

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

УДК 541.183

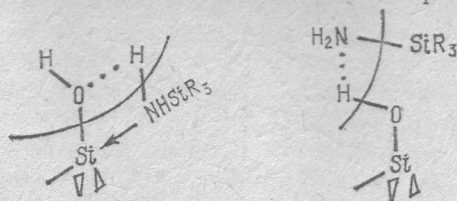
А. А. Чуйко, Ю. И. Горлов, В. А. Заец

СТЕРЕОХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

С учетом стереохимии переходных состояний развиты представления о деформационной природе гетеролитических реакций на поверхности кремнезема. Показано, что по механизму электрофильного замещения протона силанольной группы (S_Ei) протекают реакции, активационный барьер которых определяется энергией деформации атакующей молекулы. В случае реакций нуклеофильного замещения функциональных групп у атома кремния (механизм S_Ni) основной вклад в барьер вносит деформация фрагмента поверхности с упомянутой группой. На основе предложенной деформационной модели рассмотрены также особенности протекания реакций гетеролитического расщепления каркасных силоксановых связей.

Изменение природы поверхности дисперсных кремнезёмов с целью придания ей новых свойств осуществляется обычно путем введения структурных функциональных групп, чаще всего силанольных, в разнообразные реакции. С учетом возможных механизмов взаимодействия тех или иных соединений с силанольными группами и силоксановыми звеньями поверхности SiO_2 авторы [1] предложили выделить два класса реакций: электрофильного замещения протона в группах $\equiv SiOH$ (реакции с галогенидами металлов и неметаллов, элементоорганическими соединениями и др.) и нуклеофильного замещения структурных гидроксидов анионами галогенидов, алкоксильными и аминогруппами и т. п. В силу невозможности атаки активных центров «с тыла» (со стороны кремнекислородных матриц) в работе [1] предполагалось, что процессы замещения на кремнеземах, имеющие в основном гетеролитический характер, протекают с образованием четырех- или шестицентровых комплексов, сводящих к минимуму пространственное разделение заряда, и должны быть отнесены к типам S_Ei и S_Ni . Процессы расщепления силоксановых связей целесообразно, согласно [2], рассматривать как реакции электро- и нуклеофильного присоединения ($Ad_{E,N}$).

При априорной оценке возможного механизма и условий проведения реакций конкретного соединения с группами $\equiv SiOH$ ($\equiv SiOSi\equiv$) естественно исходить из информации об энергиях разрыва (образования) химических связей в предполагаемых циклических комплексах и эмпирических соотношений, связывающих тепловой эффект и энергию активации $\Delta E_{акт}$ реакции (в частности, принципов Белла — Эванса — Поляни (БЭП) [3]). Рассмотрим в качестве примера взаимодействие структурных гидроксидов поверхности SiO_2 с молекулой H_2NSiR_3 (R — алкил). Если пренебречь эффектами перестройки электронных оболочек и перераспределения связей в переходных комплексах *



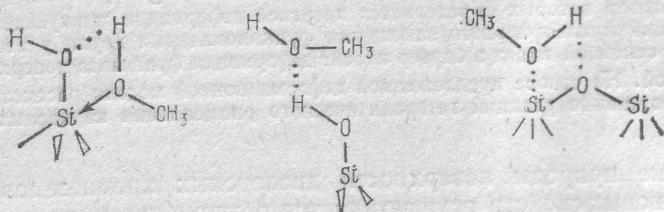
* Энергия связей (E_{AB}) SiO , $O-H$, $N-H$ составляют соответственно 473, 433, 438 кДж/моль [4]. Значение E_{SiN} можно вычислить с помощью довольно точных формул, предложенных автором [5] ($E_{SiN} = 322$ кДж/моль).

© А. А. Чуйко, Ю. И. Горлов, В. А. Заец, 1993

Химия, физика и технология поверхности. 1993. — Вып. 1.

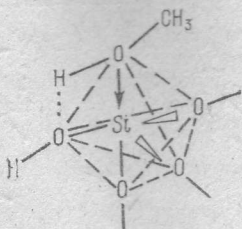
отвечающих механизмам S_Ni и SEi , то можно отдать предпочтение последнему в силу экзотермичности процесса элиминирования NH_3 (в отличие от процесса, протекающего с выделением H_2O). Поскольку согласно принципу БЭП более экзотермичным реакциям отвечают более низкие активационные барьеры, можно полагать, что аминсиланы взаимодействуют с силанольными группами в сравнительно мягких условиях (в согласии с экспериментом [2]).

Вместе с тем обоснованные предположения о механизмах реакций на поверхности на основе информации о прочности связей в вероятных поверхностных структурах не всегда возможны. Примером может служить хемосорбция метанола на кремнеземе. Для всех обсуждаемых в литературе механизмов этого процесса — S_{Ni} , S_{Ei} и $Ad_{N,E}$ (см. [6]) — разрываемые и вновь образуемые связи в переходных комплексах идентичны:



На этом основании нельзя отдать предпочтение ни одному из упомянутых механизмов, хотя и можно заключить, что хемосорбция спирта протекает с незначительным тепловым эффектом. С учетом принципа БЭП логично предположить, что энергия активации этой реакции сравнительно велика. Действительно, оптимальная температура газофазного метоксилирования кремнезема по данным [7] составляет 620 К.

Существенным дефектом подхода, основанного на прочностных характеристиках связей в переходных комплексах, является игнорирование эффектов взаимной деформации реагентов. Между тем роль таких эффектов возрастает по мере сближения реагирующих систем (см. обзор [8]). В области переходного состояния энергии их деформации ($E_{\text{деф}}$), дающая основной вклад в активационный барьер [8, 9], резко увеличивается в силу взаимной компенсации вкладов электростатического и поляризационного взаимодействия, переноса заряда, определяющих притяжение реагентов, и отталкивательных взаимодействий. Анализ конкретной роли реагентов в формировании величины $E_{\text{деф}}$ позволяет, как будет показано ниже, сравнительно просто оценить $\Delta E_{\text{акт}}$ эндотермических или слабо экзотермических реакций на поверхности SiO_2 без проведения трудоемких расчетов, необходимых для определения путей реакции и локализации седловых точек (переходных состояний) на поверхности потенциальной энергии. Так, в случае S_Ni -механизма реакции силанольной группы с молекулой CH_3OH следует, согласно [11, 10], приписать переходному комплексу (ПК) структуру тригональной бипирамиды



которая подразумевает значительную деформацию кремнекислородного тетраэдра (и его ближайшего окружения) и малое искажение структуры атакующей молекулы. Поэтому естественным представляется предположение о том, что основной вклад в активационный барьер этого канала реакции вносит энергия перехода тетраэдрической структуры фрагмента поверхности, включающего гидроксильированный атом кремния, в тригонально-пира-

мидалевую (с учетом атома кислорода молекулы метанола реализуется структура тригональной бипирамиды). Для оценки энергии деформации этого фрагмента можно использовать полуэмпирические или неэмпирические методы квантовой химии на основе кластерной модели твердого тела.

В рамках приближения МПДП [11], специально параметризованного для воспроизведения энергетических характеристик молекулярных систем, значение $E_{\text{деф}}$ гидроксильированного фрагмента поверхности SiO_2 , моделируемого кластером $(\text{O}^*\text{SiO})_3\text{SiOH}^*$, определяемое как разность полных энергий равновесных структур исходной и деформированной моделей, можно оценить в 100—120 кДж/моль. Для сравнения экспериментальные значения $\Delta E_{\text{акт}}$ реакций жидких спиртов с поверхностью кремнезема колеблются в пределах 83—92 кДж/моль [13]. Если допустить, что и для других реакций силанольных групп с нуклеофильными реагентами высоту активационного барьера можно аппроксимировать рассчитанной величиной энергии деформации поверхностного реакционного узла (т. е. $\Delta E_{\text{акт}} \approx E_{\text{деф}}$), становится понятным, почему процессы модифицирования поверхности SiO_2 такими соединениями протекают обычно в сходных условиях (оптимальные температуры проведения газофазных реакций с H_2^{18}O [14], CH_3OH [7], HCl и даже HF при небольших заполнениях поверхности [15] довольно высоки — 620—770 К).

Образование переходного комплекса в случае протекания реакций этерификации силанольных групп по механизму S_{Ei} не сопровождается, по-видимому, заметным искажением структуры гидроксильированного фрагмента поверхности. Если при этом допустить тригонально-пирамидальную деформацию метоксигруппы (по отношению к атому углерода молекулы CH_3OH группы (Si) OH можно рассматривать как нуклеофил), то, по-видимому, основной вклад в формирование активационного барьера канала реакции S_{Ei} -типа вносят структурные изменения атакующей молекулы. При этом процесс должен протекать с сохранением конфигурации, хотя обычно нуклеофильное замещение у атома углерода в тетраэдрическом окружении сопровождается обращением конфигурации [3, 8]. Рассчитанная методом МПДП энергия перехода метоксигруппы молекулы метанола из тетраэдрической в тригонально-пирамидальную структуру составляет 139 кДж/моль, что несколько превышает величину $E_{\text{деф}}$ гидроксильированного фрагмента поверхности SiO_2 . Вместе с тем можно ожидать определенного снижения энергии деформации молекулы CH_3OH при явном учете электростатического поля поверхности в окрестности силанольной группы. Это позволяет предположить, что этерификация силанольных групп метанола протекает по двум каналам** (S_{Ni} и S_{Ei}) одновременно. Косвенное подтверждение справедливости такого предположения приведено в работе [16], в которой исследован механизм обратной реакции — гидролиза поверхностных метоксильных групп, содержащих тяжелоокислородную метку. Авторами [16] сделан вывод о том, что гидролиз этих групп может протекать с соизмеримой скоростью по двум каналам (S_{Ni} и S_{Ei}).

Показательным примером, иллюстрирующим полезность деформационной модели для оценки высоты активационных барьеров, являются реакции силанольных групп, с молекулами метилхлорсиланов $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ ($n = 1-4$), протекающие по механизму S_{Ei} [2]. В работе [2] отмечалось наличие корреляции между реакционной способностью этих соединений и эффективным положительным зарядом на атоме кремния, отражающим его электроноакцепторные (ЭА) свойства. В то же время, не отрицая определенной роли зарядного контроля, следует, по-видимому, учесть существенный вклад орбитального контроля в реакциях такого типа (см. [17]), определя-

* O^* — псевдоатомы кислорода, вводимые на внешней границе кластера для компенсации неестественных валентностей концевых атомов при «вырезании» кластера из решетки и учета кристаллохимического окружения [12].

** Простые оценки и непосредственный расчет методом МПДП показывает, что расщепление силоксановой связи метанолом по механизму $\text{Ad}_{\text{N,E}}$ — существенно более эндотермический процесс, чем реакция с группами SiOH по механизмам S_{Ni} и S_{Ei} .

евого соотношением граничных орбиталей взаимодействующих систем. В случае взаимодействия метилхлорсиланов с одним и тем же фиксированным центром на поверхности SiO_2 можно для простоты ограничиться сопоставлением энергий высшей заполненной (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярных орбиталей, непосредственно характеризующих электронодонорную (ЭД) и электроноакцепторную (ЭА) способность молекул модификатора.

В табл. 1 приведены энергии искажения тетраэдрической структуры молекулы $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ до тригонально-пирамидальной, а также заряды на атомах кремния и энергии их граничных орбиталей, рассчитанные методом МПДП. Точность аппроксимации экспериментальных значений $\Delta E_{\text{акт}}$ рассчитанными величинами $E_{\text{деф}}$ составляет в данном случае 85–96%, что, на наш взгляд, вполне достаточно, учитывая качественный характер оценок. В отличие от результатов расчета этих соединений методом РМХ [18] по мере роста n длина связи $\text{Si}-\text{Cl}$ уменьшается, а ее индекс Виберга увеличивается. Сопоставление значений зарядов на атомах кремния в ряду метилхлорсиланов при значении n от 1 до 4 свидетельствует об их сравнительно медленном возрастании, несколько более ощутимым для деформированных молекул (табл. 1). Значительно более заметны изменения энергий (λ) граничных орбиталей. В частности, $\lambda_{\text{НВМО}} \text{SiCl}_4$ по абсолютной величине более чем в 5 раз превышает ее значение для $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, что отражает резкое возрастание ЭА способности атома кремния с увеличением числа электроотрицательных заместителей. Вместе с тем глубокое расположение энергетического уровня, соответствующего ВЗМО, локализованной в основном на атомах хлора, указывает на сравнительно невысокую ЭД способность этих соединений. Хотя тригонально-пирамидальное искажение структуры молекул метилхлорсиланов несколько понижает заряды на атоме Si (кроме SiCl_4), при этом значительно растут значения $\lambda_{\text{ВЗМО}}$ и падают $\lambda_{\text{НВМО}}$, что указывает на одновременное увеличение ЭД и ЭА способности деформированных соединений, облегчающее реализацию переходного состояния реакций SEi -типа.

Таблица 2. Электронные характеристики тетраэдрических и тригонально-пирамидальных молекул $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ и значения энергии деформации ($E_{\text{деф}}$) и активации ($\Delta E_{\text{акт}}$) реакции силилирования

n	Заряд Si, e	Энергия (λ) граничных МО, эВ		Энергия деформации (активации), кДж/моль	
		ВЗМО	НВМО	$E_{\text{деф}}$	$E_{\text{акт}}$
4	0,947 *	—13,56	—4,56	67	79
	0,957	—12,73	—4,70		
3	0,870	—12,42	—3,31	100	105
	0,839	—11,91	—3,70		
2	0,800	—11,71	—2,10	113	130
	0,749	—11,40	—2,43		
1	0,704	—11,37	—0,87	165	159
	0,593	—10,20	—1,80		

* Верхнее число относится к тетраэдрической структуре молекул, нижнее — к тригонально-пирамидальной

Таблица 1. Электронные характеристики тетраэдрических и деформированных молекул $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и энергия перехода из тетраэдрической в тригонально-пирамидальную структуру

Молекула	Заряд на атоме Si e	Энергия граничных МО, эВ		Энергия перехода, кДж/моль
		ВЗМО	НВМО	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0,705 *	—11,37	—0,87	165,1
	0,593	—10,20	—1,80	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	0,623	—11,02	—1,11	142,7
	0,530	—10,33	—1,93	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$	0,440	—10,42	—1,40	128,0
	0,350	—10,19	—2,01	

* Верхнее число относится к тетраэдрической структуре, нижнее — к тригонально-пирамидальной

Следует отметить существование отчетливой линейной корреляции между энергией НВМО молекул метилхлорсиланов и экспериментальными значениями $\Delta E_{\text{акт}}$ (см. табл. 1). Оцененная на основе этой зависимости энергия активации взаимодействия силанольных групп с $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ($\lambda_{\text{НВМО}} = 0,48$ эВ) практически совпадает с экспериментальной $\Delta E_{\text{акт}}$ (~188 кДж/моль [2]). Количественная связь между реакционной способностью и строением модификатора описывалась в работе [2] уравнением Тафта,

отвечающего принципу линейности свободных энергий для реакционной серии [19], состоящих из молекул одного класса. Как и в случае корреляции $\Delta E_{\text{акт}}$ — $\lambda_{\text{НВМО}}$, по данным [2] характера линейная зависимость энергий активации газофазного модифицирования поверхности SiO_2 метилхлорсиланами от суммы индукционных констант заместителей. Поэтому можно суммарному индукционному эффекту заместителей у атома кремния, т. е. сугубо эмпирически определяемой величине, придать более осязаемое содержание, связав ее с ЭА способностью соединения, коррелирующей с энергией НВМО. Тогда положительный знак константы ρ^* в уравнении Тафта для соединений серии соответствует понижению $\lambda_{\text{НВМО}}$ (т. е. росту их способности), а отрицательный знак — повышению $\lambda_{\text{НВМО}}$ (уменьшению ЭА способности).

При всей наглядности представлений [1, 10] о стереохимии переходных комплексов реакций на поверхности кремнезема, протекающих по S_{Ei} -механизму, остается открытым вопрос о том, как влияет природа электроотрицательной группы у атома кремния атакующей молекулы на строение этих комплексов и высоту активационного барьера. Различные аспекты такого влияния можно сравнительно просто оценить на основе деформационной модели барьера. Рассмотрим в частности особенности взаимодействия поверхностных групп $\equiv\text{SiOH}$ с триметилгалогидсиланами $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

В табл. 2 приведены рассчитанные в приближении МПДП электронные характеристики равновесных тетраэдрических и тригонально-пирамидальных структур молекул триметилгалогеносиланов, а также энергии деформации. В ряду модификаторов $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) значение положительного заряда на атоме кремния (q_{Si}) изменяется симбатно электроотрицательности атома галогена. Реакционная способность этих соединений [20] антибатна значениям q_{Si} (табл. 2), что указывает на определенную ограниченность представлений, предполагающих обратную тенденцию для таких кремнийорганических соединений, как метилхлорсиланы. Отметим, что ковалентная составляющая связи $\text{Si}-\text{X}$, характеризующая индексом Виберга, возрастает от $\text{X}=\text{Cl}$ ($W_{\text{SiCl}} = 0,782$) и $\text{X}=\text{I}$ ($W_{\text{SiI}} = 0,886$).

При тригонально-пирамидальном искажении структуры молекул $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ следовало ожидать разрыхления связи $\text{Si}-\text{X}$, однако имеет место противоположная тенденция (например, при $\text{X}=\text{Br}$ длина связи $\text{Si}-\text{Br}$ сокращается от 0,2244 до 0,2233 нм, а W_{SiBr} увеличивается от 0,814 до 0,840). К тому же вследствие деформации заряд на атоме кремния уменьшается. Очевидно, что определяющую роль в образовании и распаде переходных комплексов играют не значения q_{Si} и прочностные характеристики связи $\text{Si}-\text{X}$, а другие факторы, в частности свойства граничных орбиталей. В ряду $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) закономерно повышается ВЗМО (основной вклад в нее вносят АО атома галогена) и понижается $\lambda_{\text{НВМО}}$, локализованной на атоме Si. Это соответствует росту ЭД способности атомов галогена и ЭА способности атома кремния, что способствует образованию четырехцентровых циклических переходных комплексов со структурной гидроксильной группой, перераспределению электронной плотности и элиминированию молекулы галогеноводорода.

Уменьшение значения энергии деформации молекул $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (см. табл. 2) четко коррелирует в качественном аспекте с активационными параметрами реакции силанольных групп с молекулами триметилгалогеносиланов. Как показано [2], реакция силилирования поверхности в случае $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ протекает в довольно жестких условиях (650 К), тогда как $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ легко взаимодействует с ОН-группами при комнатной температуре [20]. Следовательно, в последнем случае величина $E_{\text{деф}}$ намного превышает экспериментальное значение энергии активации процесса.

Остановимся на причинах этого расхождения. При рассмотрении стереохимии переходных комплексов реакций типа следует, по-видимому, учитывать положение постулата Хэммонда [3], согласно которому чем более экзотермична реакция, тем ближе структура переходного состояния к структуре реагентов. С точки зрения деформационной модели этот постулат можно сформулировать в несколько ином виде: чем более экзотермична реакция,

тем меньшую деформацию в переходном состоянии претерпевает структура реагентов. Если в рамках метода МПДП рассмотреть энергетику реакции силилирования $(\text{O}_3^*\text{SiO})_3\text{SiOH} + (\text{CH}_3)_3\text{SiX} \rightarrow (\text{O}_3^*\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3 + \text{HX}$, то на основании величины рассчитанного теплового эффекта (отрицательно-го для $\text{X}=\text{Cl}$ и положительного для $\text{X}=\text{Br}$, I) можно сделать определенные выводы о степени деформации структуры молекул триметилгалогенсиланов. Для эндотермической реакции с $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ следует ожидать значительного искажения структуры в переходном комплексе и близких значений $E_{\text{деф}}$ и $\Delta E_{\text{акт}}$. Действительно, отклонение $E_{\text{деф}}$ от экспериментальной $\Delta E_{\text{акт}}$ [2] составляет всего 4,5 %. В то же время согласно постулату Хэммонда (в его модифицированной форме) можно полагать, что степень деформации тетраэдрической структуры молекулы R_3SiBr , а тем более R_3SiI заметно меньше, чем в случае $\text{X}=\text{Cl}$. Поэтому следует ожидать значительного уменьшения $E_{\text{деф}}$ и сближения с наблюдаемыми значениями $\Delta E_{\text{акт}}$.

Учитывая низкий активационный барьер реакции силанольных групп кремнезема с триметилиодсиланом [19], логично предположить, что в процессе формирования переходного состояния это соединение практически не деформируется. Следовательно, далеко не всегда четырехцентровым переходным комплексам реакций силилирования групп $\equiv\text{SiOH}$ кремнийорганическими соединениями, протекающих по S_{Ei} -механизму, можно приписывать тригонально-бипирамидальное строение, как это следует из работ [2, 18].

В отличие от аминопроводных силана реакции псевдогалогенсиланов $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{N}_3$, NCS , NCO) являются эндотермическими (рассчитанные тепловые эффекты составляют — 96—162 кДж/моль). Поэтому для этих соединений следует ожидать значительного искажения их структуры в переходных состояниях и довольно высоких энергий активации реакции силилирования поверхностных групп $\equiv\text{SiOH}$. Если сопоставить рассчитанные значения $E_{\text{деф}}$ для молекул триметилпсевдогалогенсиланов и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, становится понятной их близкая реакционная способность в процессе замещения протонов групп $\equiv\text{SiOH}$. Действительно, в ряду $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, N_3 , NCS , NCO) энергия деформации тетраэдрического окружения центрального атома кремния соответственно равна 166, 143, 172, 168 кДж/моль. Довольно высокие значения $E_{\text{деф}}$ молекул псевдогалогенсиланов объясняют их необычно низкую активность в реакции с силанольными группами поверхности кремнезема [21—23], резко контрастирующую с высокой реакционной способностью других кремнийорганических соединений со связью $\text{Si}-\text{N}$ [2].

Сравнение значений энергий деформации молекул $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{N}_3$, NCS , NCO) позволяет сделать вывод о несколько большей активности триметилазидсилана в реакции электрофильного замещения протона. В случае $\text{X}=\text{NCS}$ и $\text{X}=\text{NCO}$ можно предполагать близкую реакционную способность псевдогалогенсиланов. Вместе с тем в силу заметно большей поляризуемости группы NCS по сравнению с NCO следует ожидать более существенного снижения энергии деформации молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ при учете электростатического поля, создаваемого фрагментом поверхности с силанольной группой, и, следовательно, более низкого активационного барьера реакции замещения в соответствии с опытными данными [22].

В заключение можно сформулировать новые принципы классификации химических реакций на поверхности кремнезема, основанные на предложенной нами деформационной модели активационных барьеров. К хемосорбционным процессам, протекающим по механизму нуклеофильного замещения функциональных групп у поверхностного атома кремния S_{Ni} , следует отнести реакции, основной вклад в формирование активационного барьера которых вносит деформация тетраэдрического окружения этого атома. К реакциям электрофильного замещения протонов силанольных групп поверхности радикалами различной природы целесообразно отнести такие химические процессы, в случае которых высота активационного барьера определяется деформацией реакционного узла атакующих молекул. Реакции гетеролитического расщепления силоксановых связей можно условно разделить на

два типа. В первом случае определяющий вклад в величину энергии активации вносит деформация кремнекислородного тетраэдра и его ближайшего окружения (например, взаимодействие группировок $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ с HF), тогда как во втором высота активационного барьера определяется одновременной деформацией упомянутого тетраэдра и реакционного узла атакующей молекулы (взаимодействие силоксановых связей с галогенидами бора и алюминия).

1. Стрелко В. В., Каниболоцкий В. А. // Коллоид. журн. — 1971. — 33, № 5. — С. 750—756.
2. Тертых В. А., Павлов В. В. // Адсорбция и адсорбенты. — 1978. — Вып. 6. — С. 65—75.
3. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир. 1977. — 695 с.
4. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1974. — 237 с.
5. Matcha R. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — 105, N 15. — Р. 4859—4862.
6. Тертых В. А. // Адсорбция и адсорбенты. — 1983. — Вып. 11. — С. 3—11.
7. Тертых В. А., Огенько В. М. // Теорет и эксперим. химия — 1975. — 11, № 6. — С. 827—830.
8. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. — М.: Химия. 1986. — 246 с.
9. Nagase S., Morokuma K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1978. — 100, N 6. — Р. 1666—1672.
10. Соммер Л. Стереохимия и механизм реакций кремнийорганических соединений. — М.: Мир, 1966. — 190 с.
11. Dewar M. S. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — 99, N 15. — Р. 4899—4907.
12. Горлов Ю. И., Заяц В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 5. — С. 533—5445.
13. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско, В. И. Денисов. — М.: Атомиздат, 1977. — 304 с.
14. Hino M., Sato T. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1971. — 44, N 1. — Р. 33—37.
15. Тертых В. А., Павлов В. В., Горлов Ю. И., Ткаченко К. И. // Теорет. и эксперим. химия. — 1979. — 15, № 4. — С. 400—405.
16. Брей В. В., Покровский В. А., Чуйко А. А. // Там же, 1967. — 23, № 4. — С. 501—504.
17. Клопман Г. // Реакционная способность и пути реакций. — М.: Мир. 1977. — С. 63—174.
18. Тертых В. А., Павлов В. В., Ткаченко К. И., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1975. — 11, № 2. — С. 174—181.
19. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. — М.: Высш. шк. 1974. — 446 с.
20. Тертых В. А., Белякова Л. А., Варварин Л. М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 1982. — 18, № 6. — С. 717—722.
21. Тертых В. А., Белякова Л. А., Варварин А. М. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1983. — № 5. — С. 58—61.
22. Варварин А. М., Белякова Л. А., Тертых В. А. и др. // Укр. хим. журн. — 1984. — 50, № 8. — С. 849—851.
23. Варварин А. М., Белякова Л. А., Тертых В. А. и др. // Теорет и эксперим. химия. — 1988. — 24, № 4. — С. 496—500.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90

УДК 541.183

Е. Ф. Воронин, В. М. Гунько,
Е. М. Пахлов, А. А. Чуйко

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Проведены экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия хлорсиланов с поверхностью кремнезема, катализируемого алифатическими аминами. Температура каталитической реакции на 300 К ниже, чем некаталитической, что обусловлено в основном стабилизацией переходного состояния под действием молекул амина. Выполнены расчеты сечений поверхности потенциальной энергии по координате реакции методами AM1 и МПДП/Н, константы скорости рассчитаны по теории абсолютных скоростей.

При проведении газофазного каталитического модифицирования поверхности дисперсных кремнезёмов наблюдается эффект, аналогичный влиянию растворителя на процессы в растворах. Так, в присутствии паров триэтил-

© Е. Ф. Воронин, В. М. Гунько, Е. М. Пахлов, А. А. Чуйко, 1993