

УДК 544.77.023.5:544.18

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ СФЕРИЧНИХ МОЛЕКУЛ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ ПРИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОРТОКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ

Філоненко О.В. \*, Лобанов В.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31 G\*\* в рамках континуальної моделі середовища проаналізовано можливість формування у розчинах кремнієвих кислот пустотілих олігомерів каркасної одностінної сферичної структури. Показано, що утворення сферичних пустотілих полісилоксанових молекул є енергетично вигідним, на противагу оберненій реакції їх гідролізу.

### ВСТУП

Кристалічні тектосилікати (такі як цеоліти), мезопористі кремнеземи (такі як MCM-41), кремнеземні плівки, волокна, аморфний нанорозмірний кремнезем – промислово важливі матеріали, які використовуються в каталізі, іонному обміні, хроматографічному розділенні та є потенційно важливими для синтезу матеріалів заданої структури цільового призначення.

Особливо актуальним є з'ясування механізму їх синтезу, починаючи від утворення зародків росту до кристалізації, а саме визначення умов зародкоутворення, оскільки структура отриманих кристалічних чи аморфних модифікацій діоксиду кремнію буде визначатись особливостями перебігу стадій формування первинних частинок.

Незважаючи на значний прогрес в теоретичному та експериментальному вивченні стадій формування зародків кристалізації, ряд питань щодо механізмів конденсації частинок на молекулярному рівні в процесі синтезу, термодинамічні та кінетичні параметри цих стадій остаточно не з'ясовані. Розуміння їх особливостей необхідне для подальшого вдосконалення методик синтезу нових матеріалів на основі діоксиду кремнію.

Більшість кремнеземвмісних матеріалів отримують золь-гель та гідротермальним методами синтезу, основним хімічним процесом на всіх етапах яких є поліконденсація молекул ортокремнієвої кислоти, яку схематично записують рівнянням:



Експериментально встановлено [1], що протягом перших годин золь-гель синтезу в розчині утворюються різні олігомерні види, а саме димери, тримери, тетрамери, три- та чотиричленні кільця, октамерні комірки та інші олігомери більш складної структури. Перетворення молекули Si(OH)<sub>4</sub> починається з утворення димерів ортокремнієвої кислоти і супроводжується подальшим ростом полісилоксанового ланцюга, який подовжується взаємодією олігомерів з наступними молекулами ортокремнієвої кислоти. При цьому, починаючи з три-, а особливо з чотиричленних олігомерів, поряд з лінійними, формуються циклічні полісилоксани, які далі реагують з мономером чи димером ортокремнієвої кислоти [2]. Характерна риса полімеризації Si(OH)<sub>4</sub> полягає в утворенні максимальної кількості силоксанових зв'язків Si-O-Si, в результаті якої залишається мінімальна кількість вільних, незадіяних в конденсації силанольних груп ≡Si-OH. Тому вже на первинних стадіях поліконденсації утворюються кільцеві структури, приєднання до яких мономера супроводжується формуванням тривимірних молекул діоксиду кремнію. Загалом поліконденсація приводить до утворення досить великих молекул (від 5 до 100 нм) різних за складом та будовою полікремнієвих кислот загальної формули: xSiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O, x > 1, які є типовими неорганічними полімерами. Від

\* контактний автор [filonenko\\_ov@ukr.net](mailto:filonenko_ov@ukr.net)

аналогічних класичних вуглеводневих полімерів вони відрізняються сферичною формою макромолекул [2]. Структура зародків (частинки розміром 1–2 нм), утворених при полімеризації мономерів кремнієвої кислоти, невідома. Існування силосанових структур типу  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $n = 8, 10, 12, \dots$ ) [3], так званих олігомерних силсесквіоксанів, не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилосанів при поліконденсації кремнієвої кислоти. Експериментальні дані [4] щодо аніонного складу водних розчинів силікатів лужних металів, отримані методом спектроскопії ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , який дозволяє визначити не лише середню заполімеризованість, але й структуру окремих типів олігомерів, показали, що серед продуктів конденсації кремнієвої кислоти зі ступенем полімеризації  $n = 8\text{--}10$  існують атоми кремнію, які мають три силосанові зв'язки. Це свідчить про утворення тривимірних каркасних структур кубічної та призматичної форм, а також наводить на думку про можливість утворення в розчині ще більших каркасних сферичних молекул полісилосанів. Однак

однозначні докази їх утворення відсутні, і тому не досліджена можлива їх структура.

В роботі методами квантової хімії проаналізована можливість утворення фулереноподібних молекул полікремнієвих кислот за згаданим процесом, та представлено аналіз їх структурних особливостей.

#### МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ

Розрахунки виконані методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31 G\*\* в рамках пакету програми US GAMESS [5]. Як свідчать літературні дані [6, 7], результати, отримані в даному наближенні, відносно структури молекули ортокремнієвої кислоти в газовій фазі добре узгоджуються з одержаними методами HF/6-31G\*\* та MP2/6-31G\*\* (табл. 1). Експериментальні дані для ізольованої молекули  $\text{Si}(\text{OH})_4$  внаслідок її нестабільності у газовій фазі відсутні.

Для врахування впливу розчинника застосовано модель континууму, що поляризується.

**Таблиця 1.** Структурні параметри та розподіл заряду в ізольованій молекулі  $\text{Si}(\text{OH})_4$

| Метод                                  | Структурний параметр |              |               |
|--|----------------------|--------------|---------------|
|  | HF/6-31G**           | MP2/6-31G**  | B3LYP/6-31G** |
| R (Si–O), нм                           | 0.1626               | 0.1647       | 0.1652        |
| R (O–H), нм                            | 0.0942               | 0.0960       | 0.0964        |
| $\angle\text{O–Si–O}$ , град.          | 106.6; 115.4         | 106.4; 115.9 | 106.2; 116.2  |
| $\angle\text{Si–O–H}$ , град.          | 118.8                | 114.9        | 114.1         |
| заряди на атомах за Маллікеном, ат.од. | Si                   | 1.232        | 0.914         |
|  | O                    | –0.659       | –0.562        |
|  | H                    | 0.351        | 0.334         |

#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

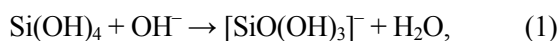
На полімеризацію кремнієвих кислот і на те, який вид олігомера буде домінуючим, істотно впливають умови реакції, а саме рН середовища, температура, їх концентрація в розчині, тип розчинника, присутність чи відсутність так званих структурно спрямовуючих агентів. Відомо, що використання різних амонієвих солей як темплатних агентів приводить до різних продуктів реакції [1]. Застосовуючи у синтезі катіони тетраметиламонію, тетраетиламонію і тетрапропіламонію, отримали розчини, в яких домінуючими формами виступають кубічний

октамер, призматичний гексамер та циклічний тример відповідно.

При різних рН розчину реакції конденсації кремнієвих кислот характеризуються різним механізмом та активаційними бар'єрами. Так, при дослідженні реакції олігомеризації кремнієвих кислот з  $n = 2\text{--}8$ , встановлено, що в нейтральному середовищі реакція відбувається за одностадійним  $\text{S}_\text{N}^2$  механізмом з утворенням перехідного стану з пентакоординованим атомом Si [8]. В кислому середовищі реакція конденсації з утворенням менших частинок, а саме димера, тримера та циклічного тримера відбувається за двостадійним механізмом. Перша стадія відповідає утворенню стабільного

перехідного стану з пентакоординаним атомом Si, друга – відщепленню молекули води. Для вищих олігомерів ( $n = 4-8$ ) в кислому середовищі реакція відбувається за одностадійним  $S_N^2$  механізмом. Загалом показано, що в кислому середовищі реакції конденсації характеризуються нижчими активаційними бар'єрами, порівняно з реакціями, які відбуваються в нейтральному середовищі. Крім цього, встановлено, що зі збільшенням розміру олігомера зменшуються енергії активації реакцій їх внутрішньо-молекулярної конденсації

В роботі [9] представлено результати розрахунків початкових стадій полімеризації в лужному середовищі, зокрема, відносно утворення олігомерів ортокремнієвої кислоти зі ступенем полімеризації від 2 до 5; при цьому розглянуто дві основні стадії, які мають місце в розчинах кремнієвих кислот при гідротермаль-ному синтезі, – це депротонування молекул  $Si(OH)_4$



та їх конденсація



Перша реакція є ключовою в процесах, які проводять при високих рН, друга – відіграє важливу роль у рості олігомерного ланцюга. В

результаті дослідження показано, що поліконденсація відбувається за схемою, запропонованою раніше Ешлі [2], а саме при взаємодії дисоційованої та молекулярної форм кремнієвих кислот, не реалізуючи схему (2). Крім цього, показана більша ймовірність утворення полікремнієвих кислот циклічної структури (а саме чотиричленних циклів). В лужних силікатних системах встановлено існування аніонів  $[Si_8O_{20}]^{8-}$  з октаедричним каркасом комірки та  $[Si_{10}O_{25}]^{10-}$  з каркасом, в якому атоми кремнію розміщуються у вузлах п'ятичленних кілець, розташованих у паралельних площинах, які з'єднані між собою силосановими зв'язками Si–O–Si [10].

В розчині кремнієвої кислоти може одночасно існувати велика кількість інтермедіатів, включаючи вищезгадані олігомери. Експериментально важко виділити кожне з них (наприклад, хроматографічно можна розділити лише низькомолекулярні форми зі ступенем полімеризації до 10, інші форми ідентифікують під загальною назвою полімери) та дослідити такі їх властивості, як структурні параметри, енергію утворення, величини активаційних бар'єрів реакцій подальшого росту полісилосанового ланцюга тощо.

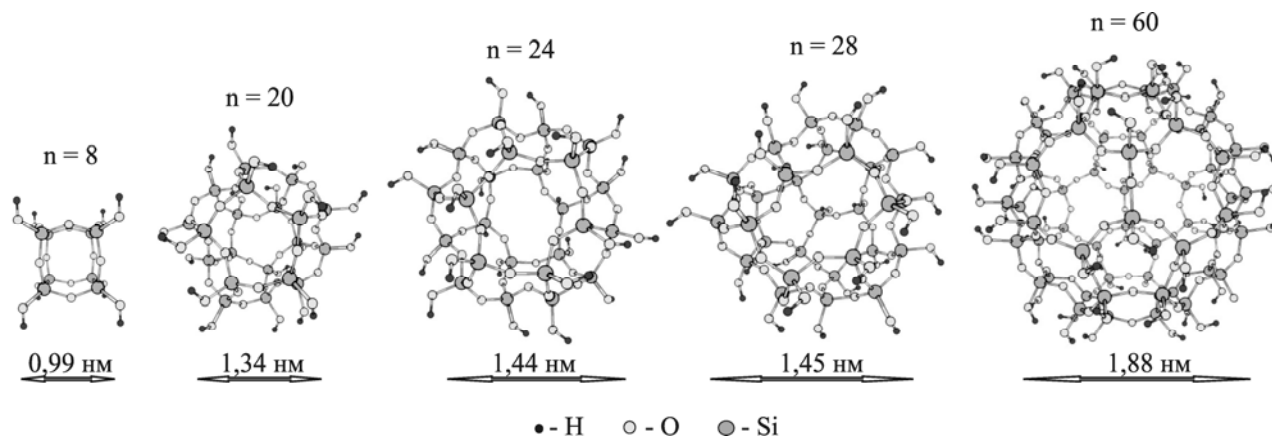


Рис. 1. Рівноважна просторова структура молекул полікремнієвих кислот ( $n$  – ступінь полімеризації)

Похідні силсесквіоксанів  $[HOSiO_{1,5}]_n$  (рис. 1) – це пустотілі молекули фулереноподібної каркасної структури, будівельними блоками яких є кремній-кисневі тетраедри. Каркас молекул – поліедр, у вершинах якого розмішені атоми кремнію, до

кожного з яких приєднана гідроксильна група. Атоми кисню силосанових зв'язків займають середнє положення відстаней Si...Si.

З табл. 2 видно, що валентні кути O–Si–O та довжини зв'язків Si–O для молекул  $(SiO_2)_n(H_2O)_{n/2}$  практично не залежать від  $n$ , а їх

значення майже співпадають з відповідними величинами, отриманими для молекули ортокремнієвої кислоти (див. табл. 1). Окрім цього, вищезгадані параметри неістотно

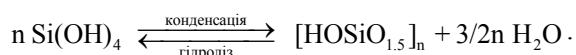
відрізняються від параметрів  $\alpha$ -кварцу (кути O–Si–O – 110 град, R (Si–O) – 0.161 нм), найбільш стійкої кристалічної модифікації кремнезему.

**Таблиця 2.** Розраховані структурні параметри рівноважних конфігурацій олігомерних сфероподібних молекул  $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$

| Структурний параметр            | Ступінь полімеризації |                 |                 |                 |                 |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                 | 8                     | 20              | 24              | 28              | 60              |
| R (Si–O), нм                    | 0.165                 | 0.164           | 0.164           | 0.164           | 0.164           |
| R (Si–O), нм<br>(в Si–OH групі) | 0.164                 | 0.166           | 0.166           | 0.165           | 0.166           |
| d (Si...Si)*, нм                | 0.31                  | 0.31            | 0.31            | 0.31            | 0.31            |
| $\angle$ Si–O–Si, град          | 140–163               | 134–148         | 132–149         | 132–150         | 135–147         |
| $\angle$ O–Si–O, град           | 107.4;<br>110.3       | 108.8;<br>110.7 | 108.9;<br>110.6 | 108.5;<br>110.4 | 108.9;<br>110.7 |
| $\angle$ Si–O–H, град           | 116                   | 113–117         | 113–117         | 113–117         | 112             |

\* відстань між атомами кремнію суміжних тетраєдрів

Для оцінки стабільності даних молекул розраховано енергію їх утворення (безпосередньо з мономера) згідно реакції:



З табл. 3 видно, що поліконденсація ортокремнієвої кислоти – процес екзотермічний, причому зі збільшенням числа структурних ланок тепловий ефект реакції зростає.

**Таблиця 3.** Енергії конденсації олігомерів ортокремнієвої кислоти

| Полісилікатна кислота                            | –E,<br>кДж/моль | $n_{\text{зв}}$ | –E/ $n_{\text{зв}}$ ,<br>кДж/моль |
|--|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H <sub>6</sub>    | 15.22           | 1               | 15.22                             |
| Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> H <sub>8</sub>   | 66.64           | 4               | 16.66                             |
| Si <sub>5</sub> O <sub>15</sub> H <sub>10</sub>  | 81.07           | 5               | 16.21                             |
| Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> H <sub>8</sub>   | 173.16          | 12              | 14.43                             |
| Si <sub>10</sub> O <sub>25</sub> H <sub>10</sub> | 241.65          | 15              | 16.11                             |
| Si <sub>20</sub> O <sub>50</sub> H <sub>20</sub> | 519.37          | 30              | 17.31                             |

$n_{\text{зв}}$  – кількість утворених зв'язків Si–O–Si при конденсації

Це стосується і утворення сферичних пустотілих молекул діоксиду кремнію (останні три рядки таблиці), на протипагу оберненій реакції їх гідролізу. В роботі [11] показано, що взаємодія молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  з молекулою води зупиняється на молекулярному приєднанні останньої, а розкладання кремнеземної молекули на мономери є ендотермічною реакцією. З літератури [10] відомо, що розчинність олігомерів кремнієвих кислот зменшується зі збільшенням їх розмірів, що підтверджено нашими розрахунками. Розчинність кремнезему, як і інших речовин, залежить від кривизни поверхні його частинок, що особливо істотно для частинок малих розмірів (менше 2–3 нм). При переході від молекули Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>H<sub>8</sub> (кубічної форми) до

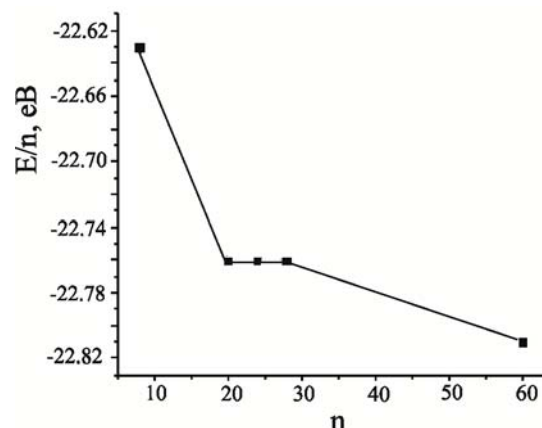
молекули Si<sub>20</sub>O<sub>50</sub>H<sub>20</sub> (у вигляді додекаедра) кривизна поверхні, на якій розмішуються атоми кремнію, зменшується і, як наслідок, зменшується розчинність останньої форми, а отже, зростає її стабільність у розчині. Для молекул більшого діаметра, наприклад молекули Si<sub>60</sub>O<sub>150</sub>H<sub>60</sub>, кривизна поверхні якої найменша серед наведеного ряду, можна очікувати найнижчої розчинності. Це припущення підтверджено результатами розрахунків енергії зв'язування ( $E_{\text{зв}}$ ) для ряду каркасних молекул діоксиду кремнію  $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$ , де  $n = 8, 20, 24, 28, 36, 60$ , структури яких, в силу обмежених комп'ютерних ресурсів, оптимізовано лише в газовій фазі.

Енергії зв'язування обчислено як різницю між загальною енергією молекули діоксиду кремнію та енергією ізольованих атомів, що входять до складу даної молекули:

$$E_{\text{зв}} = E[\text{HOSiO}_{1.5}]_n - nE[\text{Si}] - 2.5nE[\text{O}] - nE[\text{H}].$$

З рис. 2, на якому наведені розраховані  $E_{\text{зв}}$  в перерахунку на одну формульну одиницю  $[\text{HOSiO}_{1.5}]$ , видно, що при переході від молекули  $[\text{HOSiO}_{1.5}]_8$ , структурними мотивами якої є чотиричленні кільця, до молекул  $[\text{HOSiO}_{1.5}]_n$  ( $n = 20, 24, 28, 60$ ), побудованих з п'ятичленних та шестичленних кілець, їх стабільність зростає. Це може бути спричинено зменшенням стеричного напруження в системах, утворених п'ятичленними та шестичленними кільцями. Поява плато на графіку при  $n = 20-28$  може бути пояснена наявністю в структурах цих молекул суміжних п'ятикутних граней. Енергетично найвищою в даному ряду є молекула діоксиду кремнію  $[\text{HOSiO}_{1.5}]_{60}$  зі структурою каркасу, подібній структурі вуглецевого фулерену  $\text{C}_{60}$ , який характеризується підвищеною стійкістю серед низки вуглецевих фулеренів. Підвищена стабільність  $\text{C}_{60}$  корелює з правилом ізольованих п'ятикутників. Він є найменшим фулереном, в якому всі п'ятикутні грані

ізольовані одна від одної шестикутними сусідами.



**Рис. 2.** Залежність питомої енергії зв'язування молекул  $[\text{HOSiO}_{1.5}]_n$  від ступеня полімеризації

Отже, зі збільшенням ступеня полімеризації, внаслідок зменшення кривизни поверхні, на якій розміщуються атоми Si полімерних молекул  $[\text{HOSiO}_{1.5}]_n$ , їх стабільність зростає, що не виключає можливості існування в розчинах так званої молекулярної форми діоксиду кремнію.

## Квантовохимическое исследование образования сферических молекул диоксида кремния при полимеризации ортокремниевой кислоты

Філоненко О.В., Лобанов В.В.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, filonenko\_ov@ukr.net

Методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисным набором 6-31 G\*\* в рамках континуальной модели среды проанализирована возможность формирования в растворах кремниевых кислот пустотелых олигомеров каркасной одностенной сферической структуры. Показано, что образование сферических пустотелых полисилоксановых молекул является энергетически выгодным, в противоположность обратной реакции их гидролиза.

## Quantum chemical study on the spherical silicon dioxide molecules formation due to silicic acid polymerization

Filonenko O.V., Lobanov V.V.

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, filonenko\_ov@ukr.net

*Formation of hollow oligomers of spherical single-frame structure in silicic acid solutions has been analyzed by density functional method using hybrid exchange-correlation functional B3LYP and 6-31 G\*\* basis set. It has been shown that formation of hollow spherical silicon dioxide molecules is energetically favorable, in contrast to its reverse reaction of hydrolysis.*

**Keywords:** spherical structure, dioxide molecule, density functional theory, silicic acid

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Trinh T.T., Jansen A.P., Santen R.A. et al.* Effect of counter ions on the silica oligomerization reaction // *Chem. Phys. Chem.* – 2009. – V. 10. – P. 1775–1782.
2. *Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – Москва: Академкнига, 2004. – 201 с.
3. *Park E.S., Ro H.W., Nguyen C.V. et al.* Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 1548–1554.
4. *Knight T.G., Balec R.G., Kinrade S.D.* The structure of silicate anions in aqueous alkaline solutions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 8148–8152.
5. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz A. et al.* General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
6. *Pereira J.C.G., Catlow C.R.A., Price G.D.* Ab-initio studies of silica-based clusters. Part I. Energies and conformations of simple clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103. – P. 3252–3267.
7. *Tossell J.A.* Theoretical study on the dimerization of Si(OH)<sub>4</sub> in aqueous solution and its dependence on temperature and dielectric constant // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2005. – V. 69, N 2. – P. 283–291.
8. *Schaffer C.L., Thomson K.T.* Density functional theory investigation into structure and reactivity of prenucleation silica species // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 12653–12662.
9. *Richard C., Catlow A., Bromley S.T. et al.* Modelling nano-clusters and nucleation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 786–811.
10. *Корнев В.И., Данилов В.В.* Жидкое и растворимое стекло. – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996. – 214 с.
11. *Филоненко О.В., Лобанов В.В.* Теоретическое исследование влияния гидратации на стабильность фуллереноподобных кремнеземных молекул // *Ж. физ. химии.* – 2011. – Т. 85, № 5. – С. 929–932.

Надійшла 19.04.2013, прийнята 17.06.2013