N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 6, Number 420 (2016), 59 – 64

UDC 530.145; 542.971.3

B.H. Khusain, I.A. Shlygina, A.R. Brodsky, M.Z. Zhurinov

ISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky», Almaty; Kazakhstan
e-mail: b.khusain@ifce.kz, i.shlygina@ioce.kz, albrod@list.ru

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REGENTS AND PRODUCTS IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION. II. PROTONATING OF REGENTS AND PRODUCTS IN TETRAETHOXYSILANE HYDROLYSIS

Summary Specific interactions of proton with all reagents and products of tetraethoxyorthosilicate hydrolysis were calculated using Gaussian-09 software. The calculations were performed using non-empirical Hartree-Fork method (HF) with 6-31g(d',p') basis and optimization of the geometry of all molecules and complexes. Full energies of the molecules and complexes were used for calculation of enthalpies of all stages of hydrolysis. It was found that all stages of hydrolysis are endothermic even more than in the case of non-protonated molecules. With use of semi-empirical PM6 software it was shown that poton takes part in diethoxydihydroxysilan coversation. Silicon atom is connected with a water molecule when the proton is attached to the oxygen of ether bond. This explains the catalytic properties of the proton in hydrolysis of TEOS.

Keywords: Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate airgel.

УДК 530.145; 542.971.3

Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы; Казахстан

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ. II. ПРОТОНИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Аннотация. Учет специфических межмолекулярных взаимодействий с протоном для реагентов и продуктов реакции гидролиза тетраэтоксиортосиликата (ТЭОС) осуществлен путем проведения квантово-химических расчетов. Для расчетов использовался программный комплекс Gaussian-09, расчеты проводились на уровне неэмпирического метода Хартри-Фока (HF) с базисом 6-31g(d',p') с полной оптимизацией геометрии всех молекул и комплексов. Полученные значения полных энергий использованы для оценки энтальпий реакции гидролиза на разных стадиях. В использованном приближении определен эндотермический характер реакции на всех стадиях, причем эндотермичность реакций возрастает по сравнению с той, которая получена для реакций гидролиза непротонированных молекул. В полуэмпирическом приближении PM6 показано, что протон участвует в гидролизе ТЭОС. Атом кремния соединяется с молекулой воды, если протон присоединяется к атому кислорода эфирной связи. Это определяет каталитические свойства протонов в гидролизе ТЭОС.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, молекулярное моделирование, силикатный аэрогель.

Введение. Для реакций в растворе межмолекулярные взаимодействия реагентов и продуктов с различными растворителями могут не только сдвигать равновесие, но и изменять механизм реак-

ции [1–3]. Комплексы, образованные молекулами реагента и растворителя, могут являться интермедиатами на пути превращения реагента в продукт. При сушке аэрогелей характеристики растворителя также имеют значение. Например, удельная площадь поверхности аэрогелей на основе оксидов кремния, полученных сверхкритической сушкой в простых эфирах, примерно в два раза больше площади поверхности аэрогелей, полученных сушкой в этаноле. Их пористость также выше. Может различаться также и фазовый состав аэрогелей, полученных в разных растворителях [4–10].

Цель данной серии расчетов состоит в оценке влияния протонирования, молекул реагентов и продуктов, на энтальпии реакций гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и оценка влияния протонирования на механизм протекания реакций.

Методы исследования. Квантово-химические расчеты проводились с помощью лицензионного программного пакета Gaussian-09 [11] методом Хартри – Фока (HF) и методом функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [12-13] с базисным набором 6-31G(D',P'). Для всех молекул была проведена полная оптимизация геометрии.

Влияние растворителя в квантово-химических расчетах учитывают двумя способами [14]:

- как непосредственное взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества (так называемое специфическое взаимодействие); его необходимо учитывать, например, при возможности образования водородных связей или протонирования в растворе (приближение супермолекулы);

- как взаимодействие молекулы растворенного вещества, находящейся в полости некой среды (растворителя) с определенными свойствами, с электрическими полями этой среды (приближение «самосогласованного реакционного поля» - self consistent reaction field (SCRF)), включающего модели PCM - Polarizable Continuum Model (для построения полости модель перекрывающихся сфер), и IPCM – (isodensity PCM). Это так называемые континуальные модели.

Кремневые кислоты образуют гидрофильные коллоидные растворы, для которых в первую очередь необходимо учитывать взаимодействие с молекулами воды и протонами в явном виде, в приближении супермолекулы.

Результаты исследования. Реакция гидролиза ТЭОС осуществляется в в изопропиловом спирте в присутствии воды и органической кислоты, которая обеспечивает избыток протонов (pH ~ 2 - 3). Квантово-химические расчеты проведены для. протонированных молекул с разной степенью замещения этокси- групп на гидроксильные. Рассчитывались комплексы, в которых протон (рисунок 1) взаимодействует с атомом кислорода эфирной или гидроксильной группы алкоксигидроксисилана.

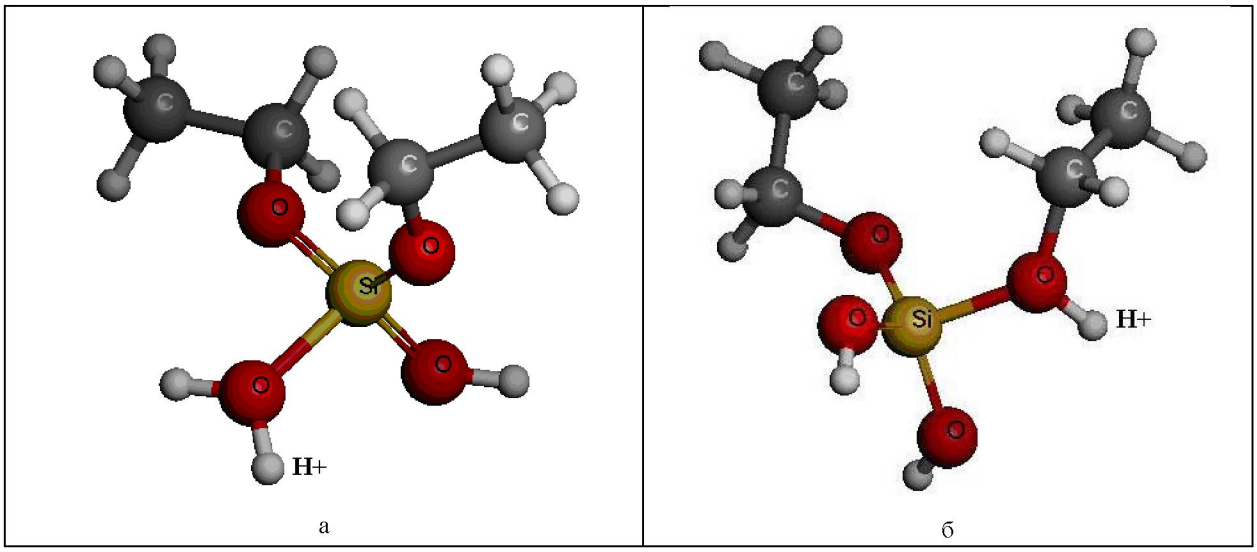

Рисунок 1 – Протонированные формы диэтоксидигидроксисилана: а – протонирование атома кислорода гидроксигруппы; б – протонирование атома кислорода этоксигруппы

Уравнения последовательных стадий реакции гидролиза протонированных молекул тетраэтоксисилана:

$Si(OC_2H_5)_4 \bullet H(+) + H_2O \leftrightarrow SiOH(OC_2H_5)_3 \bullet H(+) + C_2H_5OH + \Delta E_{1\ H+}$ (1)

$SiOH(OC_2H_5)_3 \bullet H(+) + H_2O \leftrightarrow Si(OH)_2(OC_2H_5)_2 \bullet H(+) + C_2H_5OH + \Delta E_{2\ H+}$ (2)

$Si(OH)_2(OC_2H_5)_2 \bullet H(+) + H_2O \leftrightarrow Si(OH)_3OC_2H_5 \bullet H(+) + C_2H_5OH + \Delta E_{3\ H+}$ (3)

$Si(OH)_3OC_2H_5 \bullet H(+) + H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4 \bullet H(+) + C_2H_5OH + \Delta E_{4\ H+}$ (4)

где энтальпия реакции (1) определена как

$\Delta E_{1\ H+} = E_{TOT}SiOH(OC_2H_5)_3 \bullet H(+) + E_{TOT}(C_2H_5OH) - E_{TOT}(Si(OC_2H_5)_4 \bullet H(+)) - E_{TOT}(H_2O)$ (5)

Расчет значений остальных значений $\Delta E_{n\ H+}$ проведен аналогично выражению (5), а результаты даны в (6 - 7). Значения полных энергий молекул и их протонированных форм, использованные в (6-7) для расчета энтальпий реакций, приведены в таблице 1.

Протонирование по группе $-O-C_2H_5$:

$\Delta E_{1\ H+}$ = 0,0050746 a.u. → 0,1381 eV → 3,18 kcal/mol

$\Delta E_{2\ H+}$ = 0,0055679 a.u. → 0,1515 eV → 3,50 kcal/mol (6)

$\Delta E_{3\ H+}$ = 0,0057846 a.u. → 0,1574 eV → 3,63 kcal/mol

Протонирование по группе -O-H:

$\Delta E_{2\ H+}$ = 0,0054869 a.u. → 0,1493 eV → 3,44 kcal/mol

$\Delta E_{3\ H+}$ = 0,0067069 a.u. → 0,1825 eV → 4,21 kcal/mol (7)

$\Delta E_{4\ H+}$ = 0,0077568 a.u. → 0,2111 eV → 4,87 kcal/mol

Таблица 1 – Полные энергии молекул реагентов и продуктов и их протонированных форм на разных стадиях реакции гидролиза ТЭОС

Свойство	Молекулы				
	$Si(OC_2H_5)_4$	$SiOH(OC_2H_5)_3$	$Si(OH)_2(OC_2H_5)_2$	$Si(OH)_3\ OC_2H_5$	$Si(OH)_4$
E_{TOT}, a.u.	-903,160883	-825,098350	-747,036563	-668,974191	-590,911774
$Mol^{\bullet}H^{+}$-O-C_2H_5	-903,509122	-825,4429697	-747,3763243	-669,3094622	-
ΔE_{H+1}, a.u. eV Kcal/mol	 -0,348239 -9,4756 -218,59	 -0,3446197 -9,3771 -216,32	 -0,3397613 -9,2449 -213,27	 -0,3352712 -9,1227 -210,4	-
$Mol^{\bullet}H^{+}$-O-H	-	-825,4302493	-747,3636849	-669,2959031	-591,227069
ΔE_{H+2}, a.u. eV Kcal/mol	-	 -0,3318993 -9,0310 -208,34	 -0,3271219 -8,9010 -205,34	 -0,3217121 -8,7538 -201,94	 -0,315295 -8,5792 -197,91
E_{TOT} (H_2O) = -76,0244596 a.u.; E_{TOT} (C_2H_5OH) = -154,0855371 a.u. ΔE_{H+1} - энергия протонирования по кислороду группы -O-C_2H_5 ΔE_{H+2} - энергия протонирования по кислороду группы -O-H					

Из приведенных данных (6–7) следует, что протонирование по группам -O-H и -O-C_2H_5 приводит к существенному увеличению эндотермического эффекта на всех стадиях реакции гидролиза. Энергии протонирования уменьшаются при уменьшении числа этоксильных заместителей в молекуле тетраэтоксисилана.

Таким образом, по данным расчета в выбранном приближении протонирование не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования гидролизованных продуктов. При этом органические кислоты используются в процессе как катализаторы. В [15] высказано предположение, что при протонировании метоксисилана молекула воды образует координационную связь с атомом кремния, и такая структура представляет собой интермедиат на соответствующих стадиях гидролиза. Для исследования вероятности такого механизма реакции проведены расчеты методом PM6 супермолекулы, включающей исходную молекулу тетраэтоксисилана, протонированную по атому кислорода этоксигруппы, и образующую координационную связь с молекулой воды.

На рисунке 2 приведены результаты расчета комплекса ТЭОС с молекулой воды. Ia, IIa, IIIa - исходная геометрия промежуточных комплексов тетраэтилсилана в реакции гидролиза, Ib, IIb, IIIb – результат полной оптимизации геометрии этих комплексов.