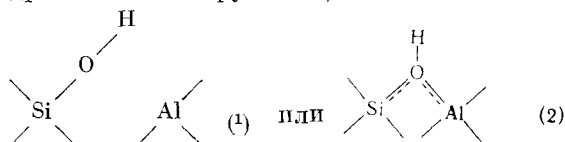


В. А. СЕРЕГИНА, В. И. ЛЫГИН, З. В. ГРЯЗНОВА

РАСЧЕТ РАСШИРЕННЫМ МЕТОДОМ ХЮККЕЛЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР ОСТОВА ЦЕОЛИТА

(Представлено академиком В. И. Спицыным 18 IX 1975)

Считается, что протонодонорные свойства декатионированных цеолитов определяются гидроксильными группами, связанными с остовом по схеме



При этом предполагается, что группы OH образуются в результате атаки протона на связи Si—O—Al каркаса цеолита.

В данной работе расширенным методом Хюккеля (р.м.Х.) проведен расчет гидроксилсодержащих модельных структур, образующихся при взаимодействии протона с остовом цеолита. Как и в ⁽³⁾, использован кластерный подход. Для расчета были взяты кластер Si₂O₇ и заряженный кластер [SiAlO₇]⁻¹, состоящие из двух тетраэдров, расположенных в соответствии с геометрией решетки тридимита ($r_{\text{Si-O}}=1,54 \text{ \AA}$, $\angle \text{SiOAl}=180^\circ$) ⁽⁴⁾. Расчет проводился р.м.Х. по программе, описанной в ⁽⁵⁾. Значения слейтеровских экспонент атомных орбиталей и потенциалы ионизации взяты из ^(6, 7). Вследствие обрыва связей на границах кластера, расчет дал неудовлетворительное распределение заряда на атомах (в частности, на атоме кислорода связи Si—O—Al был получен заряд +0,58). Поэтому в дальнейшем расчеты производились для кластеров Si₂O₇H₆ и [SiAlO₇H₆]⁻¹, в которых граничные условия учитывались путем замыкания атомов кислорода на атомы водорода ($r_{\text{OH}}=1,54 \text{ \AA}$).

Рассчитывались энергии, заселенности связей, заряды на атомах исходных кластеров и системы протон — кластер. В исходном кластере [SiAlO₇H₆]⁻¹ полученные заселенности связей Si—O и Al—O (рис. 1а) близки к теоретически рассчитанным значениям для окислов SiO₂ (0,539) и Al₂O₃ (0,274), полученным при проведении расчета р.м.Х. с самосогласованием по зарядам ⁽⁸⁾. Величины зарядов на атомах кислорода рассчитанных кластеров близки к экспериментально полученным данным рентгено-спектрального анализа (0,99—1,02) ⁽⁹⁾.

Атака протоном, расположенным в плоскости чертежа (рис. 2), моделировалась расчетом систем, в которых изменялось расстояние протон — атом кислорода кластера между двумя тетраэдрами. Расчет показывает, что для системы протон — кластер [SiAlO₇H₆]⁻¹ наблюдается минимум энергии на расстоянии, равном сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и водорода (0,96 Å). Для системы же протон — кластер Si₂O₇H₆ минимума энергии наблюдать не удастся. В точке минимума энергии для угла $\angle \text{SiOH}^+=90^\circ$ заселенность связи Al—O в центре кластера уменьшается в 1,9 раз по сравнению с исходным кластером [SiAlO₇H₆]⁻¹ (рис. 1а, рис. 2а), в то же время заселенность связи Si—O изменяется в меньшей степени. Для угла $\angle \text{SiOH}^+=113^\circ$ уменьшение заселенности связи Al—O еще больше (5,2 раза), а заселенность связи Si—O остается практически неизменной. Объясняется это, по-видимому, большим связыванием протона

с атомом кислорода кластера во втором случае. По мере приближения протона к обоим кластерам заряд на кислороде в центре тетраэдра уменьшается (рис. 1а, рис. 2а).

Рассчитанные заселенности связи $H^+—O$ (рис. 2а, б) указывают на связывание протона с атомом кислорода как в системе протон — кластер $[SiAlO_7H_6]^{-1}$, так и в системе протон — кластер $Si_2O_7H_6$. Однако в первом случае наблюдаемое заметное уменьшение заселенности связи $Al—O$ и на-

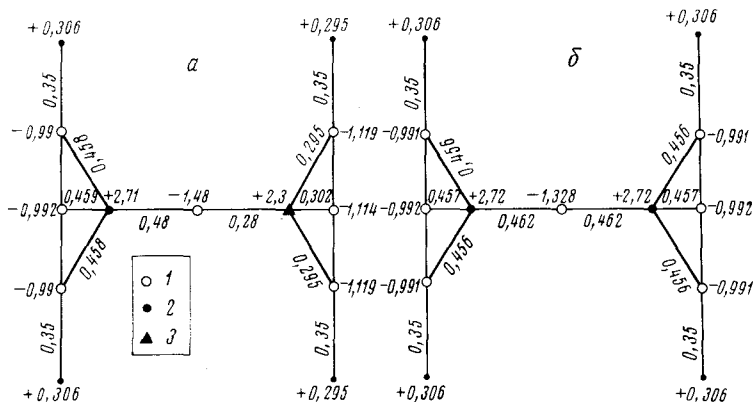


Рис. 1. Молекулярные диаграммы кластеров $[SiAlO_7H_6]^{-1}$ (а) и $Si_2O_7H_6$ (б). Здесь и на рис. 2: 1 — O, 2 — Si, 3 — Al. Кластеры Si_2O_7 и $[SiAlO_7]$ — замкнутые на атомы H

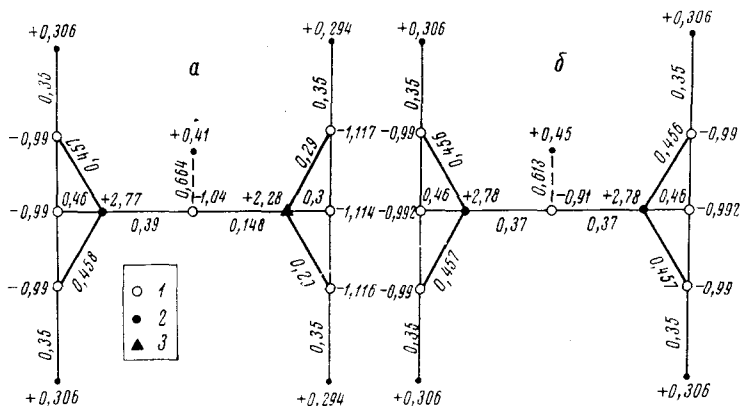


Рис. 2. Молекулярные диаграммы систем протон — кластер $[SiAlO_7H_6]^{-1}$ (а) и протон — кластер $Si_2O_7H_6$ (б)

личие минимума на кривой энергии может указывать на образование связи

типа гидроксильной в тетраэдре $\begin{array}{c} H \\ | \\ O \\ | \\ Si \end{array}$. Такой гидроксильной группе

должна соответствовать одна из полос поглощения ($3742, 3643, 3540\text{ см}^{-1}$), наблюдаемых в и.-к. спектре НУ цеолита (^{1, 10}). Сравнительно большая величина заселенности центральной связи $Al—O$ системы протон — кластер $[SiAlO_7H_6]^{-1}$ (рис. 2а) может указывать в свою очередь на возмущение

гидроксильной группы в $\begin{array}{c} H \\ | \\ O \\ | \\ Si \end{array}$ со стороны атома алюминия клас-

тера (рис. 2а). Вследствие чего этой группе не может принадлежать полоса поглощения 3740 см^{-1} , соответствующая колебанию свободной гидроксильной группы кремнезема (¹⁰). Рассмотренные результаты по зависимости заселенности связи Al—O от угла $\angle\text{SiOH}^+$ могут указывать на различную степень возмущения групп SiOH, присоединенных к атомам кислорода O₁ и O₃ остова цеолита и, следовательно, на возможность существования в и.-к. спектре двух полос поглощения 3640 и 3540 см^{-1} .

Авторы благодарны И. А. Лыгиной за помощь при расчетах и обсуждении результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. П. Жданов, А. В. Киселев и др., ЖФХ, т. 39, 2454 (1965). ² D. H. Olson, E. Dempsey, J. Catal., v. 3, 221 (1969). ³ В. И. Лыгин, В. В. Смоликов, ЖФХ, т. 48, 1004 (1974); т. 49, 1526 (1975); А. В. Киселев, В. И. Лыгин, В. В. Смоликов, ЖФХ, т. 49, 1026 (1975). ⁴ В. П. Прянишников, Система кремнезема, Л., Стройиздат, 1971. ⁵ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, «Наукова думка», 1969. ⁶ E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., v. 38, 2686 (1963). ⁷ О. П. Чаркин, Т. В. Бовыкина, Ш. Е. Дяткина, Сб., Строение молекул и квантовая химия, Киев, «Наукова думка», 1970. ⁸ В. П. Пак, ЖФХ, т. 47, 2384 (1973). ⁹ Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов, Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах, М., «Наука», 1966. ¹⁰ А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, М., «Наука», 1972.