

酸性条件下硅醇盐 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 水解与聚合机理的密度泛函研究*

于 莉¹ 程学礼^{2,3**} 赵燕云²

(¹ 枣庄科技职业学院医学技术系 滕州 277500) (² 泰山学院化学化工学院 泰安 271021)

(³ 山东大学化学与化工学院 济南 271000)

摘 要 用密度泛函方法在 B3LYP/6-31G(d,p) 基组水平上对反应系统中的所有物种进行全优化,用 CPCM 溶剂模型在同一基组水平上进行了单点计算,系统研究了硅醇盐前驱体 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 在酸性条件下的水解、聚合机理,阐明了二者的相互竞争关系. 研究发现, H_2O 以氢键或配位键与前驱体结合,然后通过氢转移完成水解;水分子从质子化烷氧基的对面键合并发生水解;第 4 级水解是 H_2O 从对位驱逐质子化烷氧基,但不能水解完全;水解产物通过“环状模式”,由氢键结合成多元环,然后发生氢转移并完成聚合;水解过程的能垒明显低于聚合过程; H^+ 阻止水解产物聚合成环;硅正离子可引发无垒聚合反应,但在能量上并不可行.

关键词 硅醇盐, 水解, 聚合, 密度泛函理论

气凝胶是一种纳米粒子或高聚物分子相互聚集而形成的具有超低密度的多孔材料,以纳米多孔网络结构为骨架,气体填充在多孔网络结构中. 因此,气凝胶是目前世界上最轻的固体材料,密度可低至 0.002 g/cm^3 ,有“固态烟”之称. 硅气凝胶是一种低密度而高多孔性的材料,且具有多种优异的物理性质,如特别低的热导率、高隔音效果、大的特殊表面区和相对低的电绝缘常数^[1~7]. 由于这些显著性质,关于气凝胶的实验与理论研究主要集中在硅化合物上^[8]. 硅气凝胶是隔热材料、吸附剂、传感器、催化剂载体和无机装填物等多种应用的理想材料^[3, 9, 10].

硅气凝胶的制备、形貌与应用在近年来得到持续关注^[11~13]. $\text{Si}(\text{OR})_4$ 前驱体的水解与聚合是制备理想硅气凝胶的起始和关键步骤. $\text{Si}(\text{OR})_4$ 中的 Si 原子带部分正电荷(如在 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 中 $\delta^+ \approx 0.32$),因此 Si 醇盐的水解与聚合也许会非常慢,需要用带有强负电荷的碱(如 OH^- 和 F^- 等强路易斯碱)或带有强负电荷的酸催化,以能够攻击烷氧基的 O (δ^-) 原子^[8].

目前,虽然有大量关于硅酸溶胶-凝胶行为的实验报道,理论研究主要集中在 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 聚合上. 在 2005 年 Mora-Fonz 等^[14] 研究了多孔正硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 成核反应中的聚合和成环过程;在 2006

年 Trinh 等^[15] 运用 DFT 计算了硅酸盐聚合物的各种结构并进行连续介质 COSMO 方法的单点计算,研究了无水硅酸寡聚过程的碱性和中性机理,且估算了二聚体和三聚体形成的活化能. 在 2009 年,Trinh 与其合作者^[16~18] 报道了无水硅酸聚合过程的基于密度泛函理论的分子动力学模拟,提供了硅酸寡聚物碱性键形成的热力学、动力学和反应机理数据. 最近,一种动力学蒙特卡洛方法被应用于水溶液中 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 寡聚过程的模拟,且在寡聚过程中硅酸盐寡聚物的演化及其作用也得到了研究^[19, 20]. 但是,气凝胶的形成和微观结构演化由多步复杂的化学、物理过程构成,由于多种反应在溶液中同时发生,很难从实验上抽取信息^[8, 14, 21],有关硅醇盐水解和聚合机理的基本化学问题仍未弄清. 主要表现在以下几个方面:(1) 胶粒的形成过程复杂. 目前大部分胶粒还是主要通过化学方法来制备,即通过醇盐前驱体的水解聚合过程来实现,它是一个前驱体水解、聚合、再水解、再聚合的多步过程,形成机制复杂且随机性强;(2) 胶粒的内部和表面结构难以测量. 胶粒尺寸在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 之间,既非典型的微观体系亦非典型的宏观体系;(3) 胶粒的性质“特殊”,它处于原子簇和大分子的过渡区,具有很强的表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应,给实验研究带

* 2012-05-28 收稿,2012-07-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 11174215)和山东省自然科学基金联合专项(基金号 ZR2012BL10)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: ching108@sohu.com; x_cheng@tsu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12141

来了困难;(4)凝胶化过程涉及到胶粒之间的缩合过程,也是一个复杂的化学、物理过程.课题组已经对铝醇盐 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 在中性和碱性条件下的水解、聚合机理进行了研究^[22],也对硅醇盐在中性、碱性条件下水解、聚合为 SiO_2 气凝胶的组织演化规律进行了研究^[23],但是,由于在更高基组水平上进行了单点计算,使两个分子结合形成某些中间体时能量升高.更重要的是,酸性条件下的水解、聚合机理未得到充分阐明,需要进一步研究其离子反应通道.因此,本文将选择合适的理论模型,利用量子化学的优势,用密度泛函理论(DFT)方法揭示 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 在酸性条件下的水解、聚合机理,阐明 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 水解与聚合过程的基本化学问题.

1 计算方法

使用 Gaussian 03 程序包^[24]、在密度泛函理论的 B3LYP/6-31G(d,p) 基组水平上,我们对前驱体 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 水解与聚合过程的所有物种进行了全优化.密度泛函方法已经被成功应用于研究各种体系,阐明硅酸的寡聚机理^[15],用于优化硅团簇结构^[25].鉴于水解和寡聚过程涉及氢原子的转移,所以采用包含足够极化函数的基组以描述非键相互作用是十分必要的^[22].在同一理论水平上,我们在气相中进行了频率计算以获得零点和自由能校正值并确定物种是局域最小值还是过渡态.此外,我们从虚频振动向量的位移来判断是否为真正过渡态以及其连接性^[26].用内禀反应坐标(IRC)扫描了一些关键过渡态以确定其连接的前后两个中间体.

溶液环境用 CPCM 溶剂模型^[27,28]模拟,此模型把水看为连续电介质.我们使用的大多数参数都是默认参数.考虑到计算时间,本文采用气相平衡结构进行 CPCM 单点计算.为提高精度,使用 SCF = Tight 关键词以提高收敛标准.本文选择 SphereOnH = N 关键词描述过渡态中正在转移的氢原子和离子化物种中未键合的氢原子,因为默认设置不能对这些氢原子进行描述.

2 结果与讨论

硅醇盐 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 中没有形成氢键的羟基氢.为方便聚合,当与水混合时,前驱体首先水解.水解与聚合过程的起始 pH 值是影响粒子大小的主要因素^[29].在我们前期工作的基础上,本文首

先对计算模型进行选择.

2.1 理论模型的选择

为节约计算时间,本文在 B3LYP/6-31G(d,p) 基组水平上对 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 水解、聚合体系进行结构优化和频率验证.目前流行的计算方法是在较低基组水平上进行结构优化以节省计算时间,进而再用较高基组进行单点计算.但是对于硅醇盐 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 体系,使用 CPCM 溶剂模型在 B3LYP/6-311++G(d,p) 较高基组水平上进行单点计算时,分子通过氢键结合形成个别中间体

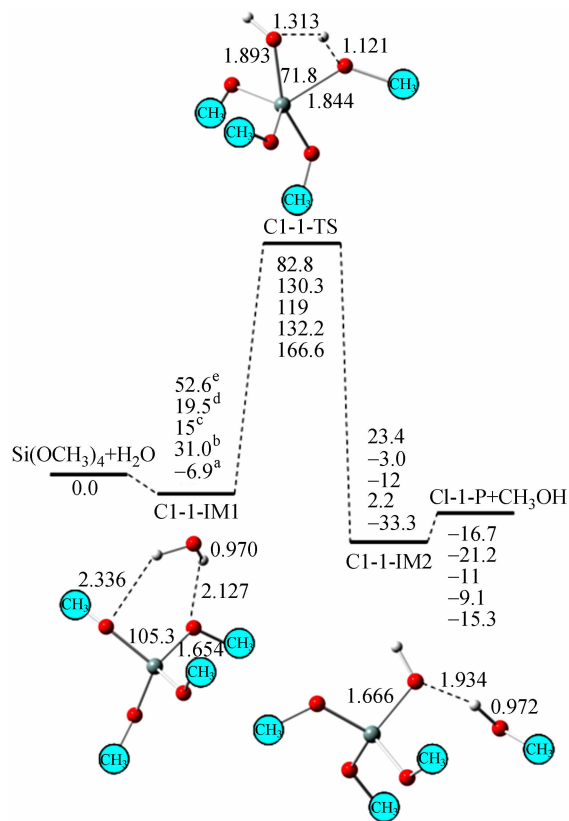


Fig. 1 The optimized structural parameters and PES profile of the first-order neutral hydrolysis of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Relative energies are in kJ/mol, bond lengths are in 10^{-1} nm and bond angles in degrees. These units are employed uniformly in all figures.

^a Gibbs free energies in bold type are gained for CPCM single point energy (SPE) calculation at B3LYP/6-31G(d,p) level and whereafter scaled with zero-point energy in gas phase;

^b Gibbs free energies gained for CPCM SPE calculation at B3LYP/6-31G(d,p) level and scaled with corrections to free energies (CFE) in gas phase; ^c B3LYP/6-311++G(d,p) SPE Gibbs free energies scaled with ZPE in our previous work;

^d B3LYP/6-311++G(d,p) SPE Hartree-Fock energies scaled with ZPE; ^e B3LYP/6-311++G(d,p) SPE free energies scaled with CFE.

时能量会上升^[23],如 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 一级水解过程. 显然这种方法不能正确描述硅醇盐水解、聚合体系.

为找到最合理的理论模型,本文用文献[5]中方法计算了 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 一级水解过程各物种的相对能量(如图 1),能垒分别为 89.7, 99.3, 104, 112.7 和 114.0 kJ/mol. 从图 1 看出,用自由能校正值对单点能进行修正,或是在 B3LYP/6-311 + + G(d,p) 基组上进行单点计算,都使 C1-I-IM1 的能量高于反应物 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$. 而且,各种方法对能垒的影响不大. 因此,本文用零点能(ZPE)对同一基组水平上的单点 Gibbs 自由能进行校正,用以绘出势能面(PES)剖面图并讨论反应机理.

2.2 酸性溶液中 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 的水解机理

在酸性溶液中,把一个甲氧基质子化以调控 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 的电荷分布^[8, 30]. $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 酸性一级水解的优化结构参数和 PES 剖面图示于图 2,分子的命名与文献[23]一致. H_2O 通过一弱的配位键(0.2052 nm)和一氢键(0.2252 nm),从质子化甲氧基的对位键合到 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 上,使自由能降低 57.8 kJ/mol. 然后通过过渡态 C1-H1-TS1, H_2O 给出一个氢原子以水解掉甲氧基,生成 C1-H1-IM2. 此能垒为 66.7 kJ/mol,但总能垒仅有 8.9 kJ/mol. 从 C1-H1-IM1 经 C1-H1-TS1 到 C1-H1-IM2,正在断裂的 Si—O 键从 0.1636 经 0.1761 被拉长到 0.2010 nm. PES 剖面图表明此反应通道将容易发生.

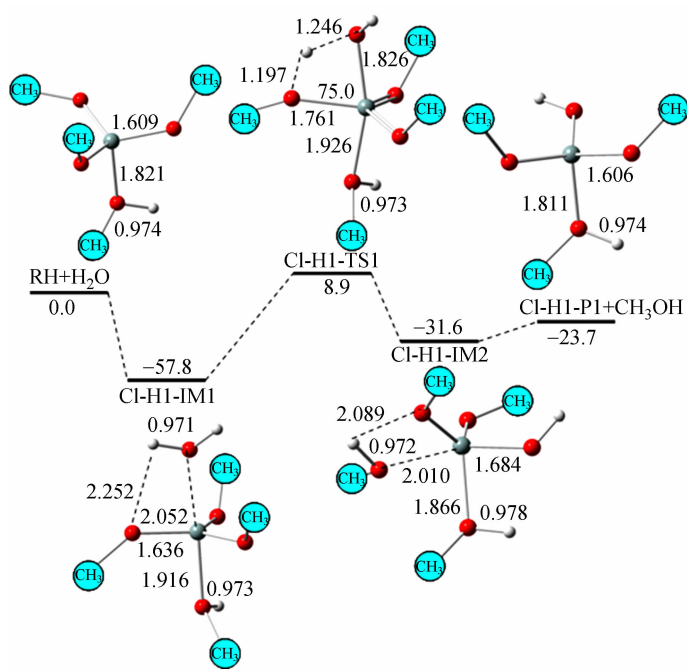


Fig. 2 First-order acidic hydrolysis of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

还有另一条酸性一级水解通道,即质子化的水分子 H_3O^+ 进攻前驱体. 在开始阶段 H_3O^+ 质子化一个甲氧基形成中间体 C1-H1-IM4. 此中间体中,质子居于 H_2O 和甲氧基氧原子的中间^[30],正如 H_5O_2^+ 中质子处于中间一样^[31-33],且 H_2O 经由一键长为 0.2334 nm 的弱氢键连到邻近氧原子上(图 3). 然后 CH_3O 基团通过 C1-H1-TS2 水解掉,产生 C1-H1-IM5. 图 3 显示,此过程无论是能垒还是总能垒都比经由 C1-H1-TS1 的过程要高,说明 H_2O 应该从质子化烷氧基的对面键合并发生水解.

二级和三级酸性水解的优化结构与 PES 剖面图示于图 4. 这两个过程中, H_2O 通过 H 转移从质子化甲氧基的对面把甲醇逐个移除,经过过渡态 C1-H2-TS 和 C1-H3-TS 的能垒分别为 53.5 和 59.8 kJ/mol,比相应的二级、三级中性水解和酸性一级水解的能垒低得多.

显然,由于水分子难以进攻质子化的甲氧基,在酸性条件下无法按上述方式进行四级水解. 水分子可以从对位“驱逐”质子化的甲氧基,如图 5 所示. 此过程的能垒很低,但 C1-H4-IM2 中连接甲醇单元的氢键很强,甲醇脱离会造成能量上升.

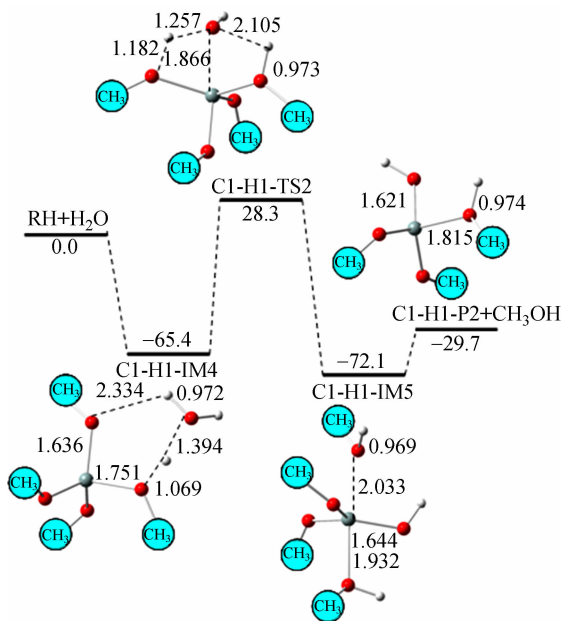


Fig. 3 First-order hydrolysis of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ by H_3O^+

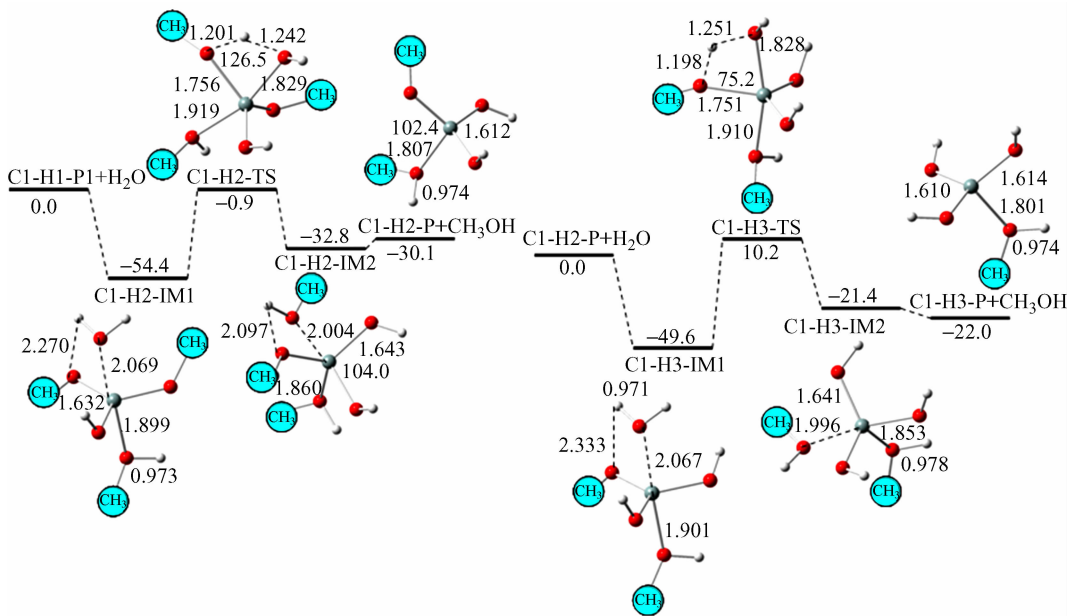


Fig. 4 Second- and third-order hydrolyses of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in acidic solutions

因此,它是此反应通道最稳定的物种,造成在酸性条件下不能水解完全的假象^[21, 34]. 总之,在酸性溶液中一级、二级和三级水解在能量上是有利的.

2.3 酸性溶液中的二聚

我们已经对硅醇盐的中性水解机理进行了充分研究^[23]. 在酸性溶液中,甲氧基水解后的二聚反应将与带有硅醇基团的硅烷水解过程类似^[35]. 酸性一级水解产物 C1-H1-P1 和中性一级水解产物 C1-1-P(酸性水解产物去掉 H^+) 的酸性二聚机理示于图 6. 水解产物被键长分别为 0.1823 和

0.1521 nm 的 2 个氢键键合在一起,使自由能降低 32.5 kJ/mol. 然后羟基氧通过氢转移过渡态 dH1-1-TS1 加到 Si 原子上,生成 dH1-1-IM2. 此过程的总能垒为 65.1 kJ/mol,比中性一级二聚与 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 酸性一级水解的能垒低得多. 在此模式中,质子居于两个氧原子之间形成一个环,阻止二聚体进一步环化.

酸性二级二聚与一级二聚相似,如图 7 所示. 然而,二级聚合有着相对较高的势能(104.4 kJ/

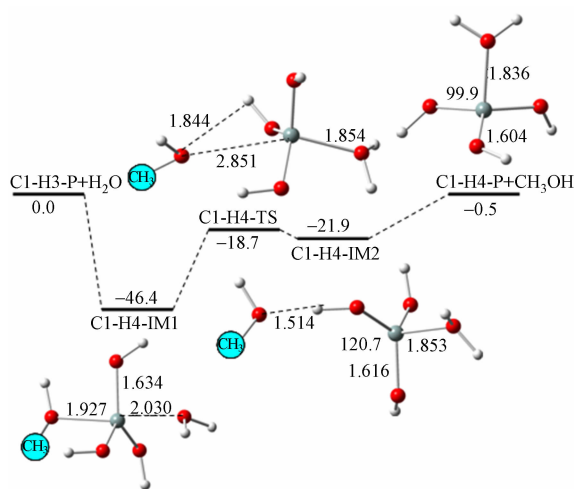


Fig. 5 Fourth-order hydrolyses of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in acidic solutions

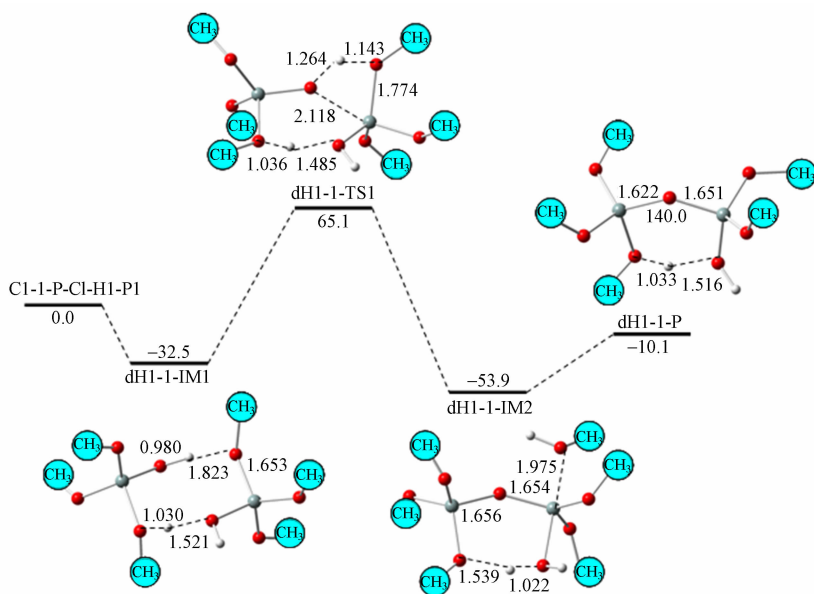


Fig. 6 The demerization of the first-order neutral and acidic hydrolysis products of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

mol) 和总能垒 (73.0 kJ/mol). 此能垒也比 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 酸性二级水解的能垒高得多, 因此在酸性溶液中前驱体倾向于进一步水解.

在酸性三级二聚中, C1-3-P 与中性三级水解产物的加成物 dH1-3-IM1 通过过渡态 dH1-3-TS1 进行氢转移和去甲醇化水解, 能垒为 105.4 kJ/mol, 总能垒为 65.5 kJ/mol (图 8). 本文也进行了完全水解产物 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与 $\text{Si}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)^+$ 聚合的研究 (图 8). 经由 dH1-4-TS 脱水, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与 $\text{Si}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)^+$ 二聚为 dH1-4-IM2, 此过程的总能垒仅为 40.8 kJ/mol. 研究表明, 水解产物, 通过氢键形成多元环, 采用“环状模式”发生氢转移并完成聚合.

2.4 酸性溶液水解和聚合的离子反应通道

离子型化合物常用来制备各种硅聚合物^[36], 其中硅正离子在聚硅氧烷的合成中起到重要作用^[37]. 酸性条件下可能会存在水解、聚合的离子反应通道^[8, 30]. 对酸性一级水解产物, 本文比较了质子化甲氧基和羟基的能量差别, 发现羟基质子化物种 dH1-ion-R 的能量高出 20.5 kJ/mol (如图 9). dH1-ion-R 不是通过氢转移脱水, 而是通过一无垒过程, 水把质子化甲氧基驱出. 水与 Si 间的配位键断裂形成 dH1-ion-IM1 后, 能量明显上升了 184.5 kJ/mol. dH1-ion-IM1 有很高的反应活性, 能够与中性水解产物经无垒过程聚合, 能量下降 170.4 kJ/mol. 因此, 此通道是可能存在的, 只

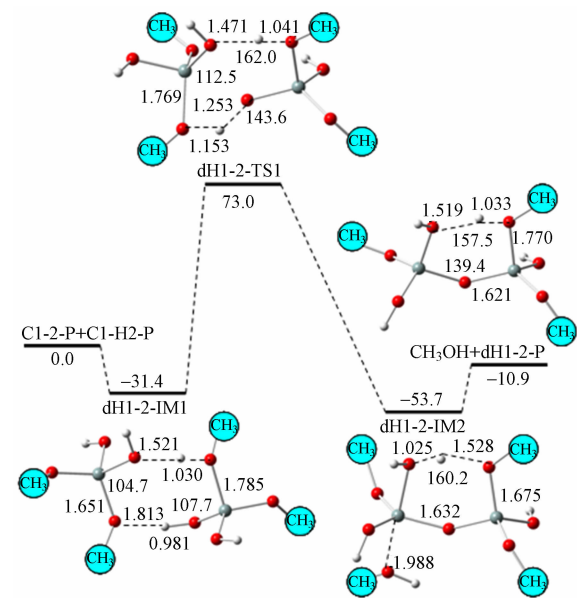


Fig. 7 Dimerization of C1-2-P + C1-H2-P

不过活性中间体的能量太高.

3 结论

本文用密度泛函理论、在 B3LYP/6-31G(d, p) 基组水平上系统研究了酸性溶液中四甲氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 溶胶-凝胶过程起始阶段的水解与二聚机理. 对于在酸性溶液中 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 的水解, 总能量都在 10.2 kJ/mol 以下, 在能量上是非常有利的. 但是一个水分子的辅助也不能使一级水解变得容易, 且前驱体不能水解完全. 在酸性溶液中, 虽然二聚过程容易发生, 但二聚过程的自由能垒均高于相应的水解过程, 所以前驱体 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 倾向于水解. 在酸性条件下, 前驱体也可能产生硅正离子引发无垒聚合过程. 硅正离子虽然有很高活性, 但其能量太高, 因而离子反应通道难以发生.

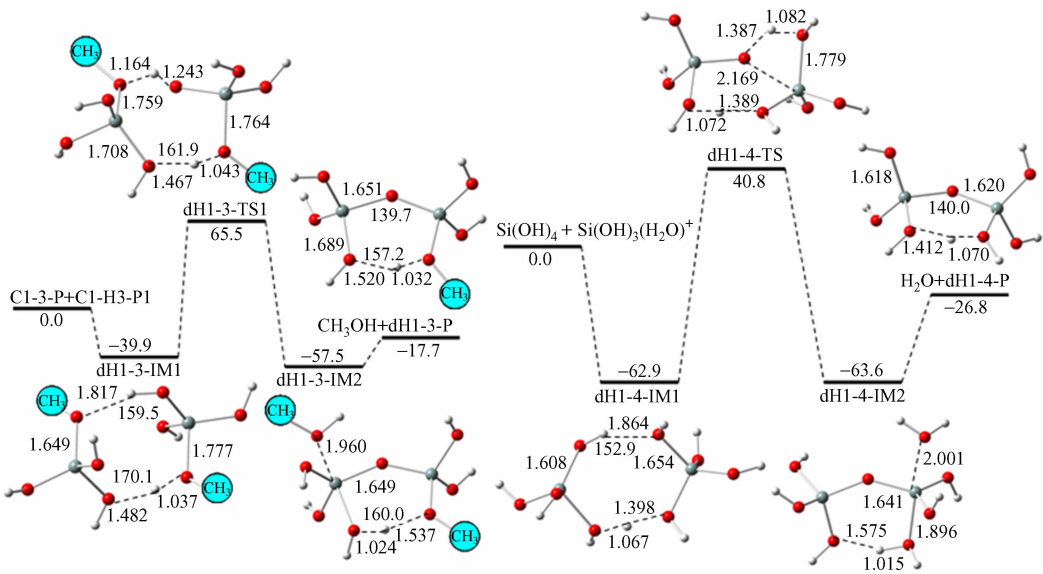


Fig. 8 Demerization of C1-3-P + C1-H3-P and $\text{Si}(\text{OH})_4 + [\text{Si}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$

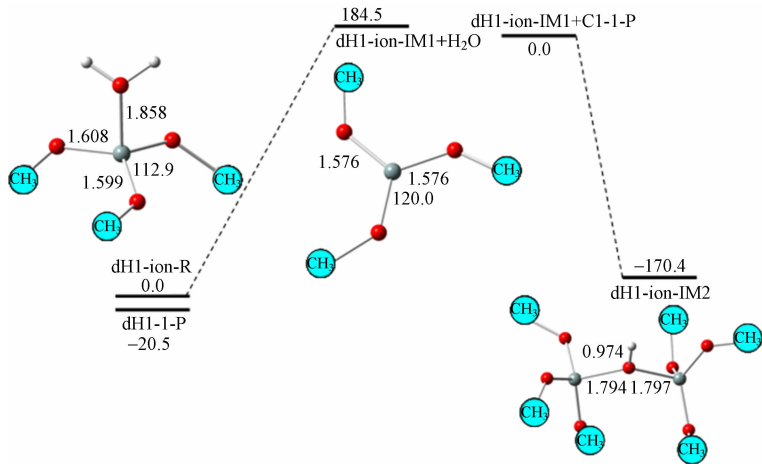


Fig. 9 The ionic hydrolysis-demerization in acidic solutions

REFERENCES

- 1 Maloney R, Sakamoto J. J Non-Cryst Solids, 2011, 357: 2059 ~ 2062
- 2 Fu B, Luo H, Wang F, Churu G, Chu K T, Hanan J C, Sotiriou-Leventis C, Leventis N, Lu H. J Non-Cryst Solids, 2011, 357: 2063 ~ 2074
- 3 Sarawade P B, Kim J K, Hilonga A, Quang D V, Jeon S J, Kim H T. J Non-Cryst Solids, 2011, 357: 2156 ~ 2162
- 4 Wagh P B, Ingale S V, Gupta S C. J Sol-Gel Sci Technol, 2011, 58: 481 ~ 489
- 5 Shi F, Liu J X, Song K, Wang Z Y. J Non-Cryst Solids, 2010, 356: 2241 ~ 2246
- 6 Wei G, Liu Y, Zhang X, Yu F, Du X. Int J Heat Mass Transfer, 2011, 54: 2355 ~ 2366
- 7 Liang X, Barrett K S, Jiang Y B, Weimer A W. ACS Appl Mater Inter, 2010, 2: 2248 ~ 2253
- 8 Pierre A C, Pajonk G M. Chem Rev, 2002, 102: 4243 ~ 4265
- 9 Suzuki N, Kiba S, Yamauchi Y. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 4957 ~ 4962
- 10 Ma Guozhang(马国章), Liu Wei(刘伟), Yan Tao(闫涛), Wei Liqiao(魏丽乔), Xu Bingshe(许并社). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (2): 203 ~ 209
- 11 Tribello G A, Slater B, Zwijnenburg M A, Bell R G. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12: 8597 ~ 8606
- 12 Deng Wei(邓伟), Chen Guo(陈国), Wang Manyi(王满意), Wu Xi(吴溪), Kan Chengyou(阚成友). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (3): 307 ~ 312
- 13 Shao Jianzhong(邵建中), Yuan Yan(袁艳), Zhang Rui(张睿), Wu Minghua(吴明华), Qi Dongming(戚栋明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (7): 745 ~ 751
- 14 Mora-Fonz M J, Catlow C R A, Lewis D W. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 3082 ~ 3086
- 15 Trinh T T, Jansen A P J, van Santen R A. J Phys Chem B, 2006, 110: 23099 ~ 23106
- 16 Trinh T T, Jansen A P J, van Santen R A, Meijer E J. J Phys Chem C, 2009, 113: 2647 ~ 2652
- 17 Trinh T T, Jansen A P J, van Santen R A, VandeVondele J, Meijer E J. ChemPhysChem, 2009, 10: 1775 ~ 1782
- 18 Trinh T T, Jansen A P J, van Santen R A, Meijer E J. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11: 5092 ~ 5099
- 19 Zhang X Q, Trinh T T, van Santen R A, Jansen A P J. J Phys Chem C, 2011, 115: 9561 ~ 9567
- 20 Zhang X Q, Trinh T T, van Santen R A, Jansen A P J. J Am Chem Soc, 2011, 133: 6613 ~ 6625
- 21 Aelion R, Loebl A, Eirich F. J Am Chem Soc, 1950, 72: 5705 ~ 5712
- 22 Cheng X, Liu Y, Chen D. J Phys Chem A, 2011, 115: 4719 ~ 4728
- 23 Cheng X, Chen D, Liu Y. ChemPhysChem, 2012, 13: 2392 ~ 2404
- 24 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Jr, Montgomery J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A. Gaussian 03, Revision D.01, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004
- 25 Adamczyk A J, Broadbelt L J. J Phys Chem A, 2011, 115: 8969 ~ 8982
- 26 Hou H, Wang B. J Phys Chem A, 2005, 109: 451 ~ 460
- 27 Cossi M, Scalmani G, Rega N, Barone V. J Comp Chem, 2003, 24: 669 ~ 681
- 28 Ho J, Coote M L. Theor Chem Acc, 2010, 125: 3 ~ 21
- 29 Qiao Z A, Zhang L, Guo M, Liu Y, Huo Q. Chem Mater, 2009, 21: 3823 ~ 3829
- 30 Henry M, Jolivet J P, Livage J. Struct Bond, 1992, 77: 153 ~ 206
- 31 Guasco T L, Johnson M A, McCoy A B. J Phys Chem A, 2011, 115: 5847 ~ 5858
- 32 Kaledin M, Kaledin A L, Bowman J M, Ding J, Jordan K D. J Phys Chem A, 2009, 113: 7671 ~ 7677
- 33 McCunn L R, Roscioli J R, Johnson M A, McCoy A B. J Phys Chem B, 2008, 112: 321 ~ 327
- 34 Depla A, Lesthaeghe D, van Erp T S, Aerts A, Houthoofd K, Fan F, Li C, Speybroeck V V, Waroquier M, Kirschhock C E A, Martens J A. J Phys Chem C, 2011, 115: 3562 ~ 3571
- 35 Gomez J E, Sandoval J E. Anal Chem, 2010, 82: 7444 ~ 7451
- 36 Liu Guoqiang(刘国强), Xiong Shengdong(熊圣东), Zhang Lingfei(张凌飞), Yi Changfeng(易长凤), Xu Zushun(徐祖顺). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (12): 1402 ~ 1411
- 37 Tang Chunyi(唐春怡), Liu Wei(刘伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (1): 88 ~ 93

HYDROLYSIS AND OLIGOMERIZATION MECHANISMS OF $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ IN ACIDIC SOLUTIONS: A DFT INVESTIGATION

Li Yu¹, Xue-li Cheng^{2,3}, Yan-yun Zhao²

(¹ Department of Medical Technology, Zaozhuang Vocational College of Science & Technology, Tengzhou 277500)

(² Department of Chemistry and Environmental Science, Taishan University, Tai'an 271021)

(³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract All species in this reaction system were fully optimized at B3LYP/6-31G(d,p) basis set level by using density functional theory, and then single point energy calculations were performed. In succession the hydrolysis and oligomerization mechanisms of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in acidic solutions were investigated systematically to elucidate the competitiveness between hydrolysis and oligomerization. This theoretical model show that: (1) H_2O is bonded to precursors *via* hydrogen bonds or coordination bonds to facilitate hydrolysis; (2) H_2O attacks precursors from the opposite side of protonated alkoxy groups; (3) for the fourth-order hydrolysis, H_2O expels protonated alkoxy groups from the opposite side, but the precursor does not hydrolyze completely; (4) the hydrolysis products condense *via* the “ring mode”, *viz.* the hydrolysis products are linked together *via* hydrogen bonds to form polyatomic rings to oligomerize *via* hydrogen transfer; (5) the precursor $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ is inclined to hydrolyze than to condense; (6) proton blocks the cationic dimers to cyclize; (7) silicon cation can solicit non-barrier oligomerization, but the ionic reaction channels are energetically unfavorable.

Keywords Silicon alkoxides, Hydrolysis, Oligomerization, DFT