

А.Г. Мандрика<sup>1</sup>, О.О. Пасенко<sup>1</sup>, В.Г. Верещак<sup>1</sup>, Є.С. Осокін<sup>2</sup>

## Моделювання кластерів ортосилікатної та метансульфонової кислоти у водному розчині

<sup>1</sup>Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, Україна,

<sup>2</sup>Primus Inter Pares School, Дніпро, Україна, [osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)

В роботі з використанням квантово-хімічного методу моделювання була розглянута можливість зв'язування ортосилікатної кислоти з різною кількістю метансульфонат-аніонів. Було продемонстровано, що метансульфонова кислота утворює по два водневі зв'язки з молекулою ортосилікатної кислоти, в незалежності від конформації самого кластеру. За результатами розрахунків енергетичних параметрів систем та граничних молекулярних орбіталей, було встановлено, що найстабільнішим кластером ортосилікатної кислоти з метансульфонат-аніоном є  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$ . Також було встановлено, що характерною особливістю для всіх досліджуваних кластерів на рівні розподілу електронної густини є утворення восьмичленного циклу  $(S-O \cdots H-O-Si-O-H \cdots O)$  та  $(S-O \cdots H-O-Si-O \cdots H-C)$ . Також встановлено відсутність суттєвої залежності ефективного заряду від атома Силіцію від кількості аніонів метансульфонату у внутрішній сфері. Таким чином, теоретично продемонстровано, що метансульфонат-аніон здатний стабілізувати ортосилікатну кислоту та зменшувати можливість її димеризації.

**Ключові слова:** ортосилікатна кислота; метансульфонова кислота; кластери; водний розчин; квантово-хімічне моделювання; енергія зв'язування; водневий зв'язок.

Подано до редакції 16.08.2023; прийнято до друку 18.12.2023.

### Вступ

Ортосилікатна кислота є основною формою силіцію(IV) яка розчинна у водному розчині, проте вона є нестабільною у такому середовищі [1] і взаємодіючи сама з собою, легко переходить у нерозчинні полімерні форми [2, 3]. Одним із шляхів її стабілізації у водному розчині є зв'язування ортосилікатної кислоти різноманітними розчинними органічними та неорганічними сполуками [4]. Раніше було показано, що мономерна форма ортосилікатної кислоти покращує коагуляційну ефективність гідроксихлоридів алюмінію в процесах водоочистки поверхневих вод з підвищеною каламутністю [5], через утворення стійкого комплексу з атомом Алюмінію [6, 7]. Тому однією з важливих вимог до підбору речовин здатних до стабілізації ортосилікатної кислоти є екологічна безпека. До таких речовин можна віднести метансульфонову кислоту,

яка відповідає концепції зеленої хімії [8].

У нашому попередньому експериментальному дослідженні [9] було продемонстровано, що різні органічні та неорганічні кислоти по різному стабілізують розчини ортосилікатної кислоти. В роботі [10] було теоретично показано, що ортосилікатна кислота може зв'язуватись з молекулою метансульфонової кислоти та утворювати кластер  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$ . В даній роботі представляло інтерес з'ясувати можливість утворення та структуру кластерів з більшою кількістю молекул метансульфонової кислоти на одну молекулу ортосилікатної кислоти. Метою роботи було дослідження енергії міжмолекулярних водневих зв'язків, геометричної будови та порівняння стабільності кластерів ортосилікатної кислоти з різною кількістю зв'язаних метансульфонат-аніонів.

## I. Об'єкти і методи розрахунку

В роботі проводилось квантово-хімічне моделювання за допомогою програмних пакетів Gaussian 09 [11], AIM2000 [12] та AIMALL [13]. Кластери оптимізувались з використанням гібридного DFT функціоналу B3LYP [14, 15]. Атоми описувались за допомогою базисного набору 6-311++G(d, p) [16], який адекватно описує кластерні системи на основі атомів Силіцію [17, 18]. Вплив водного середовища враховувався за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [19, 20]. С початку виконувалось моделювання та оптимізація кластерів типу  $[H_4SiO_4 \cdot nMS]$ , де MS – метансульфонат-аніон ( $CH_3SO_3^-$ ), який утворює водневі зв'язки з молекулою ортосилікатної кислоти (ОСК), n – кількість молекул MS. Для можливості порівнювати енергії кластерів між собою підтримувалась однакова кількість атомів в системі у вигляді кластеру загального складу  $[H_4SiO_4 \cdot nMS](MS)_{(4-n)}$ , де умовна зовнішня сфера це молекули MS, які не утворюють жодних зв'язків з молекулою ОСК, а внутрішня сфера відповідно навпаки. Для оптимізованих систем виконувалась розрахунок коливального спектру, за результатами якого визначались термодинамічні енергетичні параметри такі як сума повної електронної енергії системи з відповідними термодинамічними поправками: до нульових коливань ( $E_{ZPE}$ ); до вільної енергії Гібса ( $E_G$ ); та ентальпії системи ( $E_H$ ). Для розрахунків енергетичних ефектів утворення ( $\Delta E_{zpe}$ ) кластерів використовувалась повна електронна енергія системи з корекційною поправкою до нульових коливань ( $E_{zpe}$ ). Для оптимізованих систем також був проведений розрахунок ефективного заряду атомів Силіцію за теорією натуральних орбіталей

(NBO) [21] та розрахунком граничних орбіталей за тією ж методикою, що і оптимізація геометрії систем, але з використанням іншого базисного набору – 6-311G(d, p) [22, 23]. Потім виконувались розрахунки розподілу електронної густини  $\rho(r)$  за методом QTAIM [24]. Енергія зв'язування водневих зв'язків розраховувалась за допомогою рівняння Еспінози [25]:  $E_b = 0,5 \cdot \nu(r) \cdot 2625,5$ , де  $E_b$  – енергія зв'язування,  $\nu(r)$  – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці (3; -1), а 2625,5 – коефіцієнт переводу одиниці вимірювання Хартрі у кДж/моль.

## II. Результати та їхнє обговорення

В процесі моделювання кластерів типу  $[H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-]$  були розглянуті дві конформації ОСК. Перша конформація (А) утворює по два водневі зв'язки між Гідрогеном ОН-груп ортосилікатної кислоти (ОСК) та атомом Оксигену з кожною молекулою MS. Наприклад для  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (А) (рис. 1, а) утворюються водневі зв'язки з міжатомними відстанями 1,729 та 1,731 Å з енергіями зв'язування – 48,21 та –48,03 кДж/моль, відповідно. А для  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$  (А) (рис. 1, б), з першою молекулою MS утворюється два водневі зв'язки 1,767 та 1,756 Å, а з другою 1,767 та 1,758 Å. При цьому торсіонний кут ОСК Н–О–О–Н для конформації (А) має невеликі значення. Наприклад, для  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (А) (рис. 1, а) – 1,53°; для  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$  (А) (рис. 1, б) – 10,98 та 14,35°. Для кластерів конформації (А) у внутрішній сфері максимально може утримуватись до двох молекул метансульфонат-аніонів через обмежену кількість

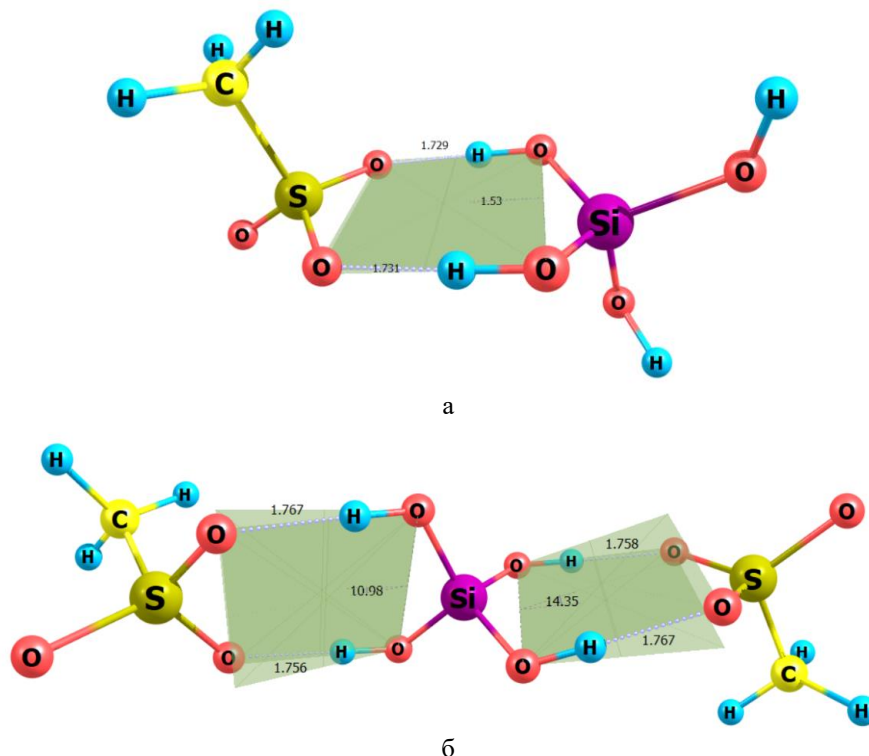


Рис. 1. Геометрична структура кластерів конформації (А): а –  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$ ; б –  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$ .

ОН-груп ОСК. Будь-які спроби приєднати третю або четверту молекулу MS до внутрішньої сфери призводили до відштовхування MS у зовнішню сферу (рис. 2).

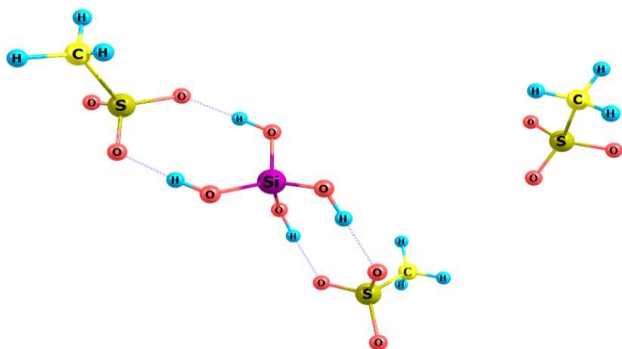


Рис. 2. Модель кластеру:  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$  ( $CH_3SO_3^-$ ) (A).

Друга конфігурація (B) утворює по одному водневому зв'язку з Гідрогеном ОН-групи та Оксигеном метансульфонат-аніоном, а другий більш слабкий водневий зв'язок утворюється між Оксигеном ОСК та Гідрогеном метильної групи метансульфонат аніону. Для кластеру  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (B) значення торсійного кута HO–OH (на місці утворення ВЗ) складає  $131^\circ$  (рис. 3, а). При переході до кластеру  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$  (B) торсійні кути HO–OH складають від  $106^\circ$  до  $161^\circ$ ; для  $[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$  (B) від  $110^\circ$  до  $151^\circ$  (рис. 3, б); а для  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$  (B) від  $105^\circ$  до  $150^\circ$ , відповідно.

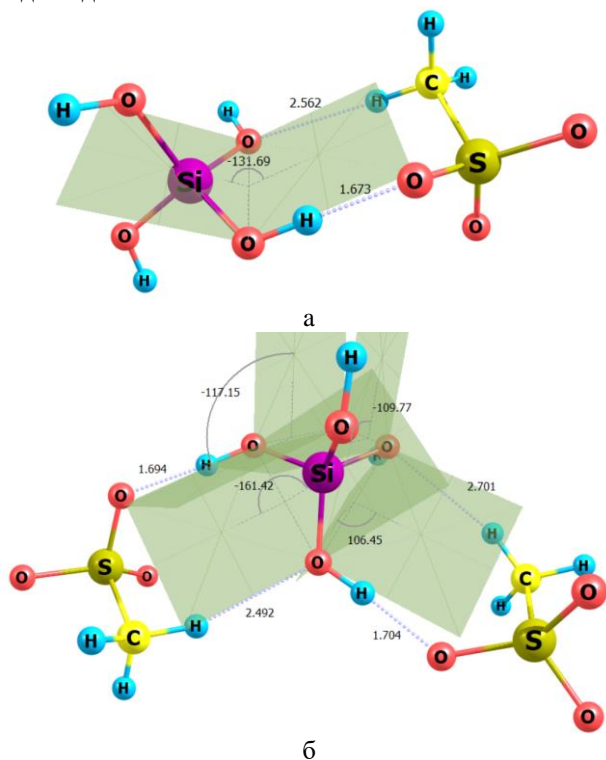


Рис. 3. Геометрична будова кластерів конфігурації (B): а –  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$ ; б –  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$ .

Видно, що для конфігурації (B) утворюються водневі зв'язки різної міцності. Наприклад, для

$[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (B) (рис. 3, а) утворюються водневі зв'язки  $1,673$  та  $2,562$  Å з відповідними енергіями зв'язування  $-58,42$  та  $-5,91$  кДж/моль. В порівнянні з  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (B) у  $[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$  (B) (рис. 3, б) середнє значення міжатомних відстаней першого та другого водневого зв'язку збільшується, при цьому відповідно зменшується значення енергії зв'язування водневих зв'язків: для  $E_b(SO \cdots H)$   $-54,37$  та  $-52,74$  кДж/моль; для  $E_b(CH \cdots OSi)$   $-6,87$  та  $-4,15$  кДж/моль. І така ж сама тенденція зменшення енергії зв'язування зі збільшенням молекул MS спостерігається і для всіх інших кластерів: для  $[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$  (B) –  $E_b^{average}(SO \cdots H) = -49,84$  та  $E_b^{average}(CH \cdots OSi) = -6,29$  кДж/моль; для  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$  (B) –  $E_b^{average}(SO \cdots H) = -46,40$  та  $E_b^{average}(CH \cdots OSi) = -6,42$  кДж/моль.

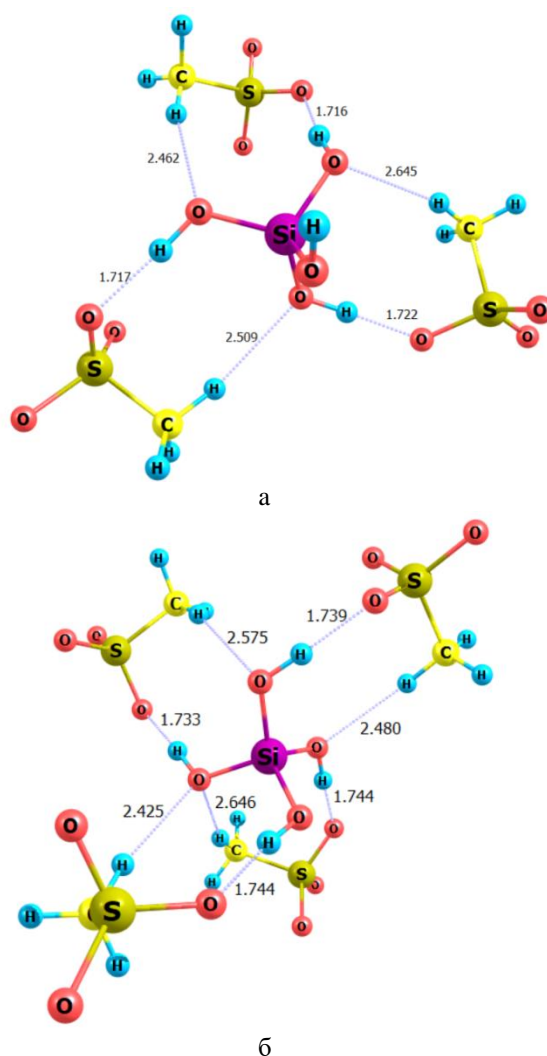


Рис. 4. Геометрична будова кластерів конфігурації (B): а –  $[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$ ; б –  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$ .

Було встановлено, що характерною особливістю для всіх досліджуваних кластерів на рівні розподілу електронної густини є утворення восьмичленного циклу  $(S-O \cdots H-O-Si-O-H \cdots O)$  для всіх конфігурацій (A) та цикл  $(S-O \cdots H-O-Si-O \cdots H-C)$  для всіх конфігурацій (B). Цей факт підтверджує наявність критичної точки  $(3; +1)$ , яка відповідає мінімуму електронної густини у центрі циклу. На прикладі

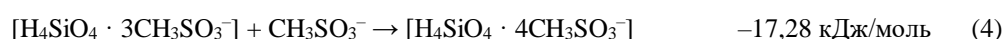
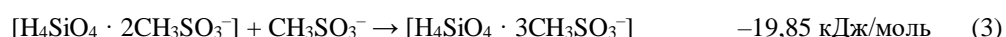
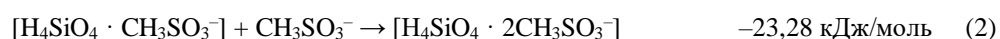
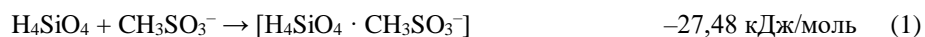
кластеру  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (В), видно (рис. 5), що у площині восьмичленного циклу утворюється (зображена червоним) критична точка (3; +1), а зелені точки відповідають сідловим критичним точкам (3; -1), і являються ідентифікатором хімічного зв'язку між атомами в кластері.

Розрахунки енергетичних параметрів для кластерів  $[H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)_{(4-n)}$  показали (табл. 1), що кластер  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$  має найнижчі значення  $E_{ZPE}$ ,  $E_G$ ,  $E_H$  (виділені зеленим), тому є найбільш стабільною системою в порівнянні з іншими досліджуваними кластерами.

При цьому спостерігається лінійна залежність для усіх розрахованих енергетичних параметрів від кількості молекул MS. Коефіцієнт довірчої

вірогідності для різних енергетичних параметрів спадає в ряду  $E_{ZPE} \rightarrow E_G \rightarrow E_H$ , і становить 0,9956; 0,9662; 0,9469, відповідно (рис. 6). Тому подальші розрахунки енергетичних ефектів аналізувались з використанням саме  $E_{ZPE}$  (рис. 6. а).

Енергетичний ефект послідовного приєднання молекул MS має незначне зменшення. Так приєднання першої молекули MS до ОСК має найбільше значення  $-27,48$  кДж/моль (1), а енергетичний ефект приєднання другої, третьої та четвертої молекули MS має значення  $-23,28$  та  $-19,85$  та  $-17,28$  кДж/моль, відповідно. Загальний енергетичний ефект приєднання всіх чотирьох молекул MS становить  $-87,89$  кДж/моль, що є лише в три рази більше ніж енергетичний ефект приєднання однієї молекули MS.



Розраховані ефективні заряди на атомах Силіцію показали, що останні суттєвим чином не змінюються в залежності від кількості зв'язаних молекул MS, і коливаються в діапазоні від 2,318 до 2,320. За розрахунками граничних молекулярних орбіталей видно, що вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) зосереджена на метансульфонат-аніонах, в той час як нижча вакантна молекулярна орбіталь (НВМО) зосереджена у центрі кластеру де знаходиться молекула ОСК (рис. 5). За табл. 2 видно, що значення  $E_{gap}$  зростають зі збільшенням зв'язаних

молекул MS. Таким чином, розрахунки граничних молекулярних орбіталей показують, що кластер  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$  є найстабільнішою структурою у водному розчині серед досліджуваних кластерів, що співпадає з даними порівняння по розрахункам енергій систем.

Були проведені розрахунки енергетичних ефектів димеризації ОСК та кластерів на її основі. Видно, що за реакцією (7) димеризація ОСК у складі кластеру  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$  є досить енергетично ускладненою в порівнянні з димеризацією (6)

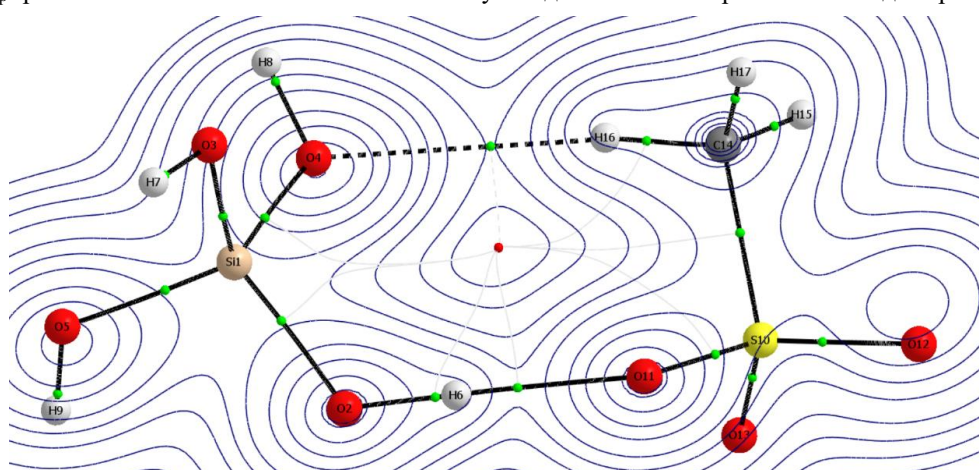


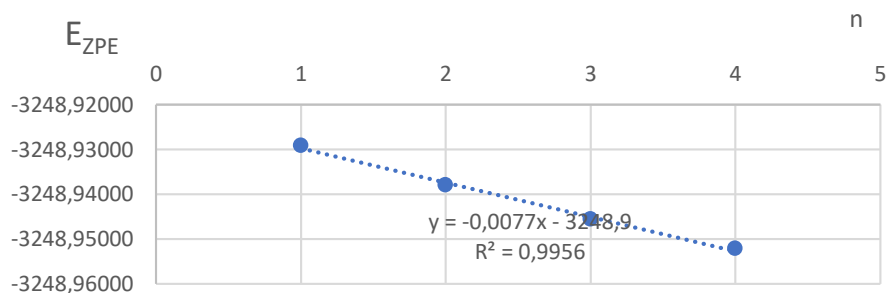
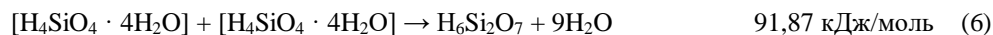
Рис. 5. Молекулярний граф кластеру  $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$  (В).

Таблиця 1.

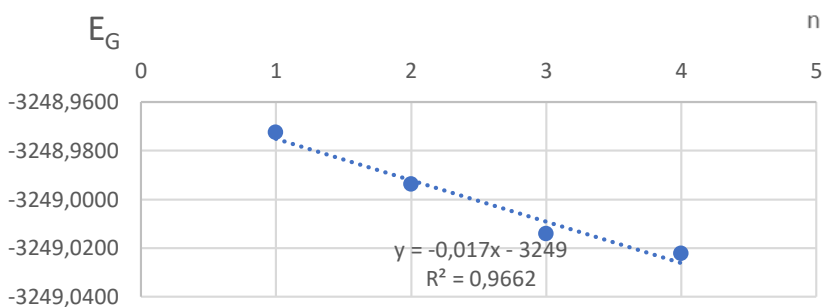
Енергетичні параметри кластерів  $[H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)_{(4-n)}$  конформації (В)

Кластери	$-E_{ZPE}$ , кДж/моль	$-E_G$ , кДж/моль	$-E_H$ , кДж/моль
$[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)_3$	3248,92913	3248,97241	3248,91420
$[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)_2$	3248,93800	3248,99372	3248,91640
$[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)$	3248,94556	3249,01424	3248,91727
$[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$	3248,95214	3249,02230	3248,92074

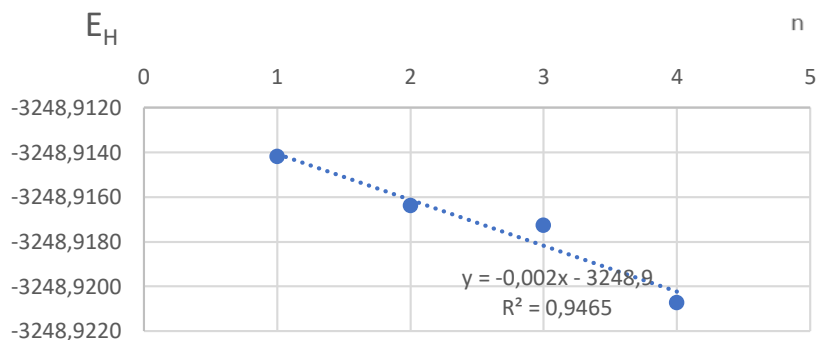
кластеру  $[H_4SiO_4 \cdot 4H_2O]$  на 60 кДж/моль.



а



б



в

**Рис. 6.** Залежності енергетичних параметрів від кількості молекул MS у кластері  $[H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-](CH_3SO_3^-)_{(4-n)}$ : а –  $E_{ZPE}$ , б –  $E_G$ , в –  $E_H$ .

**Таблиця 2.**

Розрахунки граничних МО для кластерів  $[H_4SiO_4 \cdot nCH_3SO_3^-]$  конформації (В)

Кластери	$E_{HOMO}$ , eВ	$E_{LUMO}$ , eВ	$E_{GAP}$ , eВ
$[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-]$	-0,24929	0,01965	0,26894
$[H_4SiO_4 \cdot 2CH_3SO_3^-]$	-0,24728	0,02618	0,27346
$[H_4SiO_4 \cdot 3CH_3SO_3^-]$	-0,24507	0,03477	0,27984
$[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$	-0,24296	0,03874	0,28170

## Висновки

В роботі з використанням квантово-хімічного методу моделювання була розглянута можливість зв'язування ортосилікатної кислоти з різною кількістю метансульфонат-аніонів. Було продемонстровано, що метансульфонова кислота утворює по два водневі зв'язки з молекулою ортосилікатної кислоти, в незалежності від конформації самого кластеру (були показані дві конформації з умовними позначками (А) та (В)). Для конформації (А) максимально може зв'язуватися до двох аніонів метансульфонату, а для (В) – до чотирьох. Вказані конформації відрізнялись один від одного різними значеннями торсійного кута (Н-О-О-Н) ортосилікатної кислоти у складі кластерів. За результатами розрахунків енергетичних параметрів систем та граничних молекулярних орбіталей, було встановлено, що найстабільнішим кластером ортосилікатної кислоти з метансульфонат-аніоном є  $[H_4SiO_4 \cdot 4CH_3SO_3^-]$ . Також було встановлено, що

характерною особливістю для всіх досліджуваних кластерів на рівні розподілу електронної густини є утворення восьмичленного циклу  $(S-O \cdots H-O-Si-O-H \cdots O)$  для всіх конформацій (А) та цикл  $(S-O \cdots H-O-Si-O \cdots H-C)$  для всіх конформацій (В). Показана лінійна залежність різних енергетичних параметрів від кількості зв'язаних аніонів метансульфонату. Також встановлено відсутність суттєвої залежності ефективного заряду від атома Силіцію від кількості аніонів метансульфонату у внутрішній сфері. Таким чином, теоретично продемонстровано, що метансульфонат-аніон здатний стабілізувати ортосилікатну кислоту та зменшувати можливість її димеризації.

**Мандрика А.Г.** – аспірант кафедри технології неорганічних речовин та екології;  
**Пасенко О.О.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології;  
**Верещак В.Г.** – доктор технічних наук, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології  
**Осокін Є.С.** – доктор філософії (PhD) в галузі хімії.

- [1] B. Mondal, D. Ghosh, A.K. Das, *Thermochemistry for silicic acid formation reaction: Prediction of new reaction pathway*, Chemical Physics Letters, 478(4-6), 115 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.cplettq.2009.07.063>.
- [2] S. Dwivedi, A. Kumar, S. Mishra et al., *Orthosilicic acid (OSA) reduced grain arsenic accumulation and enhanced yield by modulating the level of trace element, antioxidants, and thiols in rice*, Environmental Science and Pollution Research, 27(19), 24025 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08663-x>.
- [3] V.V. Potapov, A.A. Cerdan, D.S. Gorev, *Silicic Acid Polymerization and SiO2 Nanoparticle Growth in Hydrothermal Solution*, Polymers, 14(19), 4044 (2022); <https://doi.org/10.3390/polym14194044>.
- [4] A. Pielesz, J. Fabia, W. Binias et al., *Graphene Oxide and Stabilized Ortho-Silicic Acid as Modifiers of Amnion and Burn Affected Skin: A Comparative Study*, Nanotechnology, science and applications, 14, 49 (2021); <https://doi.org/10.2147%2FNSA.S294412>.
- [5] A. Mandryka, O. Pasenko, V. Vereschak, Y. Osokin, *Influence of the monomer form of orthosilicic acid on the stability of polyaluminum silicate coagulants and their efficiency in the treatment of drinking water*, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 123(10), 16 (2023); <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.282696>.
- [6] A.G. Mandryka, O.O. Pasenko, V.H. Vereschak, Y.S. Osokin, *Quantum-chemical modeling of reactions involving low-base aluminum oxychloride with orthosilicate acid*, Priority areas of research in scientific and educational activities: Problems and prospects, 273 (2022); (in Ukrainian) <https://elartu.tntu.edu.ua/bitstream/lib/39056/1/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA%202022.pdf#page=273>
- [7] A.H. Mandryka, O.O. Pasenko, V.H. Vereschak, Y. S. Osokin, *Modeling of complexes of low- basic aluminum oxychloride with orthosilicate acids in aqueous solution*, Journal of Chemistry and Technologies, 31(1), 44 (2023); <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i1.271537>.
- [8] M. Gernon, *Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages*, Green chemistry, 1(3), 127 (1999); <https://doi.org/10.1039/A900157C>.
- [9] O. Pasenko, A. Mandryka, Ye. Khrupchyk, V. Vereschak, *Stable solutions of orthosilicic acid*, Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 4, 56 (2022); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2022-143-4-56-60>.
- [10] A.G. Mandryka, O.O. Pasenko, V.H. Vereschak, Y.S. Osokin, *Quantum chemical modeling of orthosilicic acid clusters with some acids in aqueous solution*, Journal of Chemistry and Technologies, 30(2), 159 (2022); <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.258938>.
- [11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al., Gaussian 09, Revision D.01., Gaussian, Inc., Wallingford (2009).
- [12] F.B. König, J. Schonbohm, D. Bayles, *AIM2000 - A program to analyze and visualize atoms in molecules*, Journal of Computational Chemistry, 22(5), 545 (2001); [https://doi.org/10.1002/1096-987X\(20010415\)22:5%3C545::AID-JCC1027%3E3.0.CO;2](https://doi.org/10.1002/1096-987X(20010415)22:5%3C545::AID-JCC1027%3E3.0.CO;2)
- [13] T.A. Keith, AIMAll, Version, 19, 12 (2017).
- [14] A.D. Becke, *Density-Functional Thermochemistry. III The Role of Exact Exchange*, Indian Journal of Pure & Applied Physics, 98(7), 5648 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density*. Physical review B, 37(2), 785 (1988); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.

- [16] K.B. Wiberg, *Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G\*\* vs. aug-cc-pVDZ*, Journal of computational chemistry, 25(11), 1342 (2004); <https://doi.org/10.1002/jcc.20058>.
- [17] E. Demianenko, M. Ilchenko, A. Grebenyuk, V. Lobanov, *A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters*, Chemical Physics Letters, 515(4-6), 274 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.038>.
- [18] T. Afshari, M. Mohsennia, *Effect of the Si, Al and B doping on the sensing behavior of carbon nanotubes toward ethylene oxide: a computational study*, Molecular Simulation, 45(16), 1384 (2019); <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1635693>.
- [19] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model*, Journal of Computational Chemistry, 19(4), 404 (1998); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199803\)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199803)19:4<404::AID-JCC3>3.0.CO;2-W).
- [20] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Quantum mechanical continuum solvation models*, Chemical reviews, 105(8), 2999 (2005); <https://doi.org/10.1021/cr9904009>.
- [21] F. Weinhold, *Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives*, Journal of computational chemistry, 33(30), 2363 (2012); <https://doi.org/10.1002/jcc.23060>.
- [22] R.B. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. People, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*, The Journal of Chemical Physics, 72(1), 650 (1980); <https://doi.org/10.1063/Z1.438955>.
- [23] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, *Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets*, The Journal of chemical physics, 80(7), 3265 (1984); <https://doi.org/10.1063/1.447079>.
- [24] C.R. Wick, T. Clark, *On bond-critical points in QTAIM and weak interactions*, Journal of Molecular Modeling, 24(6), 1 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3684-x>.
- [25] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities*, Chemical Physics Letters, 285(3/4), 170 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0).

A.H. Mandryka<sup>1</sup>, O.O. Pasenko<sup>1</sup>, V.H. Vereschak<sup>1</sup>, Y.S. Osokin<sup>2</sup>

## Modeling of orthosilicate and methanesulfonic acid clusters in aqueous solution

<sup>1</sup>Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>2</sup>Primus Inter Pares School, Dnipro, Ukraine, [osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)

The possibility of binding orthosilicate acid to different amounts of methanesulfonate anions was considered in this work using quantum chemical modeling. It was demonstrated that methanesulfonic acid forms two hydrogen bonds with an orthosilicate acid molecule, regardless of the conformation of the cluster itself. Based on the results of calculations of the energy parameters of the systems and the boundary molecular orbitals, it was found that the most stable cluster of orthosilicate acid with methanesulfonate anion is  $[\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ . It was also found that a characteristic feature of all the studied clusters at the level of electron density distribution is the formation of the eightmembered cycle (S–O···H–O–Si–O–H···O) and (S–O···H–O–Si–O···H–C). The absence of a significant dependence of the effective charge from the silicon atom on the number of methanesulfonate anions in the inner sphere was also found. Thus, it has been theoretically demonstrated that methanesulfonate anion is able to stabilize orthosilicate acid and reduce the possibility of its dimerization.

**Keywords:** orthosilicate acid; methanesulfonic acid; clusters; aqueous solution; quantum chemical modeling; binding energy; hydrogen bonding.