

УДК 539.193

## Квантовохимическое исследование роли гипервалентных интермедиатов в реакции поликонденсации кремниевой кислоты

А. Г. Гребенюк, Ю. И. Горлов

Институт химии поверхности НАН Украины  
Украина, 252039, Киев, просп. Науки, 31

*Предложен и подтвержден квантовохимическими расчетами новый механизм поликонденсации кремниевой кислоты, включающий образование ее двумя молекулами координационного интермедиата с гипервалентной структурой. Очередной стадией может быть перенос протона между группами ОН (от мостиковой к свободной) с последующим элиминированием молекулы воды. Другой путь переноса протонов — взаимный обмен ими между координационным интермедиатом и Н-донором (молекулой растворителя или другим координационным интермедиатом). Показано, что при наличии растворителя (молекул воды, кислот или оснований) величина энергии активации уменьшается.*

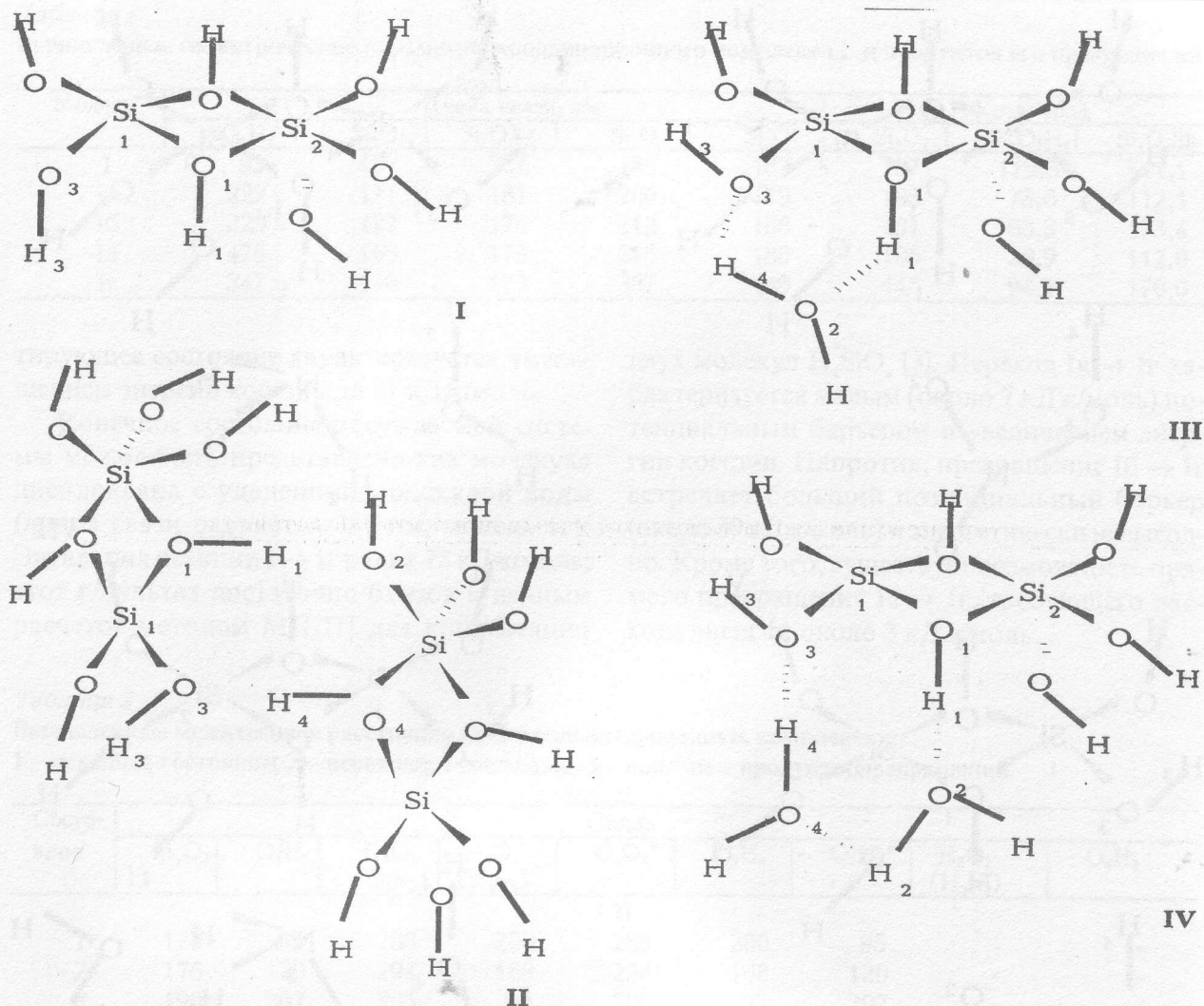
Механизм поликонденсации кремниевой кислоты — одна из наиболее интересных проблем химии кремнезема [1, 2]. Несмотря на накопление большого экспериментального материала, эта проблема до сих пор полностью не решена. Применение теоретических методов к этой задаче представляется достаточно плодотворным. В [3] для определения геометрических и энергетических характеристик продуктов полимеризации кремниевой кислоты выполнены полуэмпирические расчеты методом ССП МО ЛКАО МПДП [4]. Позднее [5] была предпринята попытка исследования влияния молекул воды на димеризацию кремниевой кислоты тем же методом.

Детали олигомеризации в золях кремнезема исследовались в [6] методом молекулярной динамики с использованием эмпирического потенциала, параметризованного так, чтобы воспроизводились неэмпирические результаты для взаимодействий  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4-\text{H}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{H}_4\text{SiO}_4-\text{H}_2\text{O}$ . Предполагалось, что в нейтральной среде реализуется механизм  $\text{S}_{\text{N}}2$ , и рассматривался агрегат из 27 молекул  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Результаты этого исследования показывают прежде всего, что по крайней мере один из мономеров депротонируется за счет

разрыва связи ОН с образованием отрицательно заряженной силанольной группы ( $\text{SiO}^-$ ). Ионизированные мономеры затем взаимодействуют, образуя пентакоординированный атом кремния. Это состояние энергетически невыгодно и релаксирует путем диссоциации группы ОН, в результате чего образуется  $\text{H}_2\text{O}$  и стабильный олигомер вместо ионизированных мономеров. Некоторые аспекты золь-гель процессов в кремнеземе рассмотрены также в работах [7—9].

Ранее [10] нами установлено, что молекулы ортокремниевой кислоты могут образовывать сравнительно стабильные олигомерные ассоциаты координационного типа, способные играть важную роль в процессах поликонденсации. С целью определения элементарных стадий этого процесса проведено квантовохимическое исследование электронного и пространственного строения возможных интермедиатов и сечений поверхности потенциальной энергии для соответствующих превращений.

Расчеты выполнены в рамках полуэмпирического метода ССП МО ЛКАО AM1 [11]; известно, что в этом приближении приемлемым образом воспроизводятся молекулярная



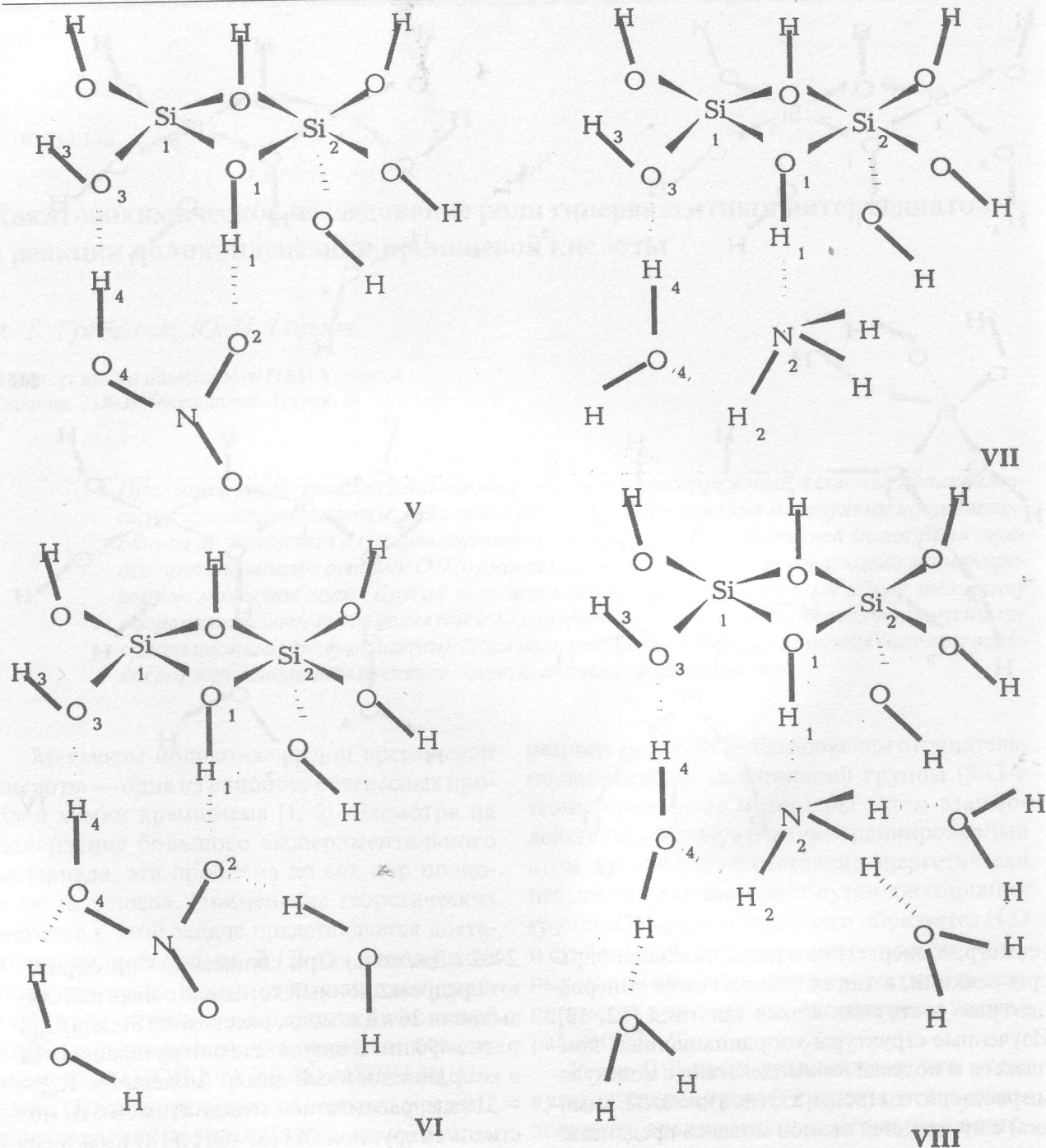
геометрия, энергетика и потенциальные барьеры реакций, а также описываются гипервалентные состояния атома кремния [12, 13]. Изученные структуры координационных комплексов и моделей взаимодействия с молекулами растворителя (воды, азотной кислоты, аммиака) с нумерацией атомов моделей представлены на рисунке. Модель I изучена также методом МПДП и неэмпирически (базис ОСТ-3Г).

#### Образование и превращения координационного димера кремниевой кислоты

Результаты квантовохимических расчетов методом AM1 позволяют моделировать процесс образования димера следующим образом. Пара молекул  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  с расстоянием  $\text{Si} \dots \text{Si}$ , равным 1 нм, взята в качестве исходного состояния, имеющего энтальпию образования

2482 кДж/моль. При сближении они образуют предреакционный комплекс с энергией связывания 26 кДж/моль, расстояние  $\text{Si} \dots \text{Si}$  ( $R_{\text{SiSi}}$ ) равно 490 пм. В результате они превращаются в координационный димер (модель I) с  $R_{\text{SiSi}} = 310$  пм, расстоянием между атомом Si и мостиковой группой OH ( $\text{Si}^v\text{-OH}_m$ ) 187 пм и энергией когезии 154 кДж/моль, преодолевая потенциальный барьер в 12 кДж/моль при  $R_{\text{SiSi}} = 430$  пм. Согласно расчетам методом МПДП, расстояние  $\text{Si}^v\text{-OH}_m$  равно 190 пм, а энергия когезии 41 кДж/моль. Неэмпирические расчеты предсказывают, что димер имеет два типа связей  $\text{Si}^v\text{-OH}_m$  (каждая группа OH удалена от одного атома Si на 175 пм и от другого на 185 пм, а энергия когезии равна 185 кДж/моль).

Следующий этап процесса конденсации связан с одновременной деформацией (уменьшением) угла  $\text{Si}_1\text{O}_1\text{H}_1$  и удлинением связи  $\text{O}_1\text{H}_1$  в модели I. Начиная со значений угла



119,3° и длины связи 95 пм, они достигают величин соответственно 88,9° и 128,8 пм в переходном состоянии (высота потенциального барьера 187 кДж/моль) и затем становятся равными 78,6° и 222 пм в комплексе Ia со значением энергии когезии 81 кДж/моль (см. табл. 1). Этот комплекс, по-видимому, является координационным агрегатом из деформированной молекулы дисилоксана с молекулой воды  $H_1O_3H_3$  (длина связи  $Si_1O_3$  изменяется от 174 до 200 пм, а связи  $Si_2O_2$  от 187 до 193,3 пм).

Наиболее вероятный путь дальнейших превращений комплекса Ia заключается в разрыве связи  $Si_2O_2$  с увеличением угла  $Si_1O_1Si_2$  до 173°. В этом случае молекула воды  $H_1O_3H_3$  остается связанной с атомом  $Si_1$  и энергия когезии становится равной 104 кДж/моль (комплекс Ib), а потенциальный барьер невелик (около 7 кДж/моль). Другой путь (удаление молекулы воды  $H_1O_3H_3$  на расстояние 356 пм, комплекс Iv) менее вероятен, так как в этом случае высота потенциального барьера достаточно велика (около 50 кДж/моль) и резуль-

Таблица 1

Вычисленные геометрические параметры координационного комплекса I и продуктов его превращений

| Модель | Длина связи, пм               |                                |                                |                                |                                | Угол, град                     |                                               |                                                |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
|        | O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> | Si <sub>1</sub> O <sub>1</sub> | Si <sub>1</sub> O <sub>2</sub> | Si <sub>1</sub> O <sub>3</sub> | Si <sub>2</sub> O <sub>1</sub> | Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Si <sub>1</sub> O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> | Si <sub>1</sub> O <sub>1</sub> Si <sub>2</sub> |
| I      | 95                            | 187                            | 187                            | 173                            | 187                            | 187                            | 119,3                                         | 111,1                                          |
| Ia     | 222                           | 171                            | 181                            | 200                            | 179                            | 193                            | 78,6                                          | 112,1                                          |
| Iб     | 229                           | 172                            | 174                            | 212                            | 168                            | 431                            | 63,3                                          | 173,4                                          |
| Iв     | 478                           | 168                            | 179                            | 356                            | 180                            | 195                            | 28,9                                          | 112,0                                          |
| Iг     | 347                           | 170                            | 173                            | 387                            | 169                            | 445                            | 94,1                                          | 170,0                                          |

тирующее состояние характеризуется уменьшением энергии когезии до 41 кДж/моль.

Конечное состояние обсуждаемой системы может быть представлено как молекула дисилоксана с удаленной молекулой воды (длина связи равняется 387 пм, модель Iг). Энтальпия реакции I → Iг равна 78 кДж/моль; этот результат достаточно близок к данным расчетов методом МПДП для конденсации

двух молекул H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> [3]. Переход Iв → Iг характеризуется малым (около 7 кДж/моль) потенциальным барьером и увеличением энергии когезии. Напротив, превращение Iб → Iг встречает больший потенциальный барьер (около 39 кДж/моль) и энергетически невыгодно. Кроме того, существует возможность прямого превращения Ia → Iг, требующего расхода энергии около 3 кДж/моль.

Таблица 2

Вычисленные межатомные расстояния (пм) в сольватированных комплексах:

1 – исходное состояние, 2 – переходное состояние, 3 – конечные продукты превращений

| Состояние | Связь                          |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
|           | Si <sub>1</sub> O <sub>3</sub> | O <sub>1</sub> H <sub>1</sub> | O <sub>1</sub> O <sub>2</sub><br>(O <sub>1</sub> N <sub>2</sub> ) | H <sub>1</sub> O <sub>2</sub><br>(H <sub>1</sub> N <sub>2</sub> ) | O <sub>3</sub> O <sub>4</sub> * | O <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | O <sub>4</sub> H <sub>4</sub> * | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) | O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> |
| II        |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 175                            | 95                            | 288                                                               | 200                                                               | 288                             | 200                           | 95                              | -                                                                 | -                             |
| 2         | 176                            | 120                           | 294                                                               | 168                                                               | 294                             | 168                           | 120                             | -                                                                 | -                             |
| 3         | 190                            | 207                           | 305                                                               | 93                                                                | 305                             | 93                            | 207                             | -                                                                 | -                             |
| III       |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 174                            | 96                            | 300                                                               | 213                                                               | 285                             | 211                           | 97                              | -                                                                 | -                             |
| 2         | 180                            | 116                           | 222                                                               | 120                                                               | 218                             | 120                           | 113                             | -                                                                 | -                             |
| 3         | 193                            | 213                           | 284                                                               | 97                                                                | 298                             | 97                            | 209                             | -                                                                 | -                             |
| IV        |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 174                            | 95                            | 292                                                               | 222                                                               | 300                             | 206                           | 97                              | 96                                                                | 209                           |
| 2         | 176                            | 130                           | 294                                                               | 204                                                               | 298                             | 185                           | 130                             | 96                                                                | 211                           |
| 3         | 192                            | 212                           | 355                                                               | 216                                                               | 299                             | 97                            | 207                             | 96                                                                | 349                           |
| V         |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 175                            | 95                            | 306                                                               | 211                                                               | 295                             | 196                           | 99                              | -                                                                 | -                             |
| 2         | 184                            | 130                           | 244                                                               | 115                                                               | 235                             | 106                           | 130                             | -                                                                 | -                             |
| 3         | 192                            | 194                           | 293                                                               | 100                                                               | 301                             | 97                            | 205                             | -                                                                 | -                             |
| VI        |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 175                            | 95                            | 312                                                               | 241                                                               | 305                             | 208                           | 97                              | 100                                                               | 218                           |
| 2         | 186                            | 160                           | 265                                                               | 107                                                               | 265                             | 105                           | 160                             | 104                                                               | 186                           |
| 3         | 192                            | 219                           | 319                                                               | 100                                                               | 253                             | 97                            | 209                             | 260                                                               | 96                            |
| VII       |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 174                            | 95                            | 312                                                               | 241                                                               | 305                             | 208                           | 97                              | 100                                                               | 218                           |
| 2         | 185                            | 160                           | 265                                                               | 107                                                               | 265                             | 105                           | 160                             | 104                                                               | 186                           |
| 3         | 192                            | 219                           | 319                                                               | 100                                                               | 253                             | 97                            | 209                             | 260                                                               | 96                            |
| VIII      |                                |                               |                                                                   |                                                                   |                                 |                               |                                 |                                                                   |                               |
| 1         | 175                            | 96                            | 314                                                               | 253                                                               | 310                             | 217                           | 96                              | 96                                                                | 222                           |
| 2         | 177                            | 150                           | 258                                                               | 117                                                               | 330                             | 184                           | 150                             | 150                                                               | 197                           |
| 3         | 191                            | 220                           | 317                                                               | 100                                                               | 253                             | 97                            | 205                             | 205                                                               | 96                            |

### Переход I → Ia путем протонного обмена с молекулами растворителя

Несомненно, описанный механизм не может адекватно отражать реальное протекание процесса конденсации из-за слишком малых размеров модели и отсутствия учета различных эффектов окружения, например взаимодействия реагент — растворитель. Поэтому мы исследовали влияние молекул растворителя на энергетические параметры превращения I → Ia (модели II—VIII, см. рисунок) с целью улучшения модели, имитирующей реакцию в водном растворе.

Следует прежде всего отметить, что другой координационный комплекс (модель I) может служить в качестве простейшего и наиболее естественного варианта сольватирующей молекулы. В этом случае образуется симметричная структура (модель II) и имеется возможность одновременного протонного обмена вдоль обеих водородных связей O...H—O. Согласно нашим расчетам этот эндотермический процесс требует удлинения связей OH до 120 пм (переходное состояние, см. табл. 2) и характеризуется значениями энергии активации  $E_a = 161$  кДж/моль и энтальпии реакции  $\Delta H = 99$  кДж/моль, тогда как для исходной модели I эти величины несколько больше (соответственно 187 и 104 кДж/моль). Таким образом, межмолекулярное взаимодействие облегчает процесс и термодинамически, и кинетически.

Обсуждаемый координационный димер может взаимодействовать с молекулами воды (модели III и IV). Этот комплекс приводит к уменьшению  $\Delta H$  соответственно до 55 и 50 кДж/моль; тем не менее, значения  $E_a$  (193 (модель III) и 272 кДж/моль (модель IV)) довольно большие. Это явление, вероятно, объясняется ограниченностью моделей (в реальных растворах должна существовать сложная сеть водородных связей); более того, конечные состояния модели IV и модели III с дополнительной внешней молекулой воды, образующей водородную связь  $H_2O...H_1$ , по-видимому, совпадают.

Чтобы моделировать поведение координационного димера в кислых растворах, мы выполнили расчеты взаимного обмена протонами между димером и молекулой азотной кислоты (модель V) и взаимодействия димера

с молекулой  $HNO_3$ , связанной водородными связями с двумя молекулами воды (модель VI). Присутствие молекулы кислоты приводит к снижению значений  $E_a$  и  $\Delta H$  соответственно до 141 и 59 кДж/моль; если молекула кислоты гидратирована, эффект становится заметнее ( $E_a = 136$  кДж/моль,  $\Delta H = 54$  кДж/моль).

К сожалению, отсутствуют параметры метода AM1, пригодные для конструирования молекулы сильного основания. Поэтому нам пришлось ограничиться моделированием довольно слабого основания — гидратированного аммиака (модели VII и VIII). Добавление трех сольватирующих молекул воды существенно уменьшает значение  $\Delta H$  (соответственно от 45 (модель VII) до 10 кДж/моль (модель VIII)), но сохраняет значение  $E_a$  довольно высоким (соответственно 226 и 230 кДж/моль). Кроме того, удлинение реагирующих связей OH в переходных состояниях достаточно велико (соответственно 160 и 150 пм). Поэтому для выяснения на атомном уровне механизма влияния основных растворов на механизм конденсации кремниевой кислоты требуются дальнейшие исследования.

Предпринятое исследование позволяет прийти к следующим выводам. Координационный димер ортокремниевой кислоты может принимать участие в процессе поликонденсации, так как он достаточно стабильный и способен превращаться в силоксановую структуру. Энергия, выделяемая экзотермическими процессами (образование интермедиатов I и Ib), может быть сразу же использована эндотермическими процессами (образование интермедиатов Iv и Ig). Предложенная модель влияния растворителей соответствует в общих чертах экспериментальным данным [1, 2].

### Литература

1. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии /Под ред. Б. Н. Ласкорина.— М.: Атомиздат.— 1977.— 304 с.
2. Айлер Р.К. Химия кремнезема.— М.: Мир.— 1982.— 1127 с.
3. Чуйко А.А., Белецкий И.П., Горлов Ю.И. // Докл. АН СССР.— 1988.— 303, № 5.— С. 1192—1196.
4. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N15.— P. 4899—4907.
5. Белецкий И.П., Клименко В.Е. // Теорет. и эксперим. химия.— 1991.— 27, № 4.— С. 485—487.
6. Feuston B.P., Garofalini S.H. // J. Phys. Chem.— 1990.— 94, N 13.— P. 5351—5356.

7. Brinkep C.J., Tallant D.R., Roth E.P., Ashley C.S. // J. Non-Cryst. Solids.— 1986.— 82, N 1—3.— P. 117—126.
8. Nassau K., Raghavachari K. // Ibid.— 1988.— 104, N 2—3.— P. 181—189.
9. West J.K., Zhu B.F., Cheng Y.C., Hench L.L. // Ibid.— 1990.— 121, N 1—3.— P. 51—55.
10. Grebenyuk A.G., Zayets V.A., Gorlov Yu.I. // React.Kinet. Catal.Lett.— 1993.— 50, N1/2.— P. 263—268.
11. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy D.E., J.J.Stewart / J. Amer. Chem. Soc.— 1985.— 107, N 8.— P. 3902—3909.
12. Stewart J.J.P., Davis L.P., Burggraf L.W. // J.Comput.Chem.— 1987.— 8, N 8.— P. 1117—1123.
13. Gordon M.S., Carroll M.T., Davis L.P., Burggraf L.W. // J.Phys.Chem.— 1990.— 94, N 21.— P. 8125—8128.

Получено 05.03.96

## Квантовохімічне дослідження ролі гіпервалентних інтермедіатів в реакції поліконденсації кремнієвої кислоти

А. Г. Гребенюк, Ю. І. Горлов

Запропоновано та підтверджено квантовохімічними розрахунками новий механізм поліконденсації кремнієвої кислоти, що включає утворення її двома молекулами координаційного інтермедіата з гіпервалентною структурою. Наступною стадією може бути перенос протона між групами ОН (від місткової до вільної) з подальшим видаленням молекули води. Інший шлях переносу протонів — взаємний обмін ними між координаційним інтермедіатом та Н-донором (молекулою розчинника або іншим координаційним інтермедіатом). Показано, що при наявності розчинника (молекул води, кислот або основ) величина енергії активації зменшується.

## Quantum chemical study of the role of hypervalent intermediates in the reaction of silicic acid polycondensation

A. G. Grebenyuk, Yu. I. Gorlov

A new mechanism of the silicic acid polycondensation is proposed and suggested by quantum chemical calculations that includes formation of a coordination intermediate with hypervalent structure by two acid molecules. The next stage can be the proton transfer between two OH groups (from bridge one to free group) following by water molecule elimination. Another way of proton transfer is a mutual exchange of them between a coordination intermediate and H-donor (solvent molecule or other coordination intermediate). The value of the activation energy is shown to diminish when solvent (water, acid or base molecules) is present.