

Цель работы Диоксид кремния (кремнезём, кварцевое стекло) представляет собой линейную структуру в приближении полимерной (олигомерной, теломерной) модели В. И. Менделеева или тетраэдрическую в рамках современных представлений [1-2]. Полимерные структуры кремнезёма уже начались изучаться методами квантовой химии, и, в частности, методом MNDO [1]. Несомненно, представляет интерес изучение этих структур, например, методом AM1. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчёт молекул силоксандиолов общей формулой $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{H}_2$ (где $n=2, 3$, и т.д.), как молекулярных моделей линейных полимерных (олигомерных, теломерных) форм кремнезёма квантово-химическим методом AM1.

Методическая часть Квантово-химический расчёт линейных структур силоксандиолов выполнялся методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Для визуального представления моделей молекул силоксандиолов использовалась программа MacMolPlt [4]. Кислотная сила силоксандиолов оценивалась теоретически по формуле: (*) $\text{pKa}=47.74-154.949$ (метод AM1) [5] (pKa – универсальный показатель кислотности, – максимальный заряд на атоме водорода в молекуле силоксандиола). Результаты расчётов и их обсуждение Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{\text{эл}}$), максимальный заряд на атоме водорода (δ), значение кислотной силы (pKa) различных линейных структур молекул силоксандиолов $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$, $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_2$, $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$, $\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$, полученные методом AM1 показаны на рис. 1-4 и в табл. 1-5. Используя формулу (*), которая многократно использовалась в работах авторов [6-13], находим значения кислотной силы силоксандиолов: для всех линейных структур $\text{pKa} = 12$

Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$ – дисилоксандиола-1,3 ($E_0 = -111738$ кДж/моль, $E_{\text{эл}} = -279058$ кДж/моль) Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$ – дисилоксандиола-1,3

Длины связей R, Å Валентные углы Град O(2)-Si(1) O(3)-Si(1) Si(4)-O(2) O(5)-Si(4) H(6)-O(3) H(7)-O(5)
1,70 1,75 1,70 1,75 0,95 0,95 O(2)-Si(1)-O(3) Si(1)-O(2)-Si(4) O(2)-Si(4)-O(5) Si(1)-O(3)-H(6) Si(4)-O(5)-H(7) 91 164 91 120 120

Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_2$ – трисилоксандиола-1,5 ($E_0 = -150827$ кДж/моль, $E_{\text{эл}} = -437519$ кДж/моль) Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_2$ трисилоксандиола-1,5

Длины связей R, Å Валентные углы Град O(2)-Si(1) O(3)-Si(1) Si(4)-O(2) O(5)-Si(4) Si(6)-O(5) O(7)-Si(6) H(8)-O(3) H(9)-O(7) 1,69 1,75 1,71 1,71 1,69 1,75 0,95 0,95 O(2)-Si(1)-O(3) Si(1)-O(2)-Si(4) O(2)-Si(4)-O(5) Si(4)-O(5)-Si(6) O(5)-Si(6)-O(7) Si(1)-O(3)-H(8) Si(6)-O(7)-H(9) 91 169 94 169 91 119 119

Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$ тетрасилоксандиола-1,7 ($E_0 = -189916$ кДж/моль, $E_{\text{эл}} = -616219$ кДж/моль) Таблица 3 - Оптимизированные длины связей,

валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$ тетрасилоксандиола-1,7
Длины связей R, Å Валентные углы Град O(2)-Si(1) O(3)-Si(1) Si(4)-O(2) O(5)-Si(4)
Si(6)-O(5) O(7)-Si(6) Si(8)-O(7) O(9)-Si(8) H(10)-O(3) H(11)-O(9) 1,69 1,75 1,71 1,70
1,70 1,71 1,69 1,75 0,95 0,95 O(2)-Si(1)-O(3) Si(1)-O(2)-Si(4) O(2)-Si(4)-O(5) Si(4)-
O(5)-Si(6) O(5)-Si(6)-O(7) Si(6)-O(7)-Si(8) O(7)-Si(8)-O(9) Si(1)-O(3)-H(10) Si(8)-O(9)-
H(11) 91 167 93 173 93 167 91 119 119 Рис. 4 - Геометрическое и электронное
строение молекулы $\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$ - пентасилоксандиола-1,9 ($E_0 = -229008$ кДж/моль,
 $E_{\text{эл}} = -828468$ кДж/моль) Таблица 4 - Оптимизированные длины связей,
валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$ пентасилоксандиола-1,9
Длины связей R, Å Валентные углы Град O(2)-Si(1) O(3)-Si(1) Si(4)-O(2) O(5)-Si(4)
Si(6)-O(5) O(7)-Si(6) Si(8)-O(7) O(9)-Si(8) Si(10)-O(9) O(11)-Si(10) H(12)-O(3) H(13)-
O(11) 1,69 1,75 1,71 1,70 1,70 1,71 1,70 1,71 1,69 1,75 0,95 0,95 O(2)-Si(1)-O(3)
Si(1)-O(2)-Si(4) O(2)-Si(4)-O(5) Si(4)-O(5)-Si(6) O(5)-Si(6)-O(7) Si(6)-O(7)-Si(8) O(7)-
Si(8)-O(9) Si(8)-O(9)-Si(10) O(9)-Si(10)-O(11) Si(1)-O(3)-H(12) Si(10)-O(11)-H(13) 91
168 94 172 93 171 93 167 91 119 119 Таблица 5 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль),
электронная энергия ($E_{\text{эл}}$, кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (ρ),
значение кислотной силы (pK_a) различных молекул силоксандиолов $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{H}_2$
№ Модель силоксан-диола $E_{\text{эл}}$ E_0 pK_a 1 $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$ -279058 -111738 0,23 12 2
 $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_2$ -437519 -150827 0,23 12 3 $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$ -616219 -189916 0,23 12 4 $\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$ -
828468 -229008 0,23 12 Таким образом, нами впервые выполнен квантово-
химический расчёт некоторых линейных структур силоксандиолов с общей
формулой $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{H}_2$. методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем
параметрам. Получено оптимизированное геометрическое и электронное
строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила.
Установлено, что независимо от длины полимерной цепи силоксандиолов
линейные структуры обладают одной и той же кислотной силой ($\text{pK}_a = 12$).
Установлено, что силоксандиолы (дисилоксандиол-1,3, трисилоксандиол-1,5,
тетрасилоксандиол-1,7, пентасилоксандиол-1,9) относятся к классу слабых Н-
кислот (914), что качественно и количественно находится в соответствии с
расчётами методом MNDO.