



UDC 546.05 + 546.06

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF ORTHOSILICIC ACID CLUSTERS WITH SOME ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

Artem H. Mandryka¹, Oleksandr O. Pasenko¹, Viktor H. Vereschak¹, Yevhen S. Osokin^{2*}¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8, Gagarina Ave., 49005 Dnipro, Ukraine²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 3 June 2022; accepted 5 July 2022, Available online 25 July 2022

Abstract

A theoretical study at the DFT level was performed, where the energy parameters of hydrogen bonds for $H_4SiO_4 \cdot L$ composition clusters were shown, where L is H_2O , CH_3SO_3H , $CH_3SO_3^-$, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , and their reactions of accession, exchange with the corresponding equilibrium constants. It has been shown that the stability of the H_4SiO_4 molecule increases in the series $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$. As a result of this research found that the greatest stability of the H_4SiO_4 molecule is observed in the presence of the anion HPO_4^{2-} as a ligand. Analysis of the calculations showed that with increasing degree of dissociation of ligands there is a nonlinear trend of changes in binding energy depending on the nature of the ligand. It has been shown that all the acids studied form two hydrogen bonds with the OH groups of orthosilicic acid. The dependences of the free Gibbs energy on the total charge of orthophosphate acid and the total binding energy of intermolecular hydrogen bonds on the free Gibbs energy of the cluster formation reaction with orthophosphate anions are shown. The binding features of the Brønsted center are shown on the example of the cluster $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$.

Keywords: quantum chemical modeling; hydrogen bond energy; Gibbs free energy; equilibrium constants; orthosilicic acid; methanesulfonic acid; orthophosphate acid; sulfuric acid; the center of Brønsted.

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КЛАСТЕРІВ ОРТОСИЛІКАТНОЇ КИСЛОТИ З ДЕЯКИМИ КИСЛОТАМИ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

Артем Г. Мандрика¹, Олександр О. Пасенко¹, Віктор Г. Верещак¹, Євген С. Осокін^{2*}¹Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, Дніпро, 49000, Україна²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

У роботі проводилось теоретичне дослідження на рівні DFT, де було показано енергетичні параметри водневих зв'язків для кластерів складу $H_4SiO_4 \cdot L$, де L – H_2O , CH_3SO_3H , $CH_3SO_3^-$, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , та їх реакції приєднання, обміну з відповідними константами рівноваги. Було показано, що стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$. Встановлено, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніону HPO_4^{2-} , в якості ліганду. Аналіз розрахунків показав, що з підвищенням ступеня дисоціації лігандів спостерігається нелінійна тенденція зміни енергії зв'язування водневих зв'язків в залежності від природи самого ліганду. Показано, що всі досліджувані кислоти утворюють по два водневі зв'язки з OH-групами ортосилікатної кислоти. Показані залежності вільної енергії Гіббса від сумарного заряду ортофосфатної кислоти та сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гіббса реакції утворення кластерів з аніонами ортофосфатної кислоти. Показано особливості зв'язування центру Бренстеда на прикладі кластеру $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$.

Ключові слова: квантово-хімічне моделювання; енергія водневих зв'язків; вільна енергія Гіббса; константи рівноваги; ортосилікатна кислота; метансульфонова кислота; ортофосфатна кислота; сульфатна кислота; центр Бренстеда.

*Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i2.258938

Вступ

Ортосилікатна кислота є переважною біодоступною формою Силіцію [1; 2]. Вона відіграє важливу функцію у розвитку структурної цілісності біологічних організмів [3]. Проте ортосилікатна кислота у водному розчині існує в дуже незначних кількостях [4], є досить нестабільною і легко переходить у недоступні полімерні форми [5]. Стабілізація ортосилікатна кислоти у водному розчині відбувається за рахунок зв'язування її з різноманітними органічними та неорганічними сполуками [6]. У попередній роботі [7] проводилось дослідження впливу сульфатної, ортофосфатної та метансульфонової кислот на стабільність водних розчинів ортосилікатної кислоти. Було показано, що різні органічні та неорганічні кислоти по різному стабілізують розчини ортосилікатної кислоти. Але ще залишаються не до кінця вивченими особливості зв'язування ортосилікатної кислоти з цими сполуками. Експериментальні методи дослідження стабільності ортосилікатної кислоти є досить ускладненими, тому в якості альтернативного методу дослідження можна використовувати квантово-хімічне моделювання. Метою роботи було дослідження енергії міжмолекулярних водневих зв'язків, а також структури мономерних кластерів складу $[H_4SiO_4 \cdot L]$, де $L = H_2O, CH_3SO_3H, CH_3SO_3^-, H_3PO_4, H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}$.

Методологія обчислень

Квантово-хімічне моделювання виконували з використанням програмних пакетів Gaussian [8] та AIM2000 [9]. Оптимізацію геометрії кластерів виконували за допомогою DFT-методу з використанням гібридного функціоналу B3LYP [10–12]. Всі атоми в системах описані за допомогою базисного набору 6-311++G(d, p) [13], який був обраний нами, оскільки є досить точним для розрахунків кластерних сполук на основі кремнію [14–16]. Вплив розчинника води був врахований за допомогою моделі поляризаційного континууму PCM [17;18]. За допомогою методу QTAİM [19] було проведено топологічний аналіз функцій розподілу електронної густини $\rho(r)$. У цьому методі електронна густина задавала скалярне поле в тривимірному просторі, яке може бути охарактеризоване сукупністю його екстремальних точок (ліній, поверхонь, особливих точок і т. д.). Для з'ясування

топології електронної густини (тобто функції $\rho(r)$) був використаний градієнт електронної густини. Точка, де розв'язок диференційного рівняння (градієнта електронної густини) дорівнює нулю, є критичною точкою (КТ). Тип КТ обумовлюється знаками власних значень матриці Гессе. Власні значення матриці Гессе визначають тип КТ, і записуються – $(\omega; \lambda)$, де ω – ранг матриці (число ненульових власних значень), а λ – алгебраїчна сума знаків власних значень. У даній роботі розраховували КТ типу (3; –1), оскільки ця КТ виступає індикатором хімічного зв'язку і представляє собою сідлову точку, яка знаходиться між двома максимумами електронної густини (тобто атомами), які утворюють міжмолекулярний водневий зв'язок (ВЗ). Цей метод успішно використовується для міжмолекулярних взаємодій кластерних та комплексних сполук [20; 21]. Енергію ВЗ розраховували за допомогою рівняння Еспінози [22]: $E_b = 0.5 \cdot v(r)$, де E_b – енергія зв'язування, $v(r)$ – густина потенціальної енергії у відповідній критичній точці (3; –1). Константи утворення кластерів розраховували за формулою [23]: $pK = \Delta G / 2.303 \cdot R \cdot T$. Вільну енергію Гіббса реакцій утворення кластерів розраховували за результатами коливальського спектру. Критерієм того, що після оптимізації система кластеру досягла мінімуму електронної енергії, була відсутність негативних коливальних частот. Для кластеру $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$ вивчали механізм утворення кислотних центрів Бренстеда [24–27], оскільки це явище додатково може стабілізувати стійкість ортосилікатної кислоти, де в процесі моделювання було розраховано енергію активації та особливості будови водневих зв'язків. Всі розрахунки виконували для стандартної температури.

Результати та обговорення

Результати розрахунків показали, що всі досліджувані кислоти утворюють по два водневих зв'язки з ОН-групами ортосилікатної кислоти (табл. 1). Кластер $H_4SiO_4 \cdot H_2O$ був розрахований для можливості порівняння з іншими лігандами. З табл. 1 видно, що $H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H$ утворюють E_b , близькі за енергією до молекул води: –53.16 та –50.95 кДж/моль відповідно. У депротонованому вигляді $CH_3SO_3^-$ з H_4SiO_4 значення енергії E_b майже вдвічі більше та становить –96.24 кДж/моль.

Hydrogen bond energies of monomer clusters $H_4SiO_4 \cdot L$

Таблиця 1

Енергії водневих зв'язків мономерних кластерів складу $H_4SiO_4 \cdot L$

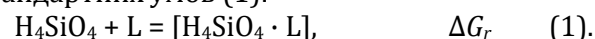
Clusters	ΔG_r , kJ/mol	pK	Bond lengths, Å			E_b , kJ/mol	
			H-bond ₁	H-bond ₁	H-bond ₁	H-bond ₁	Σ (H-bond)
$H_4SiO_4 \cdot H_2O$	24.20	4.24	1.859	2.042	-33.03	-20.13	-53.16
$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H$	24.88	4.36	1.908	1.911	-25.61	-25.34	-50.95
$H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3^-$	-2.51	-0.44	1.729	1.731	-48.21	-48.03	-96.24
$H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4$	-9.82	-1.72	1.670	1.726	-58.74	-48.22	-106.96
$H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4^-$	-13.98	-2.45	1.686	1.684	-56.48	-56.78	-113.26
$H_4SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}$	-45.71	-8.01	1.539	1.544	-93.96	-92.31	-186.27
$H_4SiO_4 \cdot PO_4^{3-}$	-97.79	-17.13	1.593	1.653	-86.23	-79.06	-165.30
$H_4SiO_4 \cdot HSO_4^-$	6.79	1.19	1.780	1.781	-40.24	-40.18	-80.42
$H_4SiO_4 \cdot SO_4^{2-}$	-22.75	-3.99	1.626	1.634	-69.95	-67.95	-137.90

Було встановлено, що з підвищенням ступеня дисоціації лігандів спостерігається нелінійна тенденція зміни енергії E_b в залежності від природи самого ліганду. Так, для кластерів з метансульфоною та сульфатною кислотами сума енергій E_b підвищується зі зростанням ступеня їх дисоціації, а для ортофосфатної спостерігається з початку підвищення (-106.96 \rightarrow -113.26 \rightarrow -186.27 кДж/моль), а потім зниження (-186.27 \rightarrow -165.30 кДж/моль) енергії E_b у кластері $H_4SiO_4 \cdot PO_4^{3-}$.

Показано, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в

присутності молекул HPO_4^{2-} , сума міжмолекулярних ВЗ яких, складає -186.27 кДж/моль (рис. 1). Таким чином, стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{2-}$.

Проводили розрахунки вільної енергії Гіббса реакцій утворення кластерів за стандартних умов (1):



З табл. 1, видно, що кластери $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$, $[H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$ та $[H_4SiO_4 \cdot HSO_4^-]$ мають позитивні значення ΔG_r , тобто самовільний процес утворення таких кластерів термодинамічно ускладнений.

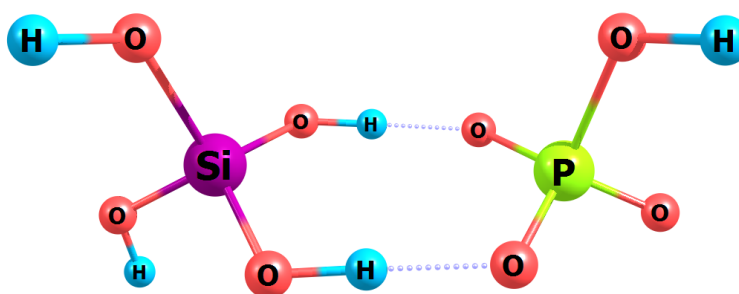


Fig. 1. Cluster structure $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}]$
Рис. 1. Структура кластеру $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}]$

На рис. 2 видно, що для дисоційованих кластерів $[H_4SiO_4 \cdot H_nPO_4]^{n-3}$ спостерігається лінійна залежність значень вільної енергії ΔG_r від сумарного заряду ортофосфатної кислоти

(але $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$ не входить в цю залежність). ΔG для $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$ та $[H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4^-]$ має близькі значення в порівнянні з дисоційованими формами.

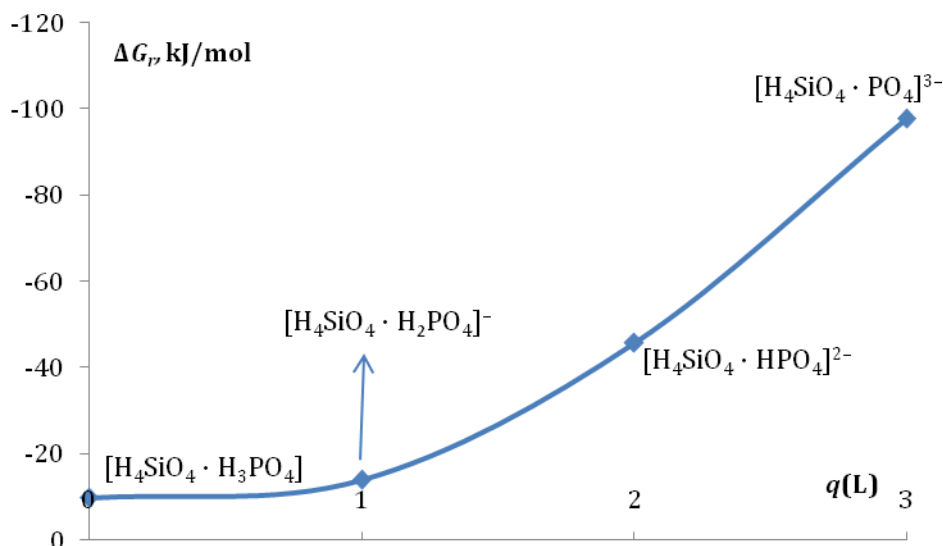


Fig. 2. Dependence of Gibbs free energy on the total charge of orthophosphate acid
Рис. 2. Залежність вільної енергії Гіббса від сумарного заряду ортофосфатної кислоти

Аналіз залежності сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гіббса реакцій утворення кластерів показав (рис. 3), що кластери $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$, $[H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4]^-$ та $[H_4SiO_4 \cdot PO_4]^{3-}$ мають лінійну залежність, але кластер $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4]^{2-}$ не потрапляє до цього списку і, як зазначалося вище, має найвище значення сумарної енергії зв'язування водневих зв'язків. Ефективний заряд

Малікена на атомах Si в ряду $[H_4SiO_4 \cdot H_3PO_4]$, $[H_4SiO_4 \cdot H_2PO_4]^-$, $[H_4SiO_4 \cdot HPO_4]^{2-}$, $[H_4SiO_4 \cdot PO_4]^{3-}$ зменшується закономірно $1.377 \rightarrow 1.320 \rightarrow 1.293 \rightarrow 1.246$ кДж/моль, відповідно.

В процесі оптимізації кластеру $[H_4SiO_4 \cdot PO_4]^{3-}$ виявилось, що PO_4^{3-} -аніон депротонує молекулу H_4SiO_4 , таким чином утворюється кластер $[H_3SiO_4 \cdot HPO_4^{2-}]^{3-}$ (рис. 4).

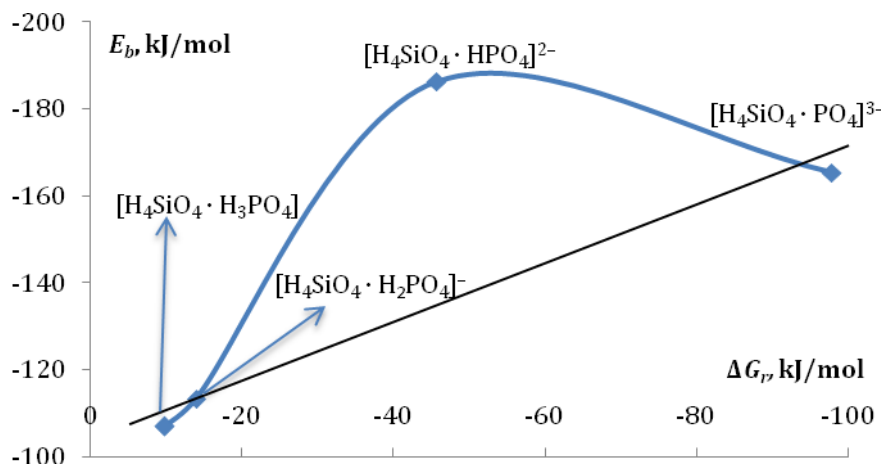


Fig. 3. Analysis of the dependence of the total binding energy of intermolecular hydrogen bonds on the Gibbs free energy of cluster formation reactions $[H_4SiO_4 \cdot H_nPO_4]^{n-3}$

Рис. 3. Аналіз залежності сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гіббса реакцій утворення кластерів $[H_4SiO_4 \cdot H_nPO_4]^{n-3}$

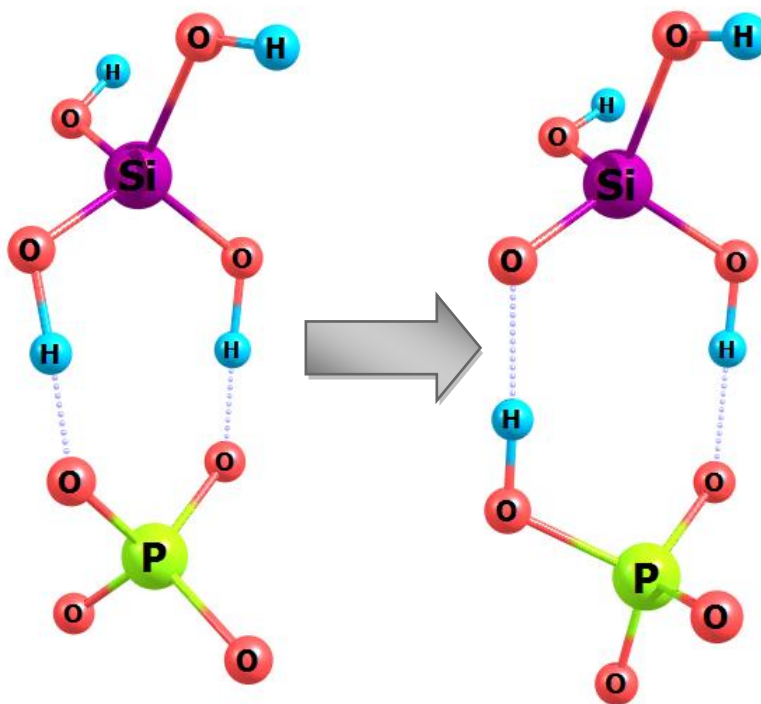
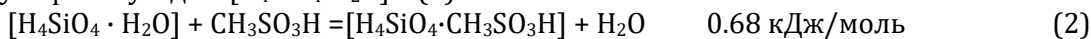
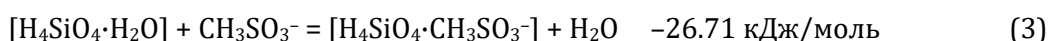


Fig. 4. Intermolecular proton transition in the cluster $[\text{H}_3\text{SiO}_4\cdot\text{HPO}_4^{2-}]^{3-}$
 Рис. 4. Міжмолекулярний перехід протону у кластері $[\text{H}_3\text{SiO}_4\cdot\text{HPO}_4^{2-}]^{3-}$

Досліджували реакції обміну кластерів з ортосилікатною кислотою (ΔG_{ex} – вільна енергія Гіббса реакцій обміну). Було показано, що ΔG_{ex} приєднання молекулярної форми метансульфонату до $[\text{H}_4\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (2) має



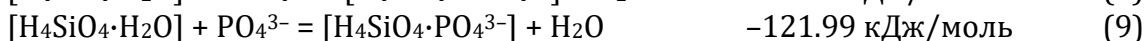
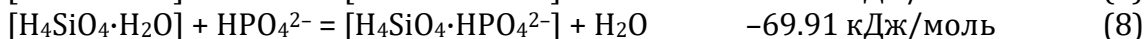
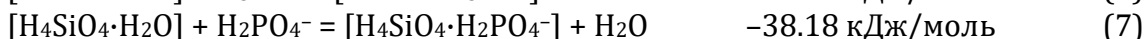
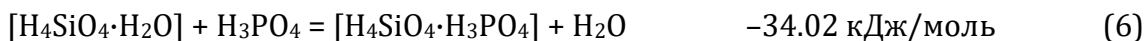
До того ж депротонувана форма $[\text{H}_4\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (3) вже самовільно вступає в метансульфонату в процесі взаємодії з реакцію:



Нижче наведені реакції обміну кластерів $[\text{H}_4\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ з аніонами сульфатної кислоти:



Видно, що реакція (4) за участі аніону HSO_4^- протікає дещо гірше, ніж з аніоном CH_3SO_3^- (3), та перебіг реакції з SO_4^{2-} -аніоном (5) відбувається майже вдвічі більш вірогідніше,



Процеси приєднання H_3PO_4 (6) або H_2PO_4^- (7) до $[\text{H}_4\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ мають близькі значення ΔG_{ex} : -34.02 та -38.18 кДж/моль відповідно. Кожна наступна за ступенем дисоціації молекула аніону ортофосфатної кислоти

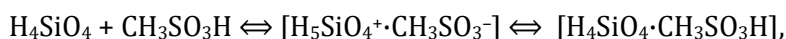
близьке до нуля значення, що говорить про рівноважність процесу, тобто молекули H_2O та $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ можуть рівновірогідно витіснити одна одну:

аніонами ортофосфатної кислоти:

ниж з CH_3SO_3^- . Аналогічно були розраховані ΔG_{ex} для реакцій обміну з молекулою та аніонами ортофосфатної кислоти:

приєднується в 1.7–1.8 більшим ΔG_{ex} , ніж попередня (реакції (8) та (9)). І для аніону PO_4^{3-} ΔG_{ex} становить найбільше значення серед досліджуваних кислот: -123 кДж/моль.

Досліджували механізм рівноваги:



а також особливості зв'язування перехідного стану. Молекула метансульфонової кислоти в процесі взаємодії з ортосилікатною кислотою віддає протон останній, з утворенням так званого центру Бренстеда (рис. 5). Він є перехідним станом, що підтверджується наявністю однієї негативної коливальної частоти. Енергія Гіббса переходу

$[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-] \leftrightarrow [H_4SiO_4 \cdot CH_3SO_3H]$ склала 107.95 кДж/моль, а енергія активації утворення перехідного стану $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$ склала 114.88 кДж/моль. Також були розраховані енергії водневих зв'язків для $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$, які склали -31.27 та -31.56 кДж/моль, між'ядерні відстані - 1.979 та 1.968 Å, відповідно.

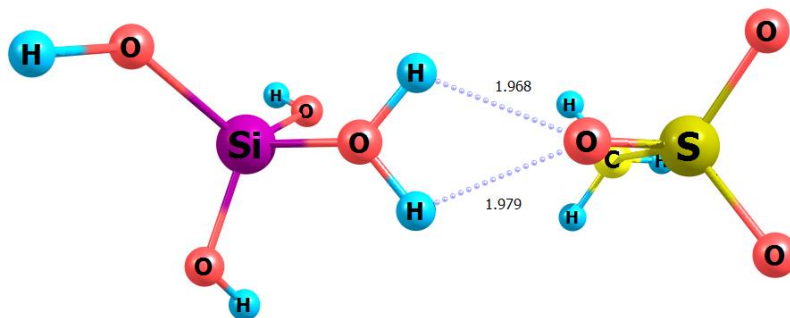


Fig. 5. Cluster structure $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$
Рис. 5. Структура кластеру $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$

Висновки

Було показано, що стабільність молекули H_4SiO_4 підвищується в ряду $HSO_4^- < CH_3SO_3^- < H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < HPO_4^{3-}$. Встановлено, що найбільша стійкість молекули H_4SiO_4 спостерігається в присутності аніону HPO_4^{3-} в якості ліганду. Аналіз розрахунків показав, що з підвищенням ступеня дисоціації лігандів спостерігається нелінійна тенденція зміни енергії E_b в залежності від природи самого ліганду. Показано, що всі досліджувані кислоти утворюють по два водневих зв'язка з OH-групами ортосилікатної кислоти. У роботі були розраховані вільні енергії Гіббса та

відповідні константи рівноваги для кластерів $[H_4SiO_4 \cdot L]$. Показані залежності вільної енергії від сумарного заряду ортофосфатної кислоти ($\Delta G_r(q)$) та сумарної енергії зв'язування міжмолекулярних водневих зв'язків від вільної енергії Гіббса реакції утворення кластерів з аніонами ортофосфатної кислоти $E_b(\Delta G_r)$. Було розраховано вільну енергію Гіббса реакцій обміну досліджуваних кислот з кластером $[H_4SiO_4 \cdot H_2O]$. Визначено енергію активації перехідного стану (115 кДж/моль) $[H_5SiO_4^+ \cdot CH_3SO_3^-]$ і показано особливості зв'язування центру Бренстеда.

References

- [1] Chappell, H. F., Jugdaohsingh, R., Powell, J. J. (2020). Physiological silicon incorporation into bone mineral requires orthosilicic acid metabolism to SiO_4^{4-} . *Journal of the Royal Society Interface*, 17(167), 1–10. <https://doi.org/10.1098/rsif.2020.0145>
- [2] Putko, P., Kwaśny, M. (2020). Bioavailable silicon forms in dietary supplements. *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej*, 69(2), 35–41. <http://dx.doi.org/10.5604/01.3001.0014.5634>
- [3] Scholey, D. V., Belton, D. J., Burton, E. J., Perry, C. C. (2018). Bioavailability of a novel form of silicon supplement. *Scientific reports*, 8(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35292-9>
- [4] Mondal, B., Ghosh, D., Das, A. K. (2009). Thermochemistry for silicic acid formation reaction: Prediction of new reaction pathway. *Chemical Physics Letters*, 478(4–6), 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.07.063>
- [5] Dwivedi, S., Kumar, A., Mishra, S., Sharma, P., Sinam, G., Bahadur, L., ... Tripathi, R. D. (2020). 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), 24025–24038. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08663-x>
- [6] Pieleś, A., Fabia, J., Biniaś, W., Fryczkowski, R., Fryczkowska, B., Gawłowski, A., ... Waksmańska, W. (2021). Graphene Oxide and Stabilized Ortho-Silicic Acid as Modifiers of Amnion and Burn Affected Skin: A Comparative Study. *Nanotechnology, science and applications*, 14, 49–67. <https://doi.org/10.2147%2FNSA.S294412>
- [7] Pasenko, O. O., Mandryka, A. G., Mala, M. A., Golichenko, Yu. O. (2020). [Obtaining stable solutions of orthosilicic acid]. «*Science, Society, Education: Topical Issues And Development Prospects*», Abstracts of VII International Scientific and Practical Conference, 271–273. (In Ukrainian)
- [8] Frisch, M. J. E. A., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, A. D. (2009). Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian, Inc., Wallingford*.
- [9] König, F. B., Schönbohm, J., Bayles, D. (2001). AIM2000—a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545–559.

- [10] Becke, A. D. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 98(7), 5648–5656. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [11] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [12] Kravchenko, A. A., Demianenko, E. M., Grebenyuk, A. G., Terets, M. I., Portna, M. G., Lobanov, V. V. (2021). Quantum chemical study on the interaction of arginine with silica surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 12(4), 358–364. <https://doi.org/10.15407/hftp12.04.358>
- [13] Wiberg, K. B. (2004). Basis set effects on calculated geometries: 6-311++G** vs. aug-cc-pVDZ. *Journal of computational chemistry*, 25(11), 1342–1346. <https://doi.org/10.1002/jcc.20058>
- [14] Demianenko, E., Ilchenko, M., Grebenyuk, A., Lobanov, V. (2011). A theoretical study on orthosilicic acid dissociation in water clusters. *Chemical Physics Letters*, 515(4–6), 274–277. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.038>
- [15] Nimoth, J. P., Müller, T. (2021). The influence of ring strain on the formation of Si–H–Si stabilised oligosilanylsilyl cations. *Dalton Transactions*, 50(45), 16509–16513. <https://doi.org/10.1039/D1DT03375A>
- [16] Afshari, T., Mohsenia, M. (2019). Effect of the Si, Al and B doping on the sensing behaviour of carbon nanotubes toward ethylene oxide: a computational study. *Molecular Simulation*, 45(16), 1384–1394. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1635693>
- [17] Barone, V., Cossi, M., Tomasi, J. (1998). Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. *Journal of Computational Chemistry*, 19(4), 404–417. [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)
- [18] Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical reviews*, 105(8), 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
- [19] Wick, C. R., Clark, T. (2018). On bond-critical points in QTAIM and weak interactions. *Journal of Molecular Modeling*, 24(6), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3684-x>
- [20] Vargaljuk, V., Okovytyy, S., Polonsky, V., Kramka, O., Shchukin, A., Leszczynski, J. (2017). Copper Crystallization from Aqueous Solution: Initiation and Evolution of the Polynuclear Clusters. *Journal of Cluster Science*, 28(5), 2517–2528. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1239-4>
- [21] Vargalyuk, V. F., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., Glushkov, V. N. (2019). Features of (dπ-pπ)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148–157. <https://doi.org/10.15421/081916>
- [22] Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285(3/4), 170–173. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
- [23] Kravchenko, A. A., Demianenko, E. M., Grebenyuk, A. G., Lobanov, V. V. (2018). A Quantum Chemistry Study on the Interaction Between Silica Surface and Aqueous Alkaline Solutions. *Physics and chemistry of solidstate*, 19(1), 74–78. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.1.74-78>
- [24] Joshi, J., Mishra, M. K., Srinivasarao, M. (2011). Silica-supported methanesulfonic acid—An efficient solid Brønsted acid catalyst for the Pechmann reaction in the presence of higher n-alkanes. *Canadian Journal of Chemistry*, 89(6), 663–670. <https://doi.org/10.1139/v11-055>
- [25] Kester, P. M., Crum, J. T., Li, S., Schneider, W. F., Gounder, R. (2021). Effects of Brønsted acid site proximity in chabazite zeolites on OH infrared spectra and protolytic propane cracking kinetics. *Journal of Catalysis*, 395, 210–226. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.038>
- [26] Schroeder, C., Siozios, V., Hunger, M., Hansen, M. R., Koller, H. (2020). Disentangling Brønsted Acid Sites and Hydrogen-Bonded Silanol Groups in High-Silica Zeolite H-ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(42), 23380–23386. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06113>
- [27] Jeanvoine, Y., Ángyán, J. G., Kresse, G., Hafner, J. (1998). Brønsted acid sites in HSAPO-34 and chabazite: an ab initio structural study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(29), 5573–5580. <https://doi.org/10.1021/jp980341n>