

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису  
УДК 541.183

СИНЕЛЬНИК АНТОНІНА ПЕТРІВНА

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ АЗИРИДИНУ НА ПОВЕРХНІ  
ПІРОГЕННОГО КРЕМНІЗЕМУ

02.00.18 - хімія, фізика і технологія поверхні

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук.

КИЇВ 1993

7627.570

Робота виконана в Інституті хімії поверхні Академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук  
ГОРЛОВ Л.І.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
ЧЕРТОВ В.М.  
доктор хімічних наук  
КАРТЕЛЬ М.Т.

Провідна установа: Київський університет ім.Тараса Шевченка

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00803295 (R)

Захист відбудеться "24" червня 1993 р. о 10 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д.016.62.01 в МІТК "Хімія по-  
верхні" АН України за адресою:

252028, Київ, пр.Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії поверхні АН України.

Автореферат розісланий "21" травня 1993 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої Ради Григорук ПРИХОЛЬКО Г.П.

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

Актуальність проблеми. Хімічно модифіковані кремнеземи знаходять широке застосування як сорбенти, наповнювачі пол. мерів, носії активних сполук у каталізі, біології, медицині, перспективні як складові компонентів електронної та оптоелектронної техніки. Фізико-хімічні властивості поверхні та спектр можливих застосувань модифікованих кремнеземів в значній мірі визначаються хімічною природою модифікатора. Серед широкого набору модифікаторів, що викор. стовуються, важливе місце займають різні органічні сполуки, за допомогою яких одержують різноманітні функціональні органокремнеземи, зокрема з азотвмісними групами. Перспективним модифікатором може бути азиридин (етиленімін - EI), який відзначається унікальним комплексом властивостей (висока реакційна здатність та біологічна активність, широка гама хімічних перетворень зі збереженням або розкриванням гетероциклу). На його основі можливе одержання дисперсних матеріалів найрізноманітнішого призначення. Відсутність належної повноти інформації про закономірності взаємодії азиридину з поверхневими функціональними групами і про будову продуктів його хемосорбції поверхнею кремнезему робить вельми актуальною задачу детального фізико-хімічного дослідження особливостей протікання і механізму цього процесу.

Мета роботи полягала у вивченні взаємодії азиридину із хлорованою поверхнею кремнезему, фізико-хімічних властивостей модифікованого з'єднання, з'ясування будови утворених поверхневих сполук та закономірностей хімічних перетворень їх при різних температурах.

Наукова новизна. Проведено квантовохімічне дослідження електронної будови класичних моделей кремнезему, модифікованого азиридином. З використанням надійного наближення МНДП (модифікованого нехтування двоатомним перекриванням) виявлено, що взаємодія цієї сполуки з хлорсилільними групами поверхні проходить з розкриванням гетероциклу та утворенням поверхневих сполук з різною гідролітичною стабільністю (зі зв'язками Si-N та Si-O).

Методом ІЧ-спектроскопії перше вивчені властивості взаємодії азиридину з хлорованою поверхнею пірогенного кремнезему. Виявлено, що азиридин хемосорбується такою поверхнею у м'яких умовах з частковим збереженням гетероциклів, які характеризуються виразними смугами C-N коливань біля 3070 та 3012  $\text{cm}^{-1}$ . Термічна стабільність циклів в поверхневих сполуках значно вища, ніж у індивідуальних молекул модифікатора. Решта гетероциклів не зв'язана безпосередньо з поверхневими атомами кремнезему у повній відпо-

віднос. і з результатами квантовохімічних розрахунків.

На основі результатів ІЧ-спектроскопічного дослідження гідролізу поверхневих сполук азиридину встановлено, що термінальні групи дійсно тільки частково зазнають гідролізу. Гідролітична стабільність у широкому інтервалі температур приблизно половини функціонального покрову поверхні  $\text{SiO}_2$  віднесена на рахунок груп із зв'язками Si-O.

На основі результатів квантовохімічного та ІЧ-спектроскопічного дослідження зроблені висновки про будову поверхневих сполук азиридину на кремнеземі, позбавленого гідроксильного покрову. Взагалі, поверхневі групи являють собою олігомери азиридину, закріплені зв'язками Si-N та Si-O.

Вперше вивчені термостабільність та особливості термічної деструкції азиридинових структур, закріплених на поверхні оксиду. Іас-спектрометрично встановлено, що у процесі деструкції поверхневі групи в. дещоють головним чином низькомолекулярні сполуки (є трицикл та продукти його піролізу).

Практичне значення. Одержані в дисертаційній роботі дані про особливості хемосорбції азиридину та хімічних перетворень поверхневих сполук у широкому інтервалі температур важливі для розуміння закономірностей хімічного модифікування поверхні оксидів таким перспективним модифікатором як азиридин, цілеспрямованого синтезу функціональних азотемісних кремнеземів та в'ясування умов їхньої експлуатації. Модифіковані азиридином кремнеземи мають значний інтерес як можливі носії для іммобілізації різних сполук, наповн.вачі полімерних систем, мутагени контактної дії, компоненти канцеростатичних та інших лікарських препаратів, сорбенти для поглинання важких металів з природних та стічних вод.

Положення, що виносяться на захист.

1. Електронна будова та властивості азиридинових структур, хімічно закріплених на поверхні  $\text{SiO}_2$  зв'язками Si-N та Si-O.
2. Взаємодія азиридину з хлорсилільними групами з розкривенням циклу, перегрупуванням та утворенням зв'язків Si-O.
3. Будова та термічні перетворення поверхневих сполук азиридину, хемосорбованого хлорованим кремнеземом.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на II Європейській конференції по хімії поверхні (Саламанка, Іспанія, 1990 р.), конференції по квантовій хімії твердого тіла (Рига, 1990 р.), міжнародній конференції хімії поверхні оксидів та механізмів реакцій (Київ, 1992 р.).

Публікації. Основні наукові результати викладені у 2 статтях та тезах 3 доповідей.

Об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, трьох глав, основних висновків, списку літератури. Її вміст викладено на 117 сторінках машинописного тексту, враховуючи 1 таблицю, 15 малюнків, списку літератури з 194 найменувань.

У вступі обгрунтовано актуальність роботи та сформульовано задачі досліджень.

У першій главі розглянуті будова поверхневого шару, топографія гідроксильного покрову та деякі властивості поверхні кремнезему, а також основні властивості модифікатора.

Друга глава містить результати квантовохімічного вивчення електронної та просторової будови кластерних моделей ряду можливих первинних продуктів хемосорбції азиридину поверхнею хлорованого кремнезему.

Третя глава присвячується експериментальному дослідженню особливостей хемосорбції азиридину хлорованою поверхнею  $\text{SiO}_2$ , а також термічним перетворенням поверхневих сполук.

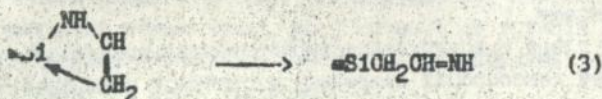
#### СТИСЛИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

#### ГЛАВА II. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА КЛАСТЕРНИХ МОДЕЛЕЙ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОЇ АЗИРИДИНОМ.

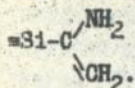
Аміак, первинні та вторинні аміни, як відомо, взаємодіють з групами  $\text{SiCl}$  поверхні  $\text{SiO}_2$  у певних умовах з утворенням аminosилільних груп. Природно припустити аналогічну хімічну поведінку азиридину. Разом з тим з урахуванням високої реакційної здатності, яка визначається напруженістю гетероциклу та наявністю рухомого атому водню у молекулі  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ , зростає різноманітність можливих хімічних перетворень EI із збереженням або розщепленням циклу. Перудбчення будови поверхневих сполук EI на хлорованому кремнеземі уявляє собою досить складну задачу. Тому доцільно у рамках надійного квантовохімічного методу розглянути електронну будову кластерних моделей можливих поверхневих структур, енергетику взаємодії хлорсилільних груп із молекулою EI та оцінити ймовірність утворення тих чи інших продуктів хемосорбції. З цією метою використано метод МНДП (M.J.S.Dewar, W.Thiel), який добре зарекомендував себе при аналізі структурних та енергетичних характеристик молекул.

Як ймовірний первинний продукт хемосорбції EI логічно розглянути поверхневу сполуку  $\text{SiN}(\text{CH}_2)_2$  (1) - результат нуклеофільного заміщення

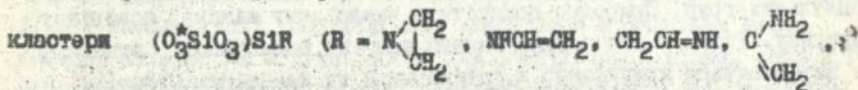
атома хлору групи  $=S^+-Cl$  на фрагмент молекули нуклеофіла. На підставі меншої електронегативності атому кремнію в порівнянні з атомом водню можливо припустити зростання електронної густини на атомі азоту при переході від індивідуальної молекули EI до зв'язаної на под. рдні (за рахунок переносу густини з атома кремнію). При цьому можлива певна компенсація електронного переносу з атомів вуглецю гетероциклу та деяке зменшення заселеності зв'язку N-C у зв'язаному азіридині у порівнянні з індивідуальною молекулою. Ціком природно припустити зменшення стабільності напруженої циклічної структури, тобто тенденцію до перетворень з розмиканням циклу. Результатом розриву зв'язку N-C в структурі  $=SiNCH-CH_2$  (2). В силу індуктивного впливу атому азоту можна вважати, що метиленовий атом вуглецю  $C$  де заряджений негативно і оживле перегрупування



Результатом перегрупування з переносом атома водню в структуру  $=SiCH-CHNH_2$  (4). Як ізомер (4) розглянемо поверхневу сполуку (5)



Найпростішими розширеними моделями сполук (1)-(5) мають бути



$CH-CHNH_2$ ), де  $O^+$  - псевдоатомі кисню, що вводяться на зовнішній границі кластера для компенсації неприродних валентностей та краєвих ефектів при обриві ґратки (Д.І.Горлов, В.О.Засць, О.О.Чуйко). Електронні характеристики рівноважних структур розглянутих моделей представлені у табл.1.

Порівняння довжини зв'язку N-C у молекулі EI та моделі сполуки (1) показує їх значне зменшення (від 0,1479 до 0,1448 нм), тобто скорочення периметру циклу, отже, зростання його напруженості. При цьому зазначимо, що індекс Віберга  $W_{CN}$  зв'язку N-C (аналог порядку зв'язку у методах нульового диференційного перекривання) в узгодженні з результатами проведеного вище якісного аналізу зменшується від 0,989 (молекула EI) до 0,978 (кластер (1), табл.1). Помітно менше значення (на 12,2%) має  $W_{Si-N}$  для моделі (1) у порівнянні з моделлю сполуки  $=SiNH_2$  (Д.І.Горлов, В.О.Засць, О.О.Чуйко). Все це підтверджує припущення щодо тенденції закріп-

леного гетероциклу до розмикання.

Як і припускали раніше, заряд на метиленовому атомі вуглецю у кластері (2) негативний і досить великий (табл.1), що узгоджується з результатами попередніх оцінок.

Таблиця I

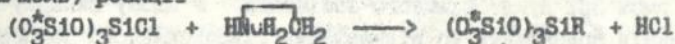
Електронні характеристики кластерних моделей поверхневих азотемісних сполук - продуктів хемосорбції EI на кремнезелі

Кластер	Заряди на атомах, а.о.м.				Індекси Віберга		
	Si	C	N	H <sup>δ</sup> (N)	Si-N (Si-C)	O-N	O-O
а) $\equiv\text{Si}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{CF}_2 \end{array}$	1,463	1,067	-0,586	-	0,710	0,978	0,961
$\equiv\text{SiNHCH}=\text{CH}_2$	1,478	$\begin{array}{l} 0,111 \\ 0,219 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,1 \\ 0,2 \end{array}$	-0,582	0,144	0,708	1,072
$\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{NH}$	1,318	$\begin{array}{l} -0,170 \\ 0,057 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,1 \\ 0,2 \end{array}$	-0,246	0,089	0,805	1,958
$\equiv\text{SiCH}=\text{CHNH}_2$	1,361	$\begin{array}{l} -0,364 \\ 0,063 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,1 \\ 0,2 \end{array}$	-0,253	0,114	0,821	1,047
$\equiv\text{Si}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\   \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	1,342	$\begin{array}{l} -0,270 \\ 0,022 \end{array}$	$\begin{array}{l} 0,1 \\ 0,2 \end{array}$	-0,220	0,096	0,797	1,005

а) Валентна риска показує наявність групи  $\text{OSiO}^*$ .

б) Заряди на атомах водню в углеводневих фрагментах:  $-0,02+0,06$  а.о.

Аналіз відносних теплових ефектів (0; 10,8; 10,7; 10,2; 8,8 кДж/моль) реакції



(R =  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{NHCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}$ ,  $\text{CH}=\text{CHNH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ),

виміряних відносно найменш енергетично вигідної структури (1),

показує енергетичну перевагу взаємодії вихідних сполук з розмиканням циклу. Згідно принципу Бела-Еванса-Поляні існує антибета залежність між тепловим ефектом та активаційним бар'єром хімічної реакції. Тому природно припустити, що найменша енергія взаємодії хлорсилільних груп з азиридином відповідає R =  $\text{NHCH}=\text{CH}_2$  та  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}$ .

При розгляді особливостей зарядового розподілу рівноважної структури моделі сполуки (4) привертає увагу значний негативний заряд на найближчому до кремнію атомі вуглецю (табл.1), що помітно перевищує заряд на атомі азоту вміногрупи. Якщо враховувати помітний дефіцит електронної густини на найближчому до згаданого атому вуглецю водні групи  $\text{NH}_2$  ( $R_{\text{CH}}$  складає приблизно 0,26 нм), здається обгрунтованою можливість переносу цього атому водню з



комплексу моделі сполуки (2) з молекулою води, при переході до сполуки (3) виявляються менш сприятливими.

### ГЛАВА III. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ АЗИРИДИНУ НА ХЛОРОВАНІ ПОВЕРХНІ $\text{SiO}_2$

При модифікуванні хлорованої поверхні  $\text{SiO}_2$  азиридином важливу роль відіграє ступінь обезводнення модифікатора. Це пов'язано перш за все з тим, що для азиридину характерно утворення сполук з водою складу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . До того ж вода може каталізувати олігомеризацію ЕІ та гідролізувати хлорсилільні групи з частковим відновленням гідроксильного покрову. Слід чекати певної схожості продуктів взаємодії хлорованої поверхні з еологим ЕІ та гідроксильованої поверхні з моноетаноламіном. Логічно гадати, що у випадку взаємодії вологого азиридину з хлорсилільними групами поверхні кремнезему утворюються поверхневі сполуки зі зв'язками  $\text{Si}-\text{OC}$ ,  $\text{Si}-\text{NC}$ , і мабуть  $\text{Si}-\text{C}$ , що потребує експериментальної перевірки.

На рис.1 представлені ІЧ-спектри зразків поглинання  $\text{SiO}_2$  до та після контакту з азиридином, частково дегідратованим за допомогою прожареного хлориду кальцію. Як і слід було чекати, хемосорбція вологого модифікатора протікає у м'яких умовах, хоча підвищення температури до 370-480 К значно прискорює реакцію. Поява у спектрі смуги валентних коливань біля  $3750 \text{ cm}^{-1}$  (рис.1) після контакту хлорованої поверхні з парами модифікатора при кімнатній температурі незаперечно свідчить про наявність у ньому води.

Поряд з інтенсивними смугами поглинання  $\text{C}-\text{H}$  - коливань ациклічних вуглеводневих угруповань в області  $2970-2830 \text{ cm}^{-1}$  у спектрі присутня смуга  $\text{C}-\text{H}$  - коливань у імінному циклі близько  $3070 \text{ cm}^{-1}$ . Збереження гідроксилу при порівняно тривалій експозиції зразка у парах азиридину служить певним доказом на користь дещо більшої реакційної здатності хлорсилільних груп порівняно з гідроксильними.

Зупинимось на процесах гідролізу поверхневих сполук при різних умовах експозиції зразків у насичених парах води. У випадку адсорбції  $\text{H}_2\text{O}$  при кімнатній температурі в ІЧ-спектрах аеросилу, модифікованого азиридином, проявляється певна спорідненість закріплених гетероциклів до води, на що вказує зникнення смуги  $3070 \text{ cm}^{-1}$  (рис.1). Одночасно відмічається зростання інтенсивності смуги валентних коливань  $\nu_{\text{OH}}$ , все більш помітне по мірі підвищення температури, при якій протікає реакція гідролізу (рис.1). Характерно, що поглинання у діапазоні  $3450 - 3250 \text{ cm}^{-1}$ , в який

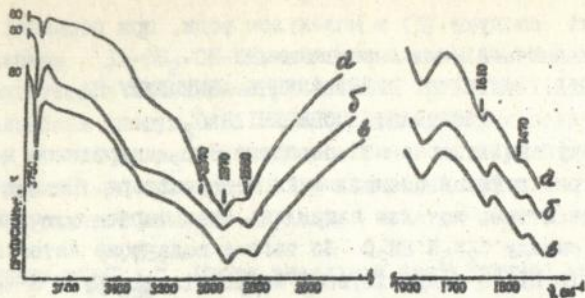


Рис. 1. ІЧ-спектри поверхневих сполук на хлорованому  $SiO_2$ , модифікованому ЕІ при 300 К (а); після гідролізу насиченою паром  $H_2O$  при 300 К (б) та 370 К (в). (ЕІ висушений над  $CaCl_2$ ).

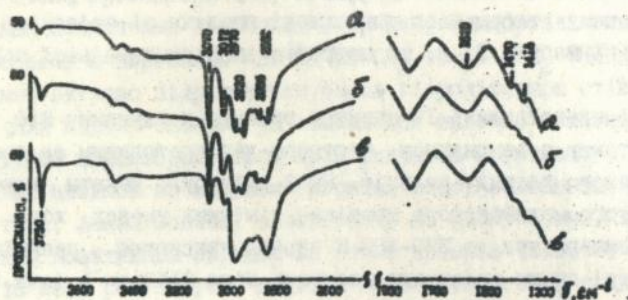


Рис. 2. ІЧ-спектри поверхневих сполук на хлорованому  $SiO_2$ , модифікованому ЕІ при 370 (а), 420 (б), 470 К (в). (ЕІ висушений над цеолітом).

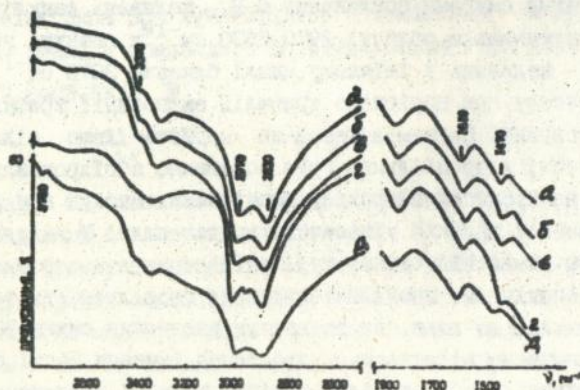


Рис. 3. ІЧ-спектри поверхневих сполук на хлорованому  $SiO_2$ , модифікованому ЕІ при 380 К (а); при 420 К, 490 К (б, в); після гідролізу при 420 К (г) та вакуумуванні при 580 К (д).

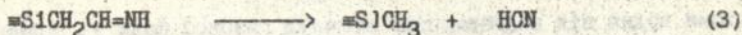
потрапляють смуги валентних коливань N-H, не зазнає суттєвих змін при адсорбції води та подальшому вакуумуванню, що свідчить про невисоку стійкість адсорбційних комплексів, стабілізованих водневими зв'язками N...H груп  $-NH_2$  та  $\text{>NH}$  в молекулах  $H_2O$ . Взаємодія хлорсилільних груп з азиридином, який був висушений за допомогою цеоліту, при більш високій температурі (370 K, рис.2) дозволяє розрізнити нові смуги у ІЧ-спектрі модифікованого зрезка веросилу. Зокрема розрізняється ще одна із смуг валентних O-H- коливань імінного циклу ( $3012 \text{ cm}^{-1}$ ). В цих умовах не вдається спостерігати спектральні проявлення валентних N-H- коливань у поверхневих сполуках, хоча смуги в області 1610 - 1620 и 1470  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести на рахунок деформаційних N-H- коливань у NH- та  $NH_2$ - групах. Термовакuumна обробка зрезка при 470 K призводить до значного зменшення інтенсивностей смуг симетричних ( $3012 \text{ cm}^{-1}$ ) і асиметричних ( $3070 \text{ cm}^{-1}$ ) O-H коливань у гетероциклі, залишаючи практично без змін інтенсивність решти смуг у діапазоні 3500-1400  $\text{cm}^{-1}$  (рис.2). При цьому малоінтенсивна смуга  $\nu_{OH}$  взнає помітного росту інтенсивності, що вказує на часткове відновлення гідроксильного покрову кремнезему.

З'яване гідроксилування при низьких температурах, що не викликає деструкції поверхневих сполук пов'язане мабуть з гідролізом зв'язків Si-N, а також Si-OO (існування останніх можна віднести на рахунок хемосорбції моноетаноламіну, звичайно присутнього у рідкому EI, а також за рахунок розщеплення азиридином найменш стабільних силосанових зв'язків з утворенням угруповань  $=SiNHCH_2CH_2OSi=$ ). При жорсткій термообробці модифікованих EI зразків часткове відновлення гідроксильного покрову слід віднести на деструкцію ефірних груп зі зв'язками Si-OO(H).

Розглянемо тепер питання про походження води, яка гідролізує зв'язки Si-N та Si-O(C). Той факт, що ця вода не виявляє себе в умовах проведення реакції модифікування (не тільки при кімнатній температурі, але і при 370 K), вказує на її міцно зв'язаний стан. Можливо, при виділенні із дигідрата EI молекули води, не вступаючи у реакцію гідролізу, потрапляють до гексагональних структурних порожнин поверхневого шару, які є активними центрами електроноакцепторного характеру з високим адсорбційним потенціалом. Не виключена і можливість безпосередньої взаємодії молекули дигідрата EI з хлорсилільними групами.

На наш погляд, можлива структура продукта взаємодії  $C_2H_2N_5 \cdot 2H_2O$  з групою  $=SiCl$  має вигляд:



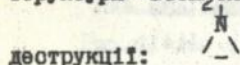


Перетворення з розривом зв'язку Si-C, мабуть, можливі лише при високих температурах. Перед усім, відщеплюючи атом водню від будь-якої водневмісної молекули газової фази або поверхневої функціональної групи, радикал  $CH_2CH=NH$  перетворився би в молекулу етиленіміну. Можливий, мабуть, 1 канал деструкції з перегрупуванням:

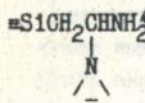
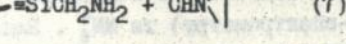
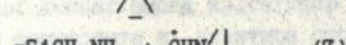
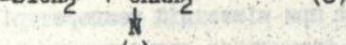
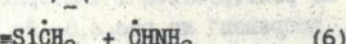
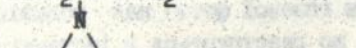
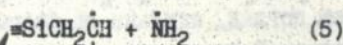


Можна вважати, що в результаті таких перетворень у газову фазу виділяться продукти, які можна ідентифікувати мас-спектрометрично (якщо обмежуватись тільки молекулярними іонами, у мас-спектрі електронного удару слід чекати появи ліній 27,43 та 41 а.о.м.).

Термічний розпад складніших поверхневих сполук азиридины призводить до значно більшої різноманітності продуктів. Для структури  $=SiCH_2CHNH_2$  можна, зокрема, запропонувати таку схему деструкції:



деструкції:



Слід також враховувати, що за рахунок присутнього, як правило, у азиридині моноетаноламіну, можливе утворення поверхневих груп  $=SiOCH_2CH_2NH_2$ , подальша деструкція яких відповідає схемі:



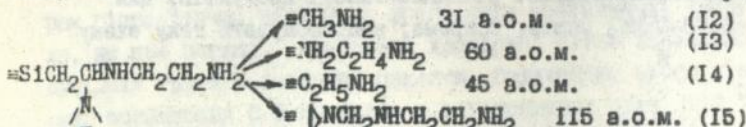
При цьому радикал  $\dot{O}CH_2CH_2NH_2$ , приєднуючи атом водню, перетворюється у  $NH_2CH_2CH_2OH$  (61 а.о.м.).

З урахуванням високої реакційної здатності утворюваних радикалів та нестійких сполук слід чекати, що вони можуть відри-

вати атоми водню від водневмісних молекул газової фази та поверхневих функціональних груп, утворивши в результаті сполуки  $\text{NH}_3$  (17 а.о.м.),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{N}$  (72),  $\text{CH}_3\text{N}$  (57),  $\text{CH}_2=\text{CHN}$  (69),  $\text{NH}$  (43),  $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{NH}_2$  (86).

Тут у дужках наведені масові числа молекулярних іонів. Можна також припустити, що в момент утворення сполука  $\text{CH}_2=\text{CHN}$  схильна приєднувати атоми водню з переходом у  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$  (71 а.о.м.). Звичайно, найбільш утруднена деструкція з розривом зв'язків Si-C.

Дефекція олігомерних азиридинових структур з більшою кількістю ланок призводить, на наш погляд, до утворення крім вже розглянутих продуктів ряду амінів, а також N-заміщених азиридинів:



Остання сполука, на наш погляд, схильна до фрагментації.

Сглядові мас-спектри газової фази над модифікованим аз-ридином зразком кремнезему, що реєструються в ізотермічному режимі при різних температурах, зображені на рис.4,5. Як і слід чекати, найбільш інтенсивною при кімнатній температурі (рис.4) є лінія іонів 18 а.о.м, яка формується двома типами іонів -  $\text{H}_2\text{O}^+$  (за рахунок короткотривалого контакту з атмосферою при приєднанні до системи напуску мас-спектрометру) та  $\text{NH}_4^+$ . Близька за інтенсивністю лінія іонів 17 а.о.м. також формується двома типами іонів -  $\text{OH}^+$  та  $\text{NH}_3^+$ , як і лінія 16 а.о.м. -  $\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ . Походження ліній 31 та 32 а.о.м. пов'язано, на нашу думку, з присутністю у газовій фазі моноетиламіну ( $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ) та метиламіну ( $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ).

Внеском до величини струму іонів 32 а.о.м. молекулярного іону кисню можна знехтувати в силу віднімання фонового спектру.

Можна також припустити, що у формування лінії 32 а.о.м. певний внесок дає іон сірки  $\text{S}^+$  - продукт фрагментації  $\text{SO}_2$ . Наявність у поверхневому шарі кремнезему діоксиду сірки цілком природна, оскільки для даної серії зразків флюорування поверхні здійснювалось за допомогою тіонилхлориду. Додатковим свідченням на користь присутності у системі  $\text{SO}_2$  є наявність у мас-спектрі ліній 64 а.о.м. ( $\text{SO}_2^+$ ) і 48 а.о.м. ( $\text{SO}^+$ ).

Струм іонів 45 а.о.м. пов'язаний, мабуть, з наявністю моноетиламіну та етиламіну. Оскільки азиридин неодноразю переганявся, присутність етиламіну можна віднести на рахунок

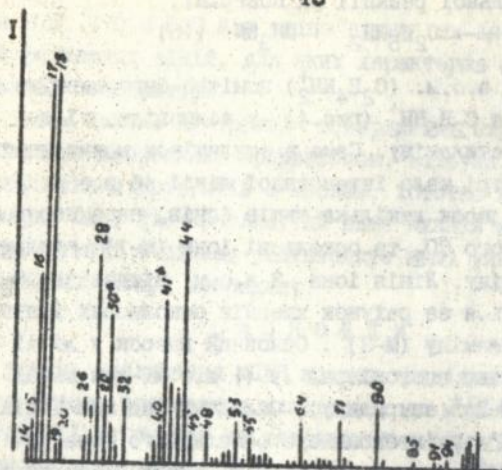


Рис. 4. Мас-спектри продуктів десорбції  $\alpha, \text{m}^2$  з поверхні  $\text{SiO}_2$ , модифікованої EI ( $T=300 \text{ K}$ ).

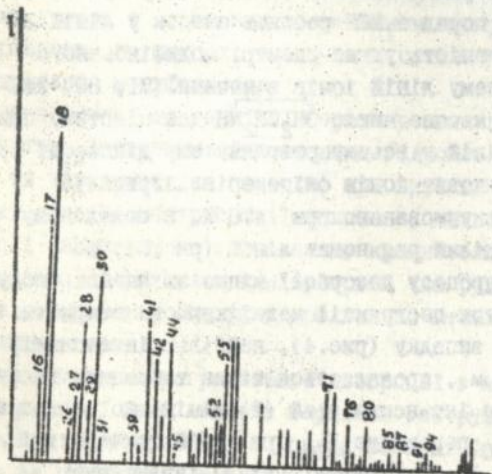
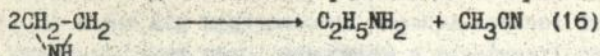


Рис. 5. Мас-спектри продуктів термолізу  $\alpha, \text{m}^2$  поверхневих сполук EI на  $\text{SiO}_2$  ( $T=470 \text{ K}$ ).

окислювально-відновлювальної реакції на поверхні:



При цьому лінія 44 а.о.м. ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2^+$ ) помітно інтенсивніша від лінії молекулярного іона  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2^+$  (рис.4) у відповідності до літературних даних для етиламіну. Саме в етиламіні можна пов'язати присутність у спектрі мало інтенсивної лінії 46 а.с.м. У лінії 44 а.с.м. дають внесок декілька типів іонів, насамперед молекулярний іон сорбованого  $\text{CO}_2$  та осколкові іони  $(\text{M}-1)^+$  етиламіну та  $(\text{M}-17)^+$  моноетаноламіну. Лінія іона 3 а.о.м. відповідає  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^+$ . Лінія 42 а.о.м. формується за рахунок внесків осколкових іонів азиридину  $(\text{M}-1)^+$  та етиламіну  $(\text{M}-3)^+$ . Основний внесок у лінії 41 - 39 а.о.м. вносить, мабуть, ацетонітрил (у 41 а.о.м. дає вклад також осколковий іон  $(\text{M}-2)^+$  азиридину). Складний вид має і пік 30 а.о.м. (за рахунок найсильнішого інтенсивного осколкового іона  $(\text{M}-15)^+$  етиламіну, осколка  $(\text{M}-1)^+$  метиламіну та  $\text{CH}_4\text{N}^+$ , який утворюється з азиридину та, можливо, молекулярних іонів сорбованого етану.

Зупинимось також на інтерпретації мас-спектру в області 29 - 26 а.о.м. Інтенсивність піка 28 а.о.м. визначається, за наш погляд, метастабільними осколковими іонами  $(\text{M}-15)^+$  азиридину,  $(\text{M}-15)^+$  етиламіну, хоч не можна виключити і помітного внеску  $\text{CO}^+$ . Лінію 29 а.о.м. формують, мабуть, осколкові іони  $(\text{M}-1)^+$  сорбованого етану, а також осколки етиламіну та ацетонітрилу. Можна вважати, що ці ж сполуки поряд з  $\text{HCN}$  роблять внесок у лінії 27 та 26 а.о.м. Разом з тим наявність у мас-спектрі модифікованого азиридином зростає кремнезему ліній іонів з масами (71, 80, 91, 94 а.о.м.), які перевищують масове число  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$  дає підставу припустити, що формування ліній у всьому розглянутому діапазоні протікає не без участі осколкових іонів олігомерів азиридину.

У випадку зростає, вакуумованого при 470 К, в оглядовому мас-спектрі з'являється цілий ряд нових ліній (рис.5), що поряд з інтенсифікацією процесу десорбції міцно зв'язаних сполук може свідчити і про початок деструкції модифікуючого покриття. Хоч, як і в попередньому випадку (рис.4), найбільш інтенсивні лінії піків 18 та 17 а.о.м., проявляється чітка тенденція до суттєвих змін співвідношень для інтенсивностей ( $I$ ) ліній, що обговорювалися вище. Зокрема,  $I_{30} > I_{28}$  при даній температурі термообробки. Аналогічно  $I_{41} > I_{44}$ ,  $I_{72} > I_{71} > I_{90}$ . Характерною особливістю мас-спектра, представленого на рис.5, є наявність набору піків у діапазоні мас 61-50 а.о.м.. Найбільш суттєвою особливістю оглядових мас-спектрів, зареєстрованих при темпера-

турах 670, 770 и 820 К в зміна відносних інтенсивностей всіх спостережуваних ліній, для яких характерна екстремальна залежність від температури.

Таким чином, деструкція поверхневих структур азиридину, хемосорбованого хлорованим кремнеземом, відбувається головним чином з відщепленням продуктів з масами, істотно не перевищуючими молекулярну масу ЕІ. Розглянутий вище аналіз мас-спектрів продуктів деструкції в цілому підтверджує наші уявлення про будову поверхневих сполук азиридину.

### В И С Н О В К И

1. У рамках наближення МНДП вперше досліджена електронна та просторова будова розширених кластерів, що моделюють можливі продукти хемосорбції азиридину на хлорованій поверхні кремнезему. На основі аналізу енергетики первинних актів хемосорбції азиридину зроблено висновок про те, що цей процес відбувається з розкриванням гетероцикла.
2. Показано, що при взаємодії молекул азиридину з хлорсилільними групами утворяться переважно поверхневі сполуки зі зв'язками  $\text{Si-N}$  і  $\text{Si-O}$  ( $=\text{SiNHCH}=\text{CH}_2$  та  $=\text{SiCH}=\text{CHNH}_2$ ).
3. Методом ІЧ-спектроскопії досліджена хемосорбція азиридину на хлорованій поверхні кремнезему. Знайдено, що цей процес протікає у м'яких умовах з частковим збереженням гетероциклів у олігомерних поверхневих структурах, вміст яких суттєво залежить від ступеня дегідратації модифікатора.
4. Встановлено, що термічні перетворення сполук азиридину супроводжуються частковим відновленням гідроксильного покрову кремнезему та карбонізацією поверхні при високих температурах.
5. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що гідроліз продуктів хемосорбції азиридину на хлорованому кремнеземі призводить лише до часткового гідроксилування поверхні (не більш, як на 30%). Решта поверхневих сполук гідролітично стійка у широкому інтервалі температур.
6. Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом газової фази вивчена термічна деструкція поверхневих сполук азиридину. Встановлено, що склад газової фази формується головним чином за рахунок відщеплення низькомолекулярних продуктів (молекули азиридину та продуктів її піролізу). Ідентифікація продуктів термодеструкції підтверджує сформульовані уявлення про будову поверхні кремнезему, модифікованого азиридином.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Горлов В.И., Синельник А.П., Чуйко А.А. Исследование методом МПДП перегруппировок азиридина, хемосорбированного поверхностью  $\text{SiO}_2$  // Коференция по квантовой химии твердого тела (тез. докл.). - Рига, 1990. - С.245.
2. Горлов Ю.И., Синельник А.П., Чуйко А.А. Исследование превращений азиридина на поверхности  $\text{SiO}_2$  методом МПДП // Докл. АН СССР. - Изд. I. - Т.316, №1. - С.145-148.
3. Горлов В.И., Синельник А.П., Чуйко А.А. ИК-спектроскопическое исследование строения поверхности кремнезема, модифицированной азиридином // Журн. прикл. спектроскопии. - 1992. - Т.56, №3. - С.494-497.
4. Gorlov Yu.I., Sinel'nik A.P., Chuiko A.A. Chemical transformations of aziridine on silica surface // Internal Conf. on Oxide Surface Chemistry and Reaction Mechanisms. Extended Abstracts. - Ukraine, Kiev. - 1992. - V.II. - P.298-299.
5. Gorlov Yu.I., Sinel'nik A.P., Chuiko A.A. MNDO-method study of aziridine rearrangement, chemisorbed by  $\text{SiO}_2$  surface // 11th European conf. on Surface Science. - Spain, Salamanka. - 1990, V.II. - P.145.

О.Л. Гитроградишпром. проз  
Зак. № 87 Тир. 100 1993 г.

465702

Ab 27.546  
**AB 27.546**