

正硅酸乙酯水解过程的半经验量子化学研究

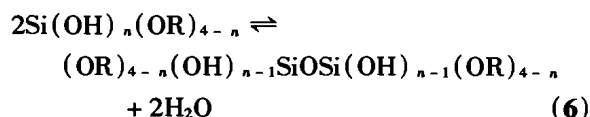
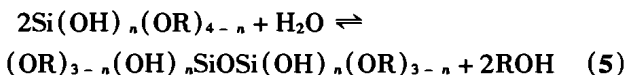
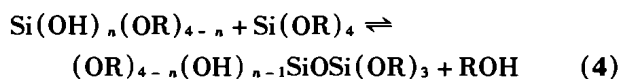
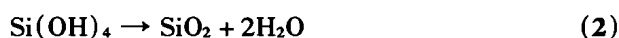
顾宇辉¹ 古宏晨^{*,2} 徐 宏² 韩哲文¹⁽¹⁾ 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)⁽²⁾ 上海交通大学纳米科学与技术工程中心, 上海 200030)

通过半经验量子化学方法研究了正硅酸乙酯的最优化分子几何结构并推断了催化水解机理。通过用 MNDO 方法求得正硅酸乙酯在不同条件下水解反应过程的位能曲线, 研究了不同催化剂对正硅酸乙酯水解反应过程的影响。计算结果表明, 碱催化过程是一个放热过程, 硅原子可从原先的 4 配位的正四面体结构向 6 配位的八面体结构转变。而在酸性条件下, 水合质子作为亲电试剂, 可以使正硅酸乙酯的烷氧基质子化, 从而增加了正硅酸乙酯的亲电能力。质子化后的正硅酸乙酯容易被亲核试剂所进攻, 进攻过程是一个 S_N2 亲核取代反应过程。计算结果表明, 在有氟离子参与的反应过程中, 氟离子对正硅酸乙酯亲核进攻所形成的 6 配位结构易与亲核试剂水分子发生亲核反应。这些结论对实验研究将起到很重要的指导意义。

关键词: 正硅酸乙酯 水解机理 半经验方法 溶胶 - 凝胶
分类号: O613.72 O623.411 O641.12*1

0 引 言

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 通过 Sol-Gel 方法制备 SiO₂ 凝胶、超细颗粒、薄膜等材料^[1], 一直为人们所关注。大量的文献细致地描述了制备过程。在制备过程中, 催化剂的选择直接影响了反应过程^[1-5]以及最终产物的结构^[6,7]。虽然有不少学者对 TEOS 水解与缩聚反应过程进行了大量的研究, 但因其反应过程的复杂性, 反应机理至今仍不十分清楚。目前在这方面已有不少研究, 并建立了一些反应机理模型, 以解释这些现象。例如, Sakka^[8,9]等人认为 TEOS 的水解与缩聚反应是一个很复杂的过程, 主要由如下反应所构成:



对于 TEOS, R = C₂H₅。这些反应共存于一个体系中, 其复杂性是可想而知的。为了便于理解, 上述反应可以概括为三种类型的反应: (1) 生成硅羟基 (Si-OH) 的水解反应; (2) 脱去水的缩聚反应; (3) 脱去醇的缩聚反应。

Assink^[10]认为其中第一类的生成羟基的水解反应过程可写成通式 (7)



式中的 K_H 是水解反应的速度常数

Brinker^[11]等人用同位素示踪的方法, 确定了该过程无论是在酸性条件下, 还是在碱性条件下, 都是由水分子中的氧原子对 TEOS 中的硅原子进行亲核进攻来完成的。大量的实验^[1-5]表明酸性条件有利于水解, 碱性条件有利于缩聚。但是这些结果没有进一步上升为更精确的理论。与此同时, 随着量子化学与计算机技术的发展, 越来越多的化学反应过程与机理可以通过量子化学方法进行研究。Hirota 等人^[12]用半经验量子化学方法对 TEOS 的化学气相沉

收稿日期: 2003-05-22。收修改稿日期: 2003-09-08。

科技部“十五”攻关资助项目 (No. 2001BA310A09)。

* 通讯联系人。E-mail: aesting@163.com

第一作者: 顾宇辉, 男, 28 岁; 研究方向: 催化新材料的设计与制备。

积生成二氧化硅的反应机理进行了研究。Pereira 等人^[13]运用分子动力学方法对任意压力与任意温度下, TEOS 水解和缩聚反应过程进行了模拟计算, 但是他们均未考虑催化剂在体系中的作用, 与真实体系存在着一定的差异。而国内目前对 Sol-Gel 过程使用量子化学方法进行的研究很少。本文拟通过使用计算量子化学方法来研究 Sol-Gel 这一复杂过程。通过对该过程深入和准确理解, 使探索实验简化, 节约大量的时间与精力。为了方便计算, 本文选用了半经验量子化学计算方法对在催化剂存在条件下 TEOS 的水解过程进行研究, 以期对此过程加深理解, 为今后更好地进行实验研究提供理论指导。限于篇幅, 用半经验量子化学方法对 TEOS 的缩聚反应(即第二与第三类反应)的研究将在以后的文章中加以论述。

1 计算方法

TEOS 作为 Sol-Gel 过程最常用的化合物, 其结构光谱数据仍然十分缺乏。因此本文首先使用多种半经验方法对 TEOS 分子的几何构型进行优化, 得出 TEOS 分子的最佳几何构型。

水解反应过程模型的建立:

(1) 水解反应是由水分子亲核进攻 TEOS 中的硅原子来实现的^[11];

(2) 亲核反应是通过调整亲核试剂与 TEOS 中的硅原子之间的距离来实现;

(3) 亲电反应是通过调整亲电试剂(通常为水合质子)与 TEOS 中的烷氧基氧的距离来实现的;

(4) 判断反应的速度可以由反应曲线中活化能来判断, 活化能越低, 反应越易进行;

(5) 在原子与原子逐渐靠近的过程中, 每一步都通过使能量梯度最小化达到几何结构的最优化。所有计算过程都使用共享软件 WINMOPAC7. 21^[14], 在 PC 机上进行。

2 结果与讨论

图 1 为 TEOS 的三维结构的球棍模型以及它的各原子编号。为了方便计算, 这里把硅原子编号为 1, 相邻的 4 个氧原子分别编号为 2, 3, 4, 5。

表 1 列出了四种不同的半经验方法 MNDO、AM1、PM3 和从头算(3-21G、6-31+*G)计算得到的 TEOS 的最优化几何构型, 计算过程中均未加任何

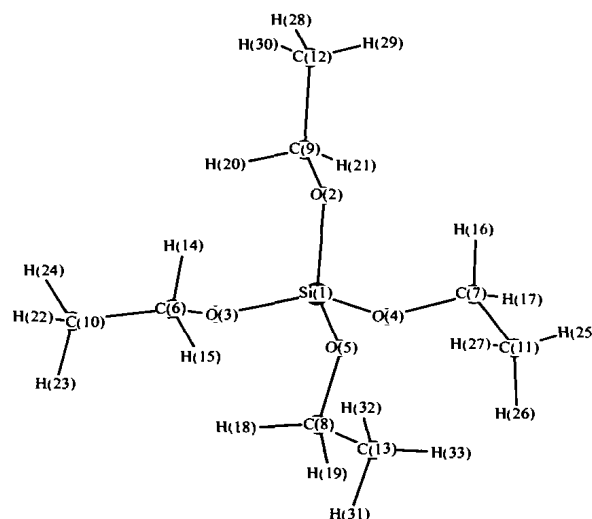


图 1 正硅酸乙酯(TEOS)的球棍模型

Fig. 1 Ball and stick model of TEOS

对称性限制。限于篇幅, 这里只列出了主要的键长与键角, 省略了其它部分。因为缺少光谱数据实验值, 所以本论文无法给出计算值与光谱数据实验值之间的差值, 表 1 中的计算结果只能作为参考。从表 1 可知, 用不同方法得到的 TEOS 都呈正四面体构型, 但是, 用不同方法得到的结果之间存在着一定的差异。在半经验方法中, 用 MNDO 方法得到 Si-O 键的键长较短, 而用 AM1 和 PM3 方法得到的硅氧键的键长较长。用从头算方法过程中, 使用小基组 3-21G 与大基组(6-31+*G)的差异也比较大。水解过程对应的是 Si-O 键断裂, 在半经验方法中, MNDO 方法得到的 Si-O 键长与从头算 6-31+*G 基组得到的键长比较接近, 因此在这里我们采用 MNDO 方法对 TEOS 的水解过程进行了广泛的研究。

2.1 碱性条件下 TEOS 水解过程研究

在碱催化条件下的 TEOS 水解过程是亲核基团 OH⁻ 离子直接进攻硅原子的亲核反应过程, 如图 2 所示。本文通过逐步减小氢氧根中的氧原子与硅原子之间的距离 r 来模拟亲核反应过程。从而得到沿反应途径的各单点的几何构型、能量和电子结构的变化, 限于篇幅, 本文只给出了生成热(H. O. F)随反应途径的变化, 见图 3。

由于 OH⁻ 的较强亲核能力, 而且离子半径较小, 因此该亲核反应的速度很快。从图 3 中可以得知, 第一个 OH⁻ 进攻硅原子核过程是一个放热反应(约 263.8 kJ · mol⁻¹), 而且反应不需要活化能, 因此

表 1 计算得到的 TEOS 最优几何构型

Table 1 Equilibrium Geometry of TEOS (Calculated)

bond length/nm	bond angle/(°)	MNDO	AM1	PM3	3-21G	6-31**G
Si ₁ -O ₂		0.1652	0.1742	0.1696	0.1644	0.1660
Si ₁ -O ₃		0.1652	0.1743	0.1694	0.1630	0.1650
Si ₁ -O ₄		0.1652	0.1741	0.1697	0.1640	0.1650
Si ₁ -O ₅		0.1652	0.1742	0.1700	0.1640	0.1650
O ₂ -C ₉		0.1373	0.1401	0.1398	0.1430	0.1430
O ₃ -C ₆		0.1373	0.1399	0.1400	0.1430	0.1430
O ₄ -C ₇		0.1374	0.1402	0.1397	0.1430	0.1430
O ₅ -C ₈		0.1373	0.1401	0.1394	0.1430	0.1420
C ₆ -C ₁₀		0.1543	0.1516	0.1523	0.1520	0.1510
C ₇ -C ₁₁		0.1543	0.1515	0.1522	0.1520	0.1510
C ₈ -C ₁₃		0.1543	0.1515	0.1523	0.1520	0.1510
C ₉ -C ₁₂		0.1543	0.1516	0.1522	0.1530	0.1510
O ₂ -Si ₁ -O ₃		109.837	109.239	108.757	107.440	106.890
O ₂ -Si ₁ -O ₄		109.273	109.033	113.497	107.250	114.050
O ₂ -Si ₁ -O ₅		109.231	111.561	106.232	113.130	107.740
O ₃ -Si ₁ -O ₄		109.306	111.691	101.624	114.130	107.180
O ₃ -Si ₁ -O ₅		109.356	107.295	114.466	107.450	114.320
O ₄ -Si ₁ -O ₅		109.825	108.031	112.408	107.570	106.840
Si ₁ -O ₂ -C ₉		133.953	119.374	119.164	131.400	136.400
Si ₁ -O ₃ -C ₆		133.932	119.676	117.893	132.050	136.400
Si ₁ -O ₄ -C ₇		133.820	118.660	118.368	132.520	136.200
Si ₁ -O ₅ -C ₈		134.054	118.423	119.820	129.320	137.100
O ₃ -C ₆ -C ₁₀		111.191	110.411	108.181	110.270	108.500
O ₄ -C ₇ -C ₁₁		111.206	110.488	108.388	108.050	108.500
O ₅ -C ₈ -C ₁₃		111.170	110.552	111.958	109.860	110.170
O ₂ -C ₉ -C ₁₂		111.215	110.280	108.451	108.320	108.530

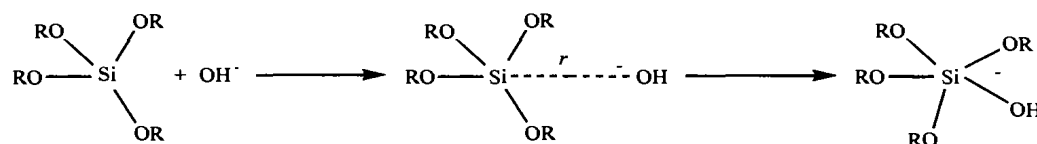
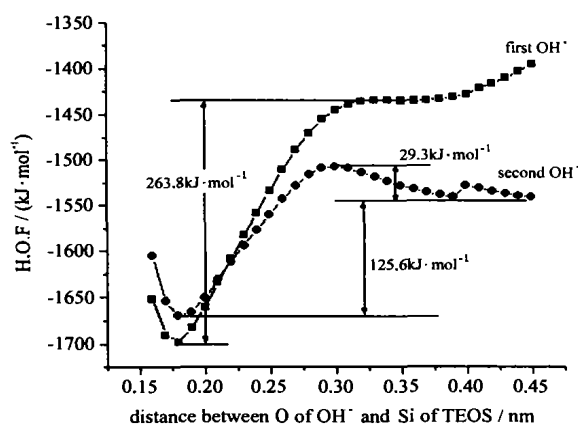


图 2 碱性条件下 TEOS 的水解过程示意图

Fig. 2 Alkaline hydrolysis of TEOS

图 3 OH⁻亲核进攻 TEOS 过程中,体系的生成热的变化Fig. 3 Changes of H. O. F during Si of TEOS nucleophilic attacked by OH⁻

可以认为该反应为自发的反应过程。而当第二个 OH⁻ 进攻硅原子进行亲核反应时, 反应虽然也是放热反应 (约 125.6 kJ · mol⁻¹), 但是过程需要一定的活化能 (约 29.3 kJ · mol⁻¹)。伴随着 OH⁻ 的亲核进攻, Si-O 的键长逐步变大, Si 核从 4 配位的正四面体向 6 配位的八面体转变。

Brinker^[2]认为 OH⁻ 直接对硅原子发动亲核进攻, 形成 5 配位的中间体。OH⁻ 离子的进攻使整个分子带负电, 并导致电子云向另一侧的 OR 基团偏移, 致使该基团的 Si-O 键被削弱而最终断裂, 完成水解反应。但是从我们的计算结果来看, 水解过程中 5 配位体很易形成, 而 6 配位结构比 5 配位体更加稳定。当然, 如果考虑 OH⁻ 相较 TEOS 浓度小很多, 所

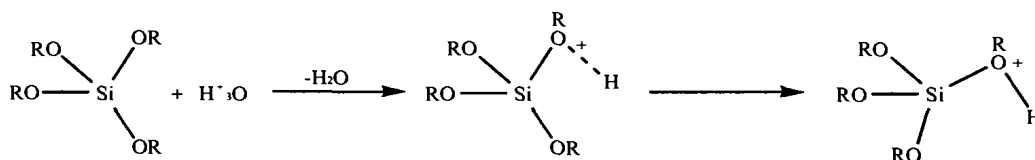


图 4 TEOS 的氧原子被水合质子质子化

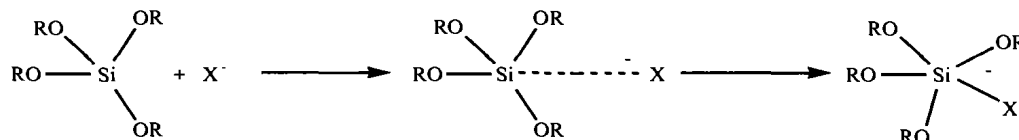
Fig. 4 Oxygen atom of TEOS electrophilic attacked by H_3O^+ 

图 5 卤离子亲核进攻 TEOS 的硅原子

Fig. 5 Si atom of TEOS nucleophilic attacked by halide anion

以 5 配位体应为体系中的主要中间体。可以看出,在此过程中,烷氧基并没有被取代,但这种中间体的羟基与烷氧基较 TEOS 中的烷氧基的亲核能力要强,这将对随后的缩聚反应起作用,这也与 Brinker^[2]报道实验结果相吻合。

2.2 酸性条件下 TEOS 水解过程研究

酸性条件下,需要同时考虑阴离子与水合质子对 TEOS 水解过程的影响。为了方便讨论,这里只对氢卤酸体系进行计算。通常在酸性条件下,TEOS 的水解过程可以分为两个不同的过程:一个是水合质子对烷氧基中的氧原子进行亲电进攻反应,如图 4 所示。

另一个是,阴离子及水分子对 TEOS 中的硅原子进行亲核进攻反应,如图 5 所示。

对于这两个过程,哪一个先发生?哪一个后发生?水解完成后的产物是什么?这些问题都需要解答。因此,这里分为两种情况加以计算,第一种情况是先发生水合质子的亲电进攻。第二种情况是先发生亲核试剂的亲核进攻。

2.2.1 水合质子亲电进攻先发生

计算结果表明,水化质子中的氢原子可以顺利地转移到烷氧基上,使烷氧基质子化,从而使 TEOS 中的硅原子的正电性增加,这为亲核进攻提供了条件。从图 6 的位能曲线中可以看出,在水合质子亲电进攻烷氧基氧原子的过程中,生成热的变化不大,但也是一个放热过程(约 $25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),所需的活化能很小,这与 Aelion^[15]报道的实验结果相当符合。TEOS 完成质子化之后,亲核基团如 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 H_2O 都可以与质子化的 TEOS 发生亲核反

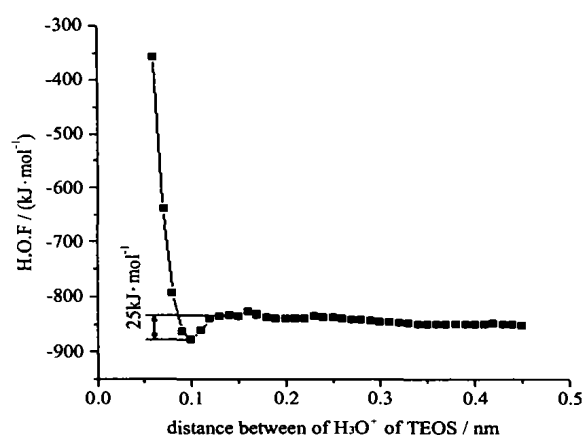
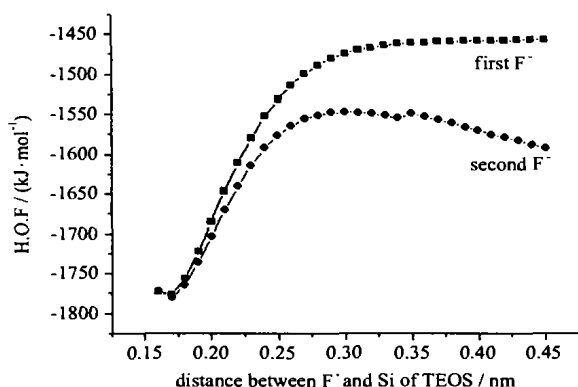


图 6 水合质子进攻 TEOS 过程中的生成热变化

Fig. 6 Changes of H. O. F during TEOS attacked by H_3O^+

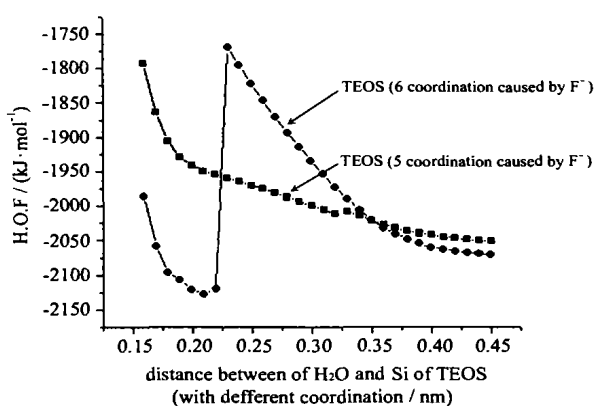
应。随着亲核试剂的不同,水解过程的热效应差别很大,顺序为 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{H}_2\text{O}$, 该过程都为放热反应,而且都不需要活化能,可以认为是自发反应。因为在反应体系中水的浓度大大大于其它亲核试剂,所以水的亲核进攻过程应为主要反应过程,而且在整个过程中,硅原子的配位数一直维持在 4,因此,可以认为在质子化的 TEOS 与亲核试剂之间发生的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代反应。特别需要指出的是,在 H_2O 亲核进攻反应完成后,在硅原子表面可以形成一个质子化的羟基,这个质子化羟基将对 TEOS 的缩聚过程产生影响。限于篇幅,本文未讨论 TEOS 的缩聚过程,这部分内容将在以后的文章中加以阐述。

2.2.2 亲核试剂对硅原子的亲核进攻先发生 第一个氟离子的亲核进攻过程中一个强放热过

图 7 F^- 进攻 TEOS 过程中生成热的变化Fig. 7 Changes of H. O. F during TEOS attacked by F^-

程, 并且不需要活化能; 而第二个氟离子进攻时, 则需要一定的活化能, 但该过程同样是一个强放热过程。当氟离子亲核进攻硅原子时, 硅原子的配位数可以从 4 配位变成 6 配位结构, 这是由于氟离子的亲核能力特别强的缘故。Pope^[16]并没对氟离子存在时 TEOS 水解反应的热效应进行讨论, 而这里的计算表明该过程是一个强放热过程。

当除氟离子之外的卤离子亲核进攻, 则只能形成 5 配位的结构。计算结果表明, 水分子亲核不能有效地进攻这些 5 配位体以完成水解反应。而氟离子对硅原子的亲核进攻可以使硅原子形成 6 配位结构, 该结构虽然具有 2 个单位的负电荷, 由于氟离子的强电负性, 使硅原子的局部荷电增加。在 TEOS 具有 6 配位结构时 (如图 8 所示), 水分子亲核进攻能够发生, 同时可以有效地脱除烷氧基。计算结果表

图 8 H_2O 亲核进攻 TEOS (F^- 使其具有不同的配位数) 过程中生成热的变化Fig. 8 Changes of H. O. F during TEOS (with different coordination) attacked by H_2O

明此过程对应的活化能也很大, 因此, 温度的变化将对该过程产生很大的影响。这一结论在文献中还未见报道。

在酸性条件下的计算结果表明, 通常情况下 TEOS 的质子化是发生水解反应的前提条件, 随后才发生水分子的亲核进攻。但在氟离子存在情况下, 由于氟离子亲核进攻能力非常强, 可使 TEOS 中的硅原子局部荷电量增加, 使水分子的亲核进攻硅原子成为可能。

2.3 中性条件下 TEOS 水解过程研究

计算结果表明, 中性条件下, TEOS 的水解反应很难发生。究其原因, 是因为水分子的亲核进攻能力很弱, 无法完成对 TEOS 中硅原子的亲核进攻, 只有借助于水中微量的质子来催化反应。同时, 从在酸性条件下计算的结果表明, 当氟离子进攻硅原子后, 虽然整个分子的荷负电量很大, 但是硅原子的亲电反应能力反而得到了加强。这说明, 在氟离子进攻硅原子后, 可以夺取硅原子的部分电荷, 使得亲核试剂对硅原子的亲核进攻更易完成。因此, 只要有氟离子存在, 即使是在中性条件下, 水解反应过程也能顺利进行。

3 结 论

本文应用半经验量子化学计算方法, 研究了 TEOS 在不同催化条件下的水解反应过程。计算结果表明, 不同条件下 TEOS 水解反应过程的机理不同。

在碱性条件下, 该过程是由 OH^- 根对 TEOS 中带正电荷的硅原子的亲核进攻来完成的。在此过程中, TEOS 中的硅原子可以由原来 4 配位的正四面体结构向 6 配位的八面体结构转变。硅原子的 6 配位结构与 5 配位结构都能够形成, 而 5 配位中间体结构为其中的主要结构。在酸性条件下, 水合质子对烷氧基中氧原子的亲电进攻完成后, 水分子等亲核试剂可以有效地完成对硅原子的亲核进攻。在 HF 作催化剂时, 氟离子对硅原子的亲核进攻可以使硅原子形成 6 配位结构, 而该结构虽然具有 2 个单位的负电荷, 但是由于氟离子的强电负性, 使硅原子的局部荷电增加, 使得水分子的亲核进攻可以发生。计算结果表明此过程的热效应很大, 活化能也很大, 因此, 温度的变化将对该过程产生很大的影响。

在中性条件下, 水分子很难对硅原子亲核进攻,

因此只能利用体系中少量的水合质子与氢氧根来协助亲核进攻的完成。从本文的计算结果表明, 氟离子可以单独对 TEOS 的水解过程起作用, 因此, 即使是在中性条件下, 只要有氟离子存在, TEOS 的水解反应也会大大加快。这一结论将为以后的实验研究提供重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Ebelmen M. *Acad. Soc.*, **1845**, **21**, 502.
- [2] Brinker C. J. *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, **100**, 31.
- [3] Brinker C. J., Keefer K. D., Schaefer W. D. et al *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, **48**, 47.
- [4] Bucklev A. M., Greenblatt M. *J. Chem. Edu.*, **1994**, **71** (7), 599.
- [5] LUO Si-Qiang (罗思强), TIAN Kai-Rong (田开荣) *Guisuanyan Xuebao (J. the Chinese Ceramic Society)*, **1988**, **16**(3), 216.
- [6] Duran A., Serna C., Fornes V. et al *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, **82**, 69.
- [7] Brinker C. J. *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, **70**, 301.
- [8] Sakka S. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, **48**, 31.
- [9] Gonzalez-Oliver C. J. R. *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, **48**, 129.
- [10] Assink R. A. *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, **99**, 350.
- [11] Pereira J. C. G., Catlow C. R. A. et al *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**, 130.
- [12] Hirota M., Saito N., Ishizaki T., Fuwa A. *J. Japan Inst. Metals*, **1999**, **63**(7), 931.
- [13] Brinker C. J., Scherer G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: New York, **1989**, p195.
- [14] Shchepin R. Litvinov D. *WinMopac* 7. 21.
- [15] Aelion R., Loebel A., Eirich F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, **72**, 5705.
- [16] Pope E. J. A., Mackenzie J. D. *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, **87**, 185.

Semi-empirical Studies on Hydrolysis Process of TEOS

GU Yu-Hui¹ GU Hong-Chen^{*.2} XU Hong² HAN Zhe-Wen¹

(¹ Department of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200037)

(² Engineer Center of Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Semi-empirical calculations have been performed to investigate the geometries structure and hydrolysis mechanism of tetraethoxysilane (TEOS). Applying MNDO calculations, the potential curve along the reaction coordinate in the hydrolysis of TEOS was provided. Catalysis effects on the hydrolysis process have been widely studied. The calculated results suggested that coordination number of Si atom can change from 4 to 6 during alkaline hydrolysis process of TEOS. And this process is an exothermic process. Under acid condition, protoned H₂O can proton OR group of TEOS, then nucleophilic reagent nucleophilic displace the protoned OR group (S_N2). With F⁻, the coordination number of Si atom can change from 4 to 6, then H₂O can nucleophilic attacked the 6-coordination structure caused by F⁻. These conclusions are very helpful to the experimental studies.

Keywords: TEOS hydrolysis mechanism semi-empirical Sol-Gel