

ВПЛИВ ПРИЩЕПЛЕНИХ МЕТОКСИСИЛІЛЬНИХ ГРУП НА ВЗАЄМОДІЮ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ З ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

Є.М. Дем'яненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, В.А. Тьортих, О. М. Цендра-Боезе,
М.І. Терещ

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: Demianenko_en@ukr.net*

Методом теорії функціонала густини з функціоналами B3LYP та M06-2x, а також в межах теорії збурення Меллера–Плесета другого порядку з базисним набором 6-31G(d,p) виконані розрахунки енергетичних параметрів (енергії активації, енергетичного ефекту реакції) взаємодії метилюючого і карбоксилуючого реагента, диметилкарбонату (ДМК), з моделями поверхні кремнезему, які відтворюють різну координацію поверхневих атомів силіцію. Розрахунками показано, що незалежно від розміру моделі поверхні найбільш термодинамічно ймовірнішими є ті маршрути, які передбачають атаку атома Оксигену молекули ДМК поверхневого атома Si, оточеного більшою кількістю кремнійкисневих тетраедрів. При оцінці впливу раніше прищеплених до поверхні кремнезему метоксигруп з використанням моделей з різною кількістю груп –OCH₃ встановлено, що атака естерного атома Оксигену молекули ДМК відбувається на поверхневий атом Si, який зв'язаний лише з силанольними групами і знаходиться біля сусіднього атома силіцію, до якого прищеплені метоксигрупи. Одержані результати свідчать, що з кожною прищепленою метоксигрупою зростає енергетичний ефект відповідної стадії. Це корелює з експериментальними даними, згідно яких реакція метоксильовання поверхні кремнезему ДМК проходить при підвищених температурах.

Ключові слова: *диметилкарбонат, поверхня кремнезему, маршрут реакції, метод теорії функціоналу густини, кластерне наближення, енергія активації, енергетичний ефект реакції.*

Вступ

Диметилкарбонат (ДМК), що є ефективним метилюючим і карбоксилуючим реагентом [1, 2], виявився також активним і при деструкції поліорганосилоксанів [3] та силоксанових містків поверхневого шару кремнезему [4, 5]. В [6] показано, що хемосорбція (H₅C₂O)₂C=O на поверхні дегідратованого кремнезему інтенсивно відбувається при температурах вище 200 °С з утворенням прищеплених –OC₂H₅ груп. Відомо також [2], що кінцевими продуктами взаємодії кремнеземів з діалкілкарбонатами при підвищених температурах і в присутності каталізаторів [7, 8] є відповідні тетраалкоксисилани. У зв'язку з цим важливо встановити, як поява в поверхневому шарі прищеплених алкоксигруп впливає на подальше алкоксильовання поверхні кремнезему. Найбільш ефективними в цьому відношенні є методи квантової хімії, які дають змогу проаналізувати просторову будову і енергетичні характеристики вихідних реагентів (IR), перехідних станів (TS) та продуктів реакції (RP) для більшості хімічних перетворень, зокрема це стосується і особливостей взаємодії поверхні кремнезему з ДМК. В роботі [9] методами квантової хімії показана можливість реалізації трьох механізмів взаємодії ДМК з полідиметилсилоксаном. З'ясовано, що найбільш імовірною є синхронна атака атома карбону карбонільної групи молекули ДМК на атом Оксигену силоксанового містка

полідиметилсилоксану і атома Оксигену диметилкарбоната на атом силіцію кремнійорганічного полімеру. Проте особливості подальшої взаємодії частково метоксильованої молекули полідиметилсилоксану з наступними молекулами ДМК залишаються нез'ясованими.

Тому метою даної роботи є встановлення методами комп'ютерного моделювання найбільш імовірного механізму взаємодії ДМК з моделлю поверхні кремнезему, а також імовірних центрів послідовної атаки молекулою ДМК поверхні кремнезему, алкоксильованої на попередніх стадіях, що передбачає необхідність визначення рівноважної структури комплексів вихідних речовин та продуктів реакції, а також відповідних їм комплексів перехідних станів можливих механізмів реакції.

Методи дослідження

Моделювання можливого впливу існуючих на поверхні кремнезему метоксигруп на наступні стадії алкоксилування проведено на прикладі взаємодії олігомерів силікатної кислоти з молекулами диметилкарбонату. Всі розрахунки виконано за допомогою програми GAMESS (US) [10] в межах теорії збурення Меллера–Плесета другого порядку [11]. Для верифікації методу розрахунку також було змодельовано один із шляхів взаємодії в межах теорії функціонала густини (DFT) з функціоналами B3LYP [12, 13] та M06-2x [14]. В усіх випадках використовувався базисний набір 6-31G(d,p).

Енергія активації реакцій (E_{act}) визначалася як різниця між значеннями повної енергії перехідного стану і передреакційного комплексу вихідних речовин з врахуванням енергії нульових коливань

$$E_{act} = E_{ZPE}(TS) - E_{ZPE}(IR),$$

а енергетичний ефект реакції (E_{react}) за формулою

$$E_{react} = E_{ZPE}(RP) - E_{ZPE}(IR),$$

де $E_{ZPE} = E_{tot} + ZPE$, E_{tot} – повна енергія відповідної оптимізованої структури, а енергія нульових коливань (ZPE) розраховувалась, виходячи з матриці Гессе для кожної системи.

Рівноважні просторові структури молекул реагентів та продуктів реакцій, а також конфігурації перехідних станів були знайдені мінімізацією норми градієнту енергії. Стаціонарність енергетичних мінімумів оптимізованих структур доведена відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе (матриць силових констант), тоді як наявність перехідних станів підтверджувалася існуванням перехідного вектора ($i\nu$) згідно з теоремою Маррелла–Лейдлера [15]. Відповідність між структурами передреакційного комплексу, перехідного стану та продуктів реакції встановлена розрахунками методом внутрішньої координати реакції (IRC) [16].

Слід підкреслити, що під величиною $E_{ZPE}(IR)$ розуміється енергія передреакційного комплексу вихідних речовин, а не сума їх загальних енергій. Аналогічно $E_{ZPE}(RP)$ – енергія комплексу продуктів реакції, а не сума їх загальних енергій.

Результати і обговорення

Встановлення найбільш імовірного механізму взаємодії молекул ДМК з поверхнею кремнезему

Виходячи з уяви про розподіл заряду в молекулі ДМК та в системі, яка була вибрана за модель поверхні кремнезему (молекула дисилікатної кислоти), запропоновано чотири можливі схеми взаємодії між ними (рис. 1). Як і в роботі [9], розглянуто лише ті схеми взаємодії, результатом яких є розрив силоксанового зв'язку і утворення на поверхні прищеплених $-OSi_3$ груп.

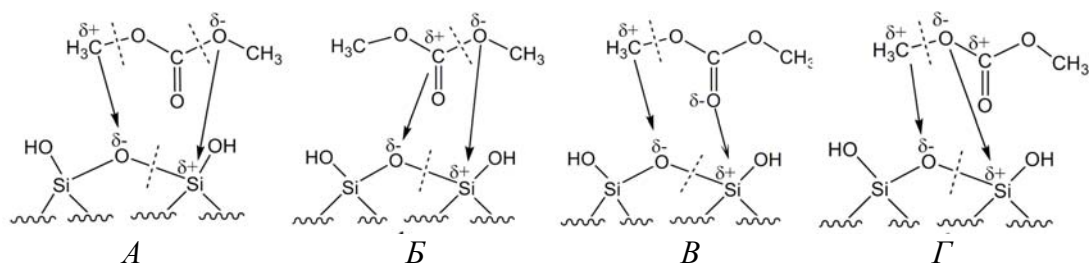


Рис. 1. Схеми можливої атаки молекулою диметилкарбонату модельного фрагменту поверхні кремнезему.

Згідно із схемою *A* атом карбону метильної групи молекули ДМК атакує атом Оксигену силоксанового містка моделі поверхні кремнезему, а атом Оксигену іншої метоксильної групи молекули ДМК взаємодіє із атомом силіцію, внаслідок чого може розірватися зв'язок С–О між метильною групою і естерним атомом Оксигену молекули ДМК, а також зв'язок Si–O силоксанового містка і сусідні кремнійкисневі тетраедри поверхні віддаляються один від одного (рис. 1, *A*).

По схемі *B* атом карбону карбонільної групи молекули ДМК координує атом Оксигену силоксанового містка, а її естерний атом Оксигену атакує атом силіцію моделі поверхні кремнезему (рис. 1, *B*).

Згідно з третьою можливою схемою *B* атом карбону метильної групи молекули ДМК атакує атом Оксигену силоксанового містка моделі поверхні кремнезему, а атом Оксигену її карбонільної групи утворює зв'язок з атомом силіцію (рис. 1, *B*).

Четверта розглянута схема *Г* полягає в тому, що атом карбону метильної групи молекули ДМК атакує атом Оксигену силоксанового містка, а естерний атом Оксигену цієї метильної групи координується до атома силіцію (рис. 1, *Г*).

Результати розрахунків методом MP2 взаємодії молекули ДМК з молекулою дисилікатної кислоти, вибраної за модель поверхні кремнезему (модель 1), показали, що із чотирьох, представлених на рис. 1 маршрутів реакції, реалізується тільки схема *A*, оскільки для схем *B*, *B* та *Г* не вдалось локалізувати перехідні стани. Для схеми *A* була знайдена структура перехідного стану і за допомогою методу *IRC* локалізовані рівноважні структури комплексів вихідних сполук та продукти реакції (рис. 2). Відсутність стаціонарних точок на поверхні потенціальної енергії, які відтворюють структуру інтермедіату згідно із схемою *A*, свідчить, що відповідний механізм є одностадійним, тобто при атаці молекулою ДМК моделі поверхні кремнезему утворюється циклічний шестичленний перехідний стан, реалізація якого підтверджується наявністю уявної власної частоти $i397.5 \text{ cm}^{-1}$ гессіану. Відповідний перехідний вектор вказує на можливий подальший синхронний розрив двох ковалентних зв'язків С–О між метильною групою і естерним атомом кисню та біля карбонільної групи молекули ДМК, а також зв'язку Si–O силоксанового містка з утворенням молекули CO_2 та прищепленої до атома силіцію поверхні $-\text{OCH}_3$ групи. Енергія активації цього процесу становить 282.4 кДж/моль, а $E_{\text{react}} = +38.2$ кДж/моль, тобто реакція є ендотермічною, що якісно узгоджується з експериментальними даними, оскільки взаємодія ДМК з поверхнею кремнезему відбувається при температурі близько 500 К [17]. Тому в подальших розрахунках розглядається саме ця схема (рис. 1 *A*) алкоксилування поверхні кремнезему.

Для даної схеми було проведено також моделювання комплексу вихідних речовин, перехідного стану і продуктів реакції методом DFT із застосуванням різних функціоналів (див. таблицю). Аналіз отриманих результатів свідчить, що при використанні менш часозатратних методів на основі методу DFT величини E_{act} і E_{reac} даного процесу залишаються співрозмірними з результатами, що одержані досить довготривалими розрахунками методом на основі теорії збурень. Тому в подальшому при розгляді

подібних об'єктів був застосований метод B3LYP/6-31G(d,p), як такий, що адекватно відтворює енергетичні параметри досліджуваних механізмів реакції і є найшвидшим в порівнянні з двома іншими.

Таблиця. Енергетичні параметри взаємодії молекули диметилкарбонату з дисилікатною кислотою, одержані різними методами

Метод розрахунку	Енергія активації, E_{act} , кДж/моль	Енергетичний ефект реакції, E_{react} , кДж/моль
MP2	282.4	38.2
DFT (B3LYP)	310.3	3.6
DFT (M06-2x)	327.6	27.5

Вплив ступеня координації поверхневих атомів силіцію на енергетичні параметри реакції алкоксилування поверхні кремнезему

Оскільки поверхня кремнезему є мінливою з великою кількістю розгалужених ланцюгів, елементарними ланками яких є кремнійкисневі тетраедри [18, 19], то було необхідним встановити особливості взаємодії молекули ДМК з поверхневими атомами силіцію різної координації. Важливо було з'ясувати, яка реакція відбувається з меншими значеннями E_{act} і E_{react} , та в якій приймає участь кремнійкисневий тетраедр, зв'язаний з поверхнею лише одним силосановим зв'язком, чи поверхневий кремнійкисневий тетраедр, закріплений на поверхні трьома силосановими зв'язками. Для цього було розглянуто моделі поверхні кремнезему з різною кількістю кремній-кисневих тетраедрів, які відтворюють різну координацію поверхневих атомів (рис. 2, 3, а).

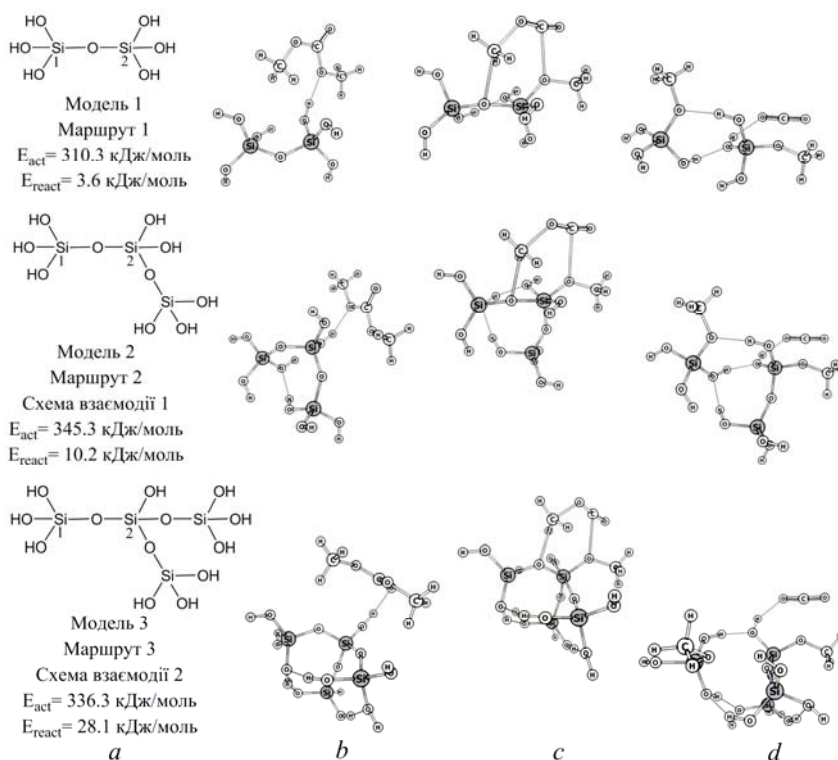


Рис. 2. Структурні формули моделей поверхні кремнезему (а), відповідні їм рівноважні структури комплексів вихідних речовин (b), продуктів реакції (d) та структури комплексів перехідних станів (c) реакції молекули ДМК з моделями поверхні кремнезему, яка перебігає згідно із схемою А за маршрутами 2 та 4.

Зміна координації поверхневих атомів відтворювалась послідовним заміщенням в молекулі дисилікатної кислоти силанольних груп на групи $-\text{Si}(\text{OH})_3$ біля одного атома силіцію (атом 2 на рис. 2), в результаті чого отримуються моделі 2 та 3.

При використанні моделі 2 в рамках схеми *a* можливі два варіанти – атака атома карбону молекули ДМК на атом Оксигену силоксанового зв'язку супроводжується атакою атома Оксигену молекули ДМК як на атом Si(1) кінцевої групи (маршрут 2), так і на атом Si(2) (маршрут 4). Аналогічна ситуація має місце і щодо взаємодії молекули ДМК з моделлю 3 поверхні кремнезему. Маршрути 3 та 5 моделюють взаємодію молекули ДМК з кремнійкисневим тетраедром зв'язаного з силантриольною групою ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) поверхні кремнезему (маршрути 3 і 5).

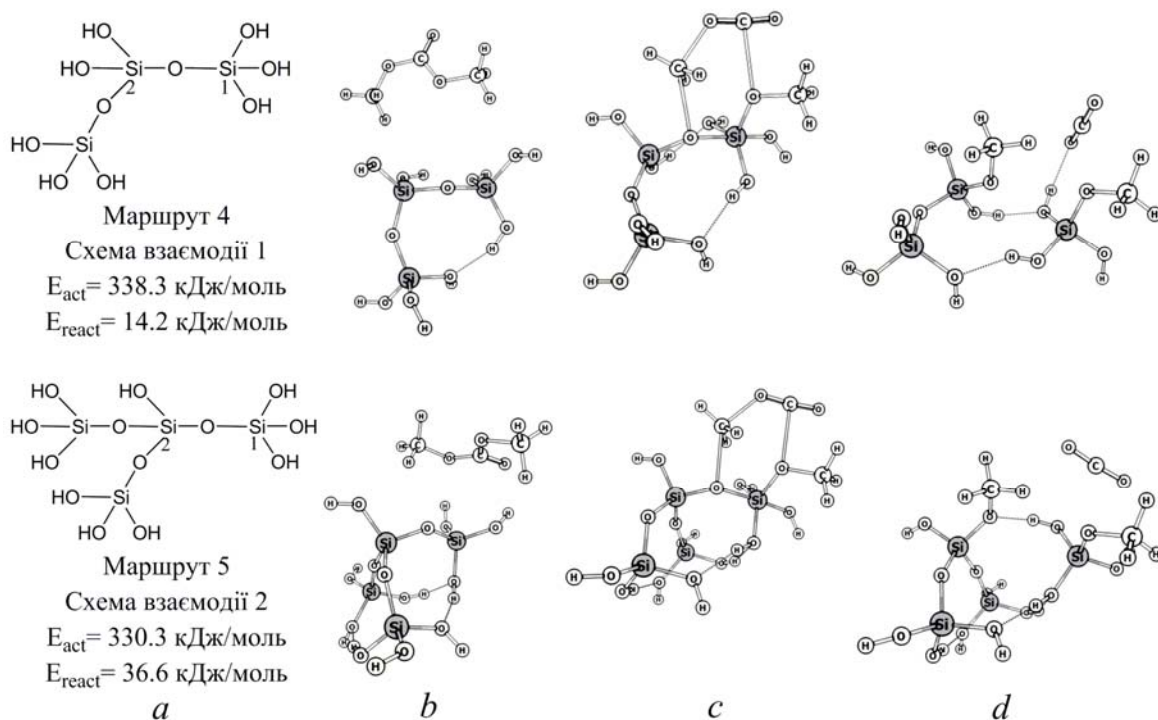


Рис. 3. Структурні формули моделей поверхні кремнезему (*a*), відповідні їм рівноважні структури комплексів вихідних речовин (*b*), продуктів реакції (*d*) та структури комплексів перехідних станів (*c*) реакції молекули ДМК з моделями поверхні кремнезему, яка перебігає згідно із схемою *A* за маршрутами 3 та 5.

Згідно з отриманими даними розрахунків реакції алкоксилування з використанням зазначених вище моделей поверхні кремнезему (див. рис. 2, 3) величини енергії активації для розглянутих чотирьох маршрутів відрізняються несуттєво; максимальне її значення є для маршруту 2, яке становить 345 кДж/моль, а мінімальне (330 кДж/моль) для маршруту 5. Заміна однієї із силанольних груп атома Si(2) на групу $-\text{Si}(\text{OH})_3$ приводить до зменшення енергії активації на 9 кДж/моль при порівнянні маршрутів 2 та 3 (рис. 2). Аналогічне зменшення E_{act} на 8 кДж/моль, спостерігається при порівнянні маршрутів 4 та 5 (рис. 3). Однак протилежна залежність має місце при порівнянні величин енергетичного ефекту цих чотирьох реакцій. Перехід від схеми 1 до схеми 2 приводить до зростання E_{react} по маршруту 3 в порівнянні з маршрутом 2 на 18 кДж/моль. Ендотермічний ефект маршруту 5 в порівнянні з маршрутом 4 зростає на 22.4 кДж/моль (див. рис. 2, 3). Крім цього, незалежно від кількості кремнійкисневих тетраедрів ($-\text{Si}(\text{OH})_3$ груп) біля атома Si(2), тобто незалежно від розміру моделі поверхні кремнезему, термодинамічно ймовірніші є ті маршрути, в яких атом Оксигену молекули ДМК атакує атом поверхні кремнезему, оточений більшою кількістю кремнійкисневих тетраедрів.

При порівнянні впливу розміру моделі поверхні на енергетичні параметри маршрутів 1 – 5 видно (див. рис. 2, 3), що зі збільшенням розміру моделі зростає енергетичний ефект реакції, однак подібна чітка тенденція не проявляється для E_{act} .

Послідовне алкоксилювання на поверхні кремнезему молекулою диметилкарбонату

Для оцінки впливу вже прищеплених до поверхні кремнезему метоксигруп на енергетичні характеристики реакцій подальшого алкоксилювання використано моделі на основі дисилікатної кислоти, в яких силанольні групи послідовно заміщалися на групи $-OCH_3$. Спочатку було розглянуто два маршрути (рис. 4, маршрути 6 та 7) реакції взаємодії молекули ДМК з моделлю поверхні кремнезему, що відтворювалась молекулою дисилікатної кислоти, в якій одна із силанольних груп заміщувалась метоксигрупою. Ці два маршрути відрізняються один від одного тим, що згідно з маршрутом 6 атака атома Оксигену молекули ДМК відбувається на атом Si(1), а згідно з маршрутом 7 на атом Si(2), з яким зв'язана метоксигрупа. Оскільки відповідні моделі містять однакову кількість реагуючих атомів, можна порівняти енергетичні параметри реакцій за маршрутами 6 та 7. Встановлено, що для обох маршрутів значення енергії активації майже однакові і складають 332.4 та 331.0 кДж/моль відповідно, однак величини енергетичного ефекту, будучи додатними, значно відрізняються (див. рис. 4). Для маршруту 6 E_{reac} становить 26.3 кДж/моль, а для маршруту 7 – 3.9 кДж/моль, що свідчить про високу ймовірність перебігу реакції за останнім маршрутом. Однак, порівнюючи ці величини з аналогічними для маршруту 1, видно, що E_{act} приблизно на 20 кДж/моль є вищою для обох маршрутів 6 та 7, але енергетичний ефект реакції для маршруту 7 майже такий самий, що і для маршруту 1, тобто для реакції у випадку моделей поверхні кремнезему без прищеплених метоксигруп. Отже, аналіз результатів розрахунків свідчить, що атака естерного атома Оксигену молекули ДМК, відбувається на атом Si(1), який зв'язаний лише з силанольними групами, але знаходиться біля сусіднього атома Si(2), до якого прищеплені метоксигрупи. Одночасно з цим метильна група молекули ДМК приєднується до атома Оксигену силоксанового містка, внаслідок чого розривається зв'язок O–Si(1) (рис. 4).

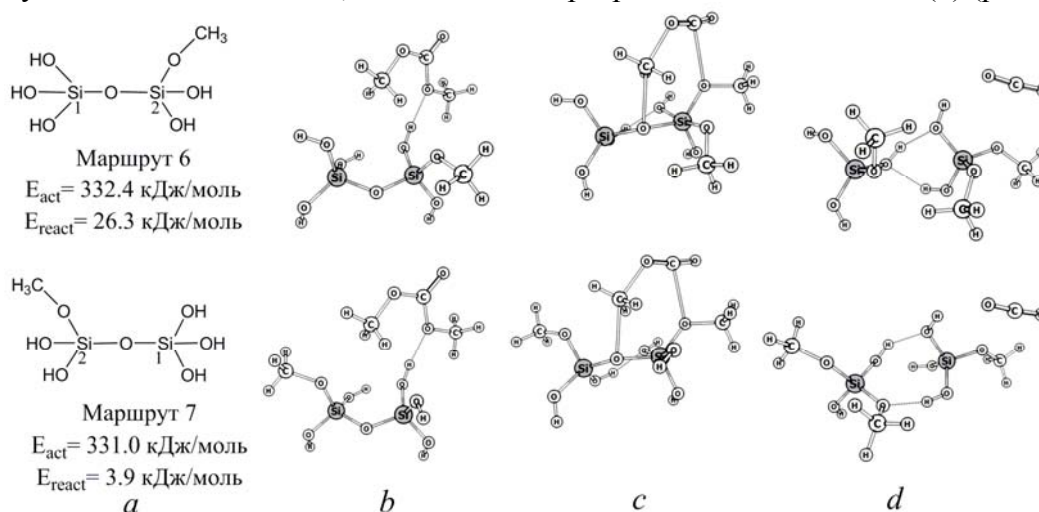


Рис. 4. Структурні формули моделей поверхні кремнезему з прищепленими метоксигрупами (a), відповідні їм рівноважні структури комплексів вихідних речовин (b), продуктів реакції (d) та структури комплексів перехідних станів (c) реакцій молекули ДМК з однократно метоксильованою моделлю поверхні кремнезему.

Для підтвердження сформульованого вище припущення, розглянуто аналогічні маршрути реакції за участі моделі поверхні кремнезему, в якій біля одного із атомів силіцію дві силанольні групи заміщено на метоксигрупи з метою встановлення впливу

прищеплених метоксигруп на подальшу взаємодію молекули ДМК з поверхнею кремнезему (маршрути 8 та 9). Для порівняння розглянуто цю ж реакцію, але для похідної дисилікатної кислоти, в якій всі силанольні групи були заміщені на метоксигрупи, і результатом її взаємодії з молекулою ДМК є дві молекули тетраметоксисилану (маршрут 10) (рис. 5).

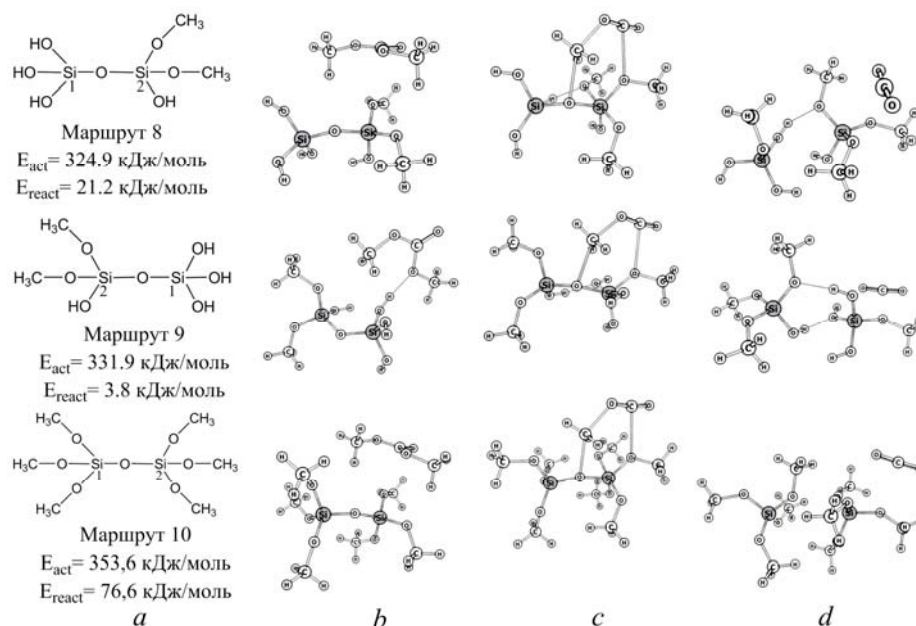


Рис. 5. Структурні формули моделей поверхні кремнезему з прищепленими метоксигрупами (a), відповідні їм рівноважні структури комплексів вихідних речовин (b), продуктів реакції (d) та структури комплексів перехідних станів (c) реакції молекули ДМК з двократно метоксильованою поверхнею кремнезему.

Із порівняння величини енергії активації маршрутів 8 та 9 видно, що, як і для маршрутів 6 та 7, енергії активації майже однакові і відрізняються лише на 5 кДж/моль, та становлять 325.0 і 332.0 кДж/моль відповідно. При порівнянні енергетичних ефектів маршрутів 8 та 9 видно, що для маршруту 9 величина E_{react} є меншою на 17.0 кДж/моль від аналогічної величини для маршруту 8, і становить 3.8 кДж/моль, що майже співпадає з енергетичним ефектом для маршруту 7, де в моделі кремнезему лише одна силанольна група була заміщена на метоксильну (3.9 кДж/моль). Ці результати підтверджують раніше встановлений факт, що енергетичний ефект реакції взаємодії молекули ДМК з поверхнею кремнезему при зростанні на ній кількості прищеплених метоксигруп підвищується, тобто має місце так зване прогресивне алкоксилування. Для детальнішого розгляду прогресивного алкоксилування поверхні кремнезему з повністю заміщеними силанольними групами на метоксильні розглянуто маршрут 10. Як було встановлено, енергія активації для нього є найбільшою із всіх розглянутих і становить 353.6 кДж/моль, що майже на 40 кДж/моль більше, ніж для моделі кремнезему з незаміщеними силанольними групами (маршрут 1). Те саме стосується і величини енергетичного ефекту маршруту 10. Він також є найвищим серед усіх і становить 76.6 кДж/моль, що на 73 кДж/моль більше за аналогічну величину для маршруту 1. Це також підтверджує експериментальний факт [12] щодо ендотермічності даного процесу і те, що він може відбуватись не до кінця, оскільки із кожною прищепленою метоксигрупою збільшується ступінь ендотермічності процесу алкоксилування аж до максимального значення для останньої стадії (маршрут 10).

Висновки

Із залученням методу теорії функціонала густини в рамках кластерного наближення розраховані енергетичні параметри енергії активації, енергетичного ефекту реакції найбільш імовірних маршрутів взаємодії молекули диметилкарбонату з моделями поверхні кремнезему різного складу та розміру. Показано, що при використанні як моделей поверхні кремнезему з однією, чи двома групами $-\text{OSi}(\text{OH})_3$ біля одного атома Si молекули дисилікатної кислоти, термодинамічно найбільш ймовірнішими є ті маршрути, в яких атом Оксигену молекули диметилсилоксану атакує атом моделі поверхні кремнезему, оточений більшою кількістю кремній-кисневих тетраедрів.

Проведена оцінка впливу наявності на поверхні кремнезему метоксигруп на маршрут і енергетику подальшого її метоксилювання. Встановлено, що з кожною наступною прищепленою $-\text{OCH}_3$ групою, енергетичний ефект відповідної стадії зростає. Згідно з одержаними результатами найбільше значення енергетичних параметрів поверхні притаманне для повного метоксилювання поверхні, що відповідає експериментально одержаним даним, за якими ця реакція проходить при підвищених температурах.

Література

1. *Liu Li-Yang, Cho M. J., Sathitsuksanoh N. et al.* Uniform chemical functionality of technical lignin using ethylene carbonate for hydroxyethylation and subsequent greener esterification // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – V. 6, No 9. P. 12251–12260.
2. *Ono Y.* Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions // *Catalysis Today.* – 1997. - V. 35. - P. 15-25.
3. *Okamoto M., Suzuki S., Suzuki E.* Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2004. - V. 261, No 2. - P. 239-245.
4. *Protsak I., Henderson I.M., Tertykh V. et al.* Cleavage of organosiloxanes with dimethyl carbonate: a mild approach to graft-to-surface modification // *Langmuir.* – 2018. – V. 34, No 33. – P. 9719-9730.
5. *Процак І.С., Пахлов Є.М., Тьортух В.А.* Особливості хемосорбції диметилкарбонату поверхнею кремнезему // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2016. - Т. 17, № 1. - С. 88-92.
6. *Protsak I., Pakhlov E., Tertykh V. et al.* A new route for preparation of hydrophobic silica nanoparticles using a mixture of poly(dimethylsiloxane) and diethyl carbonate // *Polymers.* – 2018. –V. 10, No 2. – P. 116-129.
7. *Арико Ф., Тундо П.* Диметилкарбонат — современный "зеленый" реагент и растворитель // *Успехи химии.* – 2010 – Т. 79. – С. 532–543.
8. *Tundo P.* New developments in dimethyl carbonate chemistry // *Pure Appl. Chem.* – 2001. - V. 73, No 7. - P. 1117-1124.
9. *Demianenko E.M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. et al.* Quantum chemical study on interaction of dimethyl carbonate with polydimethylsiloxane // *CPTS.* - 2014. V. 5, No 4. – P. 473–479.
10. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.
11. *Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J.* MP2 energy evaluation by direct methods // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – V. 153. – P. 503.
12. *Becke A. D.* Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. P. 5648-5652.
13. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
14. *Zhao Y., Truhlar D. G.* The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class

- functionals and 12 other functionals // *Theor Chem Account*. – 2008. - V. 120, No 1–3. – P. 215–241.
15. *Wales D. J., Berry R. S.* Limitations of the Murrell-Laidler theorem // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88. – P. 543-544.
 16. *Fukui K.* The path of chemical reactions – the IRC approach // *Acc. Chem. Res.* – 198. – V. 114. – P. 363-368.
 17. *Protsak I.S., Tertykh V.A., Goncharuk O.V. et al.* Hydrophobization of the fumed silica surface with polydimethylsiloxanes in the presence of alkyl carbonates // *CPTS*. – 2014. - V.5, No 2. - P. 226-235.
 18. *Iler R. K.* The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica // Wiley – V. 1. - 1979. – 405 p.
 19. *Гребенюк А.Г., Кравченко А.А., Лобанов В.В.* Моделювання структури кремнезему методами квантової хімії (огляд) // *ФХТТ*. – 2009. - Т. 10, № 4. - С. 833-847.

References

1. Liu Li-Yang, Cho M. J., Sathitsuksanoh N., Sudi p Chowdhury, Scott Rennecker. Uniform chemical functionality of technical lignin using ethylene carbonate for hydroxyethylation and subsequent greener esterification. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. **6**(9): 12251
2. Ono Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions. *Catal. Today*. 1997. **35**(1–2): 15.
3. Okamoto M., Suzuki S., Suzuki E. Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts, *Appl. Catal. A*. 2004. **261**(2): 239.
4. Protsak I.S., Henderson I.M., Tertykh V., Wen Dong, Zi-Chun Le. Cleavage of organosiloxanes with dimethyl carbonate: a mild approach to graft-to-surface modification. *Langmuir*. 2018. **34**(33): 9719.
5. Protsak I. S., Pakhlov E. M., Tertykh V.A. Peculiarities of chemisorption of dimethyl carbonate on silica surface. *PCSS*. 2016. **17**(1): 88. [in Ukrainian].
6. Protsak I., Pakhlov E., Tertykh V. A New Route for Preparation of Hydrophobic Silica Nanoparticles Using a Mixture of Poly(dimethylsiloxane) and Diethyl Carbonate. *Polymers*. 2018. **10**(2): 116.
7. Aricò F., Tundo P. Dimethyl carbonate as a modern green reagent and solvent. *Russ. Chem. Rev.* 2010. **79**: 479.
8. Tundo P. New developments in dimethyl carbonate chemistry. *Pure Appl. Chem.* 2001. **73**(7): 1117.
9. Demianenko E.M., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Tertykh V.A., Protsak I.S., Bolbukh Yu.M., Kozakevych R.B. Quantum chemical study on interaction of dimethyl carbonate with polydimethylsiloxane. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2014. **5**(4): 473.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki Sh., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su Sh., Windus Th.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
11. Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M.J. MP2 energy evaluation by direct methods. *Chem. Phys. Lett.* 1988. **153**(6): 503.
12. Becke A.D. Density functional thermo-chemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
13. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988. **37**(2): 785.
14. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and

- transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Account.* 2008. **120**(1–3): 215.
15. Wales D.J., Berry R.S. Limitations of the Murrell-Laidler theorem. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. **88**(4): 543.
 16. Fukui K. The path of chemical reactions – the IRC approach. *Acc. Chem. Res.* 1981. **14**(12): 363.
 17. Protsak I.S., Tertykh V.A., Goncharuk O.V. Hydrophobization of the fumed silica surface with polydimethylsiloxanes in the presence of alkyl carbonates. *CPTS.* 2014. **5**(2): 226.
 18. Iler R.K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.* (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979).
 19. Grebenyuk A.G., Kravchenko A.A., Lobanov V.V. Simulation of silica surface structure by quantum chemical methods (Review). *PCSS.* 2009. **10**(4): 833 [in Ukrainian].

ВЛИЯНИЕ ПРИВИТЫХ МЕТОКСИЛИЛЬНЫХ ГРУПП НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА С ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

**Е.Н. Демяненко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов, В.А. Тёртых, О. М. Цендра-Боезе,
М. И. Терец**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: Demianenko_en@mail.ru*

Методом теории функционала плотности с функционалами B3LYP и M06-2x, а также методом теории возмущения Меллера-Плесета второго порядка с базисным набором 6-31G(d,p) выполнены расчеты энергетических параметров (энергии активации и энергетического эффекта реакции) взаимодействия метилирующего и карбоксилирующего реагента, диметилкарбоната (ДМК), с моделями поверхности кремнезема, которые воспроизводят разную координацию поверхностных атомов кремния. Показано, что независимо от размера модели поверхности термодинамически вероятнее те маршруты, которые предусматривают атаку атома кислорода молекулы ДМК на атом Кремния поверхности, окруженного большим количеством кремнийкислородных тетраэдров. При оценке влияния ранее привитых к поверхности кремнезема метоксигрупп при использовании моделей с разным количеством групп –OCH₃ установлено, что атака эфирного атома кислорода молекулы ДМК происходит на поверхностный атом Si, который связан только с силанольными группами и расположен возле соседнего атома кремния, к которому привиты метоксигруппы. Полученные результаты свидетельствуют, что с каждой последующей привитой метоксигруппой растет энергетический эффект соответствующей стадии. Это коррелирует с экспериментальными данными, согласно которым реакция метоксилирования поверхности кремнезема ДМК происходит при повышенных температурах.

Ключевые слова: диметилкарбонат, поверхность кремнезема, маршрут реакции, метод теории функционала плотности, кластерное приближение, энергия активации, энергетический эффект реакции.

INFLUENCE OF GRAFTED METHOXYSYLYL GROUPS ON THE INTERACTION OF THE SILICA SURFACE WITH DIMETHYL CARBONATE

E.M. Demianenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov, V.A. Tertykh, O.M. Tsendra-Boese, M.I. Terets

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: Demianenko_en@ukr.net*

The density functional theory method with B3LYP and M06-2x functionals as well as the limits of the second order Møller-Pleset perturbation theory with the basis set 6-31G(d,p) was used to calculate energy parameters (activation energy and reaction energy effect) of the interaction of the methylating and carboxylating reagent, dimethyl carbonate (DMC), with models of silica surface, which reproduce different coordination of surface silicon atoms. It is shown that, regardless of the size of the surface model, thermodynamically more likely are the routes that involve the attack of the oxygen atom by the DMC molecule of the surface Si atom surrounded by a large number of silicon-oxygen tetrahedra. When assessing the influence of the methoxy group previously grafted onto the silica surface using models with different number of –OCH₃ groups, it has been found that the attack of the ether atom of the DMC molecule on the surface Si atom, which is associated only with the silanol groups and is located next to the silicon atom to which the methoxy groups were grafted. The results show that with each grafted methoxy group, the energy effect of the corresponding stage increases. This correlates with the experimental data, according to which the methoxylation reaction of the surface of silica with DMC occurs at elevated temperatures.

Keywords: *dimethyl carbonate, silica surface, reaction mechanism, density functional theory method, cluster approach.*