

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ  
“ВОДА – ГЕКСАФТОРОКРЕМНИЕВАЯ КИСЛОТА – ПИПЕРИДИН”**

Чеботарев А.Н., Хома Р.Е., Рахлицкая Е.М., Титула В.Н.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, alexch@ukr.net

В работе [1] показано, что различия в механизме взаимодействия гексафторокремниевой кислоты (ГФКК) с азотсодержащими органическими основаниями – аминами (Am) определяется их строением и электронодонорной способностью. Согласно данным потенциометрического титрования в зависимости от основности моноамина на кривой титрования наблюдается один или два скачка. При титровании разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  водными растворами относительно слабых оснований с  $\text{pK}_a < 7$  наблюдается только один скачок при соотношении  $Q_{\text{H}_2\text{SiF}_6} : Q_{\text{Am}} = 1 : 2$ . В случае сильных Am с  $\text{pK}_a > 7$  (например, пиперидин) – два ярко выраженных скачка титрования при соотношении  $Q_{\text{H}_2\text{SiF}_6} : Q_{\text{Am}} = 1 : 2$  и  $1 : 6$ . Установлено, что первый скачок связан с нейтрализацией свободных протонов, согласно основности  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , а второй – при соотношении  $1 : 6$  отвечает полному гидролизу комплексного аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$ , вплоть до образования слабой кремневой кислоты.

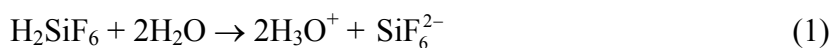
Согласно данным [2-4] в водных растворах ГФКК одновременно может существовать не менее девяти частиц, находящихся в динамическом равновесии при определенных условиях. При введении в указанные растворы таких относительно простых соединений как Am различной электронодонорной способности равновесия усложняются вследствие усиления процессов гидролиза комплексного аниона и, как отмечено в [1], возможного протекания комплексообразования с участием всех компонентов такой сложной химической системы.

В целом многообразие ион-молекулярных форм и существование динамического равновесия между ними не дает возможности обычными классическими физико-химическими методами зафиксировать полный компонентный состав химической системы “ $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{Am}$ ” и относительное содержание всех возможных форм в ней.

Поэтому при рассмотрении и анализе результатов потенциометрического титрования системы “ $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{пиперидин}$ ” [1] в настоящей работе проведено математическое моделирование, учитывающее наиболее вероятные равновесия с участием продуктов, данной кислотно-основной реакции и возможных процессов гидролиза и комплексообразования.

**Экспериментальная часть**

На основании проведенного обзора литературных данных [2] по кислотно-основным равновесиям в растворах ГФКК и их ионно-молекулярному составу, а также согласно данным, представленным авторами [3-4], следует, что взаимодействие ГФКК с аминами сопровождается рядом дополнительных процессов. Во-первых, бренстедовским взаимодействием по типу “классическая кислота – классическое основание”, сопровождающимся диссоциацией  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (1) и HF (2), как продукта гидролиза аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$ , автопротолизом воды (3), протонизацией амина (4). Во-вторых, гидролизом гексафторосиликат-иона, с образованием фторид-ионов и аквакомплексов фторзамещенного кремния различного состава: пентафторосиликата и тетрафторида кремния и на конечной стадии возможно образование ортокремневой кислоты в виде геля (5 – 7) [1]. В тоже время амин в свободной и протонированной формах участвует в образовании ионных ассоциатов с фторокомплексными анионами, а также может замещать координированную воду у пентафторида и тетрафторида кремния с образованием ионных пар либо комплексов анионного и молекулярного характера (8 – 12). Количественно характеристики первых семи равновесий достаточно широко описаны в литературе.



Количественные характеристики последних четырех равновесий, а также вероятность существования ион-молекулярных форм, участвующих в них в литературе практически не описано. Необходимость учета уравнений материального баланса по кремнию (13), фтору (14) и амину (15), условия электронейтральности (16) дает дополнительно еще четыре математических выражения (13 – 16). Таким образом, в целом получена математическая модель вышеописанных процессов, состоящая из тринадцати уравнений и пятнадцати переменных. Известно, что необходимым условием решения любой системы линейных уравнений является, по крайней мере, одинаковое количество переменных и уравнений. В нашем случае число переменных больше, чем уравнений, на два.

$$Q_{\text{Si}} = [\text{SiF}_6^{2-}] + [\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-] + [\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] + C_2 + C_{3H} + C_{3A} + C_4 + [\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}] \quad (13)$$

$$Q_F = 6[\text{SiF}_6^{2-}] + 5[\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-] + 4[\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] + C_1 + 6C_2 + 5C_{3H} + 5C_{3A} + 4C_4 \quad (14)$$

$$Q_{\text{Am}} = [\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + C_1 + 2C_2 + C_{3H} + C_{3A} + 2C_4 \quad (15)$$

$$[\text{AmH}^+] + [\text{H}^+] = 2[\text{SiF}_6^{2-}] + [\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-] + C_{3A} + [\text{F}^-] + [\text{OH}^-], \quad (16)$$

где  $Q_{\text{Si}}$ ,  $Q_F$ ,  $Q_{\text{Am}}$  – общее содержание кремния, фтора и амина, соответственно, в системе;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_{3H}$ ,  $C_{3A}$ ,  $C_4$  соответственно равны  $[\{\text{AmHF}\}]$ ,  $[\{(\text{AmH}^+)_2 \text{SiF}_6^{2-}\}]$ ,  $[\{\text{AmH}^+ \text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-\}]$ ,  $[\{\text{SiF}_5(\text{Am})^-\}]$ ,  $[\{\text{SiF}_4(\text{Am})_2\}]$

В данной работе сделано допущение, что пентафторосиликат может образовывать с амином либо анионный продукт  $\{\text{SiF}_5(\text{Am})^-\}$  – Модель 1, либо продукт нейтрального характера  $\{\text{AmH}^+ \text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-\}$  – Модель 2. Существование в смеси одновременно двух продуктов пренебрегалось. В итоге, получено две системы линейных уравнений с числом неизвестных на один больше, чем самих уравнений. В первом приближении сделана количественная характеристика состава исследуемых химических систем путем решения вышеуказанной математической системы уравнений. Установлено, что основная часть  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в водном растворе амина существует в виде гексафторосиликат-иона и молекулярного комплекса состава  $\{\text{SiF}_4(\text{Am})_2\}$ . Путем перебора указанных двух компонентов были и рассчитаны равновесия в рассматриваемых модельных химических системах.

При решении вышеуказанной математической системы уравнений, отражающих закон действующих масс, условия материального баланса и электронейтральности, находили такие значения концентраций итерационных компонентов, позволяющие с наименьшей погрешностью описать экспериментальную кривую  $Q_{\text{Am}} = f(\text{pH})$ . При этом рассматривался

функционал  $F = \sum_{i=1}^N ((Q_{Am}^{\text{э}})_i - (Q_{Am}^{\text{р}})_i) \rightarrow \min$ , где  $Q_{Am}^{\text{э}}$  и  $Q_{Am}^{\text{р}}$  – экспериментальные и расчетные количества добавленного титранта. Массив данных по потенциометрическому титрованию водных растворов ГФКК (0.01 – 0.50 М) водными растворами пиперидина (0.01 – 0.50 М) взят из ранее проведенных исследований [1].

Следует отметить, что с помощью разработанных моделей удалось математически обработать лишь те участки потенциометрических кривых, которые отвечают первому скачку титрования (рис. 1). Это указывает на то, что в разработанных моделях учтены не все возможные протекающие процессы связанные со вторым скачком титрования.

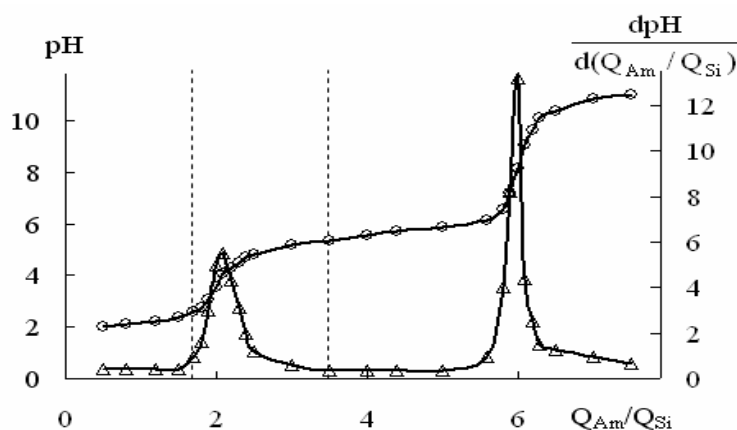


Рис. 1. Кривые рН-метрического титрования 0.10 М водного раствора  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  0.10 М водным раствором пиперидина.

(кривые 4, 4'). Описанный процесс (уравнение 17) при использовании пиперидина в качестве титранта не сопровождается дальнейшей перекоординацией у атома кремния с образованием комплекса  $\{\text{SiF}_4(\text{Am})_2\}$  (уравнение 18).



Из данных, представленных на рис. 2а, видно, что накопление пиперидина в титруемой системе сопровождается разрушением соединения  $\{(\text{AmH}^+)_2\text{SiF}_6^{2-}\}$  (кривые 1, и 1') вплоть до соотношения компонентов ( $Q_{\text{Am}}/Q_{\text{Si}} \approx 2.0$ ), за счет чего происходит резкое накопление свободных ионов гексафторосиликат-иона и катиона пиперидиния (кривые 2 и 2'). Дальнейшее прибавление титранта приводит к тому, что сразу после точки эквивалентности на кривых, описывающих относительное содержание  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{AmH}^+$  и  $\{(\text{AmH}^+)_2\text{SiF}_6^{2-}\}$ , возникают разрывы второго рода (предел слева не равен пределу справа). Кроме того, гексафторосиликат-ион в свободном виде отсутствует, и существует только в составе соединения  $\{(\text{AmH}^+)_2\text{SiF}_6^{2-}\}$ . Содержание остальных форм в титруемой системе  $< 1.0\%$ .

Согласно расчетам частичного распределения различных форм в системе “ $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{пиперидин}$ ” с помощью Модели 2 (рис. 2б) резкое изменение компонентного состава вышеупомянутой системы наблюдается лишь после точки эквивалентности ( $Q_{\text{Am}}/Q_{\text{Si}} > 2.0$ ). Необходимо отметить, что для ионов пиперидиния не характерно образования ионной пары  $\{\text{AmH}^+\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})\}^-$  с пентафторосиликат-ионами ( $N_{\{\text{AmH}^+\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})\}^-} < 1.0\%$ ) (кривые 4, 4'). Тетрафторосиликат, как продукт гидролиза  $\text{SiF}_6^{2-}$ , практически полностью входит в

На основании полученных данных были построены диаграммы компонентного состава изученных систем, например, при титровании 0.10 М водного раствора ГФКК 0.10 М водными растворами пиперидина (рис. 2).

При расчете компонентного состава по кривой потенциометрического титрования водного раствора ГФКК водным раствором пиперидина наблюдается ряд эффектов (рис. 2). При образовании анионного комплекса  $\{\text{SiF}_5(\text{Am})\}^-$  его накопление происходит только после точки эквивалентности

состав соединения  $\{\text{SiF}_4(\text{Am})_2\}$ . Описанные эффекты, очевидно, связаны с тем, что вблизи точки эквивалентности происходит существенное изменение в механизме взаимодействия в системе “ $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{пиперидин}$ ”.

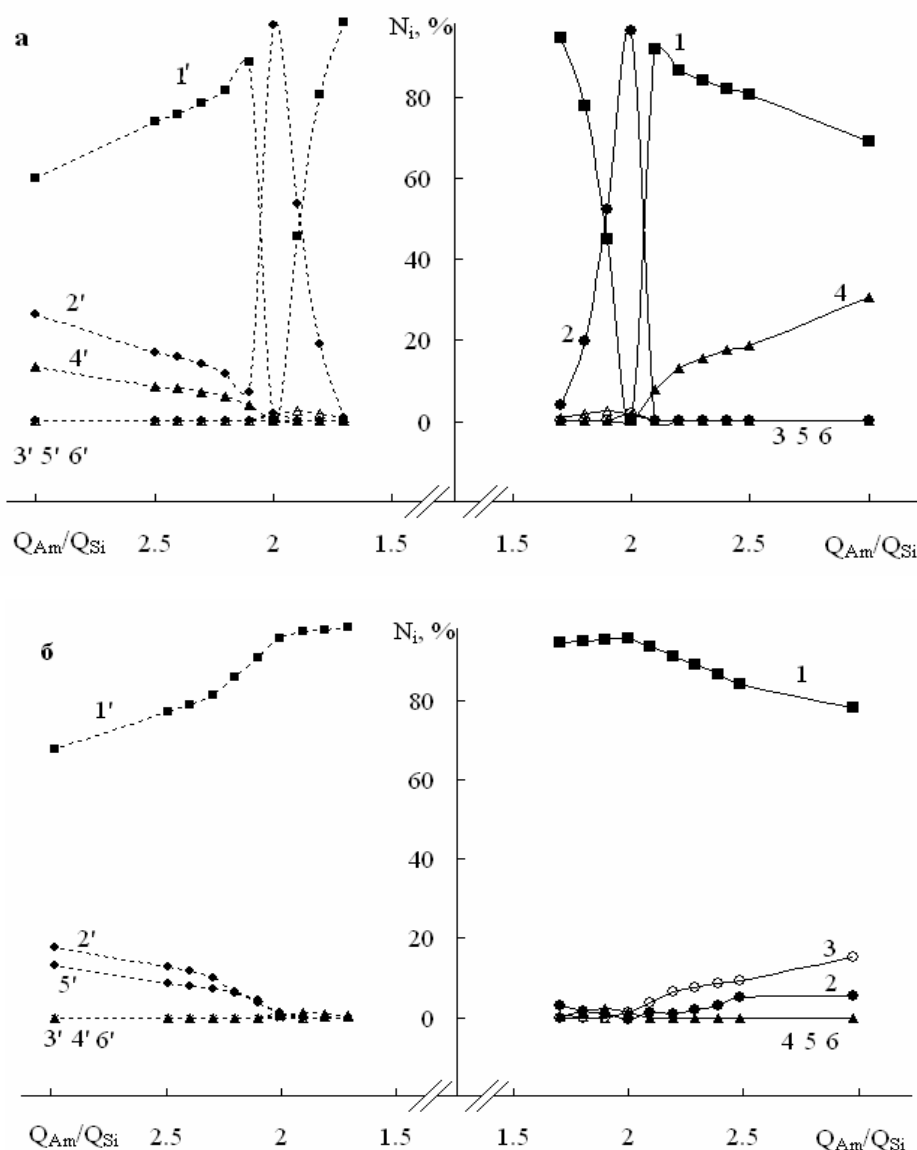


Рис. 2. Диаграммы частичного распределения различных форм в системе “ $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{пиперидин}$ ” от соотношения  $Q_{\text{Am}}/Q_{\text{Si}}$  по результатам расчета с помощью Моделей 1 (а) и 2 (б).  $N_i$  – мольная доля  $\text{SiF}_6^{2-}$  (2);  $\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  (5);  $\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  (6);  $\text{AmH}^+$  (2’);  $\text{Am}$  (3’); комплексов  $\{\text{AmHF}\}$  (6’);  $\{(\text{AmH}^+)_2\text{SiF}_6^{2-}\}$  (1, 1’);  $\{\text{SiF}_5(\text{Am})^-\}$  (4, 4’ на а);  $\{\text{AmH}^+\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-\}$  (4, 4’ на б);  $\{\text{SiF}_4(\text{Am})_2\}$  (3, 5’) относительно общего содержания Si (1-6) и Am (1’-6’) в растворе.

Следует отметить, что во всех изученных в этой работе случаях содержание продуктов гидролиза гексафторосиликат-иона: пентафторосиликат-ион и тетрафторосиликат в свободном виде ( $\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  и  $\text{SiF}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ , соответственно) незначительно. Эти формы, как правило, закомплексованы амином или его протонированной формой в виде соединений  $\{\text{SiF}_5(\text{Am})^-\}$ ,  $\{\text{AmH}^+\text{SiF}_5(\text{H}_2\text{O})^-\}$  и  $\{\text{SiF}_4(\text{Am})_2\}$ .

Таким образом, методом математического моделирования рассчитан равновесный состав системы “ $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{пиперидин}$ ” с участием различных ионно-молекулярных форм гексафторосиликат-иона и азотсодержащего органического основания – пиперидина.

- 1) Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Хома Р.Е. Качан С.В. // Вестник ОНУ, серия “Химия”. – 2005. – Т.10, №8, – С.121-130.
- 2) Чеботарев А.Н. // Вестник ОНУ, серия “Химия”. – 2003. – Т. 8, № 7. – С.46-71.
- 3) Гельмбольдт В.О. и др. // Координ.химия. – 2004. – Т.30, № 3, С. 211-218.
- 4) Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. Тетрафторид кремния в реакциях с органическими основаниями. – Одесса: Экология, 2005. – 160 с.
- 5) Чеботарев А.Н., Хома Р.Е. // Вестник ОНУ, серия “Химия”.- 2004. – Т. 9, №3. - С. 30 - 47.
- 6) Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: “Наукова думка”, 1987. – 829 с.

## QUANTUM CHEMICAL MODELING OF MEERWEIN REACTIONS. THE ROLE OF THE TRIPLET STATE OF ARENDIAZONIUM SALTS AND SPIN CATALYSIS

Bondarchuck S.<sup>1</sup>, Minaev A.<sup>2</sup>, Minaev B.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, B. Hmel'nitsky National University, Cherkassy, Ukraine

<sup>2</sup>Department of Chemistry, State University of Technology, Cherkassy, Ukraine

Diazonium salts,  $\text{YArN}_2^+ \text{X}^-$ , where Ar is aryl residue with substituent Y and X is a complex anion of low nucleophilicity, are starting reagents in Meerwein condensation reactions (chloroarylation of unsaturated compounds). have been investigated for a number of Y and X species by density functional method (DFT) with account of solvent effect by polarized continuum model (PCM). Dielectric permeability of solvent was chosen in the interval from water to acetone. Calculation of these salts in vacuum (with anions  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) provide pure covalent bound compounds with low polarity of the N-X bond. In water the phenyl diazonium salt is characterized by a large N-X distance (3.1 Å) and strong polarization. These salts have received remarkable attention as the first efficient photoinitiators for cationic polymerization [1]. In general diazonium salts are very unstable and it is difficult to extract them from water solvents. A poor thermal stability of diazonium salts often limits their use as photoinitiators for polymerization. The 4-alkyloxysubstituted diazonium salts ( $\text{Y} = \text{OC}_6\text{H}_{13}$ ) with complex anion of low nucleophilicity ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) are pretty stable in several solvents and have a good photosensitivity to UV light (315 nm).

Photolysis of the diazonium salts produces paramagnetic species which EPR spectra and hyperfine structure which are typical for both diazenyl and aryl radicals [1]. The photolysis of the diazonium salts in the presence of vinyl ethers and epoxides is accompanied by the oxidation of the monomer. Moreover, the photo-induced electron transfer starts the Meerwein-reduction of the diazonium salts, which is usually catalyzed by  $\text{CuCl}_2$  in thermal reactions. Aryl radicals can be formed also from aryl cations in the triplet state [2]. EPR measurements prove that a second radical source exists in an oxygen saturated vinyl ether solution under irradiation; this is charge-transfer complex formation [1]. In order to check these mechanisms we have calculated by time-dependent DFT the excited states of a number of aryl-diazonium cations. Their geometries were optimized in the ground and excited states, including the reduced radical forms. Comparison of the Meerwein reaction of the diazonium salts catalyzed by  $\text{CuCl}_2$  in thermal reactions with the mechanism of photo-induced cationic polymerization lead us to idea of the diazonium triplet state involvement into the mechanism of the former thermal process. This is in agreement with general ideas of spin-catalysis concept [3].

- 1) U.Muller, A. Utterodt, W. Morke, B. Deubzer, C. Herzig, J. Photochem. Photobiol. A 140, 53 (2001).
- 2) S.M. Gasper, C. Devadoss, G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc., 117, 5206 (1995).
- 3) B. Minaev, J. Mol. Catalysis. A 171, 53 (2001).