

硅酸及其盐的研究

XX聚硅酸溶液中的酸强度与分子结构的关系*

毛 延 王国雄 陈荣三 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

本文利用无机酸系列的酸强度 (pK_a 值) 与羟基上氧原子的亲电子超离域度 $S_0(^E)$ 成线性关系的规律性, 找出聚硅酸系列的相应线性方程为:

$$pK_a = -90.28 + 11.35 S_0(^E)$$

并由此推测低聚硅酸溶液中可能存在的硅酸结构: 在三聚硅酸溶液中主要存在着六元平面环的三聚体, 在四聚硅酸中则主要存在着三种环状的四聚体。

关键词: 聚硅酸 酸强度 CNDO/2 方法

寻找化合物量化参量与化学性质之间的相关性一直是令人感兴趣的研究课题, 它也是建立与实验密切联系的化学理论的基础。化合物的酸强度 (pK_a 值) 是可以从实验测定的一种重要的化学性质。一些简单的无机酸已有足够准确的 pK_a 数据。用 *ab initio* 方法计算了一些无机酸 (H_2O 、 H_2O_2 、 HNO_2 、 HNO_3 、 $HClO$ 、 $HClO_2$ 、 $HClO_3$ 、 $HCOOH$ 、 CH_3COOH) 的酸强度与羟基上氧原子的亲电子超离域度 ($S_0(^E)$) 的关系, 得出了良好的线性规律 ($pK_a = -84.82 + 8.37 S_0(^E)$)。已有报道用 CNDO/2 方法计算取代苯甲酸的系列化合物时, 同样获得良好的线性规律^[1]。本文将该线性规律应用在不同聚合度的硅酸水溶液中, 以此推测该溶液中可能存在的主要的硅酸状态的分子结构。

对不同浓度的硅酸溶液, 用碱电位滴定法在滴定曲线上求出 pK_a 的值, 并用冰点下降法测得其平均分子量以求出聚合度 n , 发现在 pK_a 几曲线上在二聚体附近有一个极大值, 随后 pK_a 值单调下降^[2]。已知单硅酸的 pK_a 值为 9.8^[3], 而从上述实验结果可知聚合度为 2, 3 和 4 时, 相应的 pK_a 值各为 10.7, 10.2 和 9.8 我们曾用 CNDO/2 法计算单、二、三聚硅酸的酸强度^[4], 发现单硅酸中羟基上氢原子的取向 (保持 $\angle SiOH = 109.5^\circ$) 对分子总能量的影响甚微, 因此, 在确定的硅氧四面体结构中, 单硅酸只具有一种分子几

本文于 1987 年 3 月 27 日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

何构型。双硅酸在 $\angle\text{SiOSi}$ 保持为四面体角时, 分子总能量较低的有交叉型和对称型两种, 它们之间总能量差别很小, 我们取交叉型作为代表。三聚硅酸中有直链型和平面环状两种, 后者由于环上形成大 π 键, 分子的稳定性增加, 羟基键的性质(如键重叠集居数和电荷分布)较接近于单硅酸的情况。将Fukui定义的亲电子超离域度 $S_0^{(E)}$ 推广到非共轭分子时, 为保持它为正值, 轨道能级 E_i 要加上负号, 则羟基上氧原子的亲电子超离域度 $S_0^{(E)}$ 有如下定义:

$$S_0^{(E)} = \sum_{i=1}^m n_i \frac{C_0^2(i)}{-E_i}$$

其中 n_i 为第 i 个分子轨道中的电子占数据, $C_0(i)$ 为羟基上氧原子的基轨函在第 i 个分子轨道中的组合系数, 第 m 个分子轨道为HOMO。

可以预计到不同的计算方法和不同系列的酸会使线性规律中归纳出来的系数有所差别。聚硅酸的这些系数(a 和 b)可通过单硅酸和双硅酸的数据来确定, 则酸强度与超离域度之间的线性关系应可写成:

$$\text{pKa} = a + b S_0^{(E)}$$

由表1中单、双硅酸的数据计算出 $a = -90.28$, $b = 11.35$ 。

表1 聚硅酸中羟基上氧原子的亲电子超离域度 $S_0^{(E)}$ 。

Table 1 Electronic Superdelocalizabilities $S_0^{(E)}$ of Oxygen Atom in Hydroxyl Group in Polymeric Silicic Acid

	monomeric silicic acid	dimeric silicic acid	trimeric silicic acid	
			linear chain	planar ring
$S_0^{(E)}$	8.8180	8.8973	$-\text{Si}(\text{OH})_3$ 8.9197 $>\text{Si}(\text{OH})_2$ 8.9719	8.8123

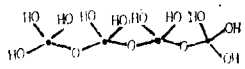
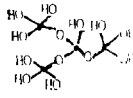
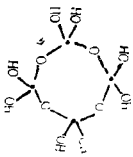
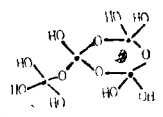
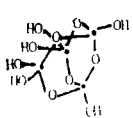
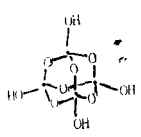
三聚硅酸的直链型分子有两种羟基, 即 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 和 $-\text{Si}(\text{OH})_2$, 按上面公式可计算出它们各自表现出来的 pKa 值为10.96和11.55, 而平面环型分子的 pKa 值为9.74。实验测定聚合度为3的酸强度为10.2, 比较接近于平面环型分子, 若将实验的 pKa 值看作是两种构型分子的混合物所表现出的平均 pKa 值, 则平面环型分子的摩尔数约占62%。

我们进一步用CNDO/2计算了四聚硅酸中各种可能分子结构的超离域度, 其中各种键长仍保持由单、双、三硅酸选定的数值 $R_{\text{Si-O}} = 1.6123 \text{ \AA}$, $R_{\text{O-H}} = 1.04$, $R_{\text{Si-O}} = 1.6123 \text{ \AA}$ 接近于大量硅酸盐化合物总结出来的平均值 $1.62 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁾, $R_{\text{O-H}} = 1.04 \text{ \AA}$ 则是由单、双三聚硅酸用CNDO/2法优化出来的值。键角 $\angle\text{SiOH}$ 保持 109.5° , $\angle\text{SiOSi}$ 在构型许可下保持为 109.5° , 在特殊构型中, 则由对称性高的几何构型的要求来决定。已知 $\angle\text{SiOSi}$ 的数值与相邻接的 $R_{\text{Si-O}}$ 有关, 平衡构型中 $\angle\text{SiOSi}$ 愈大, $R_{\text{Si-O}}$ 就愈短⁽⁷⁾。

也有人测得在固体硅酸盐化合物中 $\angle\text{SiOSi}$ 应在 $130-150^\circ$ ，而不采用 109.5° ⁽⁸⁾，我们计算了 $\angle\text{SiOSi} = 133^\circ$ 和 109.5° 的两种双硅酸分子构型，发现后者的构型要比前者稳定得多（后者的分子总能量比前者约低 0.17a.u. ）。按上述线性公式计算出相应的 pK_a 值，如表2所示。

表2 四聚硅酸的各种分子构型的 S_0 ^(B)和 pK_a 计算

Table 2 S_0 ^(B) and $\text{pK}_a(\text{cal.})$ of Molecular Configurations of tetrameric Silicic Acid

	configurations of tetrameric silicic acid	S_0 ^(B)	$\text{pK}_a(\text{cal.})$
1	linear chain 	$-\text{Si}(\text{OH})_3$ 8.7787 $>\text{Si}(\text{OH})_2$ 8.9261	9.358 11.031
2	side chain 	$-\text{Si}(\text{OH})_3$ 8.9191 $>\text{SiOH}$ 9.1500	10.952 13.803
3	ring 	planar type $>\text{Si}(\text{OH})_2$ 9.0206 folding type $>\text{Si}(\text{OH})_2$ 8.7113	12.104 11.204
4	ring with side chain 	$-\text{Si}(\text{OH})_3$ 8.8821 $>\text{Si}(\text{OH})_2$ 8.8075 $-\text{SiOH}$ 8.8231	10.532 9.685 8.862
5	di-ring 	$>\text{Si}(\text{OH})_2$ 8.8435 $-\text{SiOH}$ 8.7994	10.094 9.593
6	tri-ring 	$-\text{SiOH}$ 8.8120	9.736

实验测得四聚硅酸的酸强度为9.8, 从表2看来, 接近这个数值的有单环支四硅酸的

$\diagup$ -SiOH和 $\diagup$ -Si(OH)₂、三环四硅酸的 $\diagup$ -SiOH以及双环四硅酸的 $\diagup$ -SiOH等集团, 其中尤以三环四硅酸的pK_a值最为接近。从三聚硅酸中平面环状分子的大量出现到四聚硅酸中进一步形成带支链, 进而形成双环、三环等聚合体, 都是以六元环为单位进行结合, 这也许是硅酸水溶液中进行聚合作用的一种特征。

参 考 文 献

- [1] Brown, R.E., Simas, A.M., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 62, 1 (1982).
- [2] Бсляков, В.Н., Солтиский, Н.М., Стражеско, В.Н., Стреико, В. В., Украл, Хим.ж. 40(3), 236 (1974).
- [3] Schwartz, R., Muller, W.D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296, 273 (1958).
- [4] 王国雄、毛延、陈荣三、戴安邦, 高等学校化学学报, 8(2)103(1987).
- [5] Fukui, K., et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 27, 423 (1954).
- [6] Gibbs, G.V., et al., *Structure and Bonding in crystals*, Vol.1, P195 (1981).
- [7] Neuton, M.D. and Gibbs, G.V., *Phys. Chem. Mines.*, 6, 221 (1980).
- [8] Sauer, J., Zahradnik, R., *Int. J. Quant. Chem.*, 26, 793 (1984).

STUDIES ON SILICIC ACID AND ITS SALTS

XX. RELATIONSHIP BETWEEN ACID STRENGTH AND MOLECULAR STRUCTURES OF POLYSILICIC ACID IN SOLUTION

Mao Yan Wang Guoxiong Chen Rongsan Dai Anbang
(Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing)

Brown et al. has calculated the electronic superdelocalizabilities of a series compounds of substituted methylbenzoic acids by CNDO/2 method, and found a linear relationship with acid strength. From the curve representing the variation of dissociation constants, pK_a, of the acids with the degree of polymerization, n, it is found that pK_a=9.8, 10.7, 10.2 and 9.8, for n=1, 2, 3 and 4 respectively. Superdelocalizability of oxygen atom in hydroxyl group is defined as,

$$S_0^{(E)} = \sum_{i=1}^m n_i \frac{C_0^2(i)}{-E_i}$$

where n_i is occupation number of i th molecular orbital, $C_0(i)$ is the LCAO coefficient of oxygen atomic orbital in i th MO, m th MO is HOMO. When the linear relationship between pK_a and $S_0^{(E)}$ is represented as:

$$pK_a = a + bS_0^{(E)}$$

We may calculate $S_0^{(E)}$ of monomeric and dimeric silicic acid by CNDO/2 method giving 8.8180 and 8.8973 respectively, and, in consequence, $a = -90.28$, $b = 11.33$.

For trimeric silicic acid, the molecular configuration may be either of linear type or of ring type. For the linear type, there are two kinds of hydroxyl group: $-\text{Si}(\text{OH})_3$ and $-\text{Si}(\text{OH})_2$. Their $S_0^{(E)}$ are 8.9197 and 8.9719 respectively. For the ring type, $S_0^{(E)}$ is 8.8123. According to the above equation, their acid strength (pK_a) must be 10.96, 11.55, and 9.74. If 10.96 is taken as the first acid dissociation constant of the linear type trimeric acid, then we find the ring type configuration is of about 62%.

The molecular configuration of tetrameric silicic acid may be either of linear types (with and without side chain) or of ring type. Again we choose the same bond lengths $R(\text{Si}-\text{O}) = 1.6123 \text{ \AA}$, $R(\text{O}-\text{H}) = 1.04 \text{ \AA}$ as previously, to calculate $S_0^{(E)}$ by CNDO/2, and then pK_a values are readily obtained. The three kinds of ring molecular configurations are suggested.

Keywords polysilicic acid acid strength CNDO/2 method