

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ «ПРЯМОГО СИНТЕЗА» АЛКОКСИСИЛАНОВ И ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ ИЗ КРЕМНИЯ, СПИРТОВ И ЭФИРОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

С.П. Князев, доцент, А.Д. Кирилин, зав. кафедрой, Е.А. Чернышев, профессор,

\*П.А. Стороженко, генеральный директор ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС  
кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Государственный научный центр РФ Научно-исследовательский институт химии и  
технологии элементоорганических соединений  
e-mail: kirilinada@rambler.ru

**М**етодами компьютерной химии в приближениях молекулярной механики, полуэмпирических и DFT-метода B3LYP с применением расширенного валентно-расщепленного базиса 6-311+G\*\* проведено моделирование, расчет молекулярных и электронных структур и термо-динамических параметров реагентов и продуктов реакций «прямого синтеза» алкокси-силанов, алкилалкоксисиланов и метилацетилоксисиланов из кремния, спиртов и простых и сложных эфиров.

The molecular and electronic structures and thermodynamic parameters of the reagents and the products of the Direct Synthesis Reaction of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes from silicon, alcohols and ethers were calculated by the Hartree-Fock, DFT (including B3LYP/6-311+G\*\*) and other methods of computational chemistry.

**Ключевые слова:** алкоксисиланы, прямой синтез, компьютерная химия, термодинамические параметры.

**Key words:** alkoxy silanes, direct synthesis, computational chemistry, thermodynamic parameters.

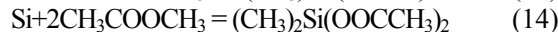
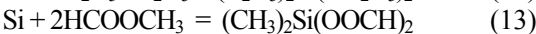
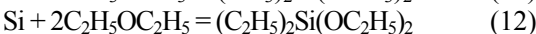
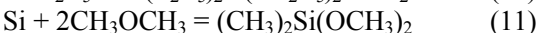
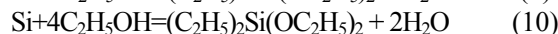
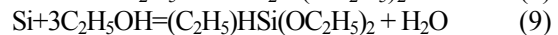
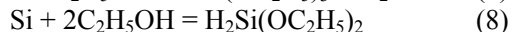
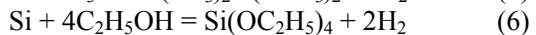
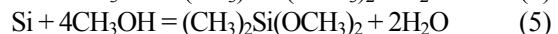
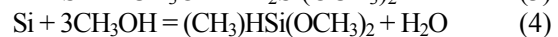
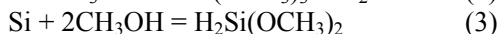
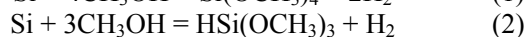
В настоящее время основными методами синтеза алкоксисиланов и алкилалкоксисиланов являются: алкоголиз соответствующих хлорсиланов, получаемых прямым синтезом из кремния и алкилгалогенидов, металлоорганический синтез или реакция гидросилилирования. Эти процессы технологически сложны и приводят в большинстве случаев к большому количеству отходов, при утилизации которых возникают серьезные экологические и экономические проблемы.

В последние годы появились работы, в которых отмечается возможность «прямого синтеза» алкоксисиланов и алкилалкоксисиланов из кремния и спиртов или эфиров [1, 2]. Это позволяет не только сократить число стадий процесса, но и исключить образование вредных отходов. Известно также [3], что физико-химические основы процессов (адсорбция, кинетика, термодинамика и др.) получения соединений, содержащих Si-O- и Si-N-связи, еще недостаточно изучены.

Именно поэтому представлялось интересным осуществить исследования по определению термодинамических параметров «прямого синтеза» этих важнейших кремнийорганических соединений исходя из кремния, спиртов и эфиров.

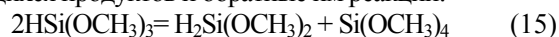
Для реализации поставленной цели была проведена полная оптимизация структур реагентов и продуктов реакций «прямого синтеза» алкоксисиланов, алкилалкоксисиланов и алкилацилоксисиланов в приближении B3LYP/6-311+G\*\*, рассчитаны их термодинамические параметры в диапазоне температур 25–800°C. В качестве мо-

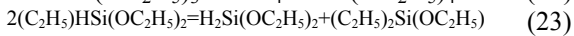
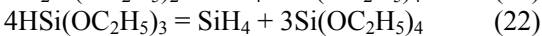
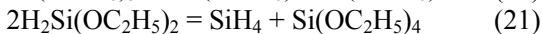
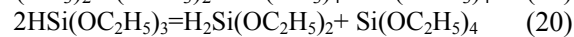
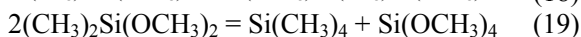
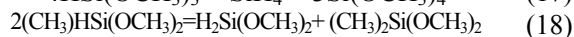
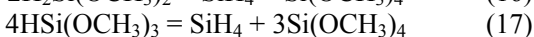
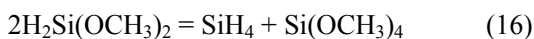
делей для изучения реакции кремния со спиртами выбраны метиловый и этиловый спирты:



Из приведенных реакций видно, что использование в процессе «прямого синтеза» спиртов сопровождается образованием воды (реакции 4, 5 и 9, 10), что будет приводить к процессам гидролиза и конденсации. Это, безусловно, отрицательно скажется как на выходах целевых продуктов, так и на технологических параметрах самих процессов. Таким образом, становится очевидным, что для получения алкилалкоксисиланов и алкилацилоксисиланов предпочтительно использовать простые или сложные эфиры (реакции 11–14).

Следует также отметить, что важную роль в протекании рассматриваемых процессов могут играть и реакции диспропорционирования образующихся продуктов и обратные им реакции:





Схемы 17 и 22 отражают суммарные результаты процессов 15–16 и 20–21, соответственно.

#### Методы и приближения расчетов

Построение и предварительная оптимизация структур реагентов и продуктов реакций осуществлялись в рамках комплекса Nucleon Chem в приближении методов молекулярной механики с использованием силового поля MM+ и полуэмпирического метода PM3. Основной задачей этого этапа было нахождение начальных геометрических параметров молекул, необходимых для расчетов в программном комплексе Gaussian 98. Оптимизацию структур всех молекул проводили с применением алгоритма Полака-Ридбергера (Polak-Ridberger) до достижения минимума потенциальной энергии с точностью по градиенту не менее  $10^{-5}$  ккал/Å·моль. При наличии различных конформеров для дальнейших исследований и анализа из них выбирались энергетически наиболее выгодные.

Начальными параметрами расчета термодинамических функций H, S и G выбраны: 298.15 K (25°C) / 1 ат. (стандартные условия); 473.15 K (200°C) / 1 ат.; 573.15 K (300°C) / 1 ат.; 673.15 K (400°C) / 1 ат.; 773.15 K (500°C) / 1 ат.; 873.15 K (600°C) / 1 ат.; 973.15 K (700°C) / 1 ат.; 1073.15 K (800°C) / 1 ат.; 773.15 K (500°C) / 5 ат.; 773.15 K (500°C) / 10 ат.; 773.15 K (500°C) / 100 ат.

Начальные параметры расчета (диапазоны температур и давлений) выбраны с учетом перекрытия реальных значений этих параметров, применяемых в эксперименте, и с учетом возможных вариантов проведения процесса на практике.

Для расчетов в программном комплексе Gaussian 98 [4] мы применили приближение теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) с использованием гибридного функционала B3LYP и расширенного валентно-расщепленного базиса 6-311+G\*\*, включающего набор трех диффузных и поляризационные d- и p-функции.

На стадии оптимизации молекул реагентов и продуктов реакций расчет проведен с повышенной точностью с заданием опции «Tight». Задание на расчет нормальных колебаний и термодинамических параметров всех систем вводили командой «Freq».

Оптимизацию структур реагентов и про-

дуктов реакций и расчет термодинамических функций проводили в приближении изолированных молекул в основном синглетном состоянии ( $S = 1$ ). Для расчета параметров атома кремния Si применялось триплетное состояние ( $S = 3$ ), отвечающее наличию двух неспаренных электронов.

Термодинамические параметры молекул при различных температуре и давлении определяли путем включения в расчет дополнительных шагов с заданием необходимых значений температуры и давления.

Для учета фазового перехода  $\text{Si}_{\text{кр}} - \text{Si}_{\text{газ}}$  найдены поправки на соответствующие величины  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  исходя из параметров, приведенных в базе данных NIST (National Institute of Standards and Technology, US) [5]. Таким образом, учет термодинамических параметров перехода кремния из кристаллического состояния в газовое (атомизации кремния) базировался на введении величин фазового перехода  $\Delta H_{298.15} = 108.89$  ккал/моль;  $\Delta S_{298.15} = 35.65$  ккал/моль·K и  $\Delta G_{298.15} = 98.27$  ккал/моль.

Все необходимые для анализа термодинамические параметры молекул считывали из *out*-файлов, систематизировали и обрабатывали с использованием MS Excel.

Анализ структурных и электронных параметров рассчитанных молекул свидетельствует о корректности выбранного приближения. Параметры граничных молекулярных орбиталей (МО) указывают на конфигурационную устойчивость молекул – все занятые МО находятся в отрицательной области энергий, а разность энергий между нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО) и верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) достаточно велика ( $>7$  эВ). В связи с этим при расчете не требуется учет конфигурационных взаимодействий.

Анализ частот по окончании расчетов показал для всех молекул реагентов и продуктов реакций отсутствие мнимых колебаний. Это свидетельствовало о нахождении стационарных точек, отвечающих минимуму потенциальной энергии.

Содержание продуктов реакций диспропорционирования алкоксисиланов по схемам 15–24 рассчитывали исходя, из значений свободных энергий  $\Delta G$  реакций типа  $2A = B + C$  и соотношения  $\Delta G = -RT \ln K$

#### Результаты и их обсуждение

Ниже представлены наиболее важные термодинамические характеристики изучаемых систем – энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и свободной энергии реакций  $\Delta G$ , рассчитанные как разность между соответствующими параметрами продуктов и реагентов реакций (табл. 1–4).

Таблица 1. Данные расчета термодинамических функций и параметров реакций 1–14 при давлении 1 ат. и различных температурах (B3LYP/6-311+G\*\*). В скобках приведены значения параметров с учетом фазового перехода  $S_{i_{кр.}} - S_{i_{газ}}$  (298.15 К / 1 ат.).

Параметр	Температура, К							
	298.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
Реакция 1								
$\Delta H$ , ккал/моль	-169.74 (-60.85)	-167.70 (-58.81)	-166.50 (-57.61)	-165.31 (-56.42)	-164.15 (-55.25)	-163.01 (-54.12)	-161.91 (-53.02)	-160.84 (-51.95)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-83.22 (-47.57)	-77.84 (-42.19)	-75.54 (-39.89)	-73.62 (-37.98)	-72.01 (-36.37)	-70.63 (-34.99)	-69.44 (-33.79)	-68.39 (-32.74)
$\Delta G$ , ккал/моль	144.93 (-46.66)	-130.87 (-32.60)	-123.20 (-24.93)	-115.75 (-17.48)	-108.47 (-10.20)	-101.34 (-3.07)	-94.34 (3.93)	-87.45 (10.82)
Реакция 2								
$\Delta H$ , ккал/моль	-148.96 (-40.06)	-147.80 (-38.91)	-147.03 (-38.14)	-146.23 (-37.34)	-145.42 (-36.53)	-144.59 (-35.70)	-143.76 (-34.87)	-142.94 (-34.05)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-72.28 (-36.63)	-69.26 (-33.62)	-67.80 (-32.15)	-66.51 (-30.86)	-65.38 (-29.73)	-64.37 (-28.73)	-63.47 (-27.83)	-62.67 (-27.02)
$\Delta G$ , ккал/моль	-127.41 (-29.14)	-115.03 (-16.78)	-108.18 (-9.91)	-101.46 (-3.20)	-94.87 (3.40)	-88.39 (9.88)	-81.99 (16.28)	-75.69 (22.58)
Реакция 3								
$\Delta H$ , ккал/моль	-128.44 (-19.55)	-128.15 (-19.26)	-127.82 (-18.92)	-127.40 (-18.51)	-126.92 (-18.03)	-126.39 (-17.50)	-125.84 (-16.95)	-125.26 (-16.37)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-64.915 (-29.27)	-64.20 (-28.56)	-63.56 (-27.91)	-62.89 (-27.24)	-62.22 (-26.58)	-61.59 (-25.94)	-60.98 (-25.34)	-60.42 (-24.77)
$\Delta G$ , ккал/моль	-109.09 (-10.82)	-97.78 (0.49)	-91.39 (6.88)	-85.07 (13.20)	-78.81 (19.46)	-72.62 (25.65)	-66.49 (31.78)	-60.42 (37.85)
Реакция 4								
$\Delta H$ , ккал/моль	-151.43 (-42.54)	-150.56 (-41.67)	-149.99 (-41.10)	-149.40 (-40.51)	-148.80 (-39.91)	-148.19 (-39.30)	-147.59 (-38.70)	-146.99 (-38.10)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-65.39 (-29.75)	-63.14 (-27.49)	-62.04 (-26.49)	61.09 (-25.44)	-60.26 (-24.61)	-59.52 (23.88)	-58.87 (-23.22)	-58.28 (-22.63)
$\Delta G$ , ккал/моль	-131.93 (-33.66)	-120.69 (-22.42)	-114.43 (-16.16)	-108.28 (-10.01)	-102.21 (-3.94)	-96.22 (2.05)	-90.30 (7.97)	-84.44 (13.82)
Реакция 5								
$\Delta H$ , ккал/моль	-172.67 (-63.78)	-171.20 (-62.31)	-170.39 (-61.50)	-169.62 (-60.73)	-168.90 (-60.01)	-168.22 (-59.32)	-167.57 (-58.68)	-166.94 (-58.05)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-69.85 (-34.20)	-65.98 (-30.33)	-64.41 (-28.79)	-63.17 (-27.53)	-62.17 (-26.53)	-61.34 (-25.70)	-60.64 (-24.99)	-60.02 (-24.38)
$\Delta G$ , ккал/моль	-151.85 (-53.58)	-139.99 (-41.72)	-133.47 (-35.20)	-127.10 (-28.83)	-120.83 (-22.56)	-114.65 (-16.39)	-108.56 (-10.29)	-102.52 (-4.25)
Реакция 6								
$\Delta H$ , ккал/моль	-169.70 (-60.81)	-167.61 (-58.72)	-166.40 (-57.51)	-165.20 (-56.31)	-164.03 (-55.14)	-162.89 (-54.00)	-161.79 (-52.89)	-160.71 (-51.82)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-86.79 (-51.15)	-81.30 (-45.65)	-78.97 (-43.32)	-77.04 (-41.39)	-75.42 (-39.77)	-74.03 (-38.39)	-72.83 (-37.19)	-71.78 (-36.14)
$\Delta G$ , ккал/моль	-143.83 (-45.56)	-129.15 (-30.88)	-121.14 (-22.87)	-113.34 (-15.07)	-105.72 (-7.45)	-98.25 (-0.02)	-90.91 (7.36)	-83.68 (14.59)
Реакция 7								
$\Delta H$ , ккал/моль	-148.95 (-40.06)	-147.76 (-38.87)	-146.99 (-38.10)	-146.19 (-37.29)	-145.36 (-36.47)	-144.53 (-35.64)	-143.70 (-34.81)	-142.88 (-33.99)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-71.26 (-35.61)	-68.16 (-32.51)	-66.67 (-31.03)	-65.38 (-29.73)	-64.24 (-28.59)	-63.23 (-27.58)	-62.33 (-26.68)	-61.52 (-25.88)
$\Delta G$ , ккал/моль	-127.71 (-29.44)	-115.52 (-17.25)	-108.78 (-10.51)	-102.18 (-3.91)	-95.70 (2.57)	-89.32 (8.94)	-83.05 (15.22)	-76.86 (21.41)
Реакция 8								
$\Delta H$ , ккал/моль	-127.07 (-18.49)	-127.07 (-18.18)	-126.72 (-17.83)	-126.30 (-17.41)	-125.82 (-16.93)	-125.29 (-16.40)	-124.73 (-15.84)	-124.14 (-15.25)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-62.41 (-26.77)	-61.64 (-26.00)	-60.98 (-25.33)	-60.30 (-24.65)	-59.63 (-23.98)	-58.99 (-23.34)	-58.38 (-22.73)	-57.81 (-22.16)
$\Delta G$ , ккал/моль	-108.77 (-10.50)	-97.91 (0.36)	-91.78 (6.49)	-85.71 (12.56)	-79.71 (18.55)	-73.79 (24.48)	-67.92 (30.35)	-62.11 (36.16)

Реакция 9								
$\Delta H$ , ккал/моль	-144.26 (-35.37)	-143.43 (-34.54)	-142.89 (-34.00)	-142.33 (-33.44)	-141.75 (-32.86)	-141.17 (-32.28)	-140.58 (-31.69)	-139.99 (-31.10)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-66.67 (-31.02)	-64.49 (-28.84)	-63.45 (-27.81)	-62.55 (-26.90)	-61.75 (-26.11)	-61.04 (-25.40)	-60.41 (-24.76)	-59.83 (-24.19)
$\Delta G$ , ккал/моль	-124.39 (-26.12)	-112.92 (-14.65)	-106.52 (-8.25)	-100.22 (-1.95)	-94.01 (4.26)	-87.87 (10.40)	-81.80 (16.47)	-75.78 (22.48)
Реакция 10								
$\Delta H$ , ккал/моль	-159.20 (-50.31)	-157.81 (-48.92)	-157.06 (-48.17)	-156.36 (-47.47)	-155.69 (-46.80)	-155.06 (-46.17)	-154.45 (-45.56)	-153.86 (-44.97)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-69.47 (-33.82)	-65.79 (-30.14)	-64.35 (-28.71)	-63.21 (-27.57)	-62.29 (-26.65)	-61.52 (-25.88)	-60.86 (-25.22)	-60.28 (-24.64)
$\Delta G$ , ккал/моль	-138.49 (-40.22)	-126.68 (-28.42)	-120.18 (-21.91)	-113.80 (-15.53)	-107.53 (-9.26)	-101.34 (-3.07)	-95.22 (3.05)	-89.16 (9.10)
Реакция 11								
$\Delta H$ , ккал/моль	-164.30 (-55.41)	-163.21 (-54.32)	-162.54 (-53.64)	-161.87 (-52.98)	-161.23 (-52.34)	-160.61 (-51.72)	-160.01 (-51.12)	-159.43 (-50.54)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-58.66 (-23.01)	-55.80 (-20.16)	-54.51 (-18.86)	-53.44 (-17.79)	-52.55 (-16.90)	-51.79 (-16.15)	-51.14 (-15.50)	-50.57 (-14.93)
$\Delta G$ , ккал/моль	-146.81 (-48.55)	-136.81 (-38.54)	-131.30 (-33.03)	-125.90 (-27.63)	-120.60 (-22.33)	-115.39 (-17.12)	-110.24 (-11.97)	-105.15 (-6.89)
Реакция 12								
$\Delta H$ , ккал/моль	-157.81 (-48.92)	-156.92 (-48.03)	-156.36 (-47.47)	-155.79 (-46.90)	-155.22 (-46.33)	-154.66 (-45.77)	-154.11 (-45.22)	-153.56 (-44.67)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-60.70 (-25.05)	-58.35 (-22.71)	-57.27 (-21.63)	-56.36 (-20.72)	-55.58 (-19.93)	-54.90 (-19.25)	-54.30 (-18.65)	-53.76 (-18.12)
$\Delta G$ , ккал/моль	-139.72 (-41.45)	-129.31 (-31.04)	-123.53 (-25.26)	-117.85 (-19.58)	-112.25 (-13.98)	-106.73 (-8.46)	-101.27 (-3.00)	-95.86 (2.40)
Реакция 13								
$\Delta H$ , ккал/моль	-162.69 (-53.80)	-161.62 (-52.73)	-160.95 (-52.06)	-160.29 (-51.40)	-159.64 (-50.75)	-159.01 (-50.12)	-158.39 (-49.50)	-157.79 (-48.90)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-66.94 (-31.29)	-64.14 (-28.49)	-62.86 (-27.21)	-61.79 (-26.14)	-60.89 (-25.25)	-60.13 (-24.48)	-59.46 (-23.81)	-58.87 (-23.23)
$\Delta G$ , ккал/моль	-142.73 (-44.46)	-131.27 (-33.00)	-124.92 (-26.65)	-118.69 (-20.42)	-112.56 (-14.29)	-106.51 (-8.24)	-100.53 (-2.26)	-94.62 (3.65)
Реакция 14								
$\Delta H$ , ккал/моль	-163.74 (-54.85)	-162.69 (-53.80)	-162.02 (-53.13)	-161.36 (-52.47)	-160.72 (-51.82)	-160.08 (-51.19)	-159.47 (-50.58)	-158.87 (-49.98)
$\Delta S$ , кал/моль·К	-70.78 (-35.14)	-68.04 (-32.40)	-66.76 (-31.12)	-65.70 (-30.05)	-64.80 (-29.16)	-64.03 (-28.40)	-63.37 (-27.72)	-62.78 (-27.13)
$\Delta G$ , ккал/моль	-142.64 (-44.37)	-130.50 (-32.23)	-123.76 (-25.49)	-117.14 (-18.87)	-110.61 (-12.35)	-104.17 (-5.90)	-97.80 (0.46)	-91.50 (6.77)

Анализ термодинамических параметров реакций 1–14 свидетельствует о возможности их протекания практически во всем диапазоне температур. Величины  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакций отрицательны, в том числе и с учетом фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ.}$ . Исключение составляют реакции 3 и 8 образования дигидродиалкоксисиланов, для которых свободные энергии реакций при температуре выше 200°C с учетом фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ.}$  положительны (см. табл. 1).

Термодинамическая выгодность образования продуктов реакций 1–14 очень велика. Даже значительные затраты энергии на фазовый переход  $Si_{кр.} - Si_{газ.}$  ( $\Delta H_{298.15} = 108.89$  ккал/моль и  $\Delta G_{298.15} = 98.27$  ккал/моль) не влияют в целом на процесс – энтальпия и свободная энергия реакций кремния со спиртами и эфирами в стандартных условиях (298.15 К; 1 ат.) отрица-

тельны и значительны по абсолютному значению ( $\Delta H$  варьируются от -18.49 до -63.78 ккал/моль, а  $\Delta G$  – в пределах -10.5 ÷ -53.58 ккал/моль). Во всех рассматриваемых случаях энтропия реакций отрицательна (изменяется от -23.01 до -51.15 кал/моль·К). В связи с этим величина свободной энергии значительно больше значений общей энергии и энтальпии реакций. По этой же причине с ростом температуры величина свободной энергии реакций растет и в ряде случаев с учетом фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ.}$  становится положительной (например, для реакций 3 и 8 при температурах выше 200°C, для реакций 2, 7, 9 – выше 400°C).

Как уже отмечалось, образование из кремния и спиртов алкилалкоксисиланов (реакции 4, 5 и 9, 10) сопровождается выделением воды. При направлении реакции по этому пути неизбежно протекание процессов гидролиза и конденсации образующихся

продуктов. Теоретически этих побочных процессов можно избежать при использовании в рассматриваемых реакциях «прямого синтеза» эфиров спиртов. Термодинамические параметры простейших модельных реакций этого типа (взаимодействие кремния и диметилового, диэтилового эфиров, метилформиата и метилацетата) приведены в табл. 1 (реакции 11–14). Отрицательные значения величин  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta G$  свидетельствуют о возможности протекания этих процессов, в том числе и с учетом данных фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ}$  (табл. 2).

Следует отметить близость термодинамических характеристик рассматриваемых однопольных реакций 1 и 6, 2 и 7, 3 и 8 образования алкоксисиланов (табл. 1). Таким образом, термодинамические параметры этих реакций мало зависят от применяемого спирта и, соответственно, заместителя в алкоксисиланах.

Сравнительный анализ результатов расчета термодинамических параметров реакций 1–14 в стандартных условиях (298.15 К/1 ат.) (табл. 2) подтверждает, как уже отмечалось, вывод о возможности протекания этих процессов. Раз-

ность общих энергий  $\Delta E$  продуктов и реагентов исследуемых реакций изменяется в пределах  $-127 \div -171$  ккал/моль. С учетом фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ}$  величины энтальпии этих процессов  $\Delta H$  варьируются от  $-18.49$  до  $-63.78$  ккал/моль (реакции экзотермичны), а свободных энергий  $\Delta G$  – в пределах  $-10.5 \div -53.58$  ккал/моль.

Выбор температуры  $500^{\circ}C$  для исследования зависимости термодинамических параметров реакций 1–12 от давления был обусловлен в большей степени тем, что для некоторых реакций при этой температуре величина свободной энергии приближается к нулю или переходит в положительную область. В связи с этим было интересно оценить возможность управления этим параметром путем изменения давления.

Увеличение значения энтропии реакций 1–12 с ростом давления (табл. 3) приводит к закономерному уменьшению свободной энергии рассматриваемых реакций. Однако отрицательное значение этих величин позволяет реализовывать эти процессы без повышения давления, или при необходимости и при пониженном давлении.

Таблица 2. Данные расчета термодинамических функций и параметров реакций 1–14 с учетом фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ}$  (B3LYP/6-311+G\*\*, 298.15 К / 1 ат.).

Значения термодинамических параметров реакций 1–14				
	$\Delta E^*$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/моль·К	$\Delta G$ , ккал/моль
1	-162.57	-60.85	-47.57	-46.66
2	-144.73	-40.06	-36.63	-29.14
3	-127.04	-19.55	-29.27	-10.82
4	-149.95	-42.54	-29.75	-33.66
5	-171.06	-63.78	-34.20	-53.58
6	-162.46	-60.81	-51.15	-45.56
7	-144.68	-40.06	-35.61	-29.44
8	-125.89	-18.49	-26.77	-10.50
9	-143.08	-35.37	-31.02	-26.12
10	-158.36	-50.31	-33.82	-40.22
11	-164.01	-55.41	-23.01	-48.55
12	-158.14	-48.92	-25.05	-41.45
13	-161.73	-53.80	-31.29	-44.46
14	-162.82	-54.85	-35.14	-44.37

\* Полная энергия реакций, соответствующая разности полных энергий продуктов и реагентов. Величина  $\Delta E$  характеризует значение энергии молекулы в минимуме на поверхности полной потенциальной энергии. При расчете термодинамических параметров  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  молекул к значению  $\Delta E$  вводятся поправки на нормальные колебания атомов при 0 К и поправки, учитывающие температуру и давление.

Таблица 3. Термодинамические параметры реакций 1–12 при температуре 773.15 К и различном давлении без учета фазового перехода  $Si_{кр.} - Si_{газ}$  (B3LYP/6-311+G\*\*).

Параметр	Давление, ат. (773.15 К)			
	1	5	10	100
	Реакция 1			
$\Delta H$ , ккал/моль	-164.15	-164.15	-164.15	-164.15
$\Delta S$ , кал/моль·К	-72.01	-65.62	-62.86	-53.71
$\Delta G$ , ккал/моль	-108.47	-113.41	-115.55	-122.62
	Реакция 2			
$\Delta H$ , ккал/моль	-145.42	-145.42	-145.42	-145.42
$\Delta S$ , кал/моль·К	-65.38	-58.98	-56.22	-47.07
$\Delta G$ , ккал/моль	-94.87	-99.82	-101.95	-109.02

		Реакция 3			
$\Delta H$ , ккал/моль	-126.92	-126.92	-126.92	-126.92	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-62.22	-55.83	-53.07	-43.92	
$\Delta G$ , ккал/моль	-78.81	-83.75	-85.89	-92.96	
		Реакция 4			
$\Delta H$ , ккал/моль	-148.80	-148.80	-148.80	-148.80	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-60.26	-53.86	-51.10	-41.95	
$\Delta G$ , ккал/моль	-102.21	-107.15	-109.29	-116.36	
		Реакция 5			
$\Delta H$ , ккал/моль	-168.90	-168.90	-168.90	-168.90	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-62.17	-55.78	-53.02	-43.87	
$\Delta G$ , ккал/моль	-120.83	-125.77	-127.91	-134.98	
		Реакция 6			
$\Delta H$ , ккал/моль	-164.03	-164.03	-164.03	-164.03	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-75.42	-69.02	-66.27	-57.12	
$\Delta G$ , ккал/моль	-105.72	-110.67	-112.80	-119.87	
		Реакция 7			
$\Delta H$ , ккал/моль	-145.36	-145.36	-145.36	-145.36	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-64.24	-57.84	-55.09	-45.96	
$\Delta G$ , ккал/моль	-95.70	-100.64	-102.77	-109.85	
		Реакция 8			
$\Delta H$ , ккал/моль	-125.82	-125.82	-125.82	-125.82	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-59.63	-53.23	-50.48	-41.33	
$\Delta G$ , ккал/моль	-79.72	-84.66	-86.79	-93.87	
		Реакция 9			
$\Delta H$ , ккал/моль	-141.75	-141.75	-141.75	-141.75	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-61.75	-55.36	-52.60	-43.45	
$\Delta G$ , ккал/моль	-94.01	-98.95	-101.08	-108.16	
		Реакция 10			
$\Delta H$ , ккал/моль	-155.69	-155.69	-155.69	-155.69	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-62.29	-55.90	-53.14	-43.99	
$\Delta G$ , ккал/моль	-107.53	-112.48	-114.61	-121.68	
		Реакция 11			
$\Delta H$ , ккал/моль	-161.23	-161.23	-161.23	-161.23	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-52.55	-46.15	-43.40	-34.26	
$\Delta G$ , ккал/моль	-120.60	-125.55	-127.68	-134.75	
		Реакция 12			
$\Delta H$ , ккал/моль	-155.22	-155.22	-155.22	-155.22	
$\Delta S$ , кал/моль·К	-55.58	-49.18	-46.63	-37.28	
$\Delta G$ , ккал/моль	-112.25	-117.20	-119.32	-126.40	

Таким образом, процессы «прямого синтеза» алкоксисиланов, алкоксигидросиланов и алкилалкоксисиланов путем взаимодействия кремния и спиртов или их эфиров термодинамически разрешены. Отрицательные значения энтальпии рассматриваемых процессов свидетельствует о возможности их реализации без существенных затрат энергии и необходимости отвода избытка тепла. При достаточных объемах производства выделяющееся тепло

может быть эффективно использовано для технических или бытовых целей.

Как уже отмечалось, алкоксисиланы способны диспропорционировать. Возможные направления этих процессов отражают схемы 15–24. В табл. 4 приведены значения  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  этих реакций, а также содержание продуктов диспропорционирования, определенное из кинетического уравнения для равновесия типа  $2A = B + C$ .

Таблица 4. Данные расчета термодинамических функций и параметров реакций 15–24 при давлении 1 ат. и различных температурах (B3LYP/6-311+G\*\*).

Параметр	Температура, К							
	298.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
Реакция 15								
$\Delta E$ , ккал/моль	-0.15							
$\Delta H$ , ккал/моль	-0.27	-0.25	-0.24	-0.24	-0.23	-0.23	-0.22	-0.22
$\Delta S$ , кал/моль·К	-3.58	-3.52	-3.50	-3.49	-3.48	-3.48	-3.47	-3.47
$\Delta G$ , ккал/моль	0.79	1.41	1.76	2.11	2.46	2.81	3.16	3.51
продукты, %	36.4	34.8	34.4	34.1	33.9	33.7	33.6	33.5

Продолжение табл. 4.

Реакция 16								
$\Delta E$ , ккал/моль	-9.45							
$\Delta H$ , ккал/моль	-10.01	-9.76	-9.68	-9.63	-9.59	-9.56	-9.54	-9.52
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-4.90	-4.23	-4.08	-3.99	-3.93	-3.90	-3.87	-3.85
$\Delta G$ , ккал/моль	-8.55	-7.76	-7.35	-6.95	-6.55	-6.16	-5.77	-5.39
продукты, %	99.8	96.9	93.6	89.7	85.5	81.4	77.6	74.1
Реакция 17								
$\Delta E$ , ккал/моль	-9.76							
$\Delta H$ , ккал/моль	-10.56	-10.27	-10.17	-10.10	-10.05	-10.01	-9.98	-9.96
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-12.05	-11.26	11.08	-10.97	-10.90	-10.85	-10.82	-10.79
$\Delta G$ , ккал/моль	-6.96	-4.94	-3.82	-2.72	-1.63	-0.54	0.54	1.63
Реакция 18								
$\Delta E$ , ккал/моль	1.81							
$\Delta H$ , ккал/моль	1.74	1.76	1.77	1.77	1.78	1.78	1.78	1.78
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-3.97	-3.91	-3.89	-3.89	-3.88	-3.88	-3.88	-3.88
$\Delta G$ , ккал/моль	2.92	3.61	4.00	4.39	4.78	5.17	5.56	5.94
продукты, %	11.3	16.8	18.8	20.3	21.5	22.4	23.2	23.9
Реакция 19								
$\Delta E$ , ккал/моль	-4.23							
$\Delta H$ , ккал/моль	-3.87	-3.92	-3.93	-3.95	-3.96	-3.98	-3.99	-4.00
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-6.35	-6.47	-6.51	-6.53	-6.56	-6.57	-6.58	-6.60
$\Delta G$ , ккал/моль	-1.98	-0.85	-0.20	0.45	1.10	1.76	2.42	3.08
продукты, %	80.1	59.3	51.9	46.5	42.6	39.6	37.3	35.4
Реакция 20								
$\Delta E$ , ккал/моль	1.01							
$\Delta H$ , ккал/моль	0.82	0.85	0.86	0.87	0.88	0.88	0.89	0.90
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-6.69	-6.62	-6.60	-6.58	-6.57	-6.56	-6.55	-6.55
$\Delta G$ , ккал/моль	2.82	3.98	4.64	5.30	5.96	6.61	7.27	7.92
продукты, %	12.1	14.6	15.5	16.1	16.6	17.0	17.3	17.6
Реакция 21								
$\Delta E$ , ккал/моль	-11.65							
$\Delta H$ , ккал/моль	-12.09	-11.85	-11.77	-11.72	-11.68	-11.65	-11.63	-11.62
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-13.48	-12.82	-12.67	-12.58	-12.53	-12.50	-12.48	-12.47
$\Delta G$ , ккал/моль	-8.07	-5.78	-4.51	-3.25	-1.99	-0.74	0.51	1.75
продукты, %	99.7	92.8	83.9	73.3	63.2	54.4	47.3	41.5
Реакция 22								
$\Delta E$ , ккал/моль	-9.63							
$\Delta H$ , ккал/моль	-9.45	-10.15	-10.05	-9.98	-9.93	-9.89	-9.85	-9.83
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-26.87	-26.05	-25.86	-25.74	-25.67	-25.62	-25.59	-25.56
$\Delta G$ , ккал/моль	-2.44	2.18	4.77	7.35	9.92	12.49	15.05	17.60
Реакция 23								
$\Delta E$ , ккал/моль	1.90							
$\Delta H$ , ккал/моль	1.94	1.98	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99
$\Delta S$ , ккал/моль·К	1.46	1.55	1.57	1.58	1.58	1.58	1.58	1.57
$\Delta G$ , ккал/моль	1.51	1.24	1.09	0.93	0.77	0.61	0.46	0.30
продукты, %	25.7	36.6	40.2	42.8	44.8	46.3	47.6	48.6
Реакция 24								
$\Delta E$ , ккал/моль	-2.11							
$\Delta H$ , ккал/моль	-1.89	-1.92	-1.93	-1.94	-1.95	-1.96	-1.97	-1.98
$\Delta S$ , ккал/моль·К	-7.61	-7.69	-7.72	-7.74	-7.75	-7.77	-7.78	-7.78
$\Delta G$ , ккал/моль	0.38	1.72	2.49	3.27	4.04	4.82	5.59	6.37
продукты, %	43.3	31.8	28.7	26.6	25.1	23.9	23.1	22.4

Анализ полученных данных свидетельствует о термодинамической возможности протекания реакций диспропорционирования алкоксисиланов в рассматриваемых системах. Во всех случаях, за исключением диспропорционирования метилдиметоксисилана, триэтокси-

силана и этилдиэтоксисилана (реакции 18, 20 и 23), общие энергии и энтальпии процессов отрицательны. Отрицательная величина энтропии реакций диспропорционирования 15–24 приводит во многих случаях к положительному значению разности свободных энергий

$\Delta G$  продуктов и реагентов (реакции 15, 18, 20, 23, 24 и отчасти 19, 21 и 22, для которых величина  $\Delta G$  меняет свой знак в рассматриваемом диапазоне температур). Но и в этом случае содержание продуктов реакции в равновесных системах достигает 36% при диспропорционировании триметоксисилана (реакция 15), 11-24% для метилдиметоксисилана (реакция 18), 35-80% для диметилдиметоксисилана (реакция 19), 12-18% для триэтоксисилана (реакция 20), 26-49% для этилдиэтоксисилана (реакция 23) и 22-43% для диэтилдиэтоксисилана (реакция 24).

Полученные данные, с другой стороны, свидетельствует о термодинамической возможности протекания обратных процессов. Некоторые из них представляют практический интерес. Например, обратная реакция схемы 19:

$$\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{Si}(\text{OCH}_3)_4 = 2(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \quad (25)$$

обеспечивает получение практически важного диметилдиметоксисилана из доступных тетраметилсилана и тетраметоксисилана. При температуре выше 200°C содержание диметилдиметоксисилана в условиях равновесия может

достигать 40–60%.

#### Выводы

1. Проведены компьютерное моделирование и расчет в приближении DFT-метода B3LYP с применением базиса 6-311+G\*\* термодинамических параметров реакций «прямого синтеза» алкоксисиланов, алкоксигидросиланов и алкилалкоксисиланов из кремния и спиртов или их эфиров.

2. Установлено, что реакции термодинамически разрешены – разность свободных энергий процессов отрицательна.

3. Показано, что термодинамическая возможность протекания процессов сохраняется и при учете фазового перехода кремния  $\text{Si}_{\text{кр.}} - \text{Si}_{\text{газ.}}$ .

4. Выявлена необходимость учета возможности выделения значительного количества тепла при реализации рассматриваемых процессов – значения энтальпии реакций отрицательны и значительны по абсолютной величине.

5. Показана термодинамическая возможность протекания реакций диспропорционирования образующихся продуктов «прямого синтеза».

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Алкоксисиланы – синтез и применение. I. Синтез алкоксисиланов / А. В. Гаврилова, А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, Е. А. Коробова // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, №1. – С. 50–58.
2. Алкоксисиланы – синтез и применение. II. «Прямой синтез», свойства и области прикладного использования / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. В. Гаврилова, Е. А. Коробова // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 3–16.
3. Горбунов, А. И. Каталитические процессы прямого синтеза мономерных соединений кремния / А. И. Горбунов // Катализ в промышленности. – 2001. – № 1. – С. 32–38.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
5. <http://www.nist.gov/>; <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.