

# ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

УДК 541.183 + 539.192

## **СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА**

**А.А. Чуйко**, Ю.И. Горлов, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

*Показано, что разработанная деформационная модель активационных барьеров реакций на поверхности кремнезема, особенно ее усовершенствованная версия, учитывающая наряду со стереохимией реакционного узла зарядовое состояние контактирующих атомов, может послужить надежной основой для объяснения и предсказания закономерностей протекания химических превращений в поверхностном слое.*

*A deformation model developed for the reaction activation barriers on silica surface, especially its improved version taking into account the charge state of contacting atoms along with the stereochemistry of reaction knot, has been shown to be a reliable base for explanation and prediction of the regularities of chemical transformations within the surface layer.*

### **Введение**

Анализируя научную продукцию сотрудников Института, нередко изобилующую сложными математическими выкладками и формулами, его создатель А.А. Чуйко неизменно требовал от авторов работ максимальной наглядности и визуализации результатов. Постоянный интерес руководителя к проблеме химических превращений на поверхности оксидов стимулировал поиск наиболее наглядных путей описания реакций в поверхностном слое. Это послужило побудительным мотивом разработки простых подходов к оценке реакционной способности реагентов и аппроксимации активационных барьеров химических превращений на поверхности кремнезема. Один из таких подходов, разработанный по инициативе и при непосредственном участии А.А. Чуйко и основанный на классических представлениях К. Ингольда о стереохимии реакций замещения в насыщенных соединениях углерода, является предметом рассмотрения в данной работе.

### **Деформационная модель активационных барьеров химических реакций на поверхности кремнезема**

Реакционная способность (РС), как известно, представляет собой косвенную характеристику химической активности вещества, позволяющую судить о многообразии реакций, в которые может вовлекаться это вещество, оценить их скорость и условия протекания. Обычно РС соотносят с различными экспериментально определяемыми параметрами, характеризующими молекулы реагентов (энергиями разрыва связей и

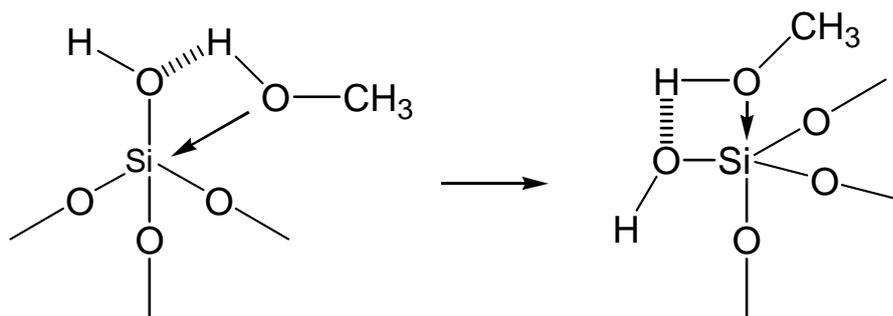
сольватации, потенциалами ионизации, электронным средством, поляризуемостью и т. п.) или рассматриваемые реакции (энергиями активации, константами скорости и равновесия, термодинамическими потенциалами и т. д.) [1]. Все же чаще всего при количественной оценке реакционной способности соединений сопоставляют кинетические параметры в рядах однотипных реакций (реакционных сериях). В современной химии априорный анализ РС взаимодействующих молекул основан на теории переходного состояния (ПС). Ее основными понятиями и представлениями в той ли иной степени оперируют независимо от уровня рассмотрения РС (от эмпирического на базе различных корреляционных уравнений до достаточно строгого квантовохимического) [1-3]. В рамках теории ПС расчет скорости реакции сводится к вычислению энергии активации и статистических сумм активированного комплекса и молекул реагентов, оставляя, по существу, в стороне детали динамики движения ядер [3]. Отметим, что сравнительная простота формул теории не должна создавать иллюзию того, что соответствующие расчеты (особенно неэмпирические) могут быть общедоступными.

С учетом того, что подавляющее большинство модификаторов, используемых для изменения природы поверхности кремнезема, являются органическими соединениями, для описания поверхностных реакций с их участием можно использовать широкий набор корреляционных соотношений физической органической химии [4, 5]. Очевидным дефектом корреляционного подхода является принципиальная сложность выявления особенностей механизмов реакций (свойств возможных интермедиатов, детальной структуры ПС, стадийного или концертного характера его эволюции и т. п.). Наиболее строгий и последовательный подход к анализу механизмов и маршрутов реакций основан на использовании методов квантовой химии и связан с построением поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействующих систем. Весьма привлекательно дальнейшее использование информации о структуре ППЭ для вычисления кинетических параметров изучаемых реакций в рамках теории ПС, что, как уже упоминалось, далеко не тривиально.

Поскольку хемосорбционные процессы связаны с взаимодействиями молекул подвижной фазы (газа, жидкости) с локальными центрами поверхностного слоя твердого тела, для его представления обычно используется кластерная (молекулярная) модель, в рамках которой бесконечный объект заменяется его сравнительно небольшим фрагментом - кластером, передающим особенности структуры и состава моделируемого твердого тела и его поверхности [6]. Кластерный подход открывает широкие возможности моделирования хемосорбции и структурных превращений в поверхностном слое, позволяя рассматривать твердое тело как обычную молекулу, а хемосорбцию – как межмолекулярное взаимодействие на химически значимых расстояниях с привлечением хорошо разработанного методического арсенала квантовой химии молекул. Вместе с тем, полномасштабное использование методов квантовой химии для описания реакций в поверхностном слое кремнезема сопряжено с выполнением огромного объема вычислений. Поэтому понятно стремление исследователей предельно упростить теоретический анализ механизмов хемосорбционных процессов и сделать их рассмотрение общедоступным.

Простейший вариант априорной оценки возможного механизма и условий химического взаимодействия конкретного соединения с поверхностными функциональными группами основан на информации об энергиях разрыва (образования) химических связей в предполагаемых переходных комплексах и эмпирических соотношениях, связывающих тепловой эффект и энергию активации ( $E_a$ ) реакции [2]. Существенным дефектом такого подхода является игнорирование эффектов перестройки электронных оболочек и взаимной деформации реагентов. Вместе с тем, согласно оценкам [7], роль деформационных эффектов неуклонно возрастает при сближении реагирующих систем. В об-

ласти ПС резко возрастает энергия их деформации ( $E_{\text{деф}}$ ), которая дает определяющий вклад в активационный барьер в силу взаимной компенсации эффектов притяжения реагентов (электростатического и поляризационного взаимодействия и переноса заряда) и отталкивательных взаимодействий. Превалирующая роль деформации структуры реагентов может послужить основой сравнительно простых оценок  $E_a$  без проведения весьма трудоемких расчетов, необходимых для определения путей реакции и локализации седловых точек (переходных состояний) на поверхности потенциальной энергии. В частности, при классической трактовке механизма нуклеофильного замещения функциональной группы у атома кремния подразумевается тригонально-бипирамидальная структура переходного комплекса со значительной тригональной деформацией кремний-кислородного тетраэдра, без ощутимого искажения структуры атакующей молекулы (в данном случае метанола):



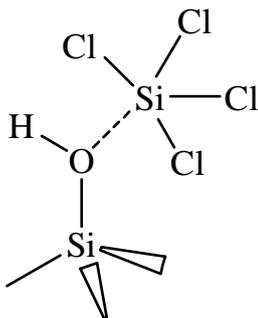
Поэтому логично предположить, что определяющий вклад в активационный барьер реакции, протекающей по  $S_Ni$ -механизму, вносит энергия перехода тетраэдрического фрагмента, включающего OH-группу и гидроксированный атом кремния, в тригонально искаженную структуру [8] (с учетом атома кислорода молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  реализуется тригонально-бипирамидальное окружение атома Si с прямыми углами между аксиальными и экваториальными связями). Энергию такого перехода (будем называть ее энергией деформации) можно оценить с привлечением неэмпирических или полуэмпирических методов в рамках кластерной модели твердого тела и его поверхности [8-11].

Рассчитанная методом MNDO [12] энергия деформации ( $E_{\text{деф}}$ ) фрагмента поверхности с изолированной силанольной группой, моделируемого кластером  $(\text{O}_3^*\text{SiO})_3\text{SiOH}$  ( $\text{O}^*$  - псевдоатомы кислорода, вводимые для компенсации краевых эффектов на внешней границе кластера при его вырезании из твердого тела), составляет  $\sim 100$  кДж/моль. С учетом ограниченной подвижности периферийных силоксановых звеньев на границе кластера, связанных в реальном кристалле с кремний-кислородным скелетом, значение  $E_{\text{деф}}$  несколько возрастет. Отметим, что экспериментально определенные энергии активации реакций жидких спиртов с поверхностью кремнезема колеблются в пределах 83-92 кДж/моль [13], что сравнительно близко к приведенным значениям  $E_{\text{деф}}$ . Допуская, что и для других реакций силанольных групп с нуклеофильными реагентами высоту активационного барьера можно аппроксимировать рассчитанной величиной  $E_{\text{деф}}$  (т. е.  $E_a \approx E_{\text{деф}}$ ), можно объяснить, почему процессы модифицирования поверхности такими соединениями протекают обычно в сходных условиях (оптимальные температуры проведения газофазных реакций с  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  и даже  $\text{HF}$  при невысоких заполнениях поверхности довольно высоки - 620 - 770 K) [9-11].

При всей логичности модели формирования активационного барьера  $S_Ni$ -реакции замещения терминального гидроксила, в дополнительной аргументации нуждается обоснование возможности существенного смещения структурных элементов довольно жесткой решетки диоксида кремния в процессе образования переходного комплекса. Возрастание температуры, естественно, способствует увеличению амплитуд тепловых

колебаний решетки, однако характерные температуры проведения реакций ОН-групп с нуклеофилами все же далеки от температуры Таммана, при которой подвижность элементов решетки становится достаточно ощутимой [14]. Вместе с тем, привлекает внимание тот факт, что температурный интервал реализации упомянутых реакций сравнительно близок к температуре фазового превращения низкотемпературной модификации кварца в высокотемпературную (~ 850 К), тем более, что в структуре пирогенного кремнезема мотивы кварца представлены наравне с кристобалитом [15]. Роль отмеченных особенностей строения приобретает дополнительную весомость, если учесть, что в структуре этого объекта присутствуют кристаллиты, ощутимо влияющие на его свойства в окрестности температуры фазового перехода [16]. Показано, что кристаллиты разделены областями неупорядоченного строения, вследствие чего предкритический интервал фазового перехода расширяется. При этом превращение по  $S_{Ni}$ -механизму должно облегчаться вследствие действия эффекта Хедвалла, проявляющегося в повышении реакционной способности твердых тел в области фазового превращения [14]. Все это, на наш взгляд, усиливает позиции деформационной модели.

В случае протекания реакции силанольных групп с таким типичным электрофильным реагентом, как тетрахлорид кремния (по механизму  $S_{Ei}$ ), при образовании переходного комплекса не следует ожидать ощутимого искажения структуры тетраэдра  $O_3SiO(H)$  в силу сравнительной удаленности терминальной гидроксильной группы от поверхности. Если, как и в случае переходного комплекса  $S_{Ni}$ -реакции, допускать тригональную деформацию молекулы  $SiCl_4$ :



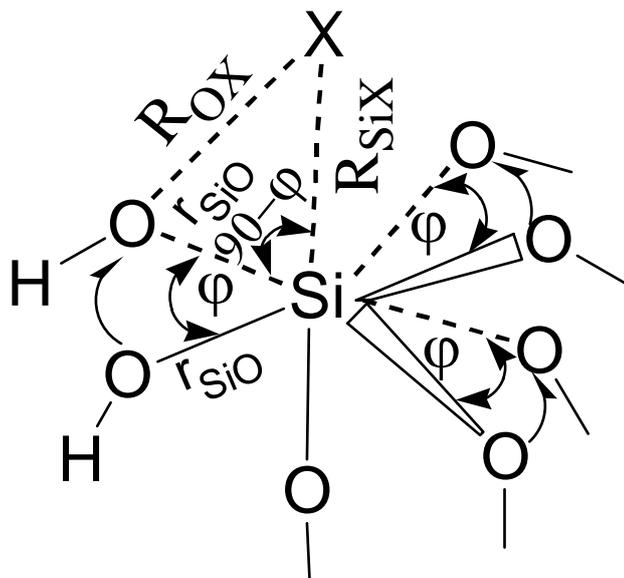
естественным представляется вывод о том, что основной вклад в формирование активационного барьера канала реакции  $S_{Ei}$ -типа вносят структурные изменения реагента [8]. В случае взаимодействия ОН-групп с молекулами метилхлорсиланов  $Cl_nSi(CH_3)_{4-n}$  ( $n = 1 - 4$ ) отклонения оцененных в рамках метода MNDO энергий активации реакции силилирования от экспериментальных величин [17] не превышали 15 % [9 - 11].

В соответствии с деформационной моделью, активационные барьеры реакций замещения поверхностной функциональной группы анионами, входящими в состав молекул нуклеофильных реагентов, определяются искажениями структуры окружения функционализированного атома кремния [9, 11]. В простейшем варианте модели дается оценка лишь верхнего предела барьера, несколько нивелируется природа функциональной группы у поверхностного атома кремния и по существу игнорируется роль атакующей молекулы. Вместе с тем, в качественном аспекте не представляет затруднений оценить характер изменения величин  $E_a$  в зависимости от строения функциональных групп и молекулы нуклеофила. Как следует из наших расчетов электронного строения кластеров  $(H_3SiO)_3SiR$  ( $R = OH, Cl$ ) неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в базе OCT 3-21G, при переходе от  $R = OH$  к  $R = Cl$  длина связи  $Si-El$  возрастает, а порядок связи уменьшается на 32 %. При этом на 0,46 эВ понижается энергия НВМО, а отношение производных при значении угла, на  $1^\circ$  превышающем равновесный угол  $O-Si-O(Cl)$ , составляет  $(\partial E_T / \partial \varphi_{OsiO}) / (\partial E_T / \partial \varphi_{ClSiO}) = 2,24$ . К тому же значение силовой

постоянной  $K_{\text{SiO(H)}}$  связи Si-O(H) в 2,74 раза превышает величину  $K_{\text{SiCl}}$ . Все это должно способствовать повышению РС при взаимодействии этой связи с протодонорными нуклеофилами. В полном соответствии с этими данными взаимодействие поверхностных хлорсилильных групп со спиртами и аммиаком действительно протекает в мягких условиях [18].

Можно полагать, что простейшая деформационная модель, хотя и не лишена ряда недостатков, в определенной мере учитывает основные факторы, влияющие на высоту активационных барьеров гетеролитических реакций на поверхности кремнезема. Покажем, что с наглядностью модели вполне гармонируют простые пути ее усовершенствования.

На рисунке



представлены строение переходного комплекса реакции замещения терминальной группы OH нуклеофильной группой, содержащей электроотрицательный атом X, и возможная эволюция этого комплекса. Чисто тригонально-бипирамидальной структуре комплекса будет способствовать идентичность атомов в аксиальных положениях и зарядов на них. Атакующая молекула, как правило, несет на атоме X заметно меньший отрицательный заряд, чем на атомах кислорода поверхности  $\text{SiO}_2$ . Поэтому вследствие нескомпенсированности электростатического отталкивания экваториальных атомов кислорода от аксиальных атомов структура комплекса будет претерпевать искажение с отклонением прямого угла на некоторую величину  $\varphi$ , что отражено на рисунке. Простейшие геометрические выкладки приводят к выражению:

$$R_{\text{OX}}^2 = r_{\text{SiO}}^2 + R_{\text{SiX}}^2 - 2r_{\text{SiO}} \cdot R_{\text{SiX}} \cos(90 - \varphi) = r_{\text{SiO}}^2 + R_{\text{SiX}}^2 - 2r_{\text{SiO}} \cdot R_{\text{SiX}} \sin\varphi,$$

где  $r_{\text{SiO}}$  – расчетная длина химической связи Si-O(H) в кластере, моделирующем поверхность кремнезема, остальные  $R_{\text{AB}}$  – расстояния межатомных контактов в реакционном узле. Эти расстояния можно оценить, исходя из значений ковалентных и ионных радиусов соответствующих атомов и полученных из расчетов данных о зарядовом распределении в кластере и молекуле реагента для учета ионности образующихся связей в комплексе. Таким образом, хотя в рамках усовершенствованной деформационной модели (УДМ) молекула нуклеофильного реагента присутствует лишь виртуально, ее косвенное влияние сказывается на особенностях строения реакционного узла. Такой подход дает более точное представление о том, каких изменений в структуре фрагмента поверхности кремнезема в переходном комплексе следует ожидать в зависимости от природы нуклеофила, присутствующего в зоне реакции. Можно полагать, что рассчитанные энергии деформа-

ции, определяемые как разность полных энергий оптимизированных структур тригонально искаженного кластера с фиксированными экваториальными углами ( $90^\circ + \varphi$ ) и исходной модели гидроксированной поверхности, будут существенно лучше аппроксимировать активационные барьеры реакций нуклеофильного замещения гидроксильных (функциональных) групп у атома кремния.

Рассмотрим как пример реакцию этерификации силанольных групп метанолом. В случае оптимизированной структуры деформированного кластера  $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{SiOH}$  (с аксиальной связью, перпендикулярной трем экваториальным, т. е. при  $\varphi = 0$ ) рассчитанные в рамках неэмпирического метода МО ЛКАО ССП (базис ОСТ 3-21G) длина связи Si-O(H) ( $r_{\text{SiO}}$ ) и заряды на атомах кремния и кислорода силанольной группы составляют соответственно 1,78 Å, 2,13 и -0,92 ат.ед. Рассчитанный заряд на атоме кислорода в молекуле метанола равен -0,68 ат. ед. Используя ковалентные и ионные радиусы (по Полингу) соответствующих атомов, можно вычислить значения исправленных радиусов с учетом зарядов на этих атомах (точнее их доли от зарядов ионов):

$$\begin{aligned} R_{\text{Si}} &= 0,53 \cdot 0,42 + 0,47 \cdot 1,17 = 0,77 \text{ \AA}; \\ R_{\text{O}}(\text{SiOH}) &= 0,46 \cdot 1,4 + 0,54 \cdot 0,66 = 1,00 \text{ \AA}; \\ R_{\text{O}}(\text{CH}_3\text{OH}) &= 0,34 \cdot 1,4 + 0,66 \cdot 0,66 = 0,92 \text{ \AA}; \\ R(\text{Si} \cdots \text{O}_{\text{мет}}) &= 0,92 + 0,77 = 1,69 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Чтобы вычислить расстояния между атомами кислорода силанольной группы и молекулы метанола (см. схему), используем оценочную величину энергии активации реакции метоксилирования (100 кДж/моль привитых групп  $-\text{OCH}_3$ ). Примерное значение  $E_a$  этой реакции принято на основе данных об активационных параметрах реакций этерификации поверхности кремнезема жидкими спиртами и соображений о том, что на границе раздела твердое тело – жидкость (газ) в первом случае энергии активации этих реакций ниже, вследствие большей вероятности образования многоцентровых переходных комплексов, снижающих высоту потенциального барьера. Этому значению  $E_a$  отвечает энергия деформации тригональной структуры при значении угла  $90^\circ + \varphi$ , равном  $97^\circ$ . Подставив в квадратичное выражение (см. схему) значение  $\sin\varphi$  ( $\varphi = 7^\circ$ ), найдем  $R(\text{O}_{\text{SiOH}} \cdots \text{O}_{\text{мет}}) = 2,30 \text{ \AA}$ , что составляет 0,66 от суммы ( $r_{\text{SiO}} + R_{\text{SiX}}$ ). В дальнейших расчетах расстояние  $R_{\text{YX}}$  между отрицательно заряженными атомами Y и X вытесняемой группы и заместителя соответственно, необходимое для определения угла отклонения структуры фрагмента кластера от классической тригонально-бипирамидальной структуры переходного комплекса, можно вычислять по формуле  $R_{\text{YX}} = 0,66(r_{\text{SiY}} + R_{\text{SiX}})$ , где  $r_{\text{SiY}}$  – расчетная длина химической связи Si–Y, а  $R_{\text{SiX}}$  – расстояние от атома кремния до атома X виртуального нуклеофила в виде суммы их ковалентных радиусов, исправленных с учетом зарядов на этих атомах. Другой вариант вычисления расстояния  $R_{\text{YX}}$  представляет его в виде:

$$R_{\text{YX}} = K P_{\text{YX}},$$

где  $P_{\text{YX}} = (r_{\text{SiY}}^2 + R_{\text{SiX}}^2)^{1/2}$ ,  $K = 0,94$ .

Представление о том, насколько надежно в рамках УДМ можно оценить энергии активации реакций нуклеофильного замещения полярных функциональных групп, дают следующие примеры (все оценки сделаны на основе данных неэмпирических расчетов в базисе ОСТ 3-21G). Активационный барьер реакции замещения поверхностного гидроксидна на хлор при взаимодействии с HCl, по нашим данным, составляет достаточно большую величину 187 кДж/моль, которая на первый взгляд представляется несколько завышенной. Однако она не очень сильно отличается от значения  $E_a$  для реакции газофазного силилирования поверхности  $\text{SiO}_2$  с помощью триметилхлорсилана (ТМХС). Поскольку

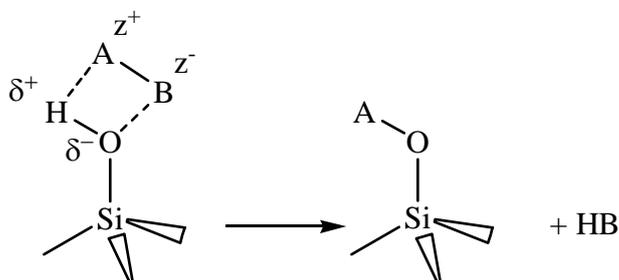
выделяющийся хлористый водород слабо хемосорбируется при сравнительно высокой температуре проведения этой реакции, можно заключить, что энергия активации его хемосорбции заметно превышает экспериментальное значение  $E_a = 159$  кДж/моль для взаимодействия силанольных групп с ТМХС [17]. Дополнительным подтверждением этого заключения является то, что HCl взаимодействует с поверхностью кремнезема в более жестких условиях, чем ТМХС [18, 19]. В случае реакции замещения структурных гидроксидов на фтор при взаимодействии с фтористым водородом рассчитанный на основе УДМ активационный барьер составляет 144 кДж/моль. Это значение согласуется с известным фактом высокой термостабильности адсорбционных комплексов HF при малых степенях заполнения поверхности, до высоких температур не участвующих в процессе замещения OH-групп. Энергия активации их замещения на анион  $F^-$  по нашим данным значительно ниже (72 кДж/моль).

Реакционная способность хлорированной поверхности кремнезема, естественно, отличается от гидроксидированной. Рассчитанное в рамках УДМ значение  $E_a$  реакции хлорсиланольных групп с метанолом (58 кДж/моль) намного меньше, чем в случае метоксигидрирования силанольных групп. В согласии с этим  $S_Ni$ -реакция замещения атомов хлора групп  $\equiv SiCl$  метоксигруппой при хемосорбции метанола протекает, как известно, в мягких условиях [18].

Весьма иллюстративный пример полезности деформационной модели для оценки высоты активационных барьеров предоставляет рассмотрение реакций силанольных групп поверхности кремнезема с молекулами таких типичных электрофильных реагентов как метилхлорсиланы  $(CH_3)_{4-n}SiCl_n$  ( $n = 1 - 4$ ). В случае этих реакций силилирования аппроксимация экспериментальных значений  $E_a$  рассчитанными в приближении MNDO величинами  $E_{деф}$  сравнительно точна ( $E_{деф} \sim 85 - 96 \% E_a$ ) [9–11]. Вместе с тем остается открытым вопрос о влиянии природы электроотрицательного заместителя у центрального атома молекулы электрофильного реагента (в частности, атома кремния галогенсиланов) на строение упомянутых комплексов и высоту активационного барьера. И в этом случае различные проявления такого влияния сравнительно просто можно оценить на основе деформационной модели формирования барьера. Рассмотрим в качестве примера особенности взаимодействия силанольных групп с триметилгалогенсиланами  $(CH_3)_3SiX$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Значения энергии деформации молекул в ряду  $X = Cl, Br, I$  в рамках метода MNDO (166, 144, 128 кДж/моль) [11] изменяются симбатно с их РС, однако не отражают реальную химическую активность бром- и иодсилана. При рассмотрении стереохимии переходных комплексов  $S_{Ei}$ -реакций следует, по-видимому, учитывать положения постулата Хэммонда, в соответствии с которым более экзотермичной реакции отвечает структура переходного состояния, более близкая к исходной структуре реагентов. С позиций деформационной модели формулировку этого постулата можно представить в несколько модифицированной форме: чем более экзотермична реакция, тем меньшую деформацию в переходном состоянии претерпевает структура реагентов [9–11]. В случае заведомо эндотермической реакции с  $(CH_3)_3SiCl$  следует ожидать значительного искажения структуры в переходном комплексе и близких значений  $E_{деф}$  и  $E_a$ . В случае других галогенсиланов, в соответствии с модифицированным постулатом Хэммонда, естественно предположить, что степень деформации квазитетраэдрической структуры молекулы  $(CH_3)_3SiBr$ , а тем более  $(CH_3)_3SiI$ , заметно меньше, чем при  $X = Cl$ , что должно сопровождаться значительным уменьшением  $E_{деф}$  и ее сближением с энергией активации реакции. Отсюда вытекает, что природа заместителя  $X$  у атома кремния существенно влияет на высоту активационного барьера превращения, выражаемую степенью деформации молекулы электрофильного реагента. Можно поэтому полагать, что четырехцентровым переходным комплексам  $S_{Ei}$ -реакций не всегда следует приписывать классическую тригонально-бипирамидальную структуру [9]. Этот качест-

венный вывод находит полное подтверждение, если реакционную способность молекул триметилгалогенсиланов при взаимодействии с поверхностными силанольными группами рассматривать в рамках усовершенствованной деформационной модели (на основе неэмпирических расчетов в базисе ОСТ 3-21G). Так, если в случае триметилхлорсилана его строение в переходном комплексе реакции силилирования соответствует классической структуре с  $E_{\text{деф}} = 156$  кДж/моль (отклонение  $E_{\text{деф}}$  от экспериментального значения  $E_a$  составляет 1,9 %), молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) претерпевают искажение с возрастанием угла между аксиальной и экваториальными связями от  $90^\circ$  на 14,57 и 15,11 % соответственно. Рассчитанные в рамках УДМ (базис ОСТ 3-21G\*) энергии активации составляют 18,4 ( $X = \text{Br}$ ) и 16,1 кДж/моль ( $X = \text{I}$ ), что уже гораздо лучше согласуется с опытными данными [18].

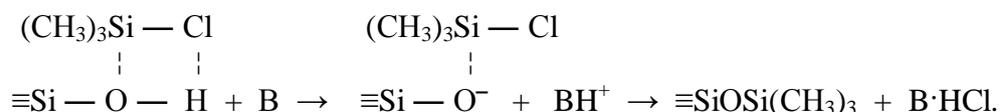
Принято считать, что элементарный акт взаимодействия поверхностного гидроксила с молекулой электрофильного реагента (АВ) протекает с формированием четырехцентрового переходного комплекса, перераспределением связей и дальнейшим образованием конечных продуктов по схеме:



Естественно, что электростатическое взаимодействие в реакционном узле будет тем сильнее, чем больше заряды сосредоточены на атомах разрываемой связи в молекуле АВ. Наличие центра с высокой электронодонорной (протоноакцепторной) способностью в молекуле модификатора способно резко снизить активационный барьер  $S_{Ei}$ -реакции модифицирования, как это наблюдалось в случае аminosиланов и силананов. В простейшем приближении можно предположить, что в процессе формирования четырехцентрового переходного комплекса в реакции аminosилана с силанольной группой поверхности кремнезема происходит перенос протона от гидроксила к аминогруппе с одновременным существенным повышением основности атома O(Si), следствием чего является возрастание вклада эффектов притяжения в реакционном узле и снижение энергии активации процесса. Действительно, в рамках этого приближения энергия деформации иона  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_3^+$ , аппроксимирующая энергию активации реакции силилирования поверхности  $\text{SiO}_2$  триметиламиносиланом, по данным неэмпирического расчета (базис ОСТ 3-21G) составляет 19,8 кДж/моль, что объясняет высокую реакционную способность аminosиланов [18]. Известный факт высокой химической активности электрофильных реагентов, содержащих сильные протоноакцепторные центры, послужил основой для плодотворной идеи введения оснований в зону взаимодействия малоактивных соединений с поверхностными группами (Si)OH [20]. Стало уже общеизвестным, что реакции электрофильного замещения протонов поверхностных гидроксидов кислотными фрагментами таких соединений, как триалкил- и алкиларилхлорсиланы, линейные и циклические алкилсилоксаны в присутствии оснований (например, аммиака, аминов, пиридина, имидазола) протекают в мягких условиях [18]. Каталитическое влияние на протекание  $S_{Ei}$ -реакций оказывают не только сильные основания, но и соединения с существенно менее выраженными основными свойствами, в частности вода, ацетонитрил, диэтиловый эфир и др. В целом эффективность этого влияния определяется преимущественно протоноакцепторными свойствами молекулы катализатора. Альтернативное

объяснение действия оснований связано с возможным образованием многоцентровых переходных комплексов, включающих силанольную группу и молекулы электрофильного реагента и основания, синхронным перераспределением связей и распадом квазициклических структур (см. [18]). Однако формирование таких комплексов трудно себе представить в случае газофазной хемосорбции, особенно при малых давлениях паров модификатора, тогда как и в этих условиях основания эффективно воздействуют на скорость и полноту протекания  $S_{Ei}$ -реакций.

Рассмотрим на основе деформационной модели активационных барьеров  $S_{Ei}$ -реакций, в какой мере справедливы упомянутые представления о природе каталитического влияния электронодоноров (протоноакцепторов) на протекание этих процессов, на примере реакции ТМХС с поверхностными силанольными группами в присутствии сильного основания. В простейшем приближении превращения ТМХС в этом случае схематически можно представить в виде:



Рассчитанное значение энергии деформации молекулы ТМХС с учетом заряда на кислороде ( $-1$  ат. ед.) в выделенном реакционном комплексе, оказалось более чем в три раза ниже экспериментальной энергии активации этой реакции в отсутствие основания, что объясняет возможность реализации в мягких условиях процесса силилирования кремнезема алкилсиланами с помощью основного катализатора и является весомым аргументом в пользу обоснованности представлений [18, 20].

В отличие от аминопроизводных силана псевдогалогенсиланы  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  ( $X = \text{N}_3, \text{NCS}, \text{NCO}$ ) отличаются пониженной химической активностью в реакциях электрофильного замещения протонов силанольных групп [21, 22], которые являются эндотермическими (рассчитанные тепловые эффекты составляют от  $-96$  до  $-162$  кДж/моль). Следует поэтому ожидать, что эти соединения претерпевают значительное искажения структуры в переходных состояниях, следствием чего являются довольно высокие энергии активации реакций силилирования терминальных гидроксидов. Энергии деформации псевдогалогенсиланов  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  ( $X = \text{N}_3, \text{NCS}, \text{NCO}$ ) (соответственно 146, 162 и 164 кДж/моль), рассчитанные неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в базисе ОСТ 3-21G, соответствуют реальной относительной реакционной способности этих соединений, чего не удается получить, используя полуэмпирические методы.

Реакционную способность электрофильных реагентов, атакующих фиксированный центр (силанольную группу), обычно рассматривали, анализируя особенности их хемосорбции в пределах конкретной реакционной серии, как правило, на уровне эмпирических корреляций. Деформационная модель формирования активационных барьеров  $S_{Ei}$ -реакций позволяет выделить более общие закономерности, определяющие химическую активность электрофильных реагентов на поверхности кремнезема. Можно полагать, что высокая реакционная способность свойственна соединениям, содержащим координационно-ненасыщенные атомы, особенно, если прочность их связи с кислородом достаточно велика [9]. В частности, высокая химическая активность в  $S_{Ei}$ -реакциях характерна для галогенидов алюминия и бора, тетраоксида титана, оксохлорида хрома, центральный атом которых обладает свойствами активного комплексообразователя. Перечисленные соединения являются типичными Льюисовыми кислотами. Все эти свойства упомянутых реагентов обеспечивают их довольно сильное взаимодействие с силанольными группами. Можно поэтому ожидать, что энергии деформации этих молекул, а, следовательно, и энергии активации реакций заведомо невелики в согласии с экспериментальными данными [9, 18].

Опыт использования деформационной модели активационных барьеров реакций показал, что на ее основе находит естественное объяснение каталитический эффект присутствия льюисовых оснований в зоне  $S_{Ei}$ -реакций, возможны анализ наиболее вероятных каналов гетеролитических превращений в поверхностном слое  $SiO_2$ , а также альтернативный подход к классификации реакций на поверхности [9, 11]. К хемосорбционным процессам, протекающим по механизму нуклеофильного замещения функциональных групп у поверхностного атома кремния ( $S_{Ni} - Si$ ), следует отнести реакции, преимущественный вклад в формирование активационных барьеров которых вносит деформация тетраэдрического окружения этого атома. К реакциям электрофильного замещения протонов поверхностных силанольных групп положительно заряженными радикалами различной природы целесообразно отнести такие химические превращения, энергии активации которых определяются деформацией реакционного узла молекулы электрофила. Реакции гетеролитического расщепления силоксановых связей можно условно разделить на два типа. В первом случае определяющий вклад в активационный барьер вносит деформация кремнекислородного тетраэдра и его ближайшего окружения (например, взаимодействие группировок  $\equiv Si-O-Si\equiv$  с фтористым водородом), тогда как во втором - барьер формируется за счет одновременной деформации упомянутого тетраэдра и реакционного узла атакующей молекулы (взаимодействие силоксановых связей с галогенидами бора).

## Выводы

Резюмируя, можно констатировать, что представления о стереохимии переходных состояний и деформационной природе активационных барьеров составляют надежную основу для анализа и предсказания реакционной способности различных соединений и поверхностных функциональных групп и маршрутов реакций на поверхности кремнезема и в принципе применимы для описания химических превращений в поверхностном слое других твердых веществ с ионным характером связи. Дополнительные возможности расчета энергий активации гетеролитических реакций на поверхности дает использование усовершенствованного варианта деформационной модели формирования потенциальных барьеров, в рамках которого возможны весьма точные их оценки, особенно в пределах реакционных серий.

## Литература

1. Реакционная способность и пути реакций / Ред. Г. Клопман. – М.: Мир, 1977. – 383 с.
2. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. - М.: Мир, 1977. - 695 с.
3. Жданов В.П. Скорость химической реакции. – Новосибирск: Наука, 1986. - 101 с.
4. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1967. – 356 с.
5. Agmon N. From Energy Profiles to Structure-Reactivity Correlations // *Int. J. Chem. Kinet.* – 1981. – 13, N 3. – P.333–365.
6. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. - М.: ВИНТИ, 1984. - 161 с. (Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. - Т. 9).
7. Nagase S., Morokuma K. An ab initio molecular orbital study of organic reactions. The energy, charge and spin decomposition analysis at the transition state and the reaction pathneay // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1978. – V. 100, N 6. - P.1666-1672.
8. Горлов Ю.И., Заец В.А., Чуйко А.А. Оценка активационных барьеров химических реакций на поверхности кремнезема // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1989. – Т. 25, № 6. – С.756–757.

9. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема и механизмы химических реакций // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1990. - № 10. - С.2393-2406.
10. Gorlov Yu. I. Stereochemistry of transition states and mechanisms of chemical reactions on silica surface // React. Kinet. Catal. Lett. - 1993. - V. 50, N 1-2. - P.89-96.
11. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - Киев: Наук. думка, 1992. - 248 с.
12. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc. - 1977. - V. 99, N 15. - P.4899-4907.
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. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. - М.: Металлургия, 1972. - 480 с.
15. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методами я.м.р.  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$  высокого разрешения в твердой фазе / Э.Т. Липпмаа, А.В. Самосон, В.В. Брей, Ю.И. Горлов // Докл. АН СССР. - 1981. - Т. 259, № 2. - С.403-408.
16. Миронюк І.Ф., Огенко В.М. Структурні перетворення в наночастинках кремнезему в області фазових переходів у його кристалічних модифікаціях // Укр. хім. журн. - 2000. - Т. 66, № 8. - С.103-108.
17. Тертых В.А., Павлов В.В. Проблемы реакционной способности молекул, атакующих фиксированный центр // Адсорбция и адсорбенты: Респ. межвед. сб. - Киев: Наук. думка, 1978. - Вып. 6. - С.67-75.
18. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. - Киев: Наукова думка, 1992. - 264 с.
19. Взаимодействие структурных силанольных групп поверхности кремнезема с безводными HF и HCl / В.А. Тертых, В.В. Павлов, Ю.И. Горлов, К.И. Ткаченко // Теорет. и эксперим. химия. - 1979. - Т. 15, № 4. - С.400-405.
20. Тертых В.А., Павлов В.В., Ватаманюк В.И. О влиянии третьего компонента на протекание реакций в поверхностном слое кремнеземов. // Адсорбция и адсорбенты: Респ. межвед. сб. - Киев: Наукова думка, 1976. - Вып. 4. - С.57-62.
21. Активность триметилазидсилана в реакциях с поверхностью кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова, А.М. Варварин, Л.А. Лазукина, В.П. Кухарь // Докл. АН УССР. Сер. Б. - 1983. - № 5. - С.58-61.
22. Хемосорбция  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$  на поверхности кремнезема / Л.А. Белякова, А.М. Варварин, В.А. Тертых, Л.А. Лазукина, В.П. Кухарь // Укр. хим. журн. - 1984. - Т. 50, № 8. - С.849-851.