

В.І. Копилець, І.Ю. Євчук, О.І. Демчина, Г.В. Романюк¹, З.М.¹ Коваль
Відділення фізико-хімії горючих копалин
ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
¹Національний університет “Львівська політехніка”

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК СТРУКТУРИ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ ТА КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ ЙОГО ГІДРОЛІЗУ

© Копилець В.І., Євчук І.Ю., Демчина О.І., Романюк Г.В., Коваль З.М., 2013

Виконано квантово-хімічний розрахунок структури тетраетоксисилану (ТЕОС) методами РМ6, Хартрі-Фока і DFT. Встановлено, що метод РМ6 є оптимальним для цього розрахунку. З використанням квантово-хімічних розрахунків оцінено кінетичні параметри – енергію активації і передекспоненціальний множник – гідролізу молекули ТЕОС.

Ключові слова: квантово-хімічний розрахунок, РМ6, золь-гель процес, тетраетоксисилан, константа швидкості гідролізу.

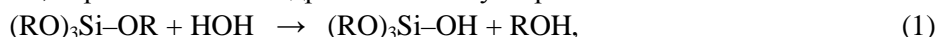
The paper is devoted to quantum-chemical calculation of tetraethoxysilane (TEOS) structure by different methods: PM6, Hartree-Fock and DFT. PM6 method was found to be optimal. Kinetic parameters (activation energy and preexponential factor) of hydrolysis of TEOS molecule were evaluated using quantum-chemical calculation.

Key words: quantum-chemical calculation, PM6, sol-gel process, tetraethoxysilane, rate constant of hydrolysis.

Незважаючи на численні експериментальні дослідження початкових стадій золь-гель процесу в системах на основі тетраетоксисилану (ТЕОС), що спричинили задовільне розуміння основних кінетичних закономірностей цього процесу [1], теоретичні дослідження у цій ділянці є недостатніми. Тому розуміння глибинних основ і механізмів залишається тут поза увагою.

У роботі проведено детальне теоретичне дослідження структури ТЕОС і кінетики початкової стадії його гідролізу напівемпіричними та *ab initio* методами за допомогою комп'ютерного експерименту з використанням сучасних квантово-хімічних програм.

Відомо [1], що хімічні перетворення у золь-гель системах на основі алкоксисполук описують трьома сумарними реакціями, першою з яких є гідроліз ТЕОС з утворенням силанолів:



де R – наприклад, $-C_2H_5$.

Перебіг цієї реакції визначатиметься особливостями електронної та геометричної будови молекули ТЕОС, яку дотепер недостатньо вивчено методами квантово-хімічного розрахунку.

Тому насамперед досліджено її структуру за допомогою методів РМ6 [2], *ab initio* Хартрі-Фока [3] і DFT (функціоналу густини) [4].

У табл. 1 наведено характеристики електронної структури, що є визначальними для розкриття термодинамічних та кінетичних параметрів взаємодії ТЕОС у реакційному середовищі за допомогою вищеперечислених квантово-хімічних методів розрахунку.

**Характеристики електронної структури молекули ТЕОС
та методи її розрахунку**

№	Метод розрахунку	Міжатомні			Електронна густина на атомі О, e	Енергії орбіталей, eV	
		віддалі, °А		кути, град SiOC		ВЗМО	НВМО
		SiO	CO				
1	PM3	1,6963	1,3961	119,56	1,2836	10,9688	14,6321
2	PM6	1,6832	1,3640	118,48	1,3614	10,5632	14,8677
3	UHF/6-31G*	1,5261	1,4130	119,98	1,4836	11,2630	15,9226
4	UMP ² /6-31G*	1,5233	1,3866	120,34	1,4121	11,1162	15,6106
5	B3LYP/ LANL 2DZ	1,5820	1,3827	121,58	1,3896	11,0328	15,4823
6	B3LYP/ 6-311+G(2d,2p)	1,6830	1,3632	118,33	1,3665	10,4996	14,6282

На рис. 1 зображено розраховані методом PM6 структурні моделі молекул ТЕОС і H₂O при їхній взаємодії.

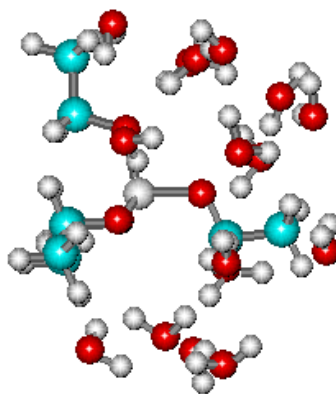


Рис.1. Структурні моделі взаємодії молекул ТЕОС і H₂O

Розглянуто кисневу електронну пару як визначальну у реакції гідролізу. Точне визначення розташування граничних молекулярних орбіталей дає можливість розрахувати енергію активації реакції гідролізу.

Далі розрахунок ускладнювався внесенням окремої молекули у так звану клітку водного середовища, що об'єднувала 216 молекул води.

Вибраний на основі даних табл. 1 метод PM6, що дає задовільні результати розрахунку порівняно з експериментальними геометричними параметрами за порівняно короткий період часу.

Внесення середовища – води – призвело до зміни положень енергетичних рівнів ВЗМО і НВМО, а саме: ВЗМО = 10,2615 еВ, НВМО = 14,2318 еВ. Незначне зміщення (на 0,2 – 0,4 еВ) енергій термінальних орбіталей матиме вплив на енергію активації гідролізу і оцінки константи швидкості реакції.

Розрахунок реакції взаємодії молекули ТЕОС у водному середовищі з іоном гідроксонію H_3O^+ в умовах кислотного гідролізу проводили методом сканування цієї координати в залежності теплота утворення системи (ΔH) – віддаль (r) O (з ТЕОС) – H^+ (з кислоти) при температурі 25 °С, тиску 1 атм методом РМб. Крива такої взаємодії показана на рис. 2.

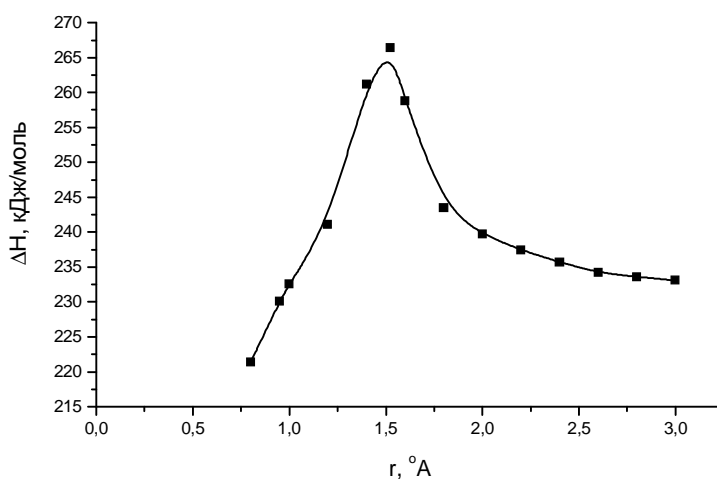


Рис. 2. Залежність $\Delta H - r$ для реакції взаємодії молекули ТЕОС з H_3O^+

Енергію активації реакції визначаємо як різницю між енергіями вихідних речовин і енергією перехідного стану. Вона становить $266,5 - 221,4 = 45,1$ кДж/моль. Якщо порівнювати цю енергію з експериментальною, що має порядок ~ 30 кДж/моль [5], можна вважати її задовільною, враховуючи те, що цей метод РМб є порівняно точним. Використання ж строгих методів *ab initio* у цьому випадку привело б до непомірного зростання розрахункового часу.

Далі розраховувалась статистична сума коливань у системі ТЕОС – H^+ і силова матриця, що дало змогу оцінити передекспоненційний множник, що становив $1,85 \cdot 10^4$ л/с·моль. Порівняно з експериментальною величиною [5], теоретичний результат є хорошим.

Отже, при використанні квантово-хімічного розрахунку методом РМб було знайдено кінетичні параметри – енергію активації і передекспоненціальний множник – для стадії гідролізу ТЕОС, що задовільно узгоджується з експериментом і вказує на перспективність теоретичного дослідження цих процесів.

1. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic Press. San Diego. 1990. 2. James J.P. Stewart. *Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model.* – 2007. – 13. – P. 1173–1213. 3. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html> 4. Hermann K., Pettersson L.G.M., Casida M.E. et al. *Stoße 2009, Version 2.4; 2009.*