

*Szolnoki Tudományos Közlemények XIII.
Szolnok, 2009.*

Dr. NAGY JÓZSEF – PUSZTAI ERIKA – Dr. WAGNER ÖDÖN¹

ALKOXI SZILÁNOK HIDROLÍZISE ÉS KONDEZÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA KVANTUMKÉMIAI ESZKÖZÖKKEL²

BEVEZETÉS

A kémia alapvetően kísérleti tudomány. A vegyész - bár számos tapasztalat alapján, szisztematikusan képes dolgozni, s részben, tervezni is - a dolog lényegét tekintve mégis véletlenszerűen, „próba-szerencse” elven igyekszik újabb és újabb anyagokat előállítani, és ilyenkor fontos annak a megismerése is, hogy milyen úton mennek végbe a kémiai folyamatok.

Felvetődik a kérdés, nem lehetne-e ezt a munkát szigorúbb elméleti alapra helyezni? Az elvi válasz egyértelmű: a kémiai tulajdonságokat a molekulákon belüli (intramolekulárisan) és a molekulák közti (intermolekuláris) kölcsönhatások szabják meg. Ezeknek a természetét pontosan ismerjük, s igen jó közelítésben egyszerűen a töltött részecskékre, a pozitív atommagokra, ill. negatív töltésű, kinetikus energiával rendelkező mozgó elektronokra vonatkozó Coulomb-törvénnyel jellemezhetjük. A kémia egyik ága, a kvantumkémia adta meg azt a lehetőséget, hogy számítógépes módszerrel vizsgálni tudjuk a molekulákat, annak érdekében, hogy a kémiai tulajdonságokat megértsük, s végső célként tervezni tudjuk.

Többféle kvantumkémiai közelítő módszer ismertes, amikor a Schrödinger egyenletet megoldjuk adott problémára nézve. Egyik ilyen, amit jelenleg nagy sikerrel alkalmaznak, a sűrűségfüggvény-elmélet (Density Functional Theory DFT). Ezt használtuk mi is, B3LYP/6-31G* közelítő módszerrel végeztük el számításainkat Gaussian 94 programcsomag segítségével. Vizsgálati kérdés az volt, hogy $H_nC(OCH_3)_{4-n}$ típusú vegyületek vízzel hidrolizálva alkoholt, aldehidet vagy karbonsavat adnak, viszont a $H_nSi(OCH_3)_{4-n}$ minden esetben szilanol képződik és szilanolok polikondenzálódnak polisziloxánokká.

¹ BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

² Szaklektorált cikk. Leadva: 2009. szeptember 15. Elfogadva: 2009. december 10.

Ezért modellként metoxi-szilánt $\text{H}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ választottunk. Ismeretes, hogy vízzel savas vagy lúgos közegben szilanolt ad.

A szilanol vízkilépéssel disziloxánná kondenzálódik. Ez a folyamat is kétféle mechanizmussal megy végbe, attól függően, hogy savas vagy lúgos közegben hajtjuk végre.

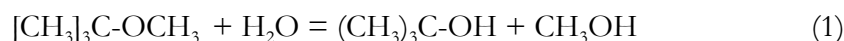
Disziloxán képzés:



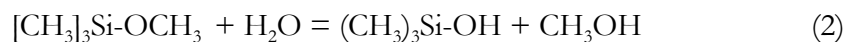
Ezeknek a folyamatoknak ipari és elméleti szempontból jelentőségük igen fontos, mert a klórszilánok és alkoxi szilánok hidolízisével és polikondenzációjával készülnek a szilikon olajok, lakkok és kaucsukok.

ALKOXI SZILÁNOK HIDROLÍZISE

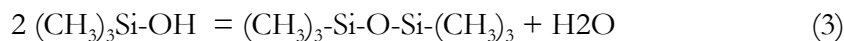
Trimetil-metoxi metán, vagyis trimetil-metiléter rendkívül lassan hidrolizál metil- és trimetil-karbinollá.



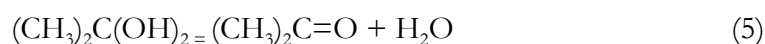
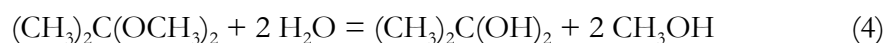
Az analóg trimetilmetoxi szilán H_3O^+ vagy OH^- ionok katalitikus hatására ezzel szemben igen könnyen hidrolizál, trimetil-szilanolra és metilalkoholra



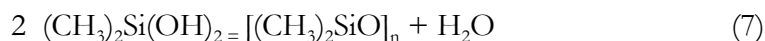
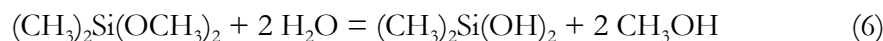
A trimetil-szilanol azonban nem stabil, és tovább kondenzál hexametil-disziloxánná.



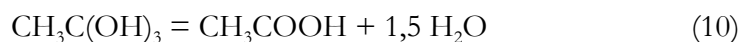
A dimetil-dimetoxi-metán hidrolizálva geminális glikolt eredményez, amely azonnal intramolekuláris vízvesztéssel dimetil-ketoná (acetont) alakul át.



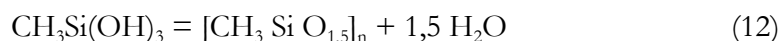
Analóg dimetil-dimetoxi-metán vízzel viszont szilanolt ad, amely tovább kondenzál poli(dimetil-sziloxán)-okká.



Metil-trimetoxi-metán vízzel propionsavat ad

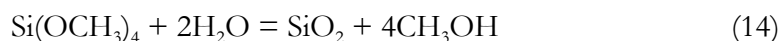


Analóg metil-trimetoxi szilán vízzel viszont szilanolt ad, amely tovább kondenzál poli(metil-sziloxán)-okká,



Többféle térszerkezetű oligo- és poli(metil-sziloxán)-ok keletkeznek.

Tetrametoxi-szilán hidrolízise analóg az előbbivel és gél állapoton keresztül kiszárítva amorf szilícium-dioxid jön létre.



Természetesen a felsorolt hidrolitikus folyamatok az $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ vegyület típusokra vonatkoznak (ahol R' és R alkil- vagy aril-csoportok), mikor savas vagy lúgos közegben hidrolizálnak. Ugyanez vonatkozik a szerves analóg $\text{R}'_n\text{C}(\text{OR})_{4-n}$ vegyületekre azzal a különbséggel, hogy az alkoxi-szilánok szilanol képződésen keresztül oligo- vagy poli-sziloxánokat adnak. Míg a szerves vegyületek az alkoxi-csoportok számától függően alkoholt, ketont vagy karbonsavakat adnak.

Az alkoxi-szilánok hidrolízisével számos cikk, könyv jelent meg. Gyakorlati jelentősége igen nagy, mert ipari monomer termékek keletkeznek, amelyekből szerves polisziloxánokat (szilikonokat) állítanak elő. A tetraetoxi-szilán pedig sol-gél technológiával precíziós öntés magkötő anyaga.

A téma elméleti szempontból is érdekes és fontos.

K.A. Smith (1) tanulmányozta metoxiszilánok hidrolízisét kétfázisú rendszerben, melynek során az I. táblázatban szereplő reakciókinetikai adatokat kapta:

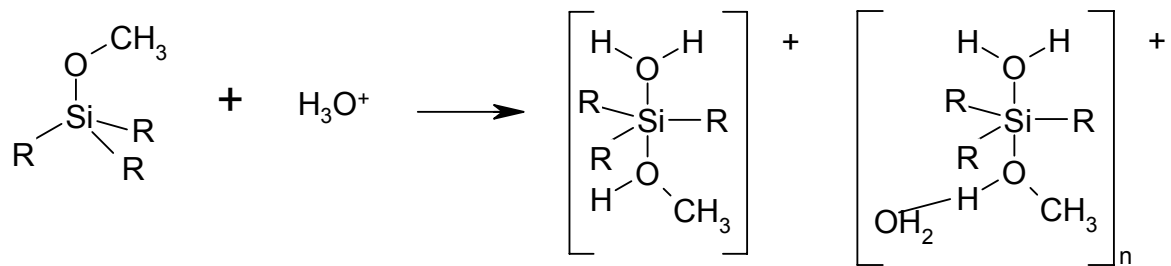
I. Táblázat

Metil metoxi-szilánok hidrolízisekor mért, k sebességi állandók és ΔH^* aktiválási entalpiák (kcal/mol) értékei savas és lúgos közegben.

NÉV	Savas k (mol/s)	Bázikus k (mol/s)	Savas ΔH^*	Bázikus ΔH^*
$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$	98 ± 10	126 ± 15	6.4 ± 0.5	10.3 ± 0.5
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$	1270 ± 100	58 ± 6	8.2 ± 0.5	12.0 ± 0.5
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{OMe})$	2000 ± 500	24 ± 5		8.1 ± 0.5

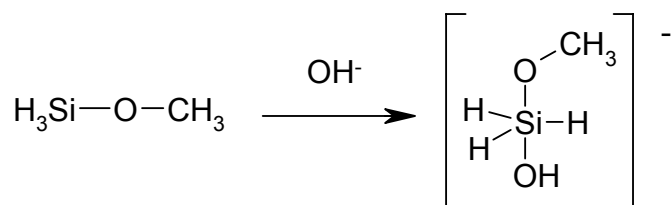
Savas közegben gyorsabban, kisebb aktiválási energiával, lúgos közegben lassabban, nagyobb aktiválási energiával reagálnak vízzel a metil-metoxi-szilánok. Másik különbség: savasban leggyorsabban a monofunkciós szilán reagál vízzel, lúgos közegben fordított a sorrend.

A szerző feltételezte, hogy savas közegben a hidroxónium kation pentakovalens komplexet képez, az alábbi reakcióegyenlet szerint:



P. Terleczy, L. Nyulászi B3LYP/6-31G* (2) közelítéssel a metoxi-szilán aqua protonált komplexet számolták és megállapították, hogy a stabilizációt növeli, ha protonált metoxi-szilán még egy molekula vizet köt meg a proton oldalán, sőt még tovább nő a stabilizáció, ha víz molekula klaszterbe burkolt protonált metoxi-szilán komplexet tételezünk fel.

Lúgos közegben az OH⁻ anion ismert módon S_N2 mechanizmussal sp³d komplex aniont képez K.A. Smith szerint is.



Ez a két különböző komplex képzési mód magyarázza a savas és lúgos mechanizmus közti különbséget.

A hidrolízis mechanizmusa attól is függ, hogyan történik a hidrolízis. Pl. Stöber szintéziskor sol-gél módszer esetén vagy K. A. Smith két fázisú puffer oldattal történő módszer esetén sok vízzel történik és ilyenkor feltétlenül számolnunk kell aqua-klatrát komplexekkel. Ha a hidrolízis úgy történik, vízmentes oldószer (éter, toluol stb.) vagy anélkül alkil- vagy aril-alkoxi-szilánokhoz adjuk csepegtetve a vizet, akkor elhanyagolhatjuk a víz-klatrát képzést, mert a homogén reakcióközegben alkohol képződik. Másrészt, ha tényleges víz szolvát rendszerrel számolnánk, akkor számos Me_nSi(OMe)_{4-n}(H₂O)_x, ahol x=1, 2, 3 20, 293 hidrátok statisztikai eloszlásával kellene számolnunk, amely eloszlás hőfoktól és egyéb tényezőktől is függ. Ez megoldhatatlan problémát jelent a mai tudományos lehetőségek területén.

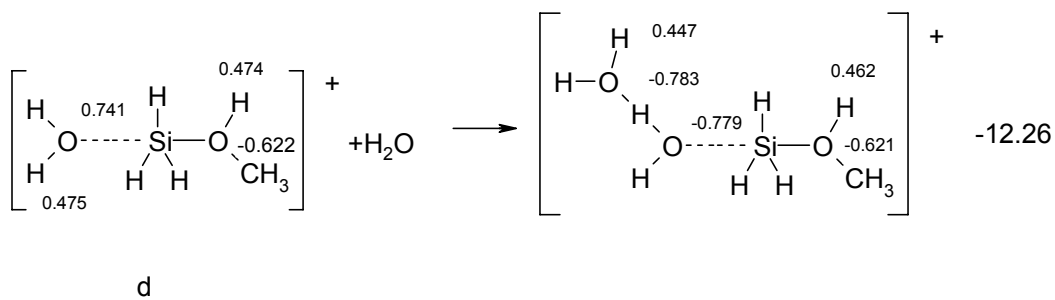
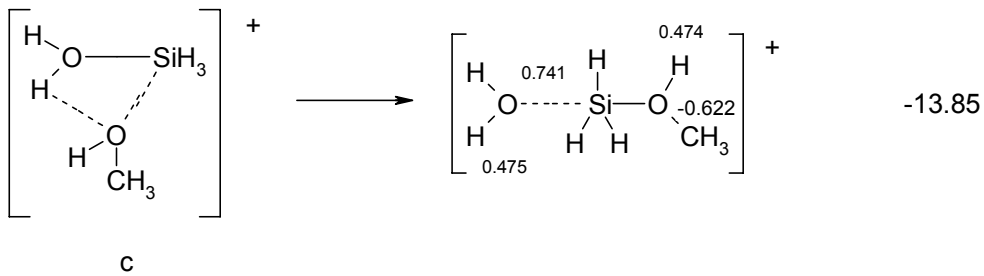
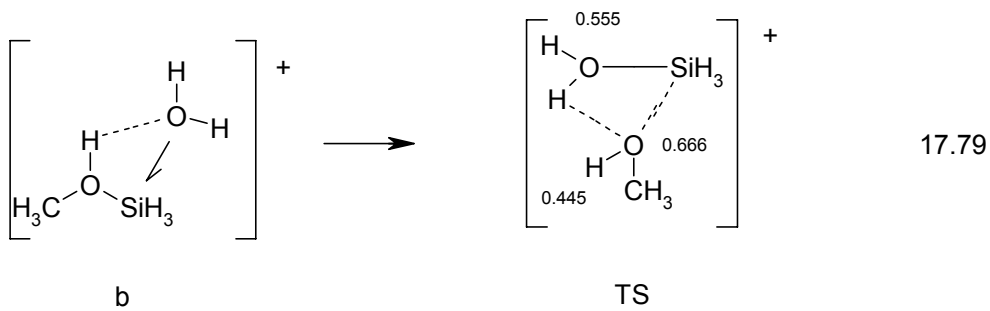
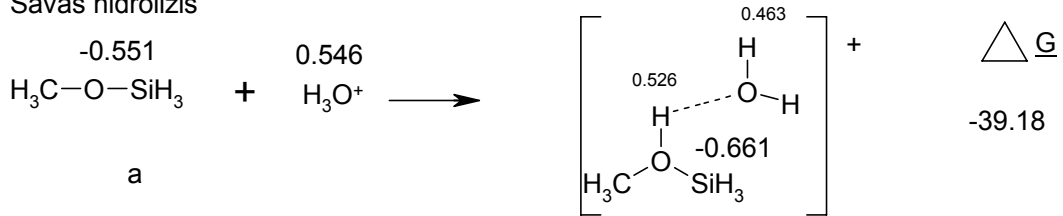
Azért, hogy a lényegét meghatározó választ kapjunk, abban a tekintetben, hogy milyen úton megy végbe a hidrolízis savas és lúgos közegben és ezt követő szilanol-sziloxán kondenzáció, ezért kizárólag metoxi-szilán modellből kiindulva B3LYP/6-31G* közelítő módszerrel számításokat végeztünk, amelyet kiegészítettük Freq Test számítással azért, hogy a ΔH, ΔG termodinamika értékeket is megkaphassuk

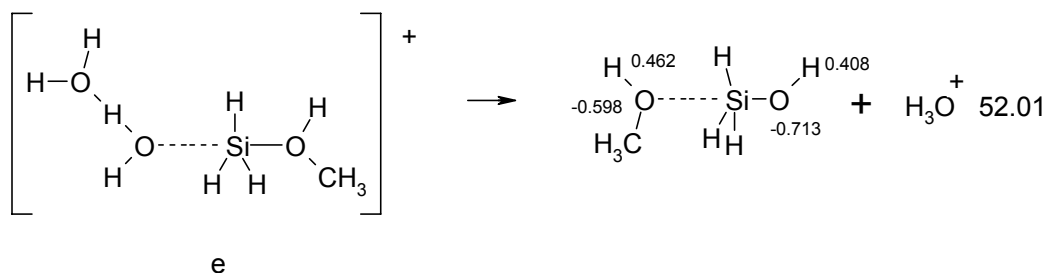
SAVAS HIDROLÍZIS

Savas hidrolízis esetén első lépésben a protont az metoxi-szilán oxigénje donálja, amint ezt Oláh György és mts. (3) kimutatták mágikus savas NMR vizsgálatukkal.

[1.ábra]

Savas hidrolízis





Említett kísérleti tényből kiindulva hidroxónium kation beékelődik a metoxi-szilán atomjai közé, a protonját átadja az oxigénatomnak és a maradvány víz protonhíddal a protonra koordinálódik $\Delta G = -39.18$ kcal energianyereséggel. Komplex kation (b) (c) átmeneti állapoton keresztül 17.79 kcal/mol aktiválási energiát igényelve átalakul pentakovalens (sp^3d) (d) terméké, amikor is -13.85 kcal energia szabadul fel. Ez vízzel reagálva protonhidas kötéssel (e) terméket adja. -12.26 kcal/mol energianyereséggel. Ebből hidroxónium kation kilépéssel metanol+szilánol asszociátumot képz $+52.01$ kcal aktiválási energiával, majd ez a metastabil termék szolgáltatja a végterméket -5.70 kcal/mol energiával a metanolt és a szilánolt. A felszabaduló hidroxónium kation újabb láncot indít.

II TÁBLÁZAT

Metoxi-szilánban és aktivált komplexben (d) valamint a keletkező molekulákban (szilánol és metanol) résztvevő kötések számított hosszai Å-ben

	Si-H	C-H	C-O	Si-O	CH ₃ O..H	Si-OH ₂
CH ₃ OSiH ₃	1.49	1.10	1.42	1.66		
d komplex	1.47	1.09	1.467	1.953	0.974	2.051
SiH ₃ OH	1.49			1.67		
CH ₃ OH		1.10	1.419			

Az első, harmadik, negyedik folyamatok és az utolsó pillanatszerű folyamatok mellett a leglassúbb az utolsó előtti lépés, ez határozza meg a folyamat sebességét.

A aqua-szilil-metilhidroxónium (d) komplex kationban a C-O és Si-O kötéstávolság axiális irányba megnő a víz oxigénjének a szilícium atomtól vett távolsága 2.051 Å, a H-O-(CH₃) távolság 0.974 Å, hidroxónium kationba 0.988 Å

A reakció termodinamikai egyenletét a 6 kinetikai egyenlet összege szolgáltatja:

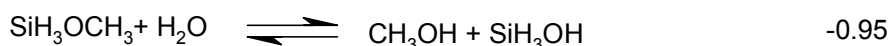
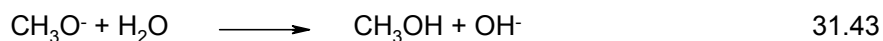
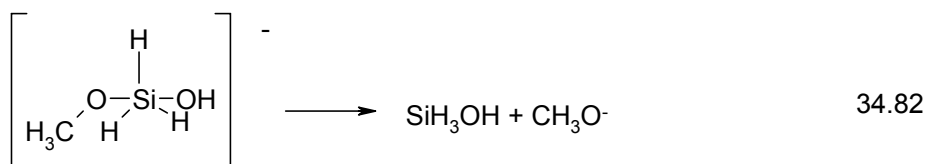
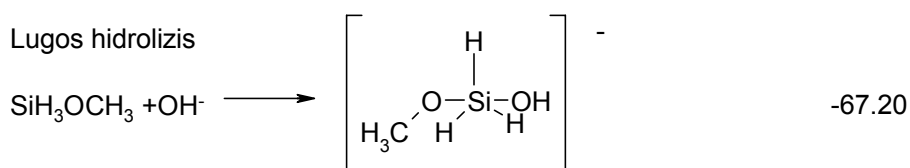
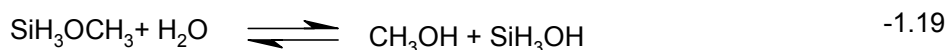
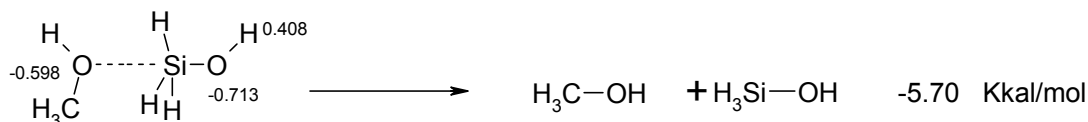


Ebből az értékből az egyensúlyi állandó (K)

$$K = \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right] = 7.45$$

LÚGOS HIDROLÍZIS

[2 ábra]



Kísérleti tények alapján hidroxid ion $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmussal szilícium centrumra koordinálódik és számítások szerint szabályos trigonális bipiramisos (sp^3d) szerkezetű komplex anion keletkezik, $\Delta G = -67,2$ kcal/mol energiával, majd ez szétesik szilanolra és metilát anionra 34,82 kcal/mol aktiválási energiával és ezután metilát anion vízzel reagálva metanolt és hidroxid aniont ad 31,43 kcal/mol aktiválási energiával.

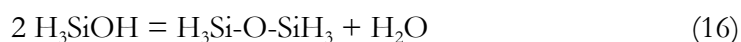
Az első folyamat pillanatszerű folyamat a lassúbb a második lépés, ez határozza meg a folyamat sebességét.

A reakció termodinamikai egyenletét a 3 kinetikai egyenlet összege szolgáltatja: és megint a 15 egyenlethez jutunk azonos energia értékkel.

Sziloxán képződés szilanolok kondenzációjával

Ezt a folyamatot kísérletesen és elméleti vizsgálatokkal többen tanulmányozták [4, 5].

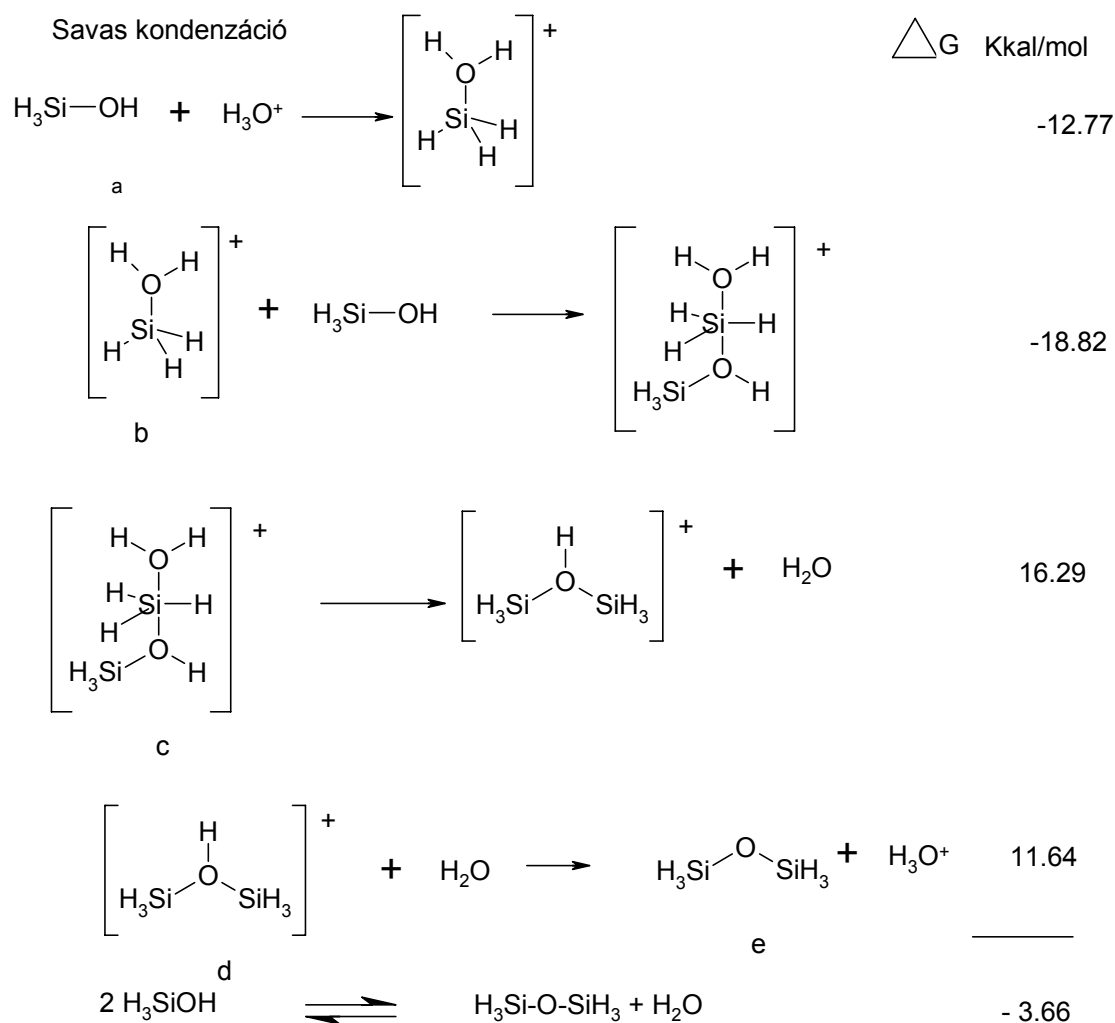
Ismeretes, hogy szilanolok hidroxónium-ion, hidroxid-ion, Lewis sav és bázikus katalizátorok hatására igen gyorsan kondenzálódnak sziloxánokká:



Ezeknek figyelembevételével szintén kvantumkémiai számításokkal mind savas, mind lúgos közegben megvizsgáltuk a disziloxán képződést.

SAVAS KONDENZÁCIÓ

[3 ábra]



Első lépés azzal kezdődik, hogy hidroxónium kation protonálja a szilanol csoportot és szilil-hidroxónium kation képződik (b), $\Delta G = -12,77$ kcal/mol energiával. Majd a kation szilanollal koordinálódik trigonális bipiramisos (c) kationná $-18,82$ kcal/mol értékkel. A (c) kation protonált disziloxánt (d) ad víz kilépéssel, $16,29$ kcal/mol aktiválási energiával. A (d) kation protonját a víz felveszi $11,64$ kcal/mol aktiválási energiával, és a folyamat a keletkező hidroxonium kation hatására tovább folytatódik.

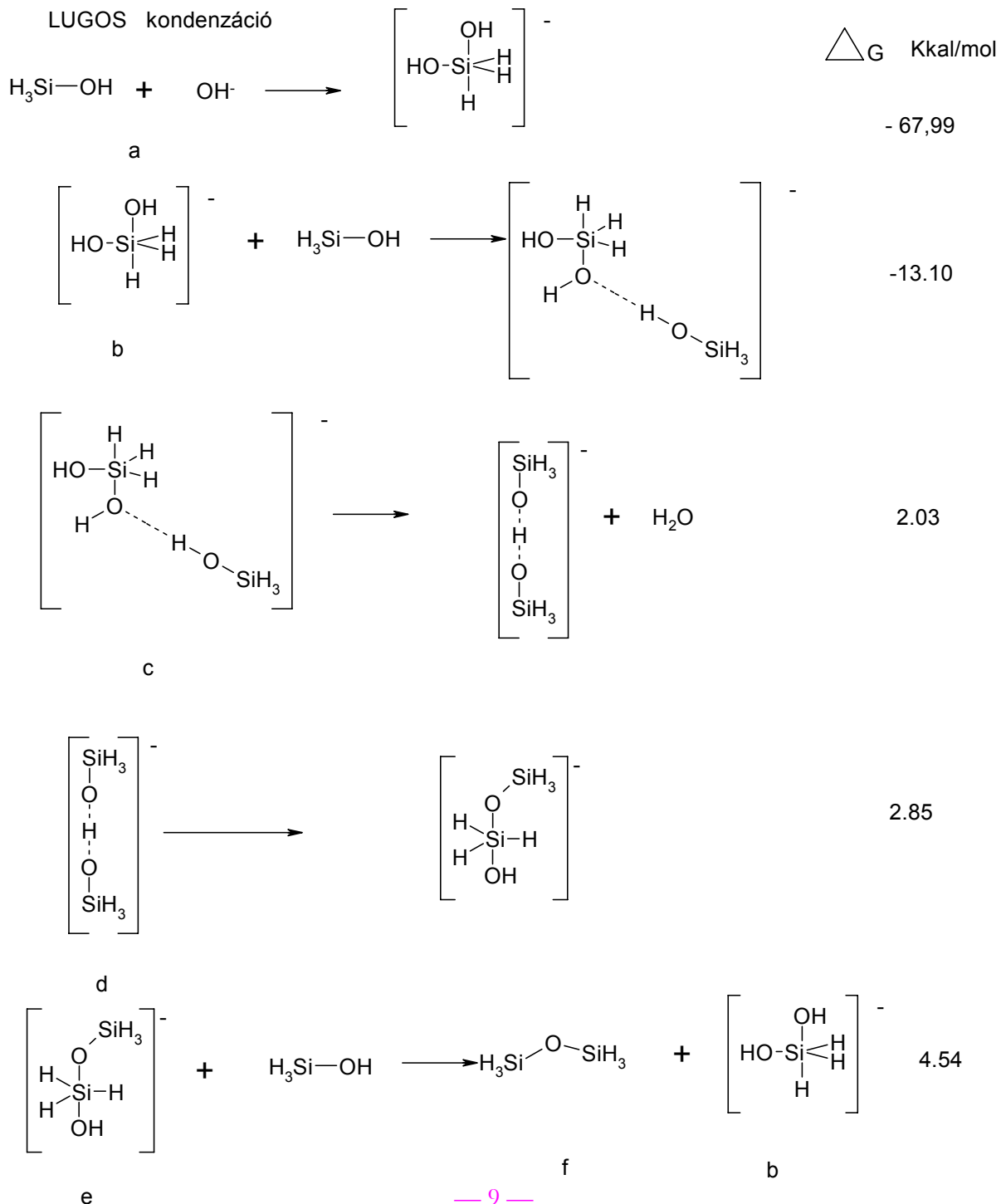
Az első, második folyamatok pillanatszerű folyamatok a leglassúbb a harmadik lépés, ez határozza meg a folyamat sebességét.

A négy egyenletet összeadva kapjuk a (16) egyenletet és a termodinamikai, ΔG értéket, amely $-3,66$ kcal/mol, jóval nagyobb, mint a hidrolízisé volt $-1,19$ kcal/mol.

LÚGOS KONDENZÁCIÓ

Hidroxid anion S_{N2} támadással pentakovalens komplex aniont képez a szilanollal igen nagy képződési energiával (b) $\Delta G = -67,99$ kcal/mol. A képződött (b) anion szilanolt vesz fel protonhidas kötéssel (c) $-13,10$ kcal/mol energiával. A (c) anion vizet ad le és protonhidas átmeneti komplex anion (d) keletkezik $2,03$ kcal/mol aktiválási energiával. A (d) anion átrendeződik (e) komplex anionná $2,85$ kcal/mol aktiválási energiával, amely hidroxid csoportját egy semleges szilanolnak adja át és végtermék disziloxán képződik, miközben (b) aktivált anion újabb kondenzációs láncot indít el a második lépcső szerint.

[4. Ábra]



Az első, és a második folyamat pillanatszerű, a leglassúbb az utolsó lépés, ez határozza meg a folyamat sebességét. Kezdeti pillanatban, de utána az utolsó lépés lesz egyúttal a kezdő lépés is és ezt a második követi. Változatlanul az utolsó lépés határozza meg a reakciósebességet.

Természetesen az egyenletek összege megint a (16) egyenletet szolgáltatja azonos $\Delta G = -3,66$ kcal/mol értékkel. ($K=482$)

ÖSSZEFOGLALÁS

Tanulmányoztuk a metil-szilanol hidrolízisének reakciókinetikai mechanizmusát B3LYP/6-31G* kvantumkémiai közelítéssel, mind savas, mind lúgos közegben. Ugyancsak megvizsgáltuk szilanol kondenzációját disziloxánná, savas és lúgos hatásra. Megkaptuk az átmeneti aktivált komplex molekulák, és a kiindulási és végtermékek szerkezetek geometria adatait (kötéstávolság, kötésszög és diéderes szög) valamint a képződési nullpontenergiákat és 298,15 K és 1 atm standard állapot képződési entalpiákat és szabadentalpiákat.

Megállapítottuk, hogy savas hidrolízisnél 6 lépésben jutunk a végállapothoz. Az átmeneti gyűrűs protonált komplexen keresztül. Lúgos hidrolíziskor kísérleti tapasztalatokkal összhangban S_{N2} mechanizmussal először metoxi-hidroxoszilanolát anion képződik, majd ezt követő 4 lépésben keletkezik a metanol és szilanol páros.

Disziloxán képződésre modellként szilanol választottunk, amikor is két szilanolból vízkilépéssel disziloxán képződik. Savas katalíziskor első lépés szintén protonfelvétellel kezdődik, majd 4 lépésben jön létre disziloxán képzés. Lúgos hatáskor megint S_{N2} reakcióval dihidroxoszilanolát képződik, majd 5 lépésében keletkezik a disziloxán és újabb láncot indító dihidroxoszilanolát.

ABSTRACT

We have studied the reactionkinetic mechanism of the hydrolysis of methyl-silanol both in acidic and alkaline media using the quantum chemical method B3LYP/6-31G*. Furthermore, the condensation reactions of silanols forming disiloxanes were also investigated in acidic and alkaline media. We have obtained the essential geometric datas of the reactants, the transition structures and the products (bond length, bond angle, field-angle), the zero-point energies, and the heats of formation at 298,15 K and 1 atm standard state.

We have cleared that the acidic hydrolysis proceeds via a cyclic protonated transition complex in a six-step reaction. At alkaline hydrolysis methoxy-hydroxysilanolate anion is produced first in accord with experimental results via an S_{N2} mechanism., then the methanol and silanol are formed via following four steps.

As a modell representing the forming of disiloxanes silanol was chosen. The disiloxan is produced from two silanol molecules. At acidic catalysis the first step is the protonation then the formation of the disiloxan proceeds via four more following steps. At alkaline catalysis a dihidroxosilanolate is formed first via an S_{N2} reaction followed by five more steps to produce the disiloxane and another dihidroxosilanolate continuing the chain reaction.

IRODALOM

- (1) K.A-Smith, J. Org. Chem., 51, 3827 (1986)
- (2) P. Terleczy, L. Nyulászi, J. Phys. Chem., 113, 1096-1104 (A 2009)
- (3) George A. Olah mts., J. Am. Chem. Soc., 91,3701 (1969)
- (4) Stephen E. Johnson mts., J. Am. Chem.Soc.,111,3250-3258, (1989)
- (5) Robert R. Holmes Chem. Rev., 90,17-31, (1990)