

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., Қаниболоцкий 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., Огенко 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., Morokita K. // J. Amer. Chem. Soc.— 1978.— 100, N 6.— Р. 1666—1672.
10. Сошлер 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. Клоппан 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

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

105

амин (ТЭА) алкилхлорсиланы, обычно взаимодействующие с поверхностью кремнезема с заметной скоростью лишь при 570 К и выше, практически мгновенно замещают атомы Н в силанольных группах уже при комнатной температуре. Подобное резкое ускорение протекания реакций отмечалось также в процессах этерификации, фторирования и гидролиза в поверхностном слое кремнезема. При этом в качестве катализатора, иногда называемого «третьим компонентом», могут выступать не только молекулы ТЭА, но и другие электронодонорные соединения — алифатические и ароматические амины, спирты, кетоны, молекулы H_2O и HCl . Отмечается, что эффективность указанных соединений как катализаторов обусловлена их протоноакцепторными свойствами, а также последовательностью напуска компонентов реакционной смеси [1, 2].

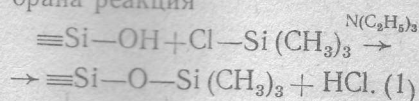
Вопрос о механизме катализирующего влияния электронодонорных соединений на хемосорбционные процессы остается дискуссионным. Распространено мнение, что для реакций, протекающих по механизму электрофильного замещения (например с галоидсиланами), образование водородной связи $\equiv Si-OH \cdots X$ с электронодонорной молекулой X , приводит к поляризации связи $O-H$, что повышает ее способность к гетеролитическому расщеплению связи кремний — галоид в адсорбате. На стадии, лимитирующей скорость реакции, постулируют [1, 2] образование сорбционных комплексов, включающих силанольную группу, а также молекулы силана и электронодонора, которые можно рассматривать, как интермедиаты реакции электрофильного замещения атома водорода в группах $\equiv Si-OH$.

На примере системы силанольная группа—хлорсилан—амин на основании экспериментальных данных и квантовохимических расчетов нами проанализированы факторы, определяющие процесс образования, строение и пути превращения в конечные продукты реакции сорбционных комплексов на поверхности дисперсных кремнезёмов в случае S_{Ei} -механизма.

Методическая часть

Экспериментальные исследования проводили в совмещенной спектрально-гравиметрической кювете, стационарно установленной на спектрометре UR-20, позволяющей на одном и том же образце (аэросил с $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $C_{OH} = 0,6 \text{ ммоль/г}$) одновременно определять величину сорбции и регистрировать ИК-спектры. Адсорбционные измерения проводили при 308 и 323 К. Во втором случае образец разогревался ИК-излучением спектрофотометра.

В качестве исследуемой выбрана реакция



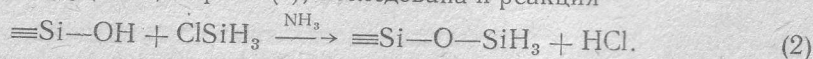
Триметилхлорсилан (ТМХС) адсорбируется на дегидратированной поверхности аэросила физически и практически полностью

Таблица 1. Количество (ммоль/г) прочно сорбированных молекул ТЭА, ТМХС и привитых триметилсилильных групп на поверхности дегидратированного аэросила

ТЭА	ТМХС	ТМС-группы	Примечание
0,40	0,43	0,39	Дегидратация при 1020 К
0,53	0,44	0,45	Дегидратация при 870 К
0,32	0,34	0,35	Дегидратация при 870 К

удаляется уже при вымораживании его жидким азотом. Триэтиламин сорбируется значительно прочнее и даже после вакуумирования при $\sim 10 \text{ Па}$ удерживается на поверхности аэросила в количестве, лишь немного уступающем концентрации силанольных групп 0,4—0,5 ммоль/г (табл. 1).

В квантовохимических расчетах сделано упрощение: вместо ТЭА рассмотрен $N(CH_3)_3$ (ТМА). Кроме (1), исследована и реакция

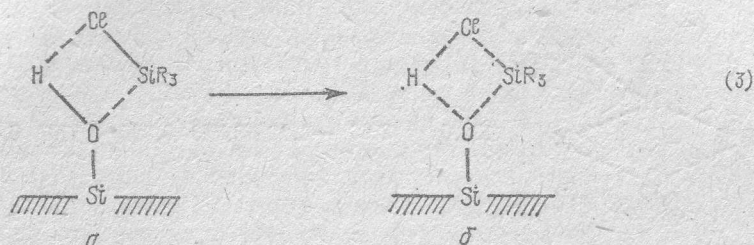


Размеры исследуемых систем позволяют использовать только полуэмпирические методы, применение которых к сложным реакциям оправдано, так как получаемые результаты, например в рамках метода AM1 [3], удовлетворительны.

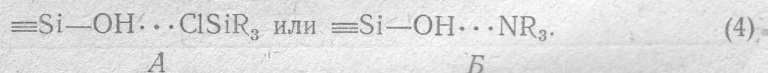
Исследование механизма реакции (1) выполнено методом MNDO/H [4, 5], а (2) — AM1 [6]. Фрагмент поверхности кремнезема моделировали кластером $(\text{O}^*_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{OH}$, где O^* — одноэлектронные псевдоатомы кислорода [7]. Расчеты сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проведены методом координаты реакции λ . На различных участках пути реакции в качестве λ выбирали $r_{\text{H}\cdots\text{Cl}}$ либо $r_{\text{Si}\cdots\text{O}}$, а остальные геометрические параметры оптимизировали. Шаг по λ составлял 0,005–0,01 нм.

Результаты и обсуждение

Катализатор NR_3 в (1), (2) может играть двойную роль: во-первых, увеличивать протонную подвижность в силанольной группе [1, 8, 9], т. е. снижать барьер H^+ -переноса ($E_{\text{H}^+}^\ddagger$); во-вторых, повышать электронодонорные свойства атома O [1], влияющие на стабилизацию донорно-акцепторной связи $\text{Si}\cdots\text{O}$ в предреакционном комплексе и переходном состоянии



В зависимости от очередности взаимодействия молекул хлорсилана и катализатора с активными центрами поверхности SiO_2 возможно образование Н-комплексов:



В (4Б) Н-связь прочнее (табл. 2), но полученная энергия ниже экспериментальной или рассчитанной неэмпирическими методами для аналогичных водородных связей [9–17]. Согласно [13], изменение волнового числа $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в (4Б) при $R = \text{CH}_3$ составляет около 990 см^{-1} , а при $R = \text{H}$ — несколько меньше — 675 см^{-1} [12]. По эмпирическим зависимостям между энтальпией Н-связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$ и $\Delta\nu_{\text{OH}}$ [9] имеем

$$-\Delta H = 1,255 (\Delta\nu - 40)^{0.5}, \quad (5)$$

$$-\Delta H = 75,31 \Delta\nu / (720 + \Delta\nu) \quad (6)$$

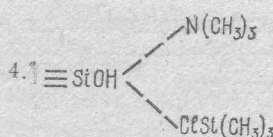
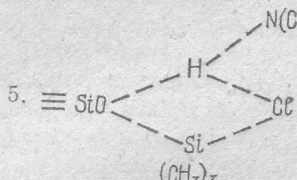
и, согласно [14], для изостерической теплоты адсорбции

$$Q_{st} = 1,904 (\Delta\nu)^{0.5} + K, \quad (7)$$

где ΔH и Q_{st} в кДж/моль, $\Delta\nu$ в см^{-1} , $K = 12,5$ кДж/моль при наличии в X неподеленной электронной пары (в других случаях $K = -9,6$ кДж/моль). Для (4Б) при $\Delta\nu_{\text{OH}} = 990\text{ см}^{-1}$ по выражению (4) имеем $-\Delta H = 39$, а по (6) — 44 кДж/моль. Эти величины согласуются с результатами неэмпирических расчетов [9–12] и соответствуют вкладу специфического взаимодействия в Q_{st} при степени заполнения $\theta \geq 0,5$ [15–17]. При $\theta \rightarrow 0$ Q_{st} и ΔH могут быть значительно больше в результате взаимодействия адсорбата с дефектами — наиболее активными центрами адсорбции [13–17], особенно при диссоциативной хемосорбции [15]. По данным [12, 16] в (4Б) — $\Delta H \approx 37$ – 40 кДж/моль. Сдвиг $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в (4А) составляет не более 100 см^{-1} и по выражениям (5), (6) — $\Delta H_{\text{ТМХС}} \approx 10$ кДж/моль, а по (7) $Q_{st} = 32$ кДж/моль. По данным [17] Q_{st} при адсорбции ТМХС на силикагеле при $\theta \approx 0,5$ составляет 33 – 38 кДж/моль.

Таким образом, теплота адсорбции Q_{st} NR_3 в основном обусловлена специфическими взаимодействиями в Н-комплексах ($-\Delta H > 2/3 Q_{st}$),

Таблица 2. Электронные и структурные параметры кластеров и комплексов, вычисленные методом MNDO/H

Соединение	ΔE_t кДж/моль	$-E_{\text{ВЗМО}}$ эВ	$E_{\text{НВМО}}$ эВ	$-q_O$	q_H	$r_{\text{OH-}}$ нм	$-q_{\text{Cl}}$	q_{Si_2}
1. $(\text{O}_3^*\text{SiO})\text{Si}_{(1)}\text{OH}$		11,02	-0,45	0,544	0,197	0,0937		
2. $\text{ClSi}_{(2)}(\text{CH}_3)_3$		11,37	-0,88				0,390	0,709
3. $\equiv\text{SiOH} \dots \text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$	-5,8	10,92	-0,09	0,568	0,224	0,0963	0,391	0,721
4. 	-15,4	10,46	-0,24	0,565	0,234	0,0962	0,402	0,717
5. 	122,6	8,86	-1,12	0,673	0,325	0,1197	0,465	0,858
6. $\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	33,8	10,44	-0,35	0,816				0,902
7. $\equiv\text{SiOH} \dots \text{N}(\text{CH}_3)_3$	-12,5	10,18	-0,21	0,572	0,235	0,0956		
8. $\equiv\text{SiO}^- \dots \text{H}^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$	226,8	9,77	0,32	0,731	0,302	0,1411		
9. ClSiH_3		12,07	-1,27				0,358	0,738

ΔE_t — изменение полной энергии относительно реагентов;

$E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$ — энергии граничных орбиталей; q — заряды на атомах; r — длины связей

а в случае ТМХС — в результате неспецифических дисперсионных взаимодействий ($-\Delta H \leq 1/3 Q_{st}$), т. е. физической адсорбции.

Время жизни ТМА в адсорбированном состоянии (4Б) при комнатной температуре $\tau_{\text{TMA}} \simeq 10^{-5}$ с. Эта оценка верхней границы τ сделана по теплоте адсорбции Q_{st} [17], согласно [18]:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_{st}/RT), \quad (8)$$

где

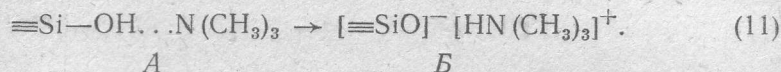
$$\tau_0 = \frac{h}{k_B T} \simeq 10^{-13} \text{ с}; \quad (9)$$

R — газовая постоянная; h и k_B — постоянные Планка и Больцмана. Значение τ_0 можно определить согласно [19]:

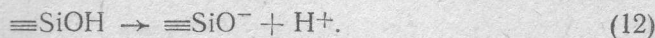
$$\tau_0 = \frac{h}{k_B T} \cdot \frac{f_a}{f_g}, \quad (10)$$

где f_g и f_a — статистические суммы молекул в газовой фазе и адсорбированном состоянии. В результате потери только одной поступательной степени свободы при адсорбции ТМА или ТМХС τ_0 может уменьшиться более, чем на два порядка. Для (4А) оценка величины $\tau_{\text{ТМХС}}$ дает 10^{-8} — 10^{-11} с. Величина $\tau_{\text{ТМХС}}$ по данным о самодиффузии ТМХС [20], полученным методом импульсного градиента ЯМР, соответствует 10^{-9} с ($T = 300$ К). При этом следует учитывать что τ_{TMA} характеризует, в основном время жизни специфического Н-комплекса (4Б), а $\tau_{\text{ТМХС}}$ в силу того, что $\Delta H \leq 1/3 Q_{st}$ можно рассматривать как время между «прыжками» молекулы ТМХС из любого адсорбированного состояния, т. е. Н-комплексу (4А) может соответствовать лишь нижняя граница оценки $\tau_{\text{ТМХС}} \simeq 10^{11}$ — 10^{-13} с. Это согласуется с высокой подвижностью молекул ТМХС в адсорбционном слое [20], т. е. $\tau_{\text{TMA}} \gg \tau_{\text{ТМХС}}$.

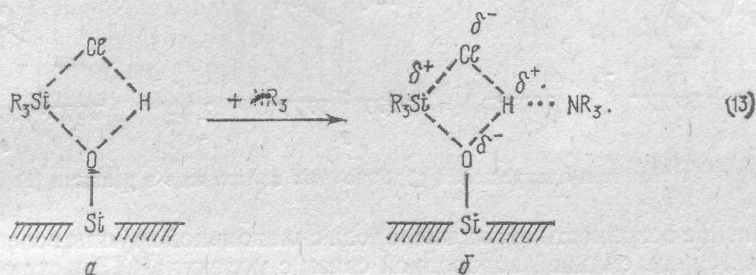
При образовании (4Б) заряды на атомах Н и О увеличиваются (см. табл. 2, q_H, q_O), связь О—Н ослабляется: индекс Виберга W_{OH} уменьшается на 0,04, т. е. возрастает кислотность $\equiv SiOH$ -группы и подвижность протона. В значительно большей степени эти параметры изменяются при H^+ -переносе:



В (11Б) имеем $\Delta q_O = -0,16$, $\Delta q_H = 0,06$ и $\Delta W_{OH} = -0,40$. Энергия активации в (11) велика: $E_{H^+}^\ddagger = 227$ кДж/моль, но она в 6 раз меньше, чем при отрыве протона



Глобальный минимум ППЭ (11) соответствует комплексу (11А), что обусловлено характером границы твердое тело — газ. Глубине второго минимума в (11Б) всего около 1 кДж/моль, т. е. можно считать, что потенциал Н-связи в (11) одноязычный. Учет влияния всего твердого тела может лишь незначительно увеличить глубину минимума (11Б) и время жизни τ (11Б) до 10^{-14} с — времени одного колебания атома Н (11). Сечение ППЭ (11) согласуется со спектральными данными [13]: полосы поглощения соответствуют в основном молекулярной форме адсорбции ТЭА. Следовательно, изменения механизма реакций (1), (2) в присутствии катализатора не связаны с появлением долгоживущих предреакционных структур типа (11Б). Поэтому при H^+ -переносе строение ПС лимитирующей стадии в (1), (2) можно представить в виде циклического возмущенного комплекса (3):



При этом траектория движения H^+ в (13) может существенно измениться относительно (3), например возможен надбарьерный или туннельный H^+ -перенос к NR_3 , и уже затем к атому Cl, так как основность атома N в NR_3 выше, чем у атома Cl в связи Si—Cl, но ниже, чем в связи Si—Cl⁻. При этом возврат H^+ к атому О менее вероятен, чем к Cl, так как при отрыве H^+ избыточная электронная плотность мгновенно смещается в направлении $O \rightarrow Si \rightarrow Cl$, т. е. локализуется на атоме Cl, и создается связь, близкая к Si—Cl⁻. На основании полученных результатов взаимодействие молекул ТМХС с силанольными группами кремнезема можно изобразить схемами (рис. 1 и 2).

При адсорбции ТМХС удерживается на поверхности кремнезема практически исключительно за счет водородных связей между водородом силанольной группы и атомов хлора. Донорно-акцепторное взаимодействие кремний — кислород, если оно и имеет место крайне незначительно, о чем свидетельствует расстояние Si...O — 0,4176 нм, которое примерно в 2,5 раза превышает длину обычной силоксановой связи. Поэтому можно считать, что постулируемое ранее [1, 2] четырехцентровое строение сорбционных комплексов ТМХС на поверхности кремнезема носит скорее формальный характер, чем имеет место в действительности. Это связано, по нашему мнению, с незначительной основностью атома кислорода силанольной группы и низкими электроакцепторными свойствами атома кремния, особенно в его молекулярных соединениях.

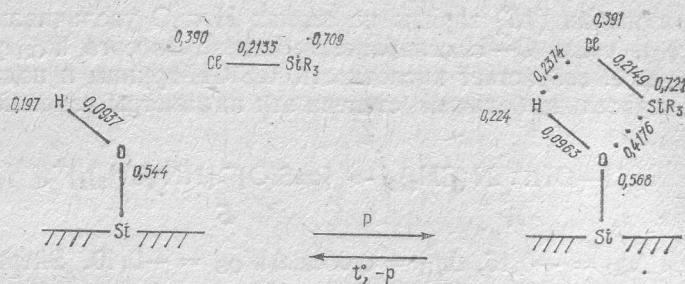


Рис. 1. Схема образования и разрушения сорбционных комплексов ТМХС на силанольных группах; числа указывают заряды и длины связей (нм)

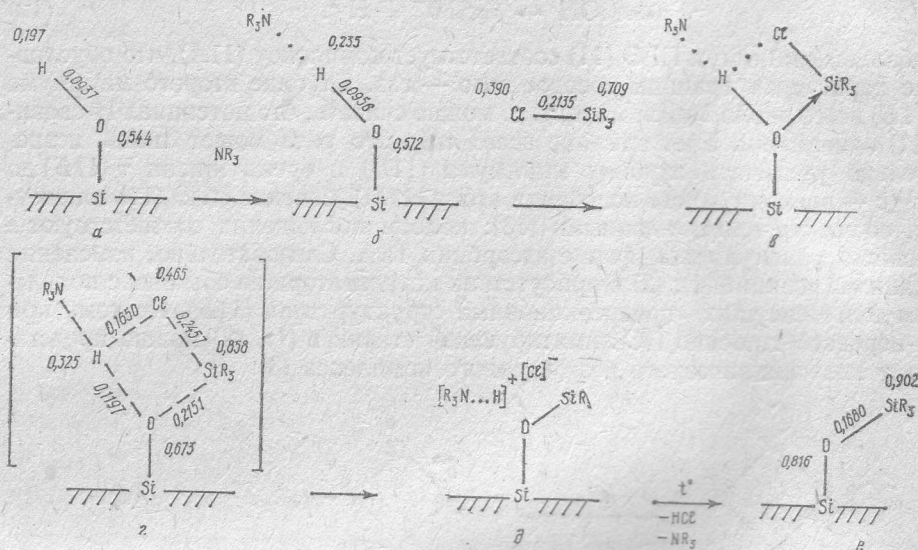


Рис. 2. Схема образования и превращения сорбционных комплексов в реакции (1)

Повышение основности атома кислорода силанольной группы вследствие образования очень сильной водородной связи с молекулой ТЭА существенно меняет свойства системы. При адсорбции на такой поверхности ТМХС происходит образование ряда соединений, структуры которых представлены на рис. 2. Ряд приведенных поверхностных соединений можно идентифицировать экспериментально методом ИК-спектроскопии; спектры 1 и 2 на рис. 3 относятся к стадиям А и Б.

В ИК-спектре кремнезема, содержащего сорбированные ТЭА и ТМХС (рис. 3), наблюдается набор полос поглощения в области $2400-2800\text{ см}^{-1}$, характерный для соединений типа R_3NH^+ [21]. Это означает, что стадии В и Г являются промежуточными и на поверхности существует соединение Д. При удалении газовой фазы путем вакуумирования при $p = 0,1\text{ Па}$ вид ИК-спектра не меняется, а на поверхности образца ТМХС остается в количестве, примерно равном величине предварительно сорбированного ТЭА.

Образовавшиеся поверхностные комплексы устойчивы в вакууме при комнатной температуре и начинают медленно разрушаться при нагревании свыше 350 К и с заметной скоростью при $380-390\text{ К}$. При этом в ИК-спектре кремнезема происходит значительное снижение (по сравнению с исходной) интенсивности полосы поглощения силанольных групп 3750 см^{-1} и наблюдается поглощение в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$, характеризующее метильные группы (соединение Е).

Протекание процессов согласно (13) или рис. 2, может быть обусловлено порядком напуска реагента и катализатора только при малых степенях заполнения, когда реакция лимитирована образованием бимолекулярного комплекса (см. рис. 2, А), т. е. диффузией. Но строение ПС (13Б) и изобра-

женного на рис. 2Д совпадает; кроме того, в эксперименте использовали преадсорбцию ТЭА. Поэтому можно считать, что основным условием протекания реакции по схеме рис. 2 является образование предреакционных комплексов, изображенных на рис. 2, А или рис. 2, Б (независимо от порядка напуска ТМХС и NR_3 , время жизни которых τ_k должно быть значительно больше времени H^+ -переноса [18, 22]:

$$\tau_k = \min(\tau_{\text{ТМХС}}, \tau_{\text{bim}}) \gg \tau_{\text{H}^+} \simeq 10^{-13} \text{ с}, \quad (14)$$

где τ_{bim} — время жизни бимолекулярного комплекса (см. рис. 2, А), т. е. с преадсорбцией NR_3 . Время жизни τ_{bim} можно представить как $\max(\tau_i P_{ij}, \tau_j P_{ji})$, где P_{ij} — вероятность неупругого взаимодействия молекулы j с адсорбционным комплексом молекулы i . С учетом изложенного $\tau_{\text{bim}} \approx \tau_{\text{NR}_3} \cdot P_{\text{NR}_3, \text{ТМХС}}$. Это условие соответствует протеканию реакции по адсорбционному механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда [18, 23] с тем большей достоверностью, чем ниже температура. При повышении $T \geq 500 \text{ К}$ верхняя граница значений $\tau_{\text{ТМХС}} \leq 10^{-13} \text{ с}$ (с учетом уменьшения τ_0 в (9)), что сопоставимо с τ_{H^+} . При росте T до 500 К на несколько порядков уменьшается и $\tau_{\text{ТМХС}}$. Следовательно, возрастает вероятность протекания реакции по ударному механизму Или — Ридила [23, 24], в котором переходное состояние по-видимому, близко к (13А). Кроме того, при больших T возрастает вероятность дезактивации при столкновениях молекул с активированными комплексами типа (4Б) (наиболее долгоживущими) не только вследствие уменьшения коэффициента прилипания, но и уменьшения вероятности столкновения ТМХС с (4Б) при благоприятной взаимной ориентации. В результате этих эффектов при повышенных T катализатор NR_3 не оказывает существенного влияния на параметры процессов (1), (2), т. е. реакции идут как некаталитические, что наблюдается и экспериментально при $T > 400 \text{ К}$ [1].

Отметим некоторые особенности протекания процесса с участием ClSiH_3 (ХС). Молекула ХС образует метастабильный предреакционный комплекс донорно-акцепторного типа (3А) или изображенного на рис. 2, Б (см. рис. 4, табл. 3), в то время как на ППЭ (1) нет сколько-либо заметного минимума, соответствующего (3А) (рис. 4), т. е. при движении в ПС вклад в ΔE_i энергии связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}_{\text{ТМХС}}$ растет медленней, чем дестабилизирующие составляющие. Последнее обстоятельство усиливает затруднения при протекании некаталитической реакции (1) и поэтому ее оптимальная температура выше 570 К. Однако отличия в реакционной способности ХС и ТМХС обусловлены не только разными деформационными вкладами в $E^\ddagger$ (стерический фактор при замене Н на CH_3 , но и более высокими акцепторными свойствами атома Si в ХС (см. табл. 2, $E_{\text{НВМО}}, q_{\text{Si}_{\text{ХС},2}}$), что обеспечивает большую прочность связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}$ в предреакционном комплексе и ПС.

Образование Н-комплексов ХС (4А) и (рис. 2, А) идет с увеличением $q_{\text{Si}_{\text{ХС}}}$ (см. табл. 3, $q_{\text{Si}_{\text{ХС},2}}$) и понижением акцепторного уровня, локализованного на атоме $\text{Si}_{\text{ХС}}$ ($E_{\text{НВМО}}$). В результате этого возрастает и энергия

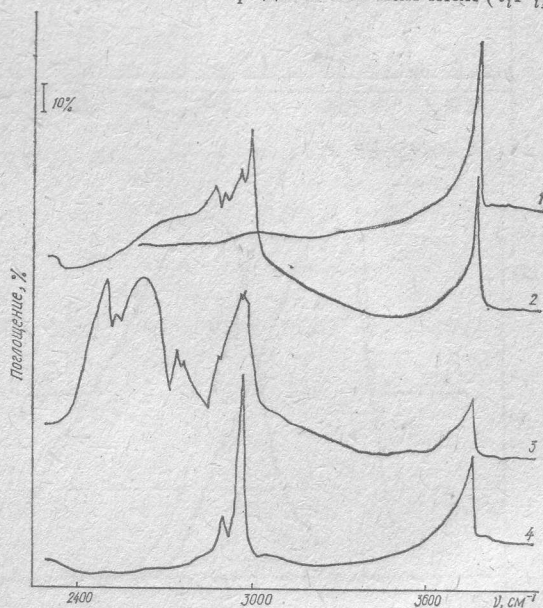


Рис. 3. ИК-спектры аэросила, вакуумированного при 970 К (1), после адсорбции и десорбции ТЭА, (2) при 320 К, сорбции ТМХС и вакуумирования при 320 (3) и 720 (4)

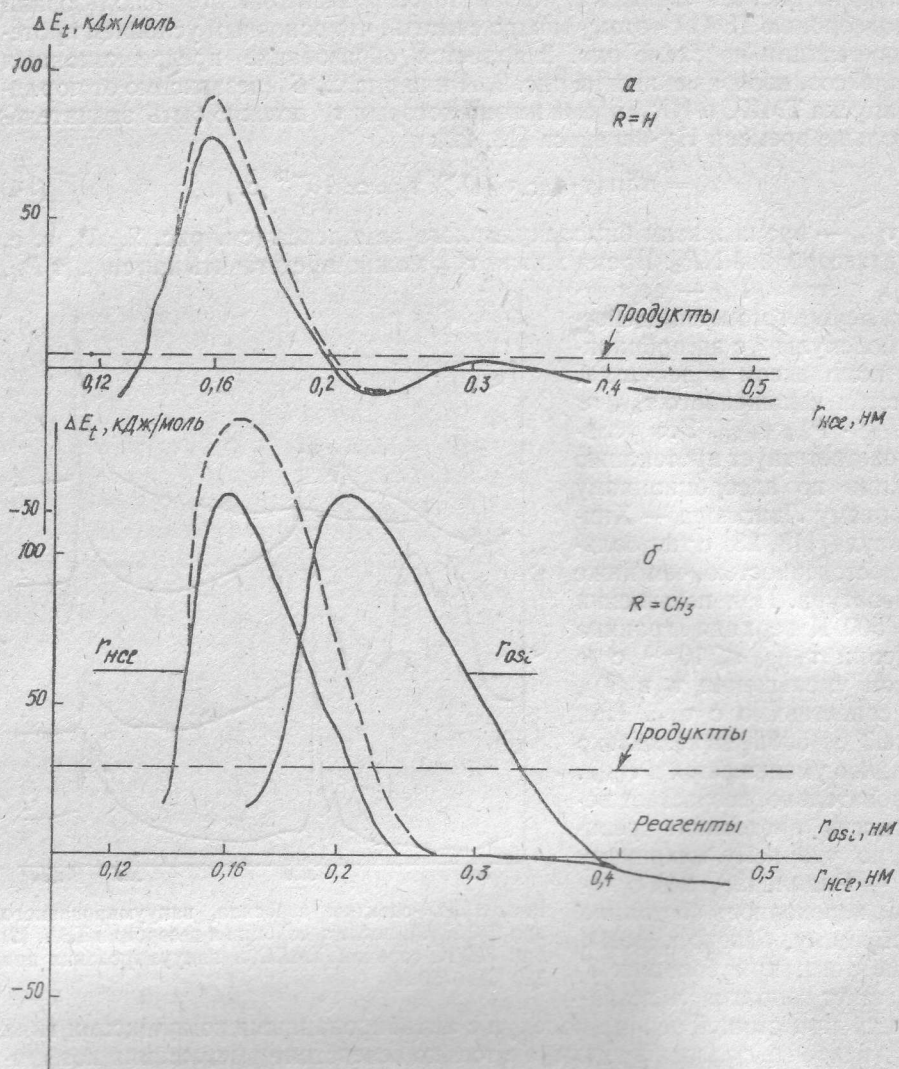


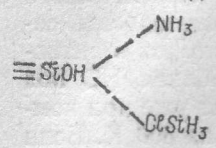
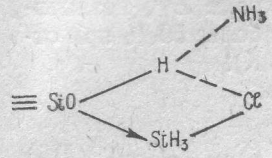
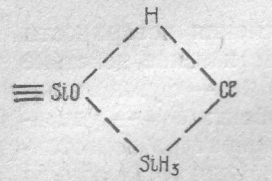
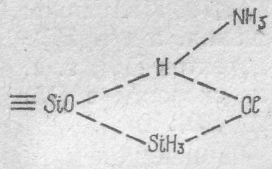
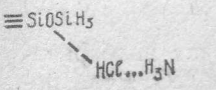
Рис. 4. Сечения ППЭ по координате реакции:

а — реакция (2), штриховая линия стандартный, сплошная — модифицированный метод координаты реакции; б — реакция (1) с участием ТМА, штриховая линия — реакция (17) при $R = \text{CH}_3$

связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}_{\text{HCl}}$ в (3) и (рис. 2, Б). В ПС (рис. 2, Б) заряд q_{Si} возрастает на 0,341 в результате переноса электронной плотности на атом Cl ($\Delta q_{\text{Cl}} = -0,246$) при разрывлении связи $\text{Si}-\text{Cl}$, а заряд на атоме O увеличивается вследствие переноса электронной плотности от атома H ($\Delta q_{\text{H}} = 0,123$) (см. табл. 3) и разрывления связи $\text{O}-\text{H}$. При этом NH_3 увеличивает поляризацию и разрывление связи $\text{O}-\text{H}$. В целом электронная плотность на молекуле HCl в присутствии NH_3 возрастает на 0,090 (хотя $q_{\text{NH}_3} = -0,001$): идет перенос по связи $\text{O} \rightarrow \text{Si}_{\text{HCl}}-\text{Cl}$, а без NH_3 — на 0,079. Уменьшение расстояния в ПС между атомами H и Cl сопровождается ростом деформационной электронной плотности [25] на связи между ними и увеличением ее прочности.

Расчет сечения ППЭ H^+ -переноса в (2) без NH_3 , т. е. в комплексе (3А), показал, что $E_{\text{H}^+}^\ddagger$ ниже, чем в комплексе, изображенном на рис. 2, Б, 4, табл. 3, что противоречит данным о каталитическом действии NR_3 . Этот результат обусловлен погрешностью метода координаты реакции [26, 27] и тем, что H^+ -перенос — быстрый процесс [8, 9], т. е. ядерная конфигурация активной подсистемы не является равновесной (в методе координаты реакции $\partial E_i / \partial x_{ij} \approx 0$, кроме i и j , относящихся к H^+ , в результате оптими-

Таблица 3. Электронные и структурные параметры кластеров и комплексов, вычисленные методом AM1

Соединение	ΔE_f кДж/моль	$-E_{B3MO}$ эВ	E_{HBM0} эВ	$-q_O$	q_H	r_{OH}^{OH} нм	$-q_{Cl}$	q_{Si_2}
$(O_3^*SiO)_3 SiOH$	10,92	0,50	0,669	0,236	0,0949			
$ClSi_{(2)}H_3$	11,51	-0,42						0,811
$\equiv SiOH \dots ClSi_{(2)}H_3$	-7,7	10,84	-0,41	0,673	0,246	0,0951	0,387	0,821
	-8,7	10,44	-0,69	0,677	0,247	0,0959	0,323	0,826
	-10,6	10,24	0,24	0,699	0,267	0,0955	0,371	0,982
	73,4	9,96	-0,25	0,828	0,348	0,1272	0,499	1,152
	83,0	9,87	-0,15	0,804	0,359	0,1212	0,546	1,155
	-12,5	10,24	0,30	0,936	0,220	0,2065	0,223	1,173
$\equiv SiOSiH_3$ HCl	-8,7	10,99	0,15	0,944	0,215	0,2211	0,220	1,193
$\equiv SiOSiH_3$	3,8	10,79	0,39	0,932				1,197
HCl	-	12,33	1,86	-	0,168	-	0,168	-
$ClSi(CH_3)_3$	-	11,13	0,04	-	-	-	0,386	1,279

зации геометрии при фиксированном $\vec{x}_H$ для каждой точки траектории H^+) В методе координаты реакции протон «тащит» за собой молекулу NR_3 и как следствие, барьер $E_{H^+}^\ddagger$ растет. В действительности же H^+ -перенос ($\tau_{H^+} \simeq \simeq 10^{-13}$ с) переводит систему только на склон послереакционного минимума ППЭ, а последний достигается в результате последующей релаксации активной подсистемы ($\tau \geq 10^{-10}$ с). Эти эффекты усиливают туннельные H^+ -переносы [28], которые можно представить как подбарьерное движение H^+ при почти «замороженных» тяжелых ядрах по траектории $O \rightarrow N \rightarrow \rightarrow Cl$.

Последовательное рассмотрение динамики H^+ -переноса в присутствии NR_3 можно провести в рамках метода гамильтониана по пути реакции [29].

Но реализовать этот подход для реакций (1), (2) трудно, так как необходим учет многих динамических переменных. Однако можно иначе моделировать действие NR_3 в рамках более простого метода координаты реакции: учесть большую скорость H^+ и затормозить движение NR_3 вслед за H^+ , т. к. определить масс-взвешенное смещение NR_3 относительно показанного на рис. 2, Б. Так, если в процессе (3А) $\rightarrow$ (3В) в каждой точке сечения ППЭ включать взаимодействие NR_3 , положение которого больше соответствует рис. 2, Б, чем рис. 2, В, то получим выигрыш в ΔE_t в 8–20 кДж/моль (см. рис. 3). Понижение ПС по сравнению с начальным вариантом относительно реагентов и ПС (3В) 15,4 и 7,7 кДж/моль соответственно, т. е. ошибка метода координаты реакции частично исправлена: происходит стабилизация ПС и увеличивается химическая активация [30] под действием NR_3 . Очевидно, что в таком простом подходе нельзя описать динамику каталитического процесса, не учитывая и изменения колебательно-вращательных состояний, и, что особенно важно, согласованные колебания атомов в активной подсистеме, значительно изменяющие рельеф ППЭ вблизи ПС под действием катализатора. В присутствии NR_3 реакции (1) идет уже при комнатной температуре, т. е. можно считать, что T_p снижается на 300 К. Если положить, что изменения кинетических параметров, кроме $E^\ddagger$, незначительны, то требуемое снижение кажущейся $E^\ddagger$ составит более 50 % при отливии констант скорости $k(T)$ на 7 порядков ($T = 300$ К).

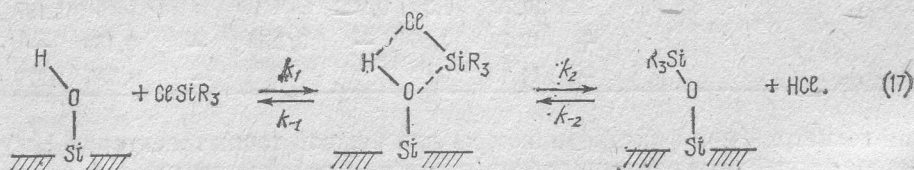
Скорость реакции можно представить выражением

$$U = \kappa k(T) \theta_{HC} (1 - \theta_{TMC}) \Phi(\epsilon, \theta_{NR_3}) \prod_i \Phi'_i(\theta_i, \epsilon_{ij}, P_j) \Phi''(S_{уд}, T_n C_{OH}), \quad (15)$$

где κ — эффективность реакции; θ_{TMC} — степень заполнения поверхности триметилсилильными группами; Φ — определяет каталитическое действие NR_3 на данном центре, z — число ближайших центров, Φ' — функция латеральных взаимодействий; Φ'' — характеризует адсорбент; $S_{уд}$ — удельная поверхность; C_{OH} — концентрация групп; T_n — температура подготовки. Очевидно, что Φ'' не зависит от присутствия NR_3 . Однако U сильно зависит от T_n [31], что по-видимому, обусловлено при $T_n < 700$ К влиянием остаточной структурной воды, катализирующей превращения, а при $T \geq 0,3T_{\text{плав}}$ перестройкой поверхности «залечиванием» дефектов [19], т. е. снижением ее неоднородности и активности. Константу скорости в (15) можно определить по теории абсолютных скоростей (ТАС) [30]:

$$k(T) = \alpha L^\ddagger \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f^\ddagger}{f} \exp(E^\ddagger/k_B T), \quad (16)$$

где $L^\ddagger$ — вырождение пути реакции; $(1 - \alpha)$ — коэффициент надбарьерного отражения; f и $f^\ddagger$ — статистические суммы реагентов и ПС. Если постулировать мономолекулярность комплексов (3), (4) и изображенных на рис. 2, А и 2, Б, то $k(T)$ можно рассчитать по теории РРКМ [30], определяя потоки k_2 и k_1 с учетом химической активации в реакции:



В статистической сумме

$$f = f_t f_v f_r f_e, \quad (18)$$

где индексы отвечают t — поступательным; v — колебательным; r — вращательным и e — электронным степеням свободы, полагаем f_e постоянной и вибронные взаимодействия не учитываем (хотя в определенных реакциях они могут приводить к значительному увеличению $k(T)$) [32]. При протекании реакций, показанных на рис. 2, и (17) по механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда считаем $f_t^\ddagger/f_t \simeq 1$. Эффективность κ в (17) определяется соотно-

$$\kappa = k_2/(k_2 + k_{-1}).$$

В (17) k_1 можно рассчитать как константу скорости мономолекулярной (в изображенной на рис. 2 бимолекулярной) адсорбции с учетом диффузии. Однако мы не исследуем реакции (1), (2) при малых $\theta_{\text{НС}}$, поэтому диффузию молекул по поверхности кремнезема можно не учитывать по следующим соображениям. Энергия активации самодиффузии ТМХС (E_D) в полимолекулярном слое на аэросиле равна ~ 26 кДж/моль (в монослое на 3—4 кДж/моль выше), т. е. $E_D = Q_{\text{ст}} - \Delta E_1$, где $\Delta E_1 \leq 6$ кДж/моль [13, 20]. При этом k_D ТМХС на поверхности кремнезема на порядок больше, чем в жидком состоянии [20]. В (5В) — $\Delta H = \sim 40$ кДж/моль и $\tau_{\text{ТМА}} \geq 10^{-6}$ с ($T \simeq 300$ К). Если положить, что для ТМА E_D определяется в основном специфическими взаимодействиями, т. е. $E_D = Q_{\text{ст}} - \Delta E_1 \simeq -\Delta H$, то очевидно, что превращения (1), (2) при малых θ будет лимитировать диффузия NR_3 :

$$E_D = \max(E_{D,\text{NR}_3}, E_{D,\text{ТМХС}}) = E_{D,\text{NR}_3}, \quad (20)$$

$$k_D = \min(k_{D,\text{NR}_3}, k_{D,\text{ТМХС}}) = k_{D,\text{NR}_3} \simeq \tau_{\text{NR}_3}^{-1}.$$

Согласно [22] энергия активации реакции с учетом диффузии

$$E^\ddagger = (k'_D E^\ddagger + k E_D)/k'_D + k \quad (21)$$

и константа скорости

$$k' = k \cdot k'_D/(k'_D + k), \quad (22)$$

где E'_D и k'_D определены по (20). Однако $E^\ddagger \simeq (2-3) E_{D,\text{NR}_3}$ и $k_{D,\text{NR}_3} > k$, тогда, из (22) имеем $E^\ddagger \simeq E^\ddagger$ и $k' \simeq k$, т. е. диффузией можно пренебречь. При $\theta_i \rightarrow 0$, когда вероятность P_{ij} мала, диффузия лимитирует скорость реакции, изображенной на рис. 2, в значительно большей степени, чем (17). Кроме того, так как $E^\ddagger_{(\text{рис. 2})} < E^\ddagger_{(17)}$, то и при $\theta \geq 0,5$ диффузия оказывает большое влияние с учетом (20) — (22) на каталитический процесс, представленный на рис. 2. Можно снизить влияние диффузии изменением очередности напуска ClSiR_3 и NR_3 , учитывая, что $k_{D,\text{NR}_3} \ll k_{D,\text{НС}}$, т. е. в начале провести адсорбцию NR_3 , а затем ClSiR_3 . Однако поскольку реакцию с ТМХС приводили с предварительной адсорбцией ТЭА, то практически все молекулы ТМХС даже при малых давлениях участвовали в процессе (4) и в результате $\theta_{\text{ТЭА}}/\theta_{\text{ТМС}} \simeq 1$ (см. табл. 1). Из экспериментальных данных следует еще один вывод: молекулы ТЭА, участвовавшие в превращениях (2) и связанные в продуктах с молекулами HCl в комплексах $\text{ClH} \dots \text{NR}_3 \leftrightarrow \text{Cl}^- \dots [\text{HNR}_3]^+$ (полосы в ИК-спектре в области 2500—2800 см^{-1} (см. рис. 3)), в дальнейшем в реакции участия не принимают. Кроме того, $\theta_{\text{ТМС}} \simeq 0,75$ и приближается к 0,9 при повторном напуске (см. табл. 1), т. е. латеральные взаимодействия (δ_{ij} в (15)) достаточно слабые и практически не препятствуют протеканию реакции при $\theta_{\text{ТМС}} \leq 0,5$. Поэтому в первом приближении в (15) можно пренебречь Φ' . Следовательно, отношение

$$U_{(\text{рис. 2})}/U_{(17)} \simeq \Phi(\epsilon, \theta_{\text{NR}_3}) \frac{\kappa_{(\text{рис. 2})} k_{(\text{рис. 2})}}{\kappa_{(17)} k_{(17)}} \quad (23)$$

в основном определяется характером процессов, протекающих на каждом центре независимо от соседних вплоть до $\theta \simeq 0,5 + 0,7$. Если положить, что все степени свободы NR_3 входят в адиабатическую подсистему, то

$$(\bar{f}^\ddagger_{(\text{рис. 2})}/\bar{f}_{(\text{рис. 2})})/(\bar{f}^\ddagger_{(17)}/\bar{f}_{(17)}) \simeq 1, \quad (24)$$

т. е. $k_{(\text{рис. 2})} \simeq k_{(17)}$ (каталитическое взаимодействие описывает $\Phi(\epsilon)$). Однако при H^+ -туннелировании наиболее вероятен перенос протона по пути $\text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{Cl}$, тогда условие (24) не выполняется [33] и фактически $k_{(\text{рис. 2})} \gg k_{(17)}$. При комнатной температуре полуширина (d) туннелируемого барьера в (2) составляет около 0,05 нм, а в (1) — 0,06 нм. Оценка d сделана согласно [28]:

$$d \simeq h/(\pi k_B T) (E^\ddagger_{\text{H}^+}/2m_{\text{H}^+})^{0,5}. \quad (25)$$

Вероятность H^+ -туннелирования (P_{H^+}), если считать его одномерным, а барьер параболическим [33], составляет при $T \leq 300$ К в (13В) более 0,5. Исходя из (25) и сечения ППЭ (2), H^+ -туннелирование возможно с $P_{H^+} > 0,5$ уже в комплексе, изображенном на рис. 2, Б. В (1) на ППЭ нет локального минимума, соответствующего (рис. 2, Б), и в результате увеличения барьера вероятность $P_{H^+} > 0,5$ только при $(E \neq -\Delta E_t) < 30$ кДж/моль. Следовательно, условие (24) лучше выполняется для реакции (1), чем для реакции (2), в которой вклад H^+ -туннельных переносов выше (как выше и значение $k_{(рис. 2)}$).

Таким образом, если не учитывать вклад туннельных H^+ -переносов, основным параметром в (23) является ε , дающий экспоненциальное изменение U :

$$\Delta U \simeq \Delta A \exp(\varepsilon/k_B T), \quad (26)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_{ПС}^* - \varepsilon_{ОС}$ — изменение энергии стабилизации ПС относительно основного состояния. В проведенных расчетах (см. табл. 3, ΔE_t) не учтены вклады: электростатический от всего твердого тела, электронной корреляции и некоторые другие. Учитывая экспериментальные данные и неэмпирические расчеты [12], можно положить, что

$$\varepsilon' = \varepsilon \frac{\Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \simeq 4\varepsilon. \quad (27)$$

Стабилизация ПС на ε' обеспечивает достаточное снижение кажущейся $E^\ddagger$ и увеличение U , соответствующее каталитическому действию NR_3 в (1), (2). Определенный вклад в (24) вносит отношение $\kappa_{(рис. 2)}/\kappa_{(17)}$ вследствие роста k_2 и уменьшения k_{-1} : в комплексе (рис. 2А) за счет возрастания поляризации связей и снижения температуры реакции увеличивается $\tau_{\text{ТМХС}}$, и вероятность распада в сторону реагентов (k_{-1}) уменьшается. При неупругом ударе молекулы ТМХС имеем $f_t^\ddagger/f_t \simeq 9,33T^{-3/2}$, т. е. потеря поступательных степеней свободы понижает предэкспонент в (16) более, чем на три порядка. Это энтропийное торможение обуславливает низкую эффективность реакции (17). Конечно, в ударном механизме происходит обмен $E_t \rightarrow E_{\text{в}}$, способствующий колебательному возбуждению комплексов и, соответственно, увеличению $k(T)$ [22, 301]. Однако при $T > 570$ К коэффициент упругого отражения от поверхности стремится к 1, т. е. необходимо большое количество столкновений молекул ТМХС с поверхностью, чтобы реакция (17) произошла. Кроме того, активные центры занимают менее 10 % поверхности кремнезема, что также необходимо учитывать.

Таким образом, увеличение скорости реакции хлорсиланов с силанольными группами на поверхности кремнезема в присутствии аминов обусловлено в основном энтальпийным фактором — стабилизацией переходного состояния в результате образования трехцентровой Н-связи с участием катализатора, изменения профиля ППЭ H^+ -переноса в результате вклада туннельных процессов при снижении температуры реакции по механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда. Стерические затруднения в переходном состоянии при взаимодействии $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ с $\equiv\text{SiOH}$ -группой много больше, чем для ClSiH_3 и энергия активации выше как за счет деформационной составляющей, так и изменения электронного строения адсорбата. В реакции с ClSiH_3 в отличие от $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ возможно образование стабилизированного четырехцентрового предреакционного комплекса, и барьер лимитирующей стадии (H^+ -перенос) не только снижается, но и сужается. При $T > 450$ К реакция в присутствии катализатора хотя и может протекать по адсорбционному механизму, но вероятность образования бимолекулярных адсорбционных комплексов мала, вследствие чего отсутствует каталитическое действие аминов.

1. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. — Киев: Наук. думка, 1991. — 264 с.
2. Воронин Е. Ф., Тертых В. А., Огенько В. М., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1978. — 14, № 5. — С. 658—664.

3. Dewar M. J. S. // Int. J. Quantum Chem. Symp.— 1988.— N 22.— P. 557—566.
4. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N 15.— P. 4899—4907.
5. Буриштейн К. Я., Исаев А. Н. // Журн. структур. химии.— 1986.— 27, № 3.— С. 3—7.
6. Dewar M. J. S., Zebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // J. Amer. Chem. Soc.— 1985.— 107, N 13.— P. 3902—3909.
7. Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1986.— 22, № 5.— С. 533—545.
8. Грагеров И. П., Погорельский В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев : Наук. думка, 1978.— 215 с.
9. Водородная связь / Под. ред. Н. Д. Соколова.— М. : Наука, 1981.— 286 с.
10. Hobza P., Zahradnik R. Intermolecular complexes.— Prague Academia, 1988.— 307 p.
11. Del Bene J. E. // J. Phys. Chem.— 1988.— 92, N 10.— P. 2874—2880.
12. Ugliengo P., Saunders V. P., Carrone E. // Surf. Sci.— 1989.— 224, N 2.— P. 498—514.
13. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Кузнецов В. В. // Журн. физ. химии.— 1965.— 39, № 8.— С. 2058—2064.
14. Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н. // Успехи фотоники.— 1971.— № 2.— С. 92—109.
15. Bunker B. C., Haaland D. M., Michalske T. A., Smith W. L. // Surf. Sci.— 1989.— 222, N 1.— P. 95—118.
16. Tsutsumi K., Emori H., Takahashi H. // Bull. Chem. Soc.— Jap.— 1975.— 48, N 10.— P. 2613—2617.
17. Киселев А. В., Кузнецов В. В., Лапин С. Н. // Коллоид. журн. 1976.— 38, № 1.— С. 158—162.
18. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.— М. : Мир, 1979.— 568 с.
19. Jaycock M. J., Parfitt G. Chemistry of Interface.— Chichester : Ellis Howood, 1981.— 320 p.
20. Брей В. В., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1989.— 25, № 1.— С. 99—103.
21. Gordon A., Ford R. The Chemist's Companion.— New York : J. Wiley, 1972.— 490 p.
22. Никитин Е. Е. // Хим. физика.— 1987.— 6, № 12.— С. 1603—1616.
23. Freeman D. L., Doll J. D. // J. Chem. Phys.— 1983.— 78, N 10.— P. 6002—6009.
24. Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности.— Новосибирск : Наука, 1988.— 319 с.
25. Цирельсон В. Г., Антипин М. Ю. // Проблемы кристаллохимии.— М. : Наука, 1989.— С. 119—160.
26. Miller W. H., Ruf B. A. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, N 10.— P. 6298—6304.
27. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений, механизмы реакций.— М. : Химия, 1986.— 248 с.
28. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике.— М. : Наука, 1986.— 294 с.
29. Basilevsky M. V. // Chem. Phys.— 1977.— 24, N 1.— P. 81—89.
30. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции.— М. : Мир, 1975.— 380 с.
31. Пахлов Е. М., Воронин Е. Ф., Богилло В. И., Чуйко А. А. // Докл. АН УССР.— 1989.— № 8.— С. 50—52.
32. Берсукер И. Б. // Журн. физ. химии.— 1985.— 59, № 5.— С. 1099—1111.
33. Miller W. H. // J. Amer. Chem. Soc.— 1979.— 101, N 23.— P. 6810—6814.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 23.07.90

УДК 537.29:537.534

В. А. Назаренко, Г. Н. Мельниченко, В. А. Покровский

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЕВОЙ ДЕсорбЦИИ

На основании физической модели, включающей возможность миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности полевого эмиттера, объяснены наблюдаемые в эксперименте зависимости концентрационной релаксации в адсорбционном слое (полевая ионизация) и температурные зависимости (полевая десорбция).

Явление полевой ионизации в сочетании с масс-спектрометрией широко используется в химии для аналитических целей. Между тем помимо ионизации на поверхности полевого эмиттера протекают химические превращения, процессы адсорбции, десорбции и миграции, являющиеся предметом изучения химии и физики поверхности. В работе [1] была предложена аналити-

© **В. А. Назаренко**, Г. Н. Мельниченко, В. А. Покровский, 1993

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

117