

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИЛИКАГЕЛЕ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ГЕЛЯХ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИДАМИ ИТТРИЯ И ЛАНТАНА

Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, В.В. Авдин

Вероятностными методами и *ab initio* исследовано строение олигомерных агрегатов ортокремниевой кислоты и её сополимеров с гидроксидами иттрия и лантана. Изучено влияние воды на формирование олигомеров ортокремниевой кислоты. Методом TD DFT рассчитаны электронные спектры поглощения полученных структур. Установлено, что в водном растворе при низких концентрациях полимеризующихся молекул сополимерные гели формируются из смешанных олигомеров ортокремниевой кислоты и гидроксидов иттрия или лантана, а при высоких концентрациях ортокремниевая кислота вытесняется на периферию агрегата, образованного гидроксидом иттрия или лантана.

Ключевые слова: моделирование, полимеризация, сополимер, *ab initio*, спектр, ортокремниевая кислота, гидроксиды иттрия и лантана.

Введение

Гели кремниевой кислоты - это известные сорбционные материалы, которые применяются для поглощения газов, жидкостей, растворённых в воде веществ. Гели оксигидратов иттрия и лантана также находят применение в качестве сорбентов в атомной и редкометальной промышленности. Кроме того, соединения иттрия и лантана применяют как модифицирующие добавки к цирконогелям, силикагелям, титаногелям и другим оксигидратным материалам [1]. Несмотря на хорошую изученность процессов структурообразования и свойств оксигидратных материалов, остаётся значительное количество неисследованных особенностей механизмов полимеризации, поликонденсации и гелеобразования кремниевой кислоты и оксигидратных гелей на начальной стадии формирования. Понимание данных особенностей необходимо для дальнейшего совершенствования методик синтеза новых материалов на основе силикагеля, а также сополимеров оксигидратов переходных металлов и кремниевой кислоты. Важную роль для этого играют предварительные неэмпирические расчёты возможных олигомерных структур данных материалов. В литературе встречаются подобные расчёты для кремниевой кислоты [2-6], включающие попытки учесть влияние воды как растворителя [2], но они касаются структур, формирующихся на поздних стадиях старения гелей, в том числе кристаллического и аморфного кремнезема [2, 3, 5]. В данной работе представлен анализ структурных особенностей сополимеров ортокремниевой кислоты и гидроксидов лантана или иттрия с учётом влияния воды как инертного растворителя, а также их электронных спектров поглощения (ЭСР).

Экспериментальная часть

Для расчёта олигомерных структур использовано компьютерное моделирование, основанное на комбинированной методологии. Методология включает вероятностное моделирование структуры с помощью оригинального генетического алгоритма MOPS [7], учитывающего влияние растворителя и конформационных изменений мономеров. Далее сформированная структура оптимизируется в среде GAMESS [8] с использованием базиса STO-3G (RHF). По результатам расчётов определены теплоты последовательного присоединения мономеров к олигомерному агрегату. ЭСП для всех полученных структур рассчитаны методом TD DFT [9] в среде GAMESS с использованием того же базиса.

Исследована гидратация мономера ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (где k - степень гидратации). Предварительные исследования показали, что для расчёта гидратации удовлетворительные результаты позволяет получить метод Монте-Карло, не учитывающий в данном случае мольную долю растворителя в растворе. Моделирование гидратации проводили при последовательном присоединении двух молекул воды к предыдущему оптимизированному гидрату до

$k=16$. Оптимизация сформированных структур в среде GAMESS, расчёт ЭСП и теплот гидратации проведены аналогично негидратированным олигомерам ортокремниевой кислоты.

Расчитаны структуры олигомеров ортокремниевой кислоты $[\text{Si}(\text{OH})_n]_k \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (где n – степень полимеризации) с учётом влияния воды как растворителя. Расчёты проводились путем пошагового добавления к агрегату гидратированного мономера ортокремниевой кислоты. Рассмотрены варианты агрегации частиц ортокремниевой кислоты со следующими параметрами: число молекул мономера n от 2 до 9, мольные доли растворителя – 0,900; 0,990 и 0,999; мольное соотношение «вода–мономер» (k/n) в гидратированных структурах – 2:1.

Структуры сополимерных гелей получали из изначально оптимизированных мономеров ортокремниевой кислоты и гидроксида иттрия или лантана ($\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$) (растворитель – вода). Расчёты проведены для агрегатов $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{M}(\text{OH})_3]_n$ (где $\text{M} - \text{Y}$ или La) при $n = 1 \dots 5$ и мольной доле растворителя 0,999; 0,990 и 0,900 для гидроксида иттрия и 0,999 для гидроксида лантана. Так как для атомов лантана неприменим базис расчета STO-3G, для расчета структур и ЭСП данных олигомеров применяли базис Stevens/Basch/Krauss/Jasien/Cundari (SBKJC).

Обсуждение результатов

Ранее в работе [10] высказывались предположения, что гель ортокремниевой кислоты может быть образован преимущественно циклическими олигомерами из-за близости расположения активных концевых Si–OH групп в тримерах и тетрамерах. Расчёты с учётом влияния растворителя и конформационного разнообразия ортокремниевой кислоты указали на вероятностный характер данного утверждения. Полученные данные показали, что кольцеобразные агрегаты образуются только в высококонцентрированном геле с помощью мостиковых ол-связей (M–OH–M). В основном же образуются как разомкнутые цепи в виде трёхмерной спирали, так и цепи с множеством разветвлений. Между мономерами наиболее часто наблюдаются либо ол-овое (расстояние между атомами кремния связанных мономеров составляет 3,55...3,9 Å), либо водородное связывание (M–OH...OH–M). Весь агрегат представляет собой олигомер в виде «клубка», более компактного и связанного в концентрированном геле (примеры показаны на рис. 1).

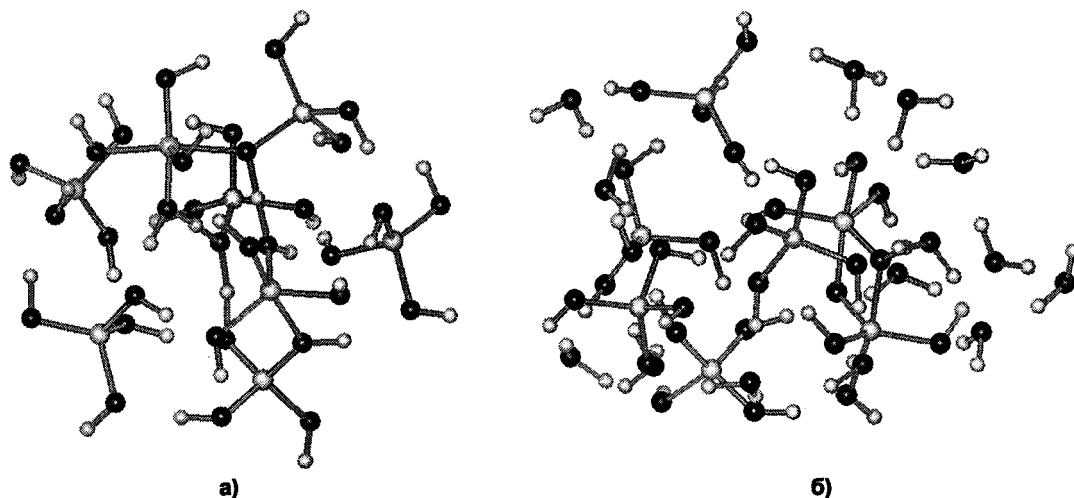


Рис. 1. Структуры олигомеров ортокремниевой кислоты: а) мольная доля растворителя 0,990, степень полимеризации 8, $k=0$; б) мольная доля растворителя 0,900, степень полимеризации 7, $k=14$;

● – атом кремния, ● – атом кислорода, ○ – атом водорода

Координационное число центральных атомов кремния в агрегате достигает 5, а в некоторых структурах 6, что согласуется с литературными данными [10] о том, что пятикоординированный кремний является необходимым переходным состоянием при формировании воздушно-сухого силикагеля из гидрогеля [10]. Расчёты взаимодействия гидратированных мономеров показали, что в более концентрированных гелях вода принимает активное участие в формировании олигомерных цепочек, структура которых более разветвлённая. В разбавленных гелях вода либо уходит на периферию агрегата, либо заполняет межслоевое пространство. Установлено, что таким гелям присуще плоское и правильное расположение звеньев с уменьшением длин оловых связей до 3,2 Å («дисковая» структура, большая степень полимеризации). Разбавленные гели способны

к дальнейшей перестройке внутренней структуры олигомеров в сторону упорядоченного состояния. В более концентрированном геле агрегаты имеют большее число поперечных связей между полимерными цепями и менее упорядоченные структуры. Расчёт теплоты образования агрегатов (рис. 2) показал, что должны существовать устойчивые образования, состоящие из 5 или 7 мономеров (для менее концентрированного геля) и 6 мономеров (для мольной доли воды 0,900).

Расчётное поглощение света агрегатами, построенными из олигомеров ортокремниевой кислоты, целиком укладывается в область дальнего ультрафиолета (130...250 нм, рис. 3). Это получено как для индивидуальных, так и для гидратированных олигомеров. В качестве типичных закономерностей изменения спектров следует отметить батохромный сдвиг линий поглощения с ростом числа частиц в агрегате на 30...35 нм.

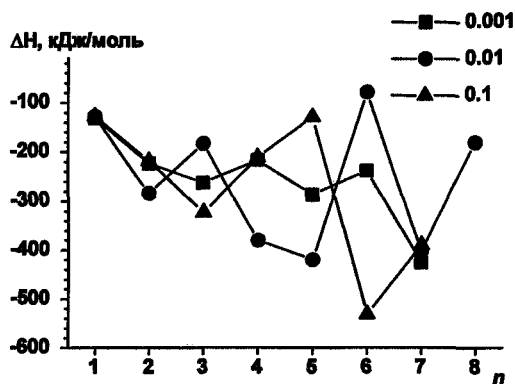


Рис. 2. Теплоты полимеризации ортокремниевой кислоты. Реакции последовательного присоединения 1 мономера и 2 молекул воды; n – число мономеров в структуре; 0,999, 0,990 и 0,900 – мольные доли растворителя

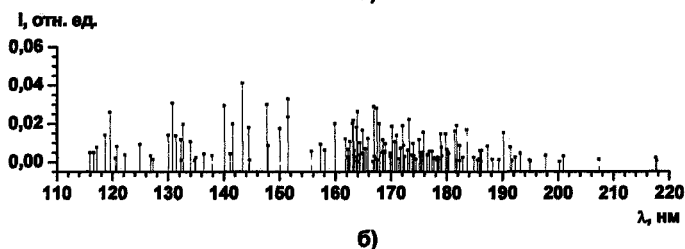
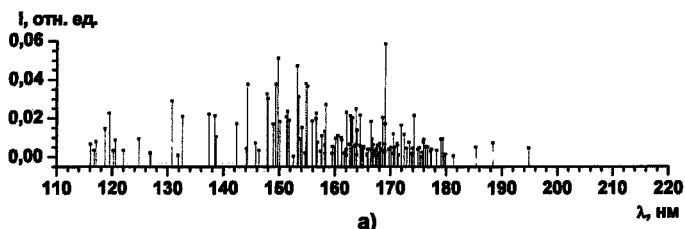


Рис. 3. Расчётные ЭСП ортокремниевой кислоты. Мольная доля растворителя а) 0,900, б) 0,999; линии поглощения получены для структур, состоящих из 1–7 мономерных звеньев ортокремниевой кислоты с 2–14 молекулами воды

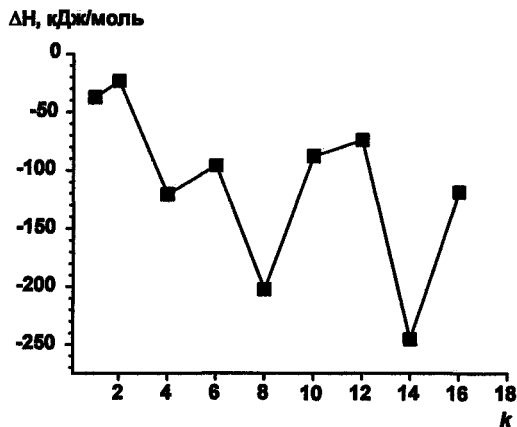


Рис. 4. Теплоты гидратации мономера ортокремниевой кислоты: k – степень гидратации; реакции последовательного присоединения 2 молекул воды к (k-2) гидрату мономера ортокремниевой кислоты

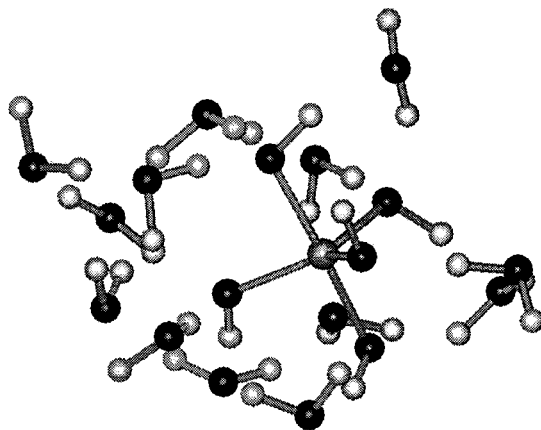


Рис. 5. Гидрат мономера ортокремниевой кислоты $\text{Si(OH)}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: ● – кремний, ○ – кислород, ○ – водород

Анализ результатов моделирования гидратации мономера ортокремниевой кислоты показал, что первую координационную сферу образуют до 10 молекул воды с расстояниями Si-O от 3,14 до 3,83 Å. С ростом числа молекул воды в гидратной оболочке сужается диапазон рассчитанных линий поглощения в ЭСП, но одновременно наблюдается увеличение их интенсивности. Из исследованных гидратов ортокремниевой кислоты наибольшей устойчивостью обладают агрегаты с 8 и 14 молекулами воды в гидратной оболочке (рис. 4, 5).

Анализ геометрии структур сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия (рис. 6) показывает, что при малой мольной доле полимеризующихся частиц в растворе (мольная доля растворителя 0,999) основой гелевой матрицы может быть смешанный олигомер ортокрем-

ниевой кислоты и гидроксида иттрия. Атомы Si и Y, соединенные мостиковыми ол- и оксо-связями, находятся на расстоянии 2,6...3,0 Å друг от друга, что меньше как расстояний Si-Si (3,2...3,9 Å), так и расстояний Y-Y (3,0...3,7 Å). При снижении мольной доли растворителя основу матрицы составляет олигомерный гидроксид иттрия (диапазон расстояний Y-Y уменьшается до 3,0...3,2 Å, а большинство расстояний Si-Y более 3,2 Å). Ортокремниевая кислота вытесняется на периферию агрегатов. В этом случае число доступных сорбционных центров (концевых OH-групп силикагеля) увеличивается по сравнению с индивидуальным силикагелем. Тенденции в изменении теплот полимеризации при последовательном присоединении мономеров показывают возможность существования агрегатов со степенями полимеризации более 6 (рис. 7), то есть рост смешанных олигомеров может продолжаться.

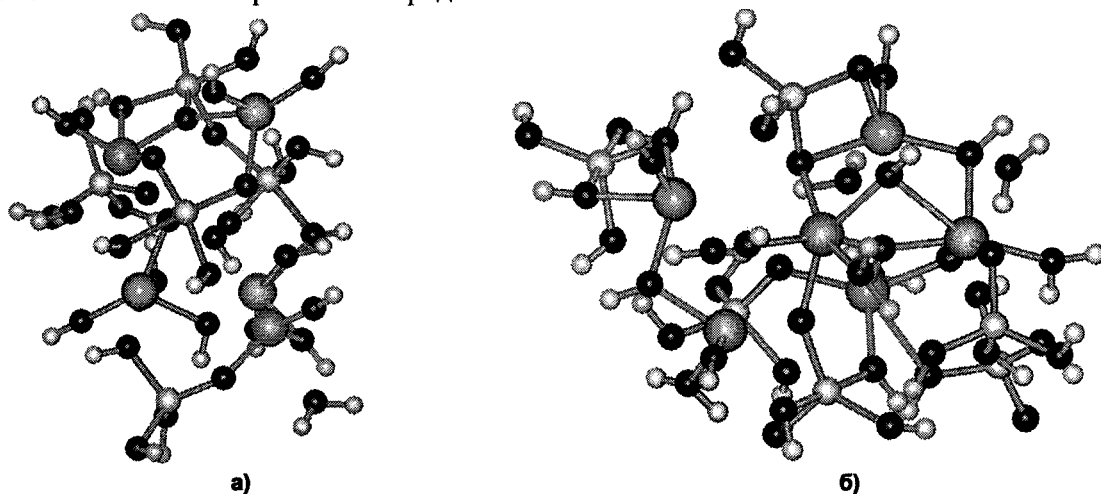


Рис. 6. Структуры сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия: а) $[\text{Si}(\text{OH})_4]_x \cdot [\text{Y}(\text{OH})_3]_y$; мольная доля 0,001; б) $[\text{Si}(\text{OH})_4]_x \cdot [\text{Y}(\text{OH})_3]_y$; мольная доля 0,1;

● – атом иттрия, ● – атом кремния, ● – атом кислорода, ○ – атом водорода

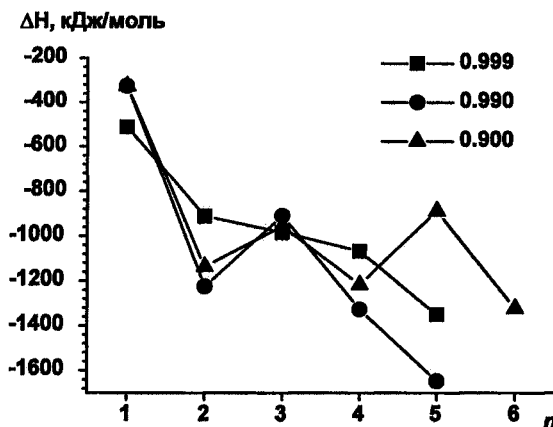


Рис. 7. Теплоты сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия. Расчёт выполнен для одновременного присоединения мономеров ортокремниевой кислоты и гидроксида иттрия к олигомеру $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{Y}(\text{OH})_3]_m$; n – степень полимеризации; 0,999, 0,990 и 0,900 – мольные доли растворителя

Экспериментальные исследования свойств силикагелей [11] подтверждают выводы, полученные путём компьютерного моделирования. Так, при мольных соотношениях в гелеобразующей смеси $\text{Si}/\text{Y} < 10$ гель проявляет тенденцию к осаждению и концентрированию на дне реактора (подобно гелям оксигидратов иттрия и лантана), тогда как при получении индивидуального силикагеля осаждения гелевой фазы не происходит. Внешний вид и спектры поглощения таких сополимерных гелей также близки к соответствующим оксигидратным гелям.

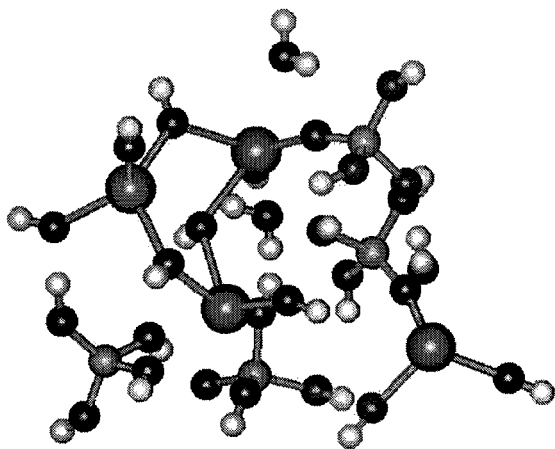


Рис. 8. Структура сополимера ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_n$; мольная доля растворителя 0,999;

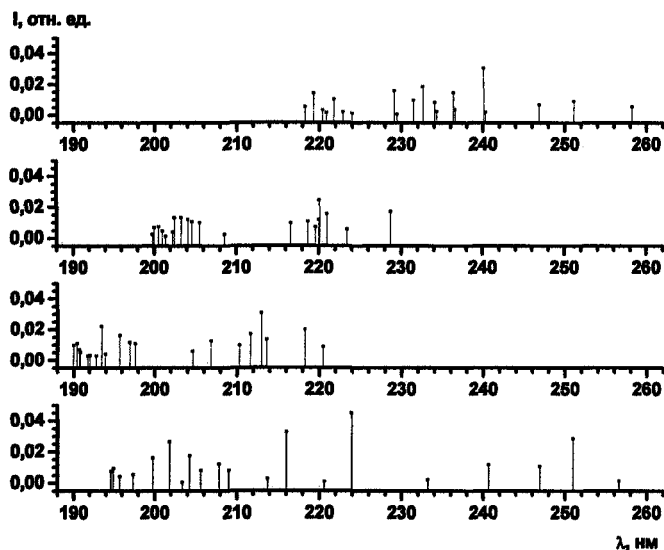
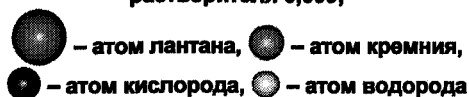


Рис. 10. ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_n$: степень полимеризации n снизу вверх: 2, 4, 6, 8

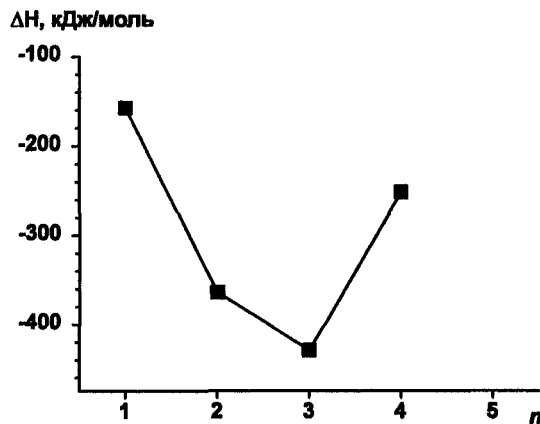


Рис. 9. Теплоты сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана. Расчёт выполнен для одновременного присоединения мономеров ортокремниевой кислоты и гидроксида иттрия к олигомеру $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_n$; n – степень полимеризации; мольная доля растворителя 0,999

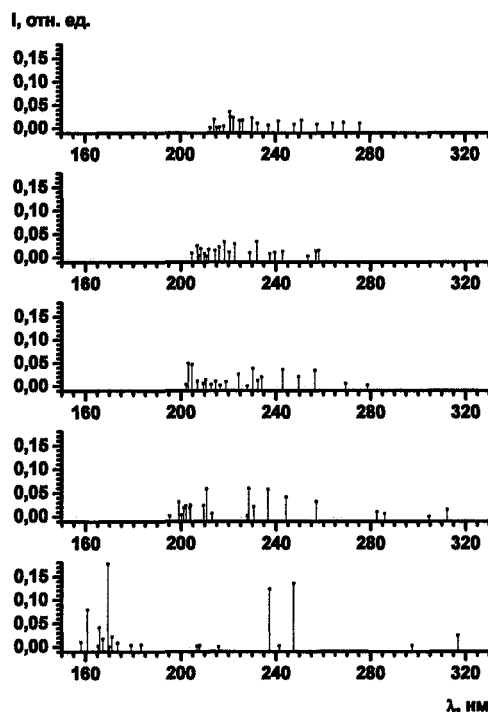


Рис. 11. ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом иттрия $[\text{Si}(\text{OH})_4]_n \cdot [\text{Y}(\text{OH})_3]_n$: степень полимеризации n снизу вверх: 2, 4, 6, 8, 10

При сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана основой гелевой матрицы может быть как гидроксид лантана, так и смешанный олигомер гидроксида с ортокремниевой кислотой (см. рис. 8). Расстояния между соседними атомами кремния составляют не менее 4,5 Å, что указывает на отсутствие в расчётных структурах собственно поликремниевой кислоты. В агрегатах наблюдаются следующие основные виды связывания: мостиковые ол-связи между атомами лантана (расстояния La–La находятся в диапазоне 4,1...4,4 Å) и оксо-связи между атомами лантана и кремния (расстояния La–Si составляют 3,4...4,0 Å), формирующие олигомерные цепочки, а также водородные и аква-связи между цепочками.

Теплоты сополимеризации ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана (рис. 9) показывают, что из рассчитанных агрегатов наибольшей термодинамической устойчивостью обладает частица $[\text{Si}(\text{OH})_4]_3 \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_3$, имеющая слоистую структуру из шестичленных циклов поликрем-

ниевой кислоты и оксигидрата лантана. В агрегате $[\text{Si}(\text{OH})_4]_4 \cdot [\text{La}(\text{OH})_3]_4$ (см. рис. 8) формируются смешанные полимерные цепочки. Низкие степени полимеризации и слабая связанность олигомеров в сополимере ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана предполагают наличие большого числа сорбционных центров, что так же, как и для сополимерных гелей с оксигидратом иттрия, может способствовать высоким сорбционным свойствам таких гелей. С увеличением степени полимеризации рассчитанные ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана (рис. 10) и иттрия (рис. 11) проявили тенденции к батохромному сдвигу и снижению интенсивности линий.

Заключение

С уменьшением мольной доли мономеров относительно растворителя при моделировании олигомеров увеличивается упорядоченность рассчитанных структур как индивидуальных силикагелей, так и сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидами иттрия или лантана. Гидратированный мономер ортокремниевой кислоты может содержать в первой координационной сфере до 10 молекул воды. Структура сополимеров ортокремниевой кислоты с гидроксидом лантана или иттрия зависит от мольной доли растворителя. При малых мольных долях полимеризующихся частиц агрегаты сополимерных гелей образованы смешанными олигомерами ортокремниевой кислоты и гидроксида лантана или иттрия. При больших мольных долях мономерных частиц в растворе ортокремниевая кислота вытесняется на периферию оксигидратного олигомера. Такая структура может обладать повышенными сорбционными свойствами.

Поглощение света рассчитанными структурами обнаружено только в ультрафиолетовой области (130...250 нм). С увеличением степени полимеризации олигомеров ортокремниевой кислоты наблюдается батохромный сдвиг линий поглощения на 30...35 нм. Аналогичный батохромный сдвиг с ростом степени полимеризации наблюдается в ЭСП сополимеров ортокремниевой кислоты и гидроксидов иттрия и лантана. Кроме того, в сополимерных гелях наблюдается тенденция к снижению интенсивности линий поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056).

Литература

1. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. - М.: Академкнига, 2007. - 304 с.
 2. Vigasina, M.F. / M.F. Vigasina, R.Yu. Orlov - http://www.scgis.ru/russian/cp_125_l/h_dgggms/l-2002/informbul-1.htm#term-2.engl.
 3. Sheka, E.F. / E.F. Sheka // React. Kinet. Catal. Lett. - 1993. - V. 50, № 1-2. - P. 389.
 4. Sheka, E. / E. Sheka, V. Khavryutchenko, E. Nikitina // J. of Nanoparticle Res. - 1999. - V. 1. - P. 71-81.
 5. Cruz-Chu, E.R. / E.R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev and K. Schulten // J. Phys. Chem. B. - 2006. - V. 110. - P. 21497-21508.
 6. Cruz-Chu E.R. / E.R. Cruz-Chu - <http://www.ks.uiuc.edu/Research/silica/>.
 7. Sinyaev, A.A. / A.A. Sinyaev, M.A. Grishina, V.A. Potemkin // ARKIVOC. - 2004. - № 11. - P. 43-52.
 8. Granovsky A.A. / A.A. Granovsky - <http://classic.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
 9. Кон, В. / В. Кон // Успехи физ. наук. - 2002. - Т. 172, № 3. - С. 336-348.
 10. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. - М.: Мир, 1982. - С. 291.
- П.Матвейчук, Ю.В. / Ю.В. Матвейчук, А.А. Дымарь, К.Р. Зиганшина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2008. - Т. 10, №7(65). - С. 89-94.

Поступила в редакцию 30 ноября 2008 г.

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF POLYMERISATION IN SILICA GEL AND CO-POLYMERISATION IN ORTHO-SILICIC ACID GELS WITH YTTRIUM AND LANTHANUM HYDROXIDES

With the use of probabilistic approach and *ab initio* the structure of oligomeric aggregates of ortho-silicic acid and its co-polymers with yttrium and lanthanum hydroxides has been studied. The influence of water upon formation of ortho-silicic acid oligomers have been shown. With the use of TD DFT method the electronic absorption spectra of investigated structures have been calculated. It has been shown that in water solution at low concentration of polymerizing particles the co-polymeric gels are formed from the mixture of ortho-silicic acid and yttrium and lanthanum hydroxides particles, while at high concentrations of monomer particles in the solution ortho-silicic acid is displaced to the yttrium or lanthanum hydroxide aggregate periphery.

Keywords: modeling, polymerization, co-polymer, ab initio, spectrum, ortho-silicic acid, yttrium and lanthanum hydroxides.

Matveychuk Yury Vasilievich - Cand. Sc. (Chemistry), Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Матвейчук Юрий Васильевич - кандидат химических наук, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

Lymar Andrey Anatolievich - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Лымарь Андрей Анатольевич - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

Avdin Vyacheslav Victorovich - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Авдин Вячеслав Викторович - доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: avdin@susu.ru