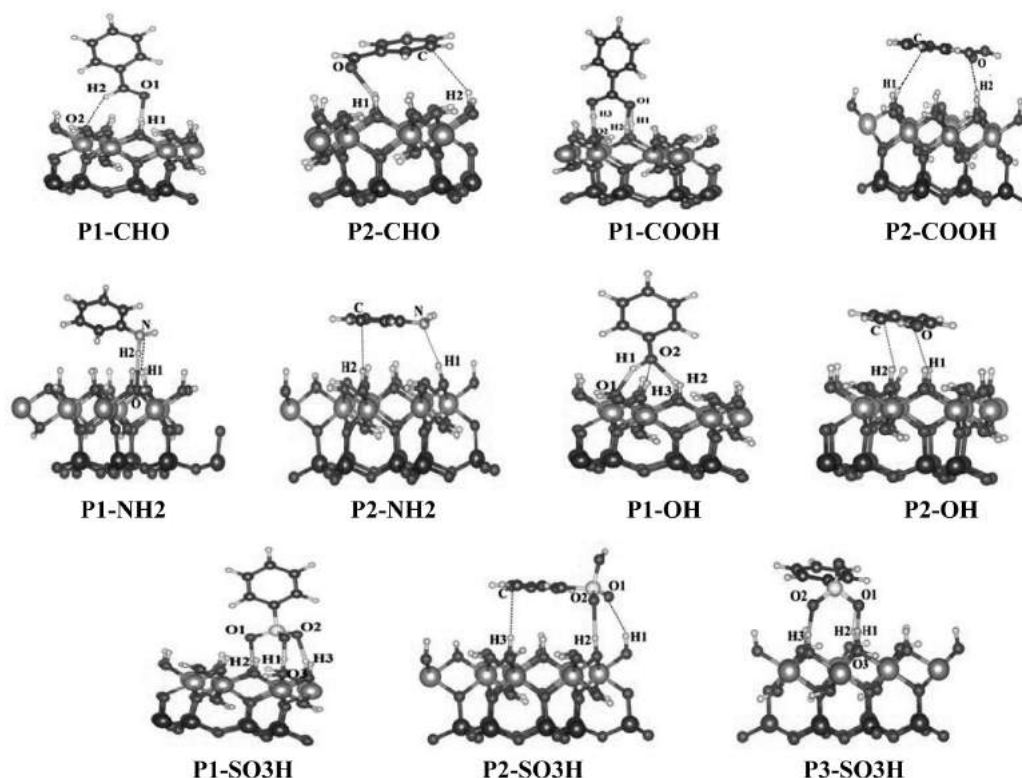
Kết quả tối ưu hình học cho thấy, các phân tử dẫn xuất benzen khi hấp phụ lên bề mặt H-slab theo hai xu hướng: i) thứ nhất là hình thành cấu trúc kiểu thẳng đứng với sự tương tác chủ yếu ở các nhóm chức (dạng **P1**) và ii) thứ hai là hình thành

cấu trúc kiểu song song với sự tương tác chủ yếu ở vòng benzen (dạng **P2**) như chỉ ra ở hình 2. Ở các phức dạng **P1**, độ bền phức do sự đóng góp của các liên kết hydro kiểu O/N/C-H...O. Ở các phức dạng **P2**, độ bền phức do sự đóng góp từ các liên kết hydro O/N/C-H...O và H... π (vòng benzen).

Bảng 1 cho thấy các khoảng cách H...O, H...N, H...C/ π (vòng benzen) trong các phức như chỉ ra ở hình 2 lần lượt trong khoảng 1,05-2,58 Å, 2,25-2,81 Å và 2,61-3,25 Å. Các giá trị này hầu hết đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của 2 nguyên tử tham gia tương tác (bán kính Van der Waals của H, C, N, O lần lượt là 1,20 Å; 1,70 Å; 1,55 Å và 1,50 Å tương ứng). Do đó, chúng tôi dự đoán bước đầu có sự hình thành các liên kết hydro kiểu O/N/C-H...O và H... π trong các phức khảo sát trên. Với phức **P1-NH₂** sự tồn tại liên kết hydro H...N/C(π) mặc dù khoảng cách của H và N khoảng 2,81 Å và 2,61-3,25 Å ở các phức dạng **P2**, hơi lớn hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử N và H (2,75 Å và 2,9 Å), sẽ được chứng minh ở các phần phân tích bên dưới.

Bên cạnh đó, những thay đổi về độ dài các liên kết ở các nhóm chức trong quá trình hấp phụ được đưa ra trong bảng 1. Kết quả tính toán cho thấy độ dài các liên kết C-H, C=O, S=O, S-O, N-H, O-H trong các phân tử hữu cơ biến đổi khá nhỏ trong khoảng 0,00-0,06 Å. Một số liên kết C-O (trong C-O-H), S-O (trong S-O-H) bị rút ngắn lớn hơn, trong khoảng 0,01-0,13 Å.

Nhìn chung, sự hình thành các phức bền giữa các phân tử dẫn xuất benzen với bề mặt H-slab không làm thay đổi nhiều về cấu trúc hình học các phân tử ban đầu. Đáng chú ý, ở các phức **P1-SO₃H** và **P3-SO₃H**, khoảng cách tương tác H...O_{surf} khoảng 1,05 và 1,06 Å rất gần với độ dài liên kết O-H trong phân tử hữu cơ ban đầu (0,98 Å), cho thấy nguyên tử H trong nhóm -SO₃H có xu hướng dịch chuyển sang bề mặt kaolinite trong quá trình hấp phụ. Xu hướng dịch chuyển nguyên tử H linh động trong các liên kết phân cực mạnh ở phân tử hữu cơ sang bề mặt vật liệu cũng đã được tìm thấy trong nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi.¹⁶ Sự hình thành và vai trò của các liên kết hydro kiểu O/N/C-H...O trong các phức sẽ được phân tích chi tiết ở bên dưới.



Hình 2. Các cấu trúc bền của sự hấp phụ các phân tử hữu cơ trên bề mặt kaolinite (H-slab)

Bảng 1. Khoảng cách các tương tác, sự thay đổi độ dài các liên kết tham gia vào các tương tác trong các phức (đơn vị của khoảng cách là Å)

Phức	H...O	H...C/N	$\Delta r(C,S-O)$	$\Delta r(C,O,N-H)$	$\Delta r(C,S=O)$	$\Delta r(H-O)^c$
P1-CHO	1,77/2,58 ^{a)}	-	-	0,00	0,01	0,02
P2-CHO	2,07	3,12	-	-0,01	0,01	0,01
P1-COOH	1,72/1,61 ^{a)} /2,52	-	-0,03	0,06	0,02	0,02
P2-COOH	2,12	3,25	-0,01	0,00	0,01	0,01
P1-NH₂	1,92 ^{a)}	2,81 ^{b)}	-	0,02	-	0,01
P2-NH₂	-	3,18/2,25 ^{b)}	-	0,00	-	0,00
P1-OH	1,87/ 2,51/1,75 ^{a)}	-	0,00	0,03	0,03	0,01
P2-OH	2,38	2,61	0,01	0,00	-	0,00
P1-SO₃H	1,05 ^{a)} /1,92/1,81	-	-0,13	-	-	0,02
P2-SO₃H	2,05/2,33	2,84	-0,01	0,00	0,01	0,01
P3-SO₃H	1,06 ^{a)} /1,80/2,13	-	-0,12	-	0,04	0,02

^{a)} đối với khoảng cách O-H...O_{surf} (surf: bề mặt), ^{b)} đối với khoảng cách H...N, ^{c)} đối với liên kết O-H của bề mặt

3.2. Phân tích về mặt năng lượng của quá trình hấp phụ

Để đánh giá quá trình hấp phụ của phân tử trên bề mặt H-slab, các giá trị năng lượng đặc trưng như năng lượng hấp phụ, năng lượng tương tác của các phức và năng lượng biến dạng của các phân tử, bề mặt được tính toán và tập hợp trong bảng 2.

Bảng 2. Năng lượng hấp phụ, năng lượng tương tác của các phức và năng lượng biến dạng của phân tử, bề mặt trong các quá trình hấp phụ (đơn vị kcal.mol⁻¹)

Phức	E _A	E _I	E _{D-surf}	E _{D-mol}
P1-CHO	-7,70	-9,33	0,87	0,75
P2-CHO	-5,44	-6,85	0,83	0,59
P1-COOH	-16,23	-23,40	2,86	4,31
P2-COOH	-3,46	-4,61	0,65	0,50
P1-NH₂	-5,35	-6,78	0,82	0,61
P2-NH₂	-4,83	-5,87	0,81	0,24
P1-OH	-11,02	-15,07	1,71	2,34
P2-OH	-2,99	-3,63	0,54	0,10
P1-SO₃H	-24,79	-99,17	14,56	59,82
P2-SO₃H	-6,03	-7,60	1,42	0,15
P3-SO₃H	-19,56	-94,18	16,65	57,97

Kết quả bảng 2 thấy rằng năng lượng hấp phụ của các phức thu được có giá trị trong khoảng -2,99 đến -24,79 kcal.mol⁻¹, trong đó các phức dạng **P1** (tương tác ở các nhóm chức) có năng

lượng hấp phụ âm hơn nhiều so với các phức dạng **P2** (tương tác với vòng benzen). Do đó, các phức dạng **P1** bền hơn so với dạng **P2** trong quá trình hấp phụ các phân tử dẫn xuất vòng benzen lên bề mặt H-slab của kaolinite. Thêm vào đó, năng lượng tương tác ở các phức dạng **P1**, **P2** tính được trong khoảng -6,78 đến -99,17 kcal.mol⁻¹ và -3,63 đến -7,60 kcal.mol⁻¹, tương ứng. Kết quả này một lần nữa khẳng định, các phức dạng **P1** bền hơn so với các phức dạng **P2**, hay nói cách khác các phân tử dẫn xuất vòng benzen khi tương tác với bề mặt H-slab của kaolinite ưu tiên cho sự hình thành các phức dạng **P1**.

Đối với các phức **P1-SO₃H** và **P3-SO₃H** năng lượng tương tác âm hơn rất nhiều so với phức **P2-SO₃H** do nguyên tử H trong nhóm-SO₃H có xu hướng dịch chuyển sang bề mặt kaolinite dẫn đến hình thành liên kết hydro O-H...O trở nên khá bền. Phức **P1-SO₃H** bền hơn phức **P3-SO₃H** do có sự đóng góp của nhiều liên kết O-H...O. Sự chuyển dịch nguyên tử H linh động ở liên kết O-H (trong nhóm axit -SO₃H) trong phân tử hữu cơ sang bề mặt vật liệu trong quá trình hấp phụ để hình thành liên kết hydro O-H...O bền cũng được nhận định trong nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi đối

với sự hấp phụ axit HCOOH lên bề mặt rutile-TiO₂.¹⁶ Sự dịch chuyển nguyên tử H từ phân tử sang bề mặt làm cho cấu trúc phân tử và bề mặt biến đổi nhiều so với cấu trúc ban đầu. Điều này được nhận thấy rõ ở năng lượng biến dạng E_{D-mol} và E_{D-surf} của 2 phức này. Các phức **P1-SO₃H** và **P3-SO₃H** có năng lượng biến dạng đối với phân tử (khoảng 60 kcal.mol⁻¹) và bề mặt (khoảng 17 kcal.mol⁻¹) lớn hơn nhiều so với các phức khác. Ở các phức của các dẫn xuất còn lại, năng lượng biến dạng chỉ khoảng 0,10 - 4,31 kcal.mol⁻¹. Do vậy sự biến đổi cấu trúc ở các phân tử và bề mặt khá nhỏ trong quá trình hấp phụ, ngoại trừ ở các phức **P1-SO₃H** và **P3-SO₃H**.

Khi xét các phức bền nhất đối với mỗi dẫn xuất chứa các nhóm chức khác nhau thấy rằng, năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác biến đổi theo thứ tự các dẫn xuất thế -SO₃H < -COOH < -OH < -CHO < -NH₂. Do đó, độ bền các phức hình thành giữa các phân tử và bề mặt H-slab của kaolinite biến đổi theo thứ tự các dẫn xuất thế -SO₃H > -COOH > -OH > -CHO > -NH₂. Các phức bền này do sự đóng góp chính bởi các

liên kết hydro O/N/C-H...O hình thành trong quá trình tương tác giữa các nhóm chức với bề mặt H-slab. Kết quả cho thấy, các quá trình hấp phụ này được đánh giá như là các quá trình hấp phụ yếu và trung bình. Sự hấp phụ mạnh hơn diễn ra ở các dẫn xuất thế -SO₃H, -COOH và -OH, so với ở các dẫn xuất -CHO, -NH₂.

3.3. Sự hình thành và vai trò các tương tác của quá trình hấp phụ

3.3.1. Năng lượng tách proton (DPE) của các liên kết, ái lực proton (PA) và mật độ điện tích tại các nguyên tử của các phân tử hữu cơ

Để đánh giá mức độ ảnh hưởng độ phân cực liên kết O-H, C-H, N-H và mật độ điện tích tại các nguyên tử trong các phân tử hữu cơ đến sự hình thành, độ bền của các tương tác trong các phức chúng tôi tiến hành tính DPE của các liên kết O-H, C-H, N-H và PA tại các nguyên tử O, N tham gia vào các tương tác cũng như điện tích NBO cho các nguyên tử ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Các kết quả tính được tập hợp ở bảng 3.

Bảng 3. Điện tích (q, đơn vị e), giá trị PA và DPE (đơn vị kcal.mol⁻¹) tại các nguyên tử, liên kết ở các nhóm chức trong các phân tử tính tại mức B3LYP/6-31+G(d,p)

Điện tích	C ₆ H ₅ CHO	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ SO ₃ H
q(O/N)	-0,542	-0,507/-0,732*	-0,873	-0,714*	-0,936/-0,907/-0,929*
q(H)	0,152	0,525	0,414	0,509	0,538
q(C/S)	0,393	0,802	-	-	2,367
PA(O/N)	203,2	195,7	210,4,	178,8	192,1
DPE(C/O/N-H)	404,3 ^{a)}	356,4 ^{a)}	383,7 ^{a)}	362,5 ^{a)}	341,1 ^{a)}
	397,4 ^{b)}	407,2 ^{b)}	409,5 ^{b)}	409,5 ^{b)}	391,0 ^{b)}
	401,8 ^{c)}	405,2 ^{c)}	415,3 ^{c)}	412,1 ^{c)}	394,9 ^{c)}
	400,2 ^{d)}	402,9 ^{d)}	416,7 ^{d)}	413,0 ^{d)}	391,0 ^{d)}

*đối với nguyên tử O ở liên kết OH; ^{a)} chỉ liên kết C/O/N-H trong các nhóm chức; ^{b),c),d)} tương ứng với các liên kết C-H tại các vị trí octo-, meta- và para- trong vòng benzen

Bảng 3 cho thấy các nguyên tử O(N) ở các nhóm chức có mật độ điện tích âm khá lớn (trong khoảng -0,507 đến -0,936 e), do đó chúng dễ dàng tương tác với bề mặt H-slab giàu điện tích dương để hình thành các liên kết

hydro O/N...H_{surf} (surf: bề mặt) bền. Ngoài ra, mật độ điện tích dương tại các nguyên tử H trong các nhóm chức khá lớn (trong khoảng 0,152 - 0,538 e), do đó chúng cũng dễ dàng hình thành các liên kết hydro kiểu H...O_{surf} trong

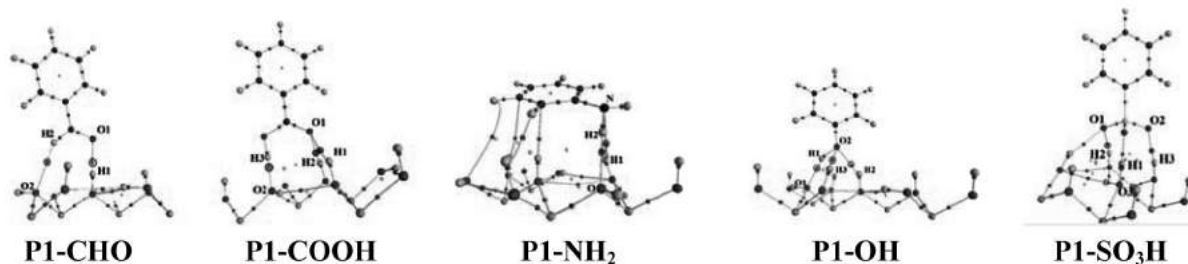
quá trình tạo phức. Phân tử $C_6H_5SO_3H$ có nhóm $-SO_3H$ với nhiều nguyên tử oxi có mật độ điện tích âm lớn nên có khả năng hình thành nhiều liên kết hydro $O\cdots H$ bền với bề mặt H-slab của kaolinite. Kết quả tính cho thấy khả năng hình thành các liên kết hydro $O\cdots H$ bền giảm theo thứ tự các dẫn xuất $-SO_3H > -COOH > -OH > -CHO$ do sự giảm điện tích âm ở O và điện tích dương ở H. Điều này còn được giải thích thêm do sự biến đổi ái lực proton tại nguyên tử O cũng như khả năng tách proton trong các liên kết O-H (C-H) trong các nhóm chức. Bảng 3 thấy rằng, giá trị PA tại các nguyên tử O biến đổi trong khoảng từ 178,8 đến 203,2 kcal/mol theo trật tự $-OH < -SO_3H < -COOH < -CHO$ nên khả năng hình thành các liên kết hydro $O\cdots H_{surf}$ tăng theo trình tự này. Mặt khác DPE ở các liên kết O/C-H biến đổi lớn trong khoảng từ 341,1 đến 404,3 kcal.mol⁻¹ theo thứ tự $-SO_3H < -COOH < -OH < -CHO$ dẫn đến độ bền liên kết hydro O/C-H $\cdots O_{surf}$ giảm theo trật tự $-SO_3H > -COOH > -OH > -CHO$. Đối với phân tử $C_6H_5NH_2$, mặc dù điện tích âm của N lớn hơn ở các nguyên tử O trong các dẫn xuất khác và ái lực proton (PA) tại N lớn, tuy nhiên khả năng tách proton ở liên kết N-H khó hơn (DPE khoảng 383,7 kcal/mol) so với các liên kết O-H. Kết quả, sự tương tác của nhóm $-NH_2$ với bề mặt H-slab của kaolinite trở nên kém hơn so với ở các nhóm thế $-SO_3H$, $-COOH$ và $-OH$. Bên cạnh đó, các giá trị DPE của các liên kết C-H vòng benzen trong các dẫn xuất biến đổi nhỏ từ 391,0 đến 416,7 kcal.mol⁻¹ và đều lớn hơn so với ở các liên kết O-H, N-H ở các nhóm chức. Do đó, khả năng hình thành các

liên kết hydro $H\cdots C$ ở vòng benzen kém hơn nhiều so với ở các nhóm chức.

3.3.2. Phân tích AIM cho các cấu trúc bền nhất

Để chứng minh sự tồn tại và độ bền các tương tác trong các phức cũng như chiều hướng biến đổi độ bền các phức thu được, chúng tôi thực hiện phân tích AIM ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) cho các cấu trúc bền nhất ứng với mỗi dẫn xuất. Hình học topo của các phức được chỉ ra ở hình 3 và kết quả tính toán về mật độ electron ($\rho(r)$), Laplacian của mật độ electron ($\nabla^2\rho(r)$), tổng động năng và thế năng mật độ electron ($H(r)$) tại các điểm tới hạn liên kết (BCP) được tập hợp trong bảng 4.

Sự hiện diện các điểm tới hạn liên kết (BCP) ở hình 3 và các giá trị của mật độ electron, Laplacian ở bảng 4 hầu hết thuộc khoảng giá trị cho sự hình thành các tương tác yếu không cộng hóa trị, minh chứng cho sự hình thành các liên kết hydro O/N/C-H $\cdots O$ trong các phức khảo sát.¹⁷ Đáng chú ý, đối với phức **P1-SO₃H**, giá trị $\rho(r)$ tại BCP của $H\cdots O_{surf}$ lớn hơn nhiều so các $H\cdots O$ khác. Cùng với đó, các giá trị $\nabla^2\rho(r)$ và $H(r)$ tại BCP này đều có giá trị âm lớn (-1,252 au và -0,388 au tương ứng). Do đó liên kết hydro $H\cdots O_{surf}$ trong phức **P1-SO₃H** có bản chất cộng hóa trị và khá bền, bền hơn các liên kết hydro $H\cdots O$ trong các phức khác. Điều này dẫn đến phức **P1-SO₃H** trở nên bền nhất trong các hệ phức khảo sát. Kết quả này minh chứng rằng nguyên tử H linh động trong nhóm $-SO_3H$ có xu hướng dịch chuyển đến bề mặt H-slab của kaolinite để hình thành liên kết hydro $H\cdots O$ bền như nhận định ở các phần trên.



Hình 3. Hình học topo của các phức bền nhất đối với sự hấp phụ các phân tử hữu cơ lên bề mặt kaolinite (H-slab)

Khi xét chiều hướng biến đổi mật độ electron tại các BCP của các tương tác giữa các phân tử thấy rằng, các giá trị mật độ electron tại các BCP O/N/C-H...O trong khoảng từ 0,006 đến 0,264 au và giảm theo thứ tự các dẫn xuất -SO₃H > -COOH > -OH > -CHO > -NH₂. Điều này dẫn đến độ bền các tương tác cũng như độ bền các phức của các dẫn xuất thế benzen với bề

mặt H-slab biến đổi như trên. Bên cạnh đó, giá trị H(r) tại các BCP H...O âm nhỏ (-0,001 đến -0,005 au) hoặc xấp xỉ 0 (ngoại trừ ở **P1-SO₃H** cho thấy các liên kết hydro này khá bền và có một phần bản chất cộng hóa trị. Với các BCP tại các tiếp xúc H...O khác và N...H, giá trị H(r) dương nhỏ (0,001 au), nên các liên kết hydro này không có bản chất cộng hóa trị.

Bảng 4. Các đại lượng đặc trưng của hình học topo các phức tính ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p)

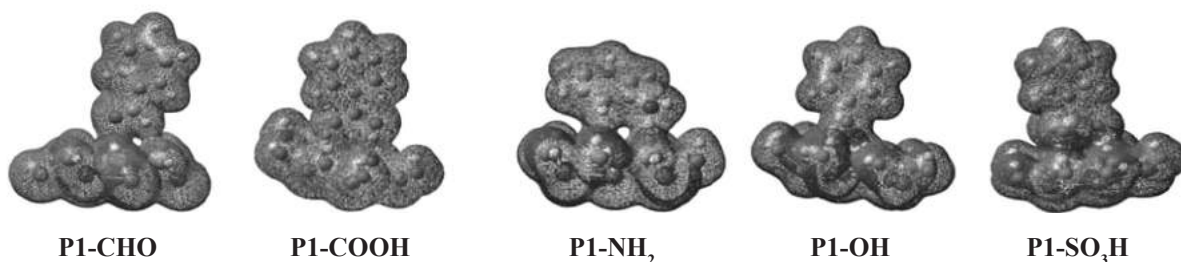
Phức	Tương tác	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H(r)	EDT
P1-CHO	O1...H1	0,038	0,107	0,000	0,02
	H2...O2	0,008	0,026	0,001	
P1-COOH	H3...O2	0,056	0,144	-0,005	-0,28
	O1...H1	0,041	0,124	0,000	
	O1...H2	0,007	0,028	0,001	
P1-NH₂	N...H1	0,006	0,018	0,001	0,00
	H2...O	0,028	0,080	-0,001	
P1-OH	O2...H2	0,030	0,087	-0,001	0,00
	O2...H3	0,008	0,029	0,001	
	H1...O1	0,040	0,115	-0,001	
P1-SO₃H	H1...O3	0,264	-1,252	-0,388	-0,76
	O1...H2	0,034	0,097	0,000	
	O2...H3	0,025	0,070	0,000	

3.3.3. Phân tích NBO cho các cấu trúc bền nhất

Sự tồn tại liên kết hydro trong các phức và độ bền khác nhau của chúng có thể được hiểu xa hơn qua phân tích giản đồ mật độ electron tổng (EDT) ở các phức, được tính tại mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) và được hiển thị ở hình 4. Các giá trị mật độ electron trao đổi tổng được liệt kê trong bảng 4.

Hình 4 cho thấy có sự xen phủ mật độ electron giữa các vị trí nguyên tử tham gia trực tiếp vào các tương tác, minh chứng thêm cho sự hình thành các liên kết hydro O/N/C-H...O trong các phức khảo sát. Trị số chuyển mật độ electron tổng (EDT) tính được có dấu khác nhau chứng tỏ khuynh hướng khác nhau của quá trình chuyển electron giữa phân tử và bề mặt trong quá trình

hấp phụ. Các phức **P1-COOH**, **P1-SO₃H** có EDT < 0, chứng tỏ sự chuyển electron từ bề mặt đến phân tử mạnh hơn chiều ngược lại. Đối với các phức **P1-CHO**, **P1-OH**, **P1-NH₂** EDT có giá trị dương khá nhỏ, cho thấy sự chuyển mật độ electron từ phân tử đến bề mặt hơi mạnh hơn chiều ngược lại từ bề mặt đến phân tử. Đáng chú ý, đối với các phức **P1-COOH**, **P1-SO₃H** giá trị EDT có trị số âm lớn, cho thấy sự chuyển electron từ bề mặt sang phân tử (orbital phản liên kết ở O-H) khá mạnh. Điều này dẫn đến xu hướng dịch chuyển nguyên tử H linh động ở các nhóm chức -COOH, -SO₃H đến bề mặt H-slab và liên kết hydro O-H...O hình thành khá bền trong các phức này như phân tích ở các phần trên.



Hình 4. Giản đồ mật độ electron tổng của các phức tại B3LYP/6-31+G(d,p) (isovalue = 0,005 au)

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu sự hấp phụ các phân tử C_6H_5CHO , C_6H_5COOH , $C_6H_5NH_2$, C_6H_5OH , $C_6H_5SO_3H$ lên trên bề mặt hydro của kaolinite (H-slab) chúng tôi thu được 11 cấu trúc bền ứng với hai dạng sắp xếp đặc trưng: dạng thẳng đứng (**P1**, có sự tương tác chủ yếu giữa bề mặt với nhóm chức) và dạng song song (**P2**, có sự tương tác giữa bề mặt với vòng benzen). Năng lượng hấp phụ của các phân tử hữu cơ trên bề mặt H-slab tính được trong khoảng -2,99 đến -24,79 kcal/mol, trong đó các phức dạng **P1** có năng lượng âm hơn nhiều so với dạng **P2**. Các quá trình hấp phụ này được đánh giá là các quá trình hấp phụ yếu và trung bình. Bên cạnh đó, sự tương tác giữa các phân tử với bề mặt H-slab khá mạnh với năng lượng tương tác trong khoảng -3,63 đến -99,17 kcal/mol. Đáng chú ý, sự tương tác mạnh vượt trội ở các phức của dẫn xuất $-SO_3H$ với sự hình thành các liên kết hydro $O-H\cdots O_{surf}$ bền trong quá trình hấp phụ. Độ bền của các phức thu được giữa các dẫn xuất thế vòng benzen với bề mặt hydro của kaolinite được đóng góp chính bởi liên kết hydro kiểu $O/N-H\cdots O$ và $H\cdots C/\pi$ (vòng benzen). Kết quả nghiên cứu cho thấy, khả năng hấp phụ các phân tử trên bề mặt H-slab giảm theo thứ tự các dẫn xuất thế $-SO_3H > -COOH > -OH > -CHO > -NH_2$. Ngoài ra, sự tương tác giữa các phân tử này với bề mặt H-slab ưu tiên hình thành các phức **P1** hơn dạng **P2**.

Lời cảm ơn. Các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ dự án TEAM (do VLIR tài trợ), mã số ZEIN2016PR431 triển khai tại Trường Đại học Quy Nhơn (2016 - 2020).

TÀI LIỆU KHAM KHẢO

1. M. Asim, T. A. Khan, I. Ali. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutant from wastewater, *J. Env*, **2012**, *113*, 170–183.
2. S. Ismadji, F. E. Soetaredjo, A. Ayucitra. *Clay Materials for Environmental Remediation*, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, 2015.
3. J. P. Prates Ramalho, A. V. Dordio, A. J. Palace Carvalho. Adsorption of two phenoxyacid compounds on a clay surface: A theoretical study, *Adsorption*, **2013**, *19*, 937–944.
4. R. G. Harris, J. D. Wells, B. B. Johnson. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp*, **2001**, *180*, 131–140.
5. J. Chen, F. Fei Min, L. Liu, C. Liu, F. Lu. Experimental investigation and DFT calculation of different amine/ammonium salts adsorption on kaolinite, *Appl. Surf. Sci*, **2017**, *419*, 241–251.
6. S. Zhang, J. J. Sheng, Z. Qiu. Water adsorption on kaolinite and illite after polyamine adsorption, *J. Pet. Sci. Eng*, **2016**, *142*, 13–20.
7. E. R. Johnson and Otero-De-La-Roza, Alberto. Adsorption of organic molecules on kaolinite from the exchange-hole dipole moment dispersion model, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2012**, *8*, 5124–5131.
8. J. Hafner. Ab-Initio simulations of materials using VASP: Density-Functional Theory and beyond, *J. Comput. Chem*, **2008**, *29*, 2044–2078.
9. A. J. P. Carvalho, A. V. Dordio, J. P. P. Ramalho. A DFT study on the adsorption of benzodiazepines to vermiculite surfaces, *J. Mol. Model*, **2014**, *20*, 1–8.

10. P. Perdew, K. Burke. Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865–3868.
11. N. N. Tri, A. J. P. Carvalho, A. V. Dordio, M. T. Nguyen, N. T. Trung. Insight into the adsorption of chloramphenicol on a vermiculite surface, *Chem. Phys. Let*, **2018**, 699, 107–114.
12. M. J. Frisch, G. W. Trucks et al. Gaussian 09 (Revision B.01), *Wallingford. CT: Gaussian*, 2010.
13. V. Ponmalai, K. Nirmala. Study of Proper and Improper Hydrogen Bonding Using Bader's Atom in Molecules (AIM) Theory and NBO Analysis, *J. Mol. Struct*, **2004**, 694, 33–38.
14. C. Landis and F. Weinhold. Valency and bonding: A natural bond orbital donor acceptor perspective, *Cambridge University, Press Cambridge, U.K.*, 2005.
15. F. Weinhold et al. NBO 5.G, Theoretical Chemistry Institute, *University of Wisconsin, Madison*, 2004.
16. Nguyen Ngoc Tri, Ho Quoc Dai, Nguyen Tien Trung. Insight into the adsorption of organic molecules on rutile TiO_2 (110) surface: A theoretical study, *Vietnam J. Chem*, **2018**, 56(6), 752-756.
17. R. F. W. Bader. Atoms in molecules: A quantum theory, *Oxford: Oxford University Press*, 1995.