

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису

УДК 541.183

ГУНЬКО Володимир Мусійович

МЕХАНІЗМИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ

02.00.18 - хімія, фізика і технологія поверхні

Автореферат
дисертації на здобуття
наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ 1995



Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук Чувилкін Микола Дмитрович

доктор хімічних наук, професор Ільченко Андрій Якович

доктор фізико-математичних наук Антонченко Віктор Якович

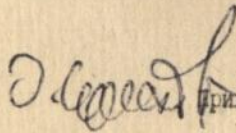
Провідна організація: Інститут загальної та неорганічної
хімії ім. В.І.Вернадського НАН України

Захист відбудеться "23" лютого 1995 р. о 14 год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.016.62.01 в МНТК
"Хімія поверхні" НАН України, 252022, Київ, просп. Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту
хімії поверхні НАН України, 252022, Київ, просп. Науки, 31

Автореферат розіслано "20" січня 1995

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради  Приходько Г.П.

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Глибоке розуміння механізмів хімічних реакцій поверхні твердих тіл з органічними чи неорганічними сполуками практично неможливе без теоретичного моделювання. Чим точніше теоретична модель відтворює деталі механізмів цих процесів, тим легше на її базі визначити шляхи розробки нових сорбентів, наповнювачів, носіїв, каталізаторів, модифікованих оксидів з певними властивостями тощо. Методами теоретичної хімії поверхні вивчають електронну будову та топологію активних центрів (АЦ) твердого тіла, розраховують константи швидкості реакцій та імовірності перетворень по різних каналах, визначають зв'язки між фізико-хімічними параметрами сполук тощо.

В роботі розвинуто комплексний підхід щодо зазначених проблем, який пов'язує моделювання АЦ та механізмів реакцій на базі квантово-хімічних, адіабатичних та динамічних розрахунків перерізів поверхонь потенційної енергії (ППЕ) уздовж шляхів реакцій, теоретичної кінетики, статистичної фізики, термодинаміки та кореляційних рівнянь між експериментальними та теоретичними даними. Актуальність цього підходу також обумовлена використанням різних дисперсних оксидів у біології, медицині, коли системи, які досліджують, надто складні та трактування результатів експериментів може бути неоднозначним. Теоретичні моделі дозволяють передбачити характер взаємодії речовин з окремими елементами біологічних систем, зокрема розрахувати енергію взаємодії сорбенту з біомолекулами, визначити гідролітичну, термічну стійкість модифікованого шару оксиду з адсорбованими сполуками та намітити шляхи регулювання відповідних параметрів.

Розв'язання поставлених у дисертації проблем є суттєвим внеском в розвиток хімії поверхні дисперсних оксидів.

Мета роботи. Метою роботи є визначення механізмів хімічних реакцій на поверхні твердих тіл та дослідження перетворень органічних та неорганічних сполук на поверхні SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , а також гетерогенних оксидних систем на базі теоретичного моделювання з урахуванням динаміки цих процесів.

Наукові завдання роботи.

1. Розвинути комплексний теоретичний підхід щодо визначення механізмів хімічних реакцій на поверхні оксидів.
2. Комп'ютерне моделювання адсорбції, утворення кластерів адсорбатів, елементарних актів хімічних реакцій, динаміки поверхневих процесів.
3. Розвинути підходи до розрахунку констант швидкості хімічних реакцій на поверхні оксидів, які перебігають через передреакційні стабілізовані комплекси.
4. Дослідження динаміки перетворення на границях розподілу фаз складних оксидів методом динамічної координати реакції (ДКР).
5. Розробка методики розрахунку локальної густини електронних станів (ЛГС) на реакційному центрі та її змінення при коливаннях атомів та уздовж шляху реакції.
6. Інтерпретація експериментально визначених закономірностей перебігу реакцій за механізмом електрофільного та нуклеофільного заміщення, термоактивованої деструкції на поверхні оксидів.
7. Дослідження взаємодій дисперсних оксидів з різними біологічними об'єктами та визначення закономірностей адсорбції і поверхневих хімічних реакцій амінокислот.
8. Визначення закономірностей перебігу реакцій на поверхні гідратованих кремнеземів у полімолекулярних комплексах.
9. Дослідження механізму каталітичного модифікування кремнезему у присутності каталізатору - третього компоненту системи.

Виконані дослідження - частина робіт, які було здійснено за науково-дослідними темами: "Дослідження природи активних центрів і механізму елементарних фізико-хімічних процесів на поверхні твердих тіл" (шифр 1.14.2.1; 2.15.4.4 (N10); розпорядження Президії АН УРСР від 27.12.85 р., N474; "Синтез, фізико-хімічні властивості і хімія поверхні багатокомпонентних оксидних систем на базі елементів III-VI груп" (рішення вченої ради ІХП АН України від 18.06.92 г., протокол N6).

Наукова новизна. Вперше на базі теоретичного моделювання виконано систематичне дослідження хімічних реакцій на поверхні оксидів кремнію, алюмінію, титану, які перебігають за механізмами нуклеофільного (s_N), електрофільного (s_E) асоціативного заміщення, приєднання ($Ad_{N,E}$), деструкції (ed); теоретично розраховано константи швидкості цих реакцій, енергії активації (E^\ddagger) елементарних актів, передекспоненціальні множники (k_0); виконано оригінальні дослідження динамічних змінювань локальних густин електронних станів АЦ поверхні і молекул реагентів при коливаннях атомів та уздовж шляху реакції; досліджено динаміку поверхневих процесів в рамках методу ДКР; встановлено природу активаційних бар'єрів реакцій електронно-донорних молекул з OH - і NH_2 -групами на поверхні оксидів з різною кількістю молекул на одному АЦ; визначено загальні закономірності перебігу реакцій на поверхні SiO_2 в присутності гомогенних каталізаторів.

Перспективний науковий напрямок, який було розвинуто в дисертації, - теоретичне моделювання механізмів хімічних реакцій на поверхні оксидів з урахуванням динаміки систем.

Об'єкти і методи досліджень. Теоретичними методами вивчено моделі оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 та цеолітів з каті-

онами Na^+ , Mg^{2+} , Sc^{3+} і кластерами ZnS , PbS . Досліджено реакції за участю молекул H_2O , HF , HCl , HBr , HI , CH_3OH , CH_3COSi , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, PhOH , $\text{Ph}(\text{OH})_2$, NH_3 , $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, ClSiH_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, POCl_3 , PCl_3 та інш. Розміри кластерів оксидів змінювали від одного до 22 поліедрів. Граничні умови: обірвані зв'язки на границях кластерів замикали 1) атомами H, 2) одноелектронними псевдоатомами O^* чи Me^* , 3) он-групами, 4) іонами $\tilde{\text{O}}^-$ з нейтралізацією зайвого заряду доданням до $\tilde{\text{O}}^-$ відповідного заряду; 5) було досліджено і наближення вільних границь.

Розрахунки було зроблено в рамках квантово-хімічних методів: ab initio (базис: $310\text{-}3\text{G}$, $3\text{-}21\text{G}$ для кластерів, $4\text{-}31\text{G}$, $6\text{-}31\text{G}^{**}$, $6\text{-}311\text{G}^{**}$ для молекул; деякі розрахунки зроблено з урахуванням конфігураційної взаємодії; більшу частину ab initio розрахунків зроблено в базисі $3\text{-}21\text{G}$), MORO , MINDO , AM1 , $\text{MINDO}/3$, INDO , $\text{CNDO}/2$. В рамках MINDO и AM1 використано конфігураційну взаємодію від (3×3) до (10×10) . Кінетичні дослідження виконано в рамках теорії перехідного стану (ПС) та статистичної теорії Меркуса-Райса (РРКМ), або теорії абсолютних швидкостей (ТАШ) реакцій. Енергії активації розраховано методом адіабатичної координати реакції (АКР), природу бар'єрів вивчено методом динамічної координати реакції. Всю теоретичну частину роботи виконано автором дисертації. Експериментальні дані здобуто співавторами опублікованих робіт на базі ІЧ-спектроскопії, термопрограмованої десорбції (ТПД), гравіметрії, рентгено-електронної спектроскопії та інш. Програми MORO , MINDO і AM1 розроблено В.Зайцем (також було використано версії цих програм, які входять до складу комплексу "MORAS", який було адаптовано і вдосконалено автором дисертації для $\text{PC}386$ і $\text{PC}486$), а $\text{MINDO}/3$, INDO , $\text{CNDO}/2$ - А.Нестеренком і В.Масловим. Параметри атомів H, C, N, O, F, Cl, Br, I; для ме-

тому NO_2 було розроблено В.Зайцем, а Si , Al , Zn , S , Fe - за участю автора дисертації.

Практичне значення результатів роботи. Одержані результати дозволяють розвинути уявлення про механізми хімічних реакцій на поверхні оксидів, інтерпретувати на новому рівні експериментальні результати, визначити найбільш імовірні канали перетворень, передбачити параметри нових поверхневих сполук. Розвинутий підхід дозволяє теоретично оцінювати параметри модифікованих оксидів: їх гідролітичну та термічну стійкість, оптимальні температури хімічних перетворень, визначити характер дії каталізаторів поверхневих реакцій, природу активаційних бар'єрів, кореляційні залежності між параметрами електронної будови реагентів та їхньою реакційною здатністю та інше. Розроблені автором програми дозволяють визначати параметри текстури сорбентів на базі адсорбційних даних, розраховувати локальні, локально-орбітальні, інтегральні густини електронних станів АЦ та атомів уздовж шляху реакції з урахуванням динаміки перетворення, обробляти "зашумлені" експериментальні дані методом максимальної ентропії тощо.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Комплексний підхід для вивчення механізмів хімічних реакцій на поверхні оксидів, які йдуть через передреакційні стабілізовані комплекси або з перетворенням поверхневих функціональних груп.
2. Природа і динамічні характеристики активаційних бар'єрів реакцій заміщення на поверхні гідроксильованих оксидів.
3. Механізм каталітичного модифікування кремнезему в присутності молекул електронно-донорних гомогенних каталізаторів.
4. Динамічні закономірності s_N (s_i), s_E і s_Z реакцій на поверхні кремнезему та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.
5. Природа зв'язку параметрів електронної будови кремнійорганіч-

- них сполук (КОС) з реакційною здатністю при взаємодії з SiO_2 .
6. Особливості змінення ЛПС уздовж шляху реакції при модифікуванні кремнезему чи при створенні x/SiO_2 оксидів.
 7. Вплив адсорбованої води на $\text{S}_N1(\text{Si})$ -реакції на кремнеземі.
 8. Особливості адсорбції полярних молекул на простих і гетерогенних оксидах при створенні полімолекулярних комплексів.
 9. Характер взаємодії кремнезему з біомолекулами: амінокислотами, нуклеїновими основами і ЛР.

Апробація роботи. Результати досліджень було висвітлено на таких конференціях: IV Нафтохімічний симпозиум АН Соцкраїн (Балатонфюред, Угорщина, 1984); 200-th ACS National Meeting "R.K. Iler Memorial Symposium on the Colloid Chemistry of Silica" (Washington, 1990); "Quantum Chemistry of Solid" (Riga, 1990); 4th Congress USA "Colloid and Surface Chemistry" (New York, 1991); "Oxide Surface Chemistry and Reaction Mechanisms" (Kyiv, 1992); XIII European Chemistry at Interfaces Conference (Kyiv, 1994), Українсько-американська школа з хімії та фізики поверхні (Київ, 1994); Всесоюзний симпозиум з теоретичних проблем хімічної фізики" (Черноголовка, 1984); IX Всесоюзна нарада з квантової хімії (Іваново, 1985); II Всесоюзна конференція з квантової хімії твердого тіла (Рига, 1985); IV Всесоюзна конференція з механізмів каталітичних реакцій (Москва, 1986); IX Всесоюзна школа-семинар "Застосування спектроскопії в адсорбції і каталізі" (Іркутськ, 1986); X Всесоюзна школа-семинар "Рентгеновські і електронні спектри і хімічний зв'язок" (Одеса, 1986); "Електронна будова і властивості оксидів, фторидів і халькогенідів d- і f-елементів" (Одеса, 1987); X Всесоюзний семінар "Використання оптичної спектроскопії в адсорбції і каталізі" (Ленінград, 1988); X Всесоюзна нарада з квантової

хімії (Казань, 1991); а також на Всесоюзних координаційних нарадах з квантової хімії в 1984-1990 р.р. (Черноголовка, Дніпропетровськ, Новосибірськ) і на республіканському семінарі "Хімічні реакції на поверхні дисперсних твердих тіл" (Київ, 1990).

Публікації та внесок автора. Основні результати опубліковано в роботах, перелік яких наведено у кінці автореферату. В дисертації узагальнено результати досліджень, які було виконано з 1984 по 1994 рік. Всі теоретичні результати одержано автором дисертації. Експериментальні результати належать співавторам спільних робіт. Загальна постановка і обґрунтування завдань досліджень, узагальнення результатів, висновки дисертації та положення, які виносяться на захист, належать автору дисертації.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається з вступу, дев'яти розділів, висновків та списку літератури. Вона нараховує 260 сторінок машинописного тексту, 106 рисунків, 66 таблиць та список літератури з 474 назв. Повний обсяг роботи складає 485 сторінок.

Зміст дисертації

У **вступі** (перший розділ) розглянуто актуальність проблеми, яка вирішується в роботі, визначено її місце в галузі природничих наук, сформульовано мету, основні напрями роботи та положення, які виносяться на захист.

Другий розділ містить аналітичний огляд літератури, яка стосується розглянутих у дисертації проблем. Електронна будова АЦ поверхні твердих тіл та механізми реакцій, які перебігають на поверхні оксидів, викликають значну зацікавленість, яка обумовлена широким застосуванням у багатьох галузях промисловості різноманітних оксидних систем як каталізаторів, наповнювачів, носіїв, сорбентів тощо. Детальні теоретичні дослідження елект-

ронної будови АЦ оксидів стали можливими тільки в останні 20 років, коли з'явилися швидкодіючі ЕОМ та було розроблено квантово-хімічні програми на базі методів CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, NDDO, ab initio тощо. Методи, які було розвинуто на базі теорії твердого тіла, не здатні описати локальні центри з порушеною трансляційною симетрією, які відповідають функціональним групам, дефектам, молекулам адсорбату тощо. Таким чином, для дослідження важливих, з точки зору хімії поверхні, процесів придатні в основному квантово-хімічні методи в рамках кластерного наближення.

Переважає більшість робіт у цьому напрямку стосувалась електронної будови АЦ та адсорбційних комплексів. Дуже мало робіт, у яких було досліджено теоретичними методами механізми хімічних реакцій на поверхні твердих тіл. Це обумовлено значною складністю проблеми розрахунку ППЕ (або її перерізів), а також необхідністю розв'язати статистичну задачу з урахуванням степенів свободи твердого тіла, дифузії молекул уздовж його поверхні, латеральних взаємодій та інш. Найбільш глибоко досліджено електронну будову та реакційну здатність кремнезему, але і для цього оксиду лишається багато питань, для яких ще не знайдено відповіді в теоретичних роботах, особливо для тих, що стосуються механізмів реакцій модифікування поверхні різними сполуками. Ще менше розроблено ці проблеми для складних, дво- чи багатофазних дисперсних оксидів.

На базі результатів літературного огляду було сформульовано мету та завдання досліджень.

3. Електронна і просторова будова активних центрів оксидів

Третій розділ присвячено дослідженню локальних густин електронних станів АЦ та функціональних груп на поверхні оксидів

SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Sc}^{3+})$, зіставленню кластерних розрахунків SiO_2 методами MNDO, AMI та *ab initio*.

Характер профілю інтегральної густини електронних станів (ІГС) у валентній зоні оксидів в основному обумовлено внесками атомів O , так як інтенсивність ЛГС O у декілька разів перевищує інтенсивність ЛГС атомів Si чи Al . Однак останні виявляються більш чутливими до модифікування поверхні та появи різних локальних дефектів. Було показано, що модифікування SiO_2 , коли утворюються зв'язки $\text{Si}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{N}, \text{C}, \text{OR}$), впливає на ЛГС АЦ та на пов'язані з ними властивості твердого тіла. Вивчення змін ЛГС атомів Si при модифікуванні SiO_2 та в процесі адсорбції різних сполук дає додаткову інформацію про електронну будову поверхневого шару і дозволяє глибше аналізувати експериментальні дані, зокрема рентгенівські емісійні спектри (РЕС), змінення реакційної здатності при коливальних збудженнях атомів. Розрахунок густин електронних станів в залежності від часу (t)

$$\rho_n(\epsilon, t) = (2\pi\sigma^2)^{-n} \sum_{i \in I} \sum_{k=1}^N |c_{km}^{ni}(t)|^2 \exp(-(\epsilon - \epsilon_k(t))^2 / 2\sigma^2), \quad (1)$$

(де σ^2 - дисперсія ($0,5 \leq \sigma \leq 1,5$ еВ), n - номер атому в кластері, i - тип орбіталей (s, p, d), c_{km}^{ni} - коефіцієнти МО, ϵ_k - орбітальні енергії) є наочним і досить гнучким, внаслідок вибору величини σ^2 , способом сумісного аналізу векторів власних станів і власних значень гамільтоніану системи, а також ідентифікації РЕС твердих тіл. Розрахунок $\rho_n(\epsilon, t)$ дає змогу визначити вплив різних динамічних процесів на реакційну здатність АЦ та молекул адсорбату. Традиційне зіставлення груп рівнеї орбітальних енергій з контурами РЕС, особливо при розгляді локальних станів, є більш грубим, так як при цьому слабо враховується густина розташування електронних рівнів, а внески окремих атомів

характеризуються дискретними значеннями відповідних коефіцієнтів. Для покращення відповідності інтенсивності ІГС РФЕС валентної смуги потрібний розрахунок ймовірностей електронних переходів. Проте для емісійних спектрів (зокрема, L_{2+3} і K_{β} Si, Al чи OK_{α}) це не таке важливе, так як форма лінії більш залежить від густини відповідних електронних станів у валентній зоні.

Було досліджено вплив різних граничних умов на електронну структуру фрагментів Al_2O_3 . Насичення обірваних зв'язків атомами H хоча і вносить викривлення в електронну будову Al_2O_3 , але зберігає відповідність ІГС профілю РФЕС валентної смуги і розподіл зарядів як в об'ємі, так і на поверхні відповідає експериментальним оцінкам. Однак більш коректні результати отримано при використанні кінцевих псевдоатомів \tilde{O} (на обірваний зв'язок яких додано електрон і заряд ядра збільшено на 1) з низьким координаційним числом ($KЧ \leq 2$), підвищення якого для \tilde{O} значно погіршує результати розрахунків. При граничних умовах вільного простору результати значно гірші у випадку граничних атомів металу, замін на яких на псевдоатоми Al_K покращує розподіл густини електронних станів. Якщо на границях знаходяться тільки атоми O, то будова верхньої валентної зони (ВВЗ) відтворюється добре, але з'являється "зона поверхневих станів" в забороненій зоні і розподіл зарядів на атомах кисню не відповідає їхнім експериментальним значенням.

Результати розрахунків густин електронних станів у кластерах фозазиту nx і ny виявили, що тонка структура ІГС у валентній зоні слабо залежить від типу граничних умов, які було розглянуто, і відмінність даних, отриманих методами $micro/z$ і $cnpo/z$ зводиться до систематичного зсуву максимумів ІГС і ЛГС при незначній зміні їх відносних інтенсивностей. До похибок викорис-

Таблиця 1

Параметри кластерів кремнезему з різними функціональними групами (довжина зв'язків у нм, енергія ВЗМО - еВ)

Кластер	Метод	q_{Si}	$-q_X$	q_{H_X}	$-E_{ВЗМО}$	Γ_{SiX}	Γ_{HX}
R_2SiOH	3-21G	2.050	0.926	0.421	11.55	0.16383	0.09581
	AM1	1.921	0.669	0.236	10.92	0.17298	0.09493
	MNDO	1.544	0.544	0.197	11.02	0.17087	0.09365
	MNDO*	1.936	0.667	0.201	10.93	0.16623	0.09305
R_2SiNH_2	3-21G	1.890	1.138	0.347	10.28	0.17163	0.09973
	MNDO	1.478	0.496	0.121	10.25	0.17769	0.10017
	MNDO*	1.947	0.736	0.139	9.94	0.17170	0.09869
	3-21G	2.060	0.532	-	11.74	0.16030	-
R_2SiF	MNDO	1.649	0.474	-	11.23	0.16367	-
	MNDO*	1.994	0.532	-	11.11	0.15999	-
	3-21G	2.026	0.909	0.416	11.46	0.16637	0.09611
$R_2Si\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$	AM1	1.844	0.889	0.425	11.03	0.16311	0.09712
	MNDO	1.472	0.683	0.238	11.15	0.17305	0.09470
	MNDO	1.472	0.663	0.242	11.15	0.17300	0.09501
	MNDO*	1.861	0.529	0.203	11.06	0.17042	0.09361
	MNDO*	1.861	0.671	0.207	11.06	0.16659	0.09295
$R_2Si=O$	3-21G	1.785	0.779	-	11.31	0.15449	-
	AM1	1.679	0.735	-	10.76	0.15722	-
	MNDO	1.296	0.567	-	10.45	0.16090	-
	MNDO*	1.684	0.815	-	10.06	0.15185	-

* Переглянуті параметри атому Si. $R = OSiH_2$.

таних методів при розрахунках ІГС та ЛГС слід віднести для CNDO/2 надмірно поширену ВЗ і помітну незбіжність ЛГС атомів о і о, що трохи скривлює контур ІГС. Для MNDO/3 - це незначний зсув до краю ВВЗ головних максимумів а, в, с і перевищення інтенсивності максимуму а в порівнянні з в. Характер зміни ІГС в кластерах nX і mX при збільшенні концентрації n практично не залежить від методу розрахунку, а форма ліній ЛГС якісно погод-

Таблица 2

Параметри адсорбційних комплексів $\approx SiX \dots H-Y$

Комплекс	Метод	$-\Delta E_t$	$-E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	Q_{S1}	$-Q_X$	Q_{HX}	$-Q_Y$	Q_{HY}	Γ_{NH_Y}	Γ_{HX_Y}	$-Q_{\text{адс}}$
$SiO \dots HOH$	3-21G	28										0.1862
	MNDO	13	11.2	-0.8	1.54	0.54	0.20	0.36	0.19	0.1815	0.014	
$SiN \sqrt{H} \dots HF$	3-21G	55	11.3	1.1	1.88	1.15	0.36	0.57	0.50	0.1666	0.067	
	MNDO	52	11.0	-0.8	1.47	0.47	0.12	0.37	0.31	0.1590	0.067	
$SiN \sqrt{H} \dots HCl$	3-21G	50	10.9	1.0	1.90	1.12	0.36	0.40	0.27	0.1554	0.133	
	MNDO	87	10.9	-1.0	1.48	0.42	0.13	0.44	0.28	0.1494	0.169	
$SiF \dots HOH$	3-21G	34	11.5	0.6	1.93	0.52	-	0.78	0.40	0.1861	0.037	
	AM1	18	11.1	0.3	2.00	0.48	-	0.40	0.20	0.2214	0.003	
	MNDO	44	11.4	-0.9	1.66	0.49	-	0.38	0.21	0.1688	0.021	

Таблица 3

Параметри комплексу $\approx Si \sqrt{O-H} \dots H$

Параметри	Метод		
	3-21G	MNDO	MNDO ⁺
$-\Delta E_t$	29	26	90
Q_{S1}	1.936	1.585	1.562
$-Q_O$	0.946	0.656	0.647
Q_{HO}	0.430	0.203	0.205
$-Q_F$	0.418	0.169	0.130
Q_{HF}	0.522	0.359	0.376
Γ_{OH_F}	0.21358	0.20510	0.22544
Γ_{SiF}	0.20636	0.19142	0.18241
Γ_{HF}	0.09495	0.09770	0.09714
$Q_{\text{адс}}$	0.104	0.190	0.240

⁺ з урахуванням виправлення на донорно-акцепторний зв'язок

жується з експериментом для PEC $L_{2,3} K_{\beta}$ для Si, Al та O K_{α} . Для аналізу експериментальних спектрів уздовж всієї ВЗ краще використовувати дані методів MINDO/3, MNDO, AM1, які точніше передають положення головних максимумів PEC.

Досліджено вплив обмінних катіонів (Me^{n+}) в цеолітах на параметри бренстедовських кислотних центрів (β -центрів) та електронний стан системи. ІГС та ЛГС помітно залежать від наявності біля Me^{n+} OH-груп і місця локалізації багатозарядових катіонів, особливо Me^{3+} , ЛГС яких теж залежать від кількості OH-груп біля них. Найбільші скривлення в електронній та просторовій будові цеолітів виникають при обміні трьох H^+ на Me^{3+} .

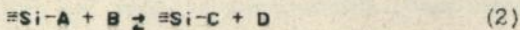
Було зроблено зіставлення кластерних розрахунків методами AM1, MNDO і ab initio фрагментів поверхні кремнезему з різними функціональними групами (табл.1), H-комплексів (табл.2) та донорно-акцепторного комплексу (ДАК) HF з =SiOH-групою (табл.3). Було показано, що характерні змінення параметрів для різних груп слабо залежать від методу розрахунку, що дає можливість подальші дослідження робити методами AM1, MNDO/H і MNDO.

Таким чином, в цьому розділі показано, що дослідження АЦ в кластерному наближенні дозволяють виявити вплив різних факторів (структура першої та другої координаційних сфер, топологічне розупорядкування, наявність різних дефектів та функціональних груп, адсорбція полярних молекул і іонів тощо), від яких залежать зміни розподілу електронної густини, локальних густин електронних станів, які впливають на реакційну здатність чи каталітичну активність оксидів.

4. Механізми взаємодії електронно-донорних молекул з поверхнею дисперсного кремнезему.

В четвертому розділі розглянуто адсорбцію і механізми реак-

цій на поверхні SiO_2 за участю молекул H_2O , HF , HCl , HBr , HI , NH_3 , CH_3OH , CH_3COCl , PhOH , $\text{Ph}(\text{OH})_2$ та функціональних груп: $=\text{SiX}$ ($\text{X}=\text{OH}$, NH_2 , Cl , CH_3 , OCH_3 , OPh , H , O , $(\text{OH})_2$). Досліджені реакції перебігають головним чином за механізмами $\text{S}_{\text{N}}\text{i-Si}$, $\text{S}_{\text{E}}\text{i}$ чи $\text{Ad}_{\text{N,E}}$. Виконано кластерні розрахунки методами AM1 і MNDO/H перерізів ППЕ уздовж координати реакції для ряду поверхневих процесів. Визначено закономірності змін профілю ППЕ (табл.4) в залежності від характеру учасників реакції



Для полярних електронно-донорних молекул (B) реакція (2) перебігає через стабілізовані передреакційні π -комплекси та ДАК. π -комплекси в (2) виникають майже завжди, але ДАК можуть утворюватися тільки за умов: A і B в (2) повинні мати електронно-донорні атоми (зокрема, з неподіленими електронними парами); зв'язок Si-A повинен легко поляризуватися (у випадку $\text{S}_{\text{N}}\text{i-Si}$ -механізму); в B як активні можуть виступати тільки O, F, N, Cl, але в A α -атомом може бути більша кількість елементів: O, N, F, Cl, Br, I, H, C. Реакційна здатність групи A в $\text{S}_{\text{N}}\text{i-Si}$ -реакціях змінюється для ряду α -атомів в A таким чином: $\text{I} > \text{Br} > \text{N} > \text{Cl} > \text{O} > \text{H} > \text{C}$. Цей ряд відповідає зміні поляризованості Si-A -зв'язку.

При дослідженні методами термостимульованої деполаризації (ТСД) і діелектричної спектроскопії (ДС) релаксаційних процесів для молекул води, які знаходяться на поверхні SiO_2 , було показано, що час релаксації $\tau(\text{ТСД})$ більш відповідає льоду, ніж воді, а величина $\tau(\text{ДС})$ на кілька порядків менша, що пояснюється різним характером початкового стану (ТСД - це релаксація електретів, які розморожуються, а ДС - це поляризація молекул, які мають незаморожений стан), тобто упорядкована система релаксує до розупорядкованої під впливом теплового флуктуаційного руху довше,

Таблиця 4

Механізм, енергія активації (кДж/моль) і кількість мінімумів
сичення ПШЕ (N) реакції $\equiv S_iA + B \rightarrow \equiv S_iC + D$

N	A	B	C	D	механізм	E [‡]	N	метод
1	OH	HF	F	H ₂ O	S _N ¹ -S ₁	27	4	MNDO/H
2	OH	HCl	Cl	H ₂ O		129	3	AM1
3	OH	CH ₃ OH	OCH ₃	H ₂ O		96	4	
4	OH	CH ₃ OH	OCH ₃	H ₂ O	S _E ¹	300	2	
5	OH	ClSiH ₃	OSiH ₃	HCl		87	3	
6	OH	ClSi(CH ₃) ₃	OSi(CH ₃) ₃	HCl		140	2	MNDO/H
7	OH	Gly	OCOCH ₂ NH ₂	H ₂ O	S _N ¹ -S ₁	14	4	MNDO/H
8	OH	NH ₃	O ⁻	NH ₄ ⁺	ISO _B	201	1	AM1
9	OH	N(CH ₃) ₃	O ⁻	H ⁺ N(CH ₃) ₃		227	1	
10	(OH) ₂	-	O	H ₂ O	E2	241	2	
11	(OH) ₂	CH ₃ OH	OH, OCH ₃	H ₂ O	S _N ¹ -S ₁	87	4	
12	O	H ₂ O	(OH) ₂	-	Ad _{N,E}	19	3	
13	O	CH ₃ OH	OH, OCH ₃	-		34	3	
14	OH	ClCOCH ₃	OCOCH ₃	HCl	S _E ¹	101	2	
15	NH ₂	HF	F	NH ₃	S _N ¹ -S ₁	12	4	MNDO/H
16	NH ₂	HCl	Cl	NH ₃		25	3	
17	NH ₂	HBr	Br	NH ₃		29	3	
18	NH ₂	HI	I	NH ₃		37	3	
19	NH ₂	H ₂ O	OH	NH ₃		36	4	
20	H	H ₂ O	OH	H ₂		232	3	AM1
21	CH ₃	H ₂ O	OH	CH ₄		303	3	
22	OCH ₃	H ₂ O	OH	CH ₃ OH		88	4	
23	OPh	H ₂ O	OH	PhOH		91	4	
24	Cl	H ₂ O	OH	HCl		76	3	
25	OCH ₃	-	H	CH ₃ O	E2	246*	1	MNDO/H
26	OCH ₃	-	OH	CH ₃		274*	1	
27	OCOCH ₃	-	OH	CH ₃ CO		230*	1	AM1
28	OCOCH ₃	-	OCH ₃	CO		417	1	
29	OCOCH ₃	-	CH ₃	CO ₂		441	1	
30	OSHO	-	OH	CO		202*	1	
31	OCH ₂ CH ₃	-	OH	C ₂ H ₆		261*	1	
32	O(CH ₂) ₃ CH ₃	-	OH	C ₄ H ₁₀		260*	1	

* з впливом тунельних ефектів та флуктуаційної підготовки бар'єру.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ніж неупорядкована система під впливом електромагнітного поля до упорядкованого стану. Тому максимуми ТСД спектрів зсунуті у бік вищих температур. Слід врахувати і різницю зовнішніх полів. При збільшенні кількості молекул води у адсорбційному кластері час релаксації молекули зменшується внаслідок поворотних (орієнтаційних) сил з боку упорядкованого оточення та зростання швидкості дисипації коливально-обертальної енергії за рахунок її перерозподілу між молекулами системи. Розрахунки методом динамічної координати реакції в рамках методу АМІ релаксаційних процесів з урахуванням зовнішнього електростатичного поля ($F \approx 10^5$ В/м) показали, що максимальна енергія активації ($E^\ddagger > 40$ кДж/моль) розупорядкування електрету відповідає обертанню молекули води, яка утворює ДАК $\equiv \text{Si} \begin{matrix} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{OH}_2 \end{matrix}$ та це має три H -зв'язки з іншими молекулами води, які утворюють кластер адсорбату на цьому АЦ. Мінімальна енергія активації розупорядкування відповідає молекулі води, яка має тільки один H -зв'язок ($E^\ddagger \approx 10$ кДж/моль).

В методі ДКР за початкову брали структуру, розраховану методом АКР і яка відповідала ПС для поворотів чи дифузійних "стрибків" молекул H_2O поміж близько розташованими центрами. В методі ДКР змінення швидкостей і координат атомів на $(j+1)$ інтервалі часу визначали як

$$\Delta v_{ij+1}^k = \Delta t_j (\nabla E_{nj})_i^k / m_1 + (m_1 \Delta t_j / 2) d(\nabla E_{nj})_i^k / dt \quad (3)$$

$$\Delta x_{ij+1}^k = \overline{v_{ij}^k} \Delta t_j + d(\overline{v_{ij}^k}) / dt (\Delta t_j)^2 \quad (4)$$

де $k=1, 2, 3$; Δt - інтервал часу, i - номер атому, E_{nj} - потенційна енергія, $\nabla = (\partial/\partial x_k)$. Після Δt_j ($\leq 10^{-16}$ с) E_{nj} перераховується квантово-хімічним методом, потім визначають змінення Δv_{ij+1}^k та Δx_{ij+1}^k і далі цикли розрахунків повторюються.

Було виконано дослідження механізмів реакції HF з $\equiv \text{SiOH}$ -

групами методом АРР в рамках MNDO/H і AM1, а також розраховано константи швидкості реакції за теорією абсолютних швидкостей та відповідно теорії РРКМ. Ці дослідження показали, що з усіх можливих адсорбційних комплексів HF і H₂O на кремнеземі за даними AM1 найбільш стабільними є ДАК $\approx \text{Si} \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{FH} \end{matrix}$ зі слабким Н-зв'язком O...HF, що при малих ступенях заповнення θ_{HF} пояснює тривале існування на поверхні кремнезему HF в молекулярному стані без перебігу реакції фторування SiO₂. В присутності молекул H₂O, які каталізують S_{Ni}-Si і Ad_{Ni,E} процеси фторування SiO₂, внаслідок послаблення зв'язку H-F і стабілізації ПС, зростання хімічної активації (теплоти утворення ДАК) та виникнення інших каналів H⁺-переносу, які включають і тунельні ефекти, швидкість реакції фторування кремнезему експоненційно зростає на 5+6 порядків. При цьому надмір HF на поверхні SiO₂ впливає на швидкість реакції значно менше, ніж надмір H₂O. При утворенні ДАК HF на поверхні кремнезему в ІЧ-спектрах виникає смуга біля 905 см⁻¹, яку раніше було віднесено до зв'язку Si-F. Але розрахунки ІЧ-спектрів різних комплексів з таким зв'язком та сполук, які мають іонно-ковалентні Si-F зв'язки, показали, що частота валентних коливань донорно-акцепторних зв'язків Si-F нижча за ν_{SiF} іонно-ковалентних зв'язків Si-F на 150 см⁻¹ чи більше. Довжина зв'язку Si-FH в координаційних комплексах, впершу чергу, залежить від заряду на атомах Si, а потім від характеру оточення Si, наявності інших молекул, які поляризують зв'язок H-F.

Для більш глибокого розуміння механізму S_{Ni}-Si було зіставлено реакції NHal (Hal = F, Cl, Br, I) з $\approx \text{Si}x$ -групами (x = OH, NH₂) на SiO₂. Було з'ясовано, що різниця перебігу цих реакцій залежить не стільки від стеричних перетин та теплового ефекту, скільки від характеру зв'язків $\approx \text{Si}x \dots \text{NHal}$, $\text{Si} + \text{Hal}$, $\text{Si}-\text{Hal}$ та

умов H^+ -переносу в ПС. У випадку HF різниця поміж взаємодією з $=SiOH$ і $=SiNH_2$ групами мінімальна внаслідок низької поляризованості та максимальної міцності зв'язку H-F, а також можливості утворення стабілізованого ДАК на відміну від інших $HNaI$, при взаємодії яких з $=SiOH$ -групами такий комплекс відповідає тільки ПС. Для груп $=SiNH_2$ реакція S_N1-S_i по своїм характеристикам наближається до реакцій S_N2 чи S_N1 у полярній рідині з атакуючої реакційного центру аніоном $=Si^- + NaI^-$. Це поменшує різницю в реакційній здатності $HNaI$ при взаємодії з $=SiNH_2$. Хоча послідовність $F > Cl > Br > I$ в цій реакції зберігається така ж сама, що і в реакції з $=SiOH$, але HBr і HI практично не заміщують OH .

Було досліджено вплив формування на АЦ полімолекулярного комплексу молекул H_2O на перебіг реакцій S_N1-S_i в $=Si-x$ -групах ($x=OH, NH_2$). Було показано, що молекули NH_3 чи H_2O утворюють при спільній адсорбції з HF на $=SiOH$ чи $=SiNH_2$ -групах більш сприятливі умови для реакції фторування, ніж адсорбція надміру HF, та збільшують імовірність "концертних" H^+ -переносів. При кількості молекул води $n \leq 5$ на одному центрі перехід HF до поділеної іонної пари енергетично не вигідний - треба щоб виконувалася умова розподілу F^- і H^+ на відстань ~ 1 нм, що потребує $n > 5$. Існування контактних іонних пар на одному АЦ малоімовірно - їм відповідають неглибокі локальні мінімуми на ППЕ.

В присутності молекул H_2O при механізмі Ленгмюра-Хіншельвуда швидкість реакції HF з поверхнею SiO_2 можна представити в квазіхімічному наближенні

$$U = \sum_{j=1}^N C_j k_j e^{j_{HF}} e_{SiO(H)}^j (1 - e_{SiF}^j) \prod_{l=1}^L \varphi_{j1} (e_{HF}^{j1}) \exp(\delta e_{j1} (e_{HF}^{j1}) / k_B T) * \prod_{m=1}^M \varphi_{jm} (e_{H_2O}^{jm}) \exp(\delta e_{jm} (e_{H_2O}^{jm}) / k_B T), \quad (5)$$

де j - індекс реакції і тип центру, $N = 5$, C_j - вагові множники,

ϕ_{SIF}^j - ступінь перетворення $=s_i-O-$ в s_iF_j , ϕ і Φ - імовірності функції заповнення суміжних центрів, $\delta\epsilon = \epsilon_{II}^* - \epsilon_0$ - різниця енергій взаємодії між молекулою і центром в перехідному і основному станах (ОС) внаслідок латеральних чи каталітичних взаємодій. В (5)

$$\prod_{l=1}^L \phi_{Jl}(\epsilon_{HF}) \exp(\delta\epsilon_{Jl}(\epsilon_{HF})/k_B T) = A \exp(\Delta E_{J(HF)}^{\ddagger}/k_B T) \quad (6)$$

визначає енергію, яка стабілізує ПС: $\Delta E_J^{\ddagger} = -(\epsilon_0^{\ddagger} - \epsilon_J^{\ddagger}) > 0$ чи дестабілізує: $\Delta E_J^{\ddagger} < 0$ (в залежності від зміни розподілу електронної густини в ПС і характеру багаточасткових взаємодій), та функцію, яка залежить від ϵ_{HF} на даному j і суміжних l -центрах. Добуток по m в (5) описує аналогічну функцію від ϵ_{H_2O} . Молекули H_2O і HF стабілізують ПС ($\Delta E_J^{\ddagger} > 0$) і σ зростає. Коли не враховувати внесок тунельних m^+ -переносів, то головним параметром в (5) є ϵ , який дає експоненційне змінення σ

$$\Delta U \approx \Delta A \exp(\epsilon/k_B T) \quad (7)$$

де $\epsilon = \epsilon_{ПС}^* - \epsilon_{ОС}$ - зміна енергії стабілізації ПС відносно ОС.

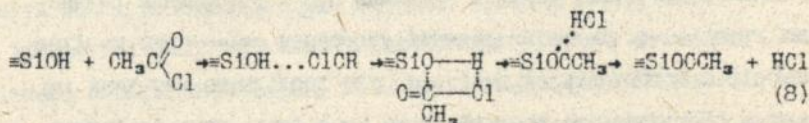
Було досліджено механізм взаємодії ізомерів діоксibenзолу з s_iO_2 . Визначено, що в цих процесах головну роль виконують взаємне розташування OH -груп в $Ph(OH)_2$ (що може обумовити зміну схеми реакції для різних ізомерів) і температура підготовки s_iO_2 для менш реакційно здатного в $s_{Ni}-s_i$ реакціях резорцину. Тобто роль залишкової води підвищується при зниженні реакційної здатності фенолів: молекули води можуть сприяти m^+ -переносам внаслідок утворення багатоцентрових комплексів і схема реакції резорцину наближається до схеми реакції пірокатехіну, яка перебігає через шестицентровий ПС.

Дослідження механізму реакції гідролізу $=s_iX$ -груп було виконано для $X = OSO_2, OR, Cl, NH_2, H, CH_2$. При $X = OSO_2$ було

розглянуто як $S_N^i-S_i$, так і S_E механізм. Виявилося, що для S_E -механізму E^{\ddagger} приблизно у три рази вища, чим для $S_N^i-S_i$ -реакції (табл.4). Було визначено, що незалежно від складу функціональної групи в ПС зростає полярність атакуючої молекули H_2O , а заряди на атомах S_i та X можуть змінюватися у протилежних напрямках ($X=NH_2, OCH_3, OC_6H_5$) чи збільшуватися (Si, CH_3, H), що різним чином впливає на E^{\ddagger} при переході від границі розподілу тверде тіло - газ до границі з рідиною. При $X = OR$ E^{\ddagger} реакції $S_N^i-S_i$, якій відповідає енергія активації H^+ -переносу ($E_H^{\ddagger+}$) в чотирихцентровому комплексі $=Si: \begin{matrix} O \cdots R \\ | \quad | \\ R-O \cdots H \end{matrix}$, мало змінюється при різних R . Різниця констант швидкості реакцій при $X = OCH_3$ і ORH при взаємодії тільки з однією молекулою H_2O обумовлена в основному величиною передекспоненційного множника (ентропійний фактор), а при $X=H, Hal, NH_2$ і CH_3 - ентальпійним фактором, тобто електронною будовою X . Величина $E_H^{\ddagger+}$ максимальна у випадку низьких електронно-донорних властивостей X (CH_3, H). При цьому підвищення іонності атакуючої молекули і функціональної групи в ПС є необхідної, але не достатньою умовою гідролітичної нестійкості S_i-X - зв'язку - істотний вплив може бути обумовлений іншими факторами: протонно-акцепторними властивостями X і наявністю неподілених електронних пар α_X -атому, деформаційною енергією перебудови АЦ, ентропійним гальмуванням тощо. При збільшенні кількості молекул H_2O на одному центрі $E_H^{\ddagger+}$ монотонно знижується, але ПС на ППЕ опускається відносно рівня енергії вільних реагентів значно швидше, тобто для гідролізу характерна значна хімічна активація. За квантово-хімічними і статистичними розрахунками гідролітична стійкість функціональних груп на кремнеземі знижується в ряду $CH_3 > H > ORH > OCH_3 > Si > NH_2$, що відповідає експериментальним даним і відношення теоретичних

констант швидкості при $T = 420$ К для цього ряду є $10^{-25}; 2 \cdot 10^{-12}; 1,7 \cdot 10^2; 3 \cdot 10^2; 1,7 \cdot 10^3; 6,3 \cdot 10^7$, тобто гідроліз перших груп однією молекулою H_2O при такій температурі малоймовірний.

Переважає більшість реакцій на кремнеземі, які було розглянуто, перебігають за S_Ni-Si -механізмом, що обумовлено електроно-донорними властивостями α -атомів атакуючої молекули, електроноакцепторними властивостями атомів Si в $=SiOH$ -групах. Але коли поляризованість (α) активного зв'язку (X_1-X_2) молекули реагенту X вища за α_{Si-OH} та й ще X не є бранстадовською кислотою, то реакція перебігає за S_Ei -механізмом, зокрема для $(CH_3)_n SiHal_{4-n}$ ($Hal=Cl, Br, I; n = 0+4$), CH_3COCi та інші. Більш детально розглянемо реакцію CH_3COCi з $=SiOH$ -групами. Хлористий ацетил (XA) взаємодіє з $=SiOH$ -групами за схемою



Дослідження цієї реакції було виконано методом АМІ та відповідно ТАШ і теорії РРКМ. Визначено, що змінення кінетичних параметрів при різних умовах (тиск P , θ , T) в основному обумовлено при малих F_{XA} і θ_{XA} відносним зменшенням дезактиваційного потоку (k_{-1}) і впливом дифузії XA , а при великих F_{XA} - особливостями перебігу елементарних актів в адсорбційних комплексах, параметри яких (константи швидкості на лімітуючій стадії k_2 і дезактивації k_{-1}) залежить від характеру перерізу ППЕ уздовж шляху реакції, особливо будови ПС: чотирих- чи шестицентрового, внесків зв'язків, які дестабілізують ($Si \leftarrow Cl$, $C \leftarrow O_{Si}$) чи стабілізують ($Cl \dots H$ и $Si \leftarrow O=CR$) передреакційний комплекс і ПС. Параметри активаційного бар'єру в основному залежать від електроно-акцепторних (C, Si) і електроно-донорних (Cl, O_{Si}) властивостей атомів, які утворю-

ють циклічні зв'язки в ПС. При $T < 600$ К розгляд хемосорбції ХА на кремнеземі може бути зроблений в рамках адсорбційного механізму, тобто перетворення іде з передреакційних стабілізованих комплексів, тому розрахунки констант швидкості (k_2 і k_{-1}) було зроблено в моделі мономолекулярного розпаду цих комплексів на продукти чи реагенти. З урахуванням усіх поправлень E^\ddagger реакції ХА з $=SiOH$ -групами дорівнює приблизно 100 кДж/моль. Розрахунок k_2 за Таш ($k_{2,\infty}$) при втраті одного трансляційного ступеня свободи молекули ХА і замороження обертань в ПС дає

$$k_{2,\infty}(T) \approx 8,3 \cdot 10^9 \exp(-E^\ddagger/k_B T), \text{ c}^{-1} \quad (9)$$

Відомо, що на поверхні кремнезему існують не тільки $=SiOH$ групи, а і гемінальні групи $=Si(OH)_2$. При термодеструкції останніх одним з імовірних каналів є відрив H_2O з утворенням силанових груп $=Si=O$. Механізм реакції утворення $=Si=O$ -груп та їхню взаємодію з молекулами CH_3OH і H_2O було досліджено методами АМІ і ММО/Н. Показано, що реакції $=Si=O$ і $=Si(OH)_2$ груп з електроно-донорними молекулами йдуть через чотириохетровий проміжний ДАК з зв'язком $Si \cdots O$. Механізм таких реакцій можна віднести до $Ad_{N,E}$. Велика реакційна здатність $=Si=O$ -груп пояснюється малим бар'єром для класичних траєкторій атомів (10+20 кДж/моль) і практично безбар'єрними процесами у випадку тунельних H^+ -переносів, імовірність яких при кімнатній і нижчих температурах перевищує імовірність надбар'єрних n^+ -переносів. Для реакції регідроксилювання силанової групи ($Ad_{N,E}$ -механізм) тунельні H^+ -переноси превалюють при $T < 400$ К, що заважає прямим експериментальним спостереженням $=Si=O$ -груп на поверхні SiO_2 в умовах низького вакууму.

Більша частина реакцій, які було розглянуто в 4 розділі, може бути прискорена під дією надміру полярних реагентів (зокре-

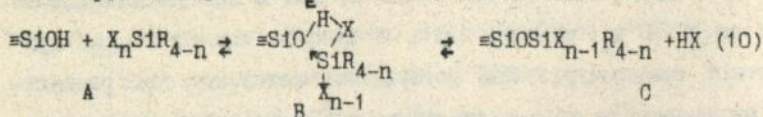
ма, HF , H_2O) чи каталізаторів - електроно- і протонодонорних чи протоноакцепторних молекул, наприклад, NR_3 . Вплив молекул каталізатору може змінювати не тільки $k(T)$, а й механізм реакції.

5. Каталітичні реакції модифікування поверхні кремнезему

Відомо, що багато хлорсиланів реагує з поверхнею кремнезему при температурах вище за $500 + 600 \text{ K}$, але в присутності основ (типу NR_3) ці S_{Ei} -реакції ідуть з високою швидкістю вже при кімнатній температурі. При дослідженні механізму цих реакцій було визначено, що збільшення швидкості взаємодії хлорсиланів з $=\text{SiOH}$ -групами обумовлено в основному ентальпійним фактором - стабілізацією ПС внаслідок утворення трьохцентрового H -зв'язку за участю молекули каталізатору, змінення профілю ППЕ H^+ -переносу, збільшення ролі тунельних процесів при $T < 340 \text{ K}$, коли каталітичні реакції перебігають за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда. Деталі механізму цих реакцій було розглянуто на прикладі взаємодії ClSiR_3 з $=\text{SiOH}$ -групами в присутності NR_3 (при $\text{R}=\text{CH}_3$, H). Стеричні перешкоди в ПС при взаємодії $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ з $=\text{SiOH}$ -групами значно більші, ніж для ClSiH_3 і E^+ вища як за рахунок деформаційної складової, так і зміни електронної будови адсорбату (табл.4). Крім того, в реакції з ClSiH_3 на відміну $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ можливе утворення стабілізованого ДАК і бар'єр H^+ -переносу не тільки нижчий, а й вужчий. При $T > 450 \text{ K}$ реакція в присутності каталізатору хоча й може перебігати за адсорбційним механізмом, але імовірність утворення бімолекулярних адсорбційних комплексів незначна, внаслідок чого немає каталітичної дії NR_3 при підвищенні $T > 400 \text{ K}$. Було вивчено змінення ЛПС атомів Cl , H , O , Si уздовж шляху реакції і визначно, що найбільші зміни ЛПС характерні для ПС. Це обумовлено тим, що реакція перебігає з підви-

ченням полярності зв'язків, яка максимальна в ПС.

Для модифікування кремнезему використовують різні КОС. Було досліджено залежність реакційної здатності КОС від їхньої електронної будови з використанням різних кореляційних рівнянь для E^{\ddagger} . Величина E^{\ddagger} для $(\text{CH}_3)_3\text{SiHal}$ знижується від Cl до I . В цьому ж ряді галогенідів зменшується енергія Si-Hal зв'язку, збільшується його поляризованість і дипольний момент (μ). Реакції КОС з $=\text{SiOH}$ -групами йдуть за S_{Ei} -механізмом відповідно схемі



де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$, ($n = 1 + 4$). Експериментально встановлено, що реакційна здатність КОС в (10) зростає разом з n і атомним номером Hal (N_{X}) і для констант швидкості виконуються нерівності

$$k_{\text{X}=\text{Cl}} < k_{\text{Br}} < k_{\text{I}} \quad \text{і} \quad k_{\text{X}_{n-1}} < k_{\text{X}_n} \quad (11)$$

Оптимальна температура реакції (10) сильно залежить від природи X , так, при $\text{X}=\text{Cl}$ і $n=1$ $T_{\text{p}} \geq 600 \text{ K}$, а для $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ $T_{\text{p}} \sim 300 + 350 \text{ K}$. Треба відзначити, що взаємодія КОС з АЦ поверхні кремнезему здійснюється шляхом утворення передреакційних адсорбційних комплексів. На це вказують спектральні дані про утворення комплексів з Н-зв'язками та порівняно невеликі температури реакцій для більшості силанів. Хоча концентрація таких комплексів на поверхні при $T > 370 \text{ K}$ мала, як і час їхнього існування. Експериментальна E^{\ddagger} у першому наближенні (без урахування втрати теплоти утворення передреакційного комплексу $Q_{\text{комп}}$) відповідає

$$E_{\text{експ}}^{\ddagger} \sim E_{\text{реак}}^{\ddagger} - Q_{\text{комп}} \quad (12)$$

де $E_{\text{реак}}^{\ddagger}$ - енергія активації хімічної реакції в адсорбційному комплексі. Величина $Q_{\text{комп}}$ дорівнює від 8 до 30 кДж/моль в залежності від природи X та R в КОС. Тому однією з причин значних

розбіжностей між експериментальними і розрахованими на основі лінійних рівнянь E^{\pm} можуть бути різні величини $Q_{\text{КОМП}}$, які в залежності від КОС дають різні внески в (12). З умовами (11) окрім спорідненості до електрону корелюють змінення таких параметрів КОС $\text{Hal}_n \text{SiR}_{4-n}$, як $E_{\text{НВМО}}$, $E_{\text{НВМО}}$ (з виправленим потенціалом для вакантних МО - $\sqrt{N-1}$), $E_{\text{ВЗМО}}$ ($n = \text{const}$), α_{SiHal} , μ ($n = 1, 2$), r_{SiHal} , ΔH_{SiHal} . Але змінення зарядового розподілу в молекулах не корелюють з умовами (11). Це дозволяє зробити висновок про орбітальний контроль реакцій (10). При цьому більш важливими є електроно-акцепторні властивості атомів $\text{Si}_{\text{КОС}}$, ніж електроно-донорні властивості Hal (без зміни Hal для різних n).

Реакції ізоспиртів з $\equiv \text{SiOH}$ -групами на кремнеземі проходять в більш жорстких умовах, ніж нормальних спиртів, але ці реакції можуть перебігати в м'якших умовах в присутності електродонорних сполук. Для визначення механізму дії цих каталізаторів було розглянуто модельну реакцію метанолу з $\equiv \text{SiOH}$ -групою в присутності NR_2 . З'ясувалося, що метод АКР дає адекватний опис H^+ -переносів тільки для некаталітичної реакції. Цей ефект обумовлено переоцінкою зсуву NR_2 услід H^+ , тому що в АКР швидкість руху атомів не залежить від їхньої маси. Для більш якісного опису каталітичних процесів треба урахувувати динаміку H^+ -переносів, що можна зробити в рамках методу ДКР. Зсув неводневих атомів в реакціях, котрі йдуть через два передреакційні комплекси ($n-1$ ДАК), малі при переході системи від ДАК до ПС: не більш за $0.02 + 0.03$ нм і їхні швидкості на порядок менші за швидкість H^+ , тому метод АКР переоцінює ефект гальмування H^+ молекулою каталізатору, яка рухається услід H^+ ($\overline{\Delta x}_{\text{NH}_2} \approx \overline{\Delta x}_{\text{H}^+} \approx 0,1$ нм без урахування залежності змін довжини зв'язків від часу) майже на ту ж відстань. При $T \approx 300$ К траєкторію H^+ в присутності NR_2 можна уявити як підбар'єрне "відбиття" H^+ від

атому n з поверненням до атому o_{Si} в s_{N_i} - s_i -реакції чи до атому x за s_{E_i} -механізмом. Окрім цього, внаслідок каталітичної стабілізації ПС та узгоджених коливань атомів бар'єр реакції стає більш "прозорим" для тунельних n^+ -переносів.

6. Реакції термодеструкції функціональних груп на поверхні кремнезему

В цьому розділі наведено дані досліджень механізмів реакцій термодеструкції $=SiOR$ -груп ($R=CH_3$, $(CH_2)_2CH_3$, CHO , $C(CH_3)O$), які було виконано в рамках методів MNDO, AM1, AKP, ДКР з розрахунками констант швидкості за ТАШ і РРКМ. Процес термодеструкції малих функціональних груп на поверхні аеросилу (середня відстань між групами не менш за 0.6 нм) в вакуумі можна розглядати у першому наближенні як мономолекулярну реакцію, що дозволяє використати теорію РРКМ з урахуванням внесків в статистичні суми коливальних степенів свободи фрагменту твердого тіла. Окрім цього, припускали ефективний обмін коливальною енергією поміж твердим тілом і функціональними групами. Дослідження термодеструкції $=SiOCH_3$ -груп (I) на поверхні кремнезему показали, що головний канал розпаду відповідає елімінуванню формальдегіду, а при подальшому підвищенні температури - CO і H_2 . Високі температура і E^{\ddagger} розпаду $=SiOCH_3$ -груп (табл.4) обумовлені необхідністю значних амплітуд коливань зв'язку $Si-O_C$ і узгодженими деформаційними коливаннями δ_{SiOC} в функціональній групі. Найбільш імовірні процеси термодеструкції $=SiOC(n)O$ (II) і $=SiOC(O)CH_3$ (III) пов'язані з утворенням $=SiOH$ -груп і елімінуванням відповідно CO і CH_2CO . При цьому E^{\ddagger} нижча за енергію активації розпаду $=SiOCH_3$ -груп на 60+70 кДж/моль, що обумовлено різницею характерів n -переносів (n^- чи n^+ при $R=CH_3$ і n^+ в інших випадках) та більшою CH -кислотністю II і III груп. Експериментально визначено, що термодеструкція $=SiO(CH_2)_2CH_3$ груп (IV) відбувається з

Таблиця 5

Теоретичні та експериментальні параметри реакцій термодеструкції та модифікування дисперсного кремнезему

$E_{\text{експ}}^{\ddagger}$ кДж/моль	$E_{\text{теор}}^{\ddagger}$	$k_{0,\text{експ}}$ с ⁻¹	$k_{0,\text{теор}}$ с ⁻¹	Реакція
81 ± 8	90	-	-	$\equiv\text{SiOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{CH}_3\text{OH}$
254 ± 18	246	$1.4_{-1}^{+1.2} \cdot 10^{11}$	$2.6 \cdot 10^{11}$	$\equiv\text{SiOCH}_3 \rightarrow \equiv\text{SiH} + \text{CH}_3\text{O}$
188 ± 23	202	$4_{-3}^{+1.8} \cdot 10^{11}$	$8.0 \cdot 10^{12}$	$\equiv\text{SiOCHO} \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{CO}$
198 ± 17	230	$6_{-5}^{+1.8} \cdot 10^{11}$	$3.0 \cdot 10^{12}$	$\equiv\text{SiOCOCH}_3 \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{COCH}_3$
249	255 (КВ)	$4.0 \cdot 10^{15}$	$5.0 \cdot 10^{14}$	$\equiv\text{SiO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{C}_3\text{H}_6$
140	160	$2.2 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^{12} \#$	$\equiv\text{SiOH} + \text{ClSiMe}_3 \rightarrow \equiv\text{SiOSiMe}_3 + \text{HCl}$
	75			$\equiv\text{SiOH} + \text{ClSiH}_3 \rightarrow \equiv\text{SiOSiH}_3 + \text{HCl}$

#Перетворення передреакційного комплексу.

елімінуванням бутену-1, як основного продукту, з максимумом при $T=810$ К і перебігає за першим порядком. Виконані квантово-хімічні розрахунки показали, що реакція йде за рахунок n^+ -переносу від $\beta\text{-CH}_2$ -групи, що обумовлює утворення саме бутену-1. Одержані теоретичні результати узгоджені з експериментальними (табл.5). При розрахунках E^{\ddagger} було враховано тунельні ефекти біля вершини бар'єру та його флуктуаційну підготовку за рахунок узгоджених коливань атомів, які його утворюють. Більш висока E^{\ddagger} деструкції IV-груп відносно II і III обумовлена низькою CH -кислотністю бутоксігруп, але підвищення E^{\ddagger} та пікової температури розпаду IV-груп веде до збільшення k_0 (тобто маємо компенсаційний ефект). Значну роль у підвищенні k_0 відіграють низькочастотні ($\nu < 200$ cm^{-1}) коливання атомів в функціональних групах.

7. Поверхневі явища на Al_2O_3 і $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

В цьому розділі наведено дані досліджень механізмів взаємодії NH_3 і $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ з льюїсовськими (L) кислотними центрами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

взаємодії CH_3OH і HF з $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; а також каталітичні реакції крекінгу і алкілювання 2-метилпропану (2-МП) на цеолітах. Виконані розрахунки свідчать про переважну роль на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ L-центрів типу $-\text{Al}(\text{OH})_2$ (I) і $-\text{Al}(\text{OH})_2$ (II). Останні під дією молекули-зонду безбар'єрно переходять в центри типу I з $K_{\text{Al}} = 4$. Було визначено, що можливість стабілізації адсорбційних комплексів електронно-донорних молекул на L-центрах I і II обумовлено рухомістю поверхневого атому Al і пов'язаних з ним OH-груп. Енергія взаємодії основ з різними L-центрами змінюється у широкому інтервалі від 10 до 200 кДж/моль. Експериментально такі теплоти спостерігаються після термічної обробки оксиду і при малих θ . Було вивчено змінення ЛГС Al при адсорбції NH_3 і $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$. Внаслідок переносу електронної густини до L-центру максимуми s-і p-ЛГС Al поширюються і зсуваються до верху ВЗ, з'являється також ряд нових піків, характерних для Al з $K_{\text{Al}} > 3$.

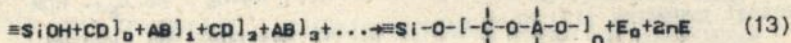
Теоретично показано, що протолітичний крекінг 2-МП на B-центрах йде з відщепленням CH_4 чи H_2 . Приблизно на 30 кДж/моль більш вигідний другий процес, в результаті якого утворюються олефіни, які при визначених умовах полімерізуються і дезактивують каталізатор, що й спостерігають експериментально. Отримані дані при моделюванні реакції 2-МП з бутенами дозволяють припустити, що комплекси на B-центрах за олефіну трансформуються в залежності від характеру зв'язку C-O чи в карбоній-іоні, чи в алкоксиструктурі - активні інтермедіати реакції. Тип поверхневого комплексу залежить як від кислотної сили функціональних груп каталізатору (B-центрів), так і від їхнього оточення. Взаємодія алкоксиструктур з молекулами бутену іде за синхронним механізмом, причому можливе утворення міцно зв'язаних олігомерних сполук, які дезактивують каталізатор. До особливостей механізму реакції алкілювання 2-МП на цеолітних каталізаторах треба віднести мож-

ливість прямого алкілування 2-МП бутенами на ν -центрі, особливу роль атомів кисню матриці в зменшенні E_H^+ і можливості ізомеризації $CH_2CHCH_2CH_2^+$ в $C(CH_2)_2^+$ до переносу H^+ .

Було досліджено динаміку взаємодії молекул CH_3OH і H_2O з ν -центрами при H^+ -переносах. Спостерігаються значні змінення зарядів атомів та ЛГС як при теплових коливаннях атомів, так і при перебігу реакцій. Ці дані дозволяють розрахувати зменшення енергії активації реакцій при флуктуаційному узгодженні коливань атомів для реакцій з орбітальним та зарядовим контролем.

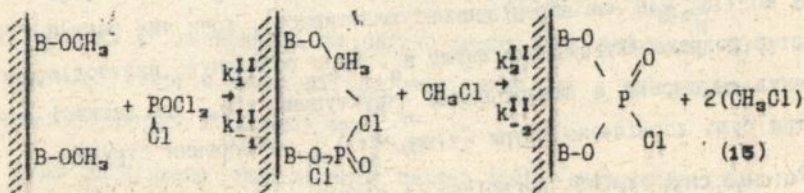
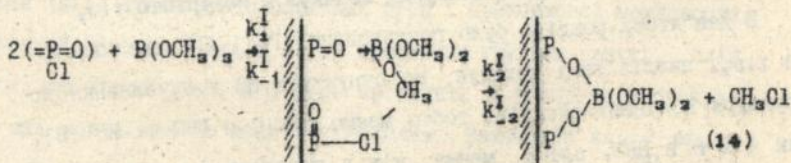
8. Реакції молекулярного нашарування при утворенні фосфату бору на поверхні дисперсного кремнезему

В восьмому розділі наведено дані моделювання молекулярного нашарування BP_2O_6 на поверхні кремнезему при використанні $B(OCH_3)_3$ і $POCl_3$ як реагентів в послідовних реакціях



де $AB = POCl_3$, $CD = B(OCH_3)_3$, $E_0 = CH_3OH$, $E = CH_3Cl$, $2n$ - кількість реакцій (13), $POCl_3$ можна замінити на $PO(OH)_2$, тоді $E = (CH_3)_2O$.

Було показано, що різницю в механізмах реакцій



нашарування бороксидних і фосфороксидних шарів обумовлено можливістю атому ν в молекулі $B(OCH_3)_3$ переходити в тетраедричну



координацію при адсорбції $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ з утворенням донорно-акцепторних зв'язків $\equiv\text{P}=\text{O}+\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. В той час, як POCl_3 не утворює передреакційних ДАК, тому що в поверхневих шарах атоми В вже мають $\text{KЧ} = 4$. Енергетично найбільш вигідно утворення гексагональних структур у фазі BPO_4 , починаючи вже з другого бороксидного шару. Незначна невідповідність фаз BPO_4 и SiO_2 утворює деформаційні напруження в перших шарах BPO_4 , особливо при формуванні циклічних структур з кількістю містків $\text{O}-\overset{\text{I}}{\text{T}}-\text{O}$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{B}, \text{P}$) менше за 6. Різна реакційна здатність $\text{B}(\text{OR})_3$ і POR_3 при нашаруванні BPO_4 на кремнеземі може призвести до порушення стехіометрії BPO_4 в залежності від умов реакції, зокрема, при $\text{T} < 500 \text{ K}$. При утворенні зв'язків між суміжними групами в (14) перебігають дві реакції з більшою E^\ddagger (приблизно на $20 + 30 \text{ кДж/моль}$), ніж в (15). Відносно групи $\text{P}-\text{Cl}$ реакції (14) і (15) можна розглядати, як $s_{\text{N}}(\text{P})$, а відносно груп BOSn_3 - як $s_{\text{E}}\text{i}$. При розгляді динаміки (13) було визначено, що основний час витрачається на відповідно орієнтований рух атомів с в BOSn_3 -групах і атомів сі в $\text{P}-\text{Cl}$ групах, зсув інших атомів може бути у декілька разів менший.

9. Взаємодія електронно-донорних молекул з поверхнев TiO_2

В дев'ятому розділі було розраховано ІГС і ЛПС для кластерів TiO_2 , аналіз яких показує, що структура ВЗ TiO_2 близька до структури ВЗ інших оксидів, тобто маємо пік С в ГВЗ ($< -30 \text{ eV}$), піки А і В в ВВЗ, але ϵ_g менша, ніж у випадках SiO_2 чи Al_2O_3 , тому що TiO_2 має напівпровідникові властивості, хоча чим менший кластер розраховується, тим ширша ϵ_g . Було розглянуто взаємодію молекул CH_3OH , HF з поверхневими структурами TiO_2 . Як активні центри було досліджено групи $\equiv\text{TiOH}$, $\equiv\text{Ti}(\text{OH})_2$. Утворення структур $\equiv\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=0+3$ перебігає з різною теплою формування, яка зростає при збільшенні n . Ці реакції, як і фторування TiO_2 ,

є екзотермічними. При утворенні поверхневих структур в ЛПС τ_i з'являються нові піки в глибокій валентній смузі (τ_i-F). При адсорбції на τ_iO_2 структура кластерів води значно відрізняється від тих, що утворюються на SiO_2 і це знаходить своє відображення в експериментах по ТСД, ДС та інш. Було також зіставлено реакції відриву H^+ і OH^- (механізм E_{R2}), H^+ і OH^- від поверхні τ_iO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , що може дозволити з'ясувати причину труднощів спостереження в ІЧ-спектрах OH -груп на оксидах τ_iO_2/SiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 після дегідратації.

10. Взаємодія біомолекул з поверхнею дисперсного кремнезему

В десятому розділі наведено дані моделювання взаємодії деяких біомолекул і лікарських речовин з поверхнею дисперсного кремнезему. Внаслідок багатофункціональності молекул амінокислот можливе формування значної кількості різних адсорбційних комплексів на кремнеземі, які відрізняються енергією утворення (табл.6). Гліцин та інші α -амінокислоти утворюють при взаємодії з $=SiCl$ -групами на SiO_2 два продукти $=Si-O-C-CH_2NH_2$ і $=SiNH-CH_2-COOH$. Виходячи з наявності в молекулах глютамінової кислоти (Gl_u) трьох функціональних груп і принципової можливості одночасної взаємодії Gl_u з двома суміжними групами $=SiCl$, слід чекати, що хемосорбція Gl_u буде проходити з утворенням продуктів, які мають два зв'язки з поверхнею. Взаємодія Gl_u і Gl_u з $=SiOH$ -групами іде через шестичентровий інтермедіат $=Si$ . В цьому випадку E^\ddagger незначна і на багато менша (при близько на 40 кДж/моль) за енергію активації процесу, який іде з утворенням чотирьохцентрового комплексу $=Si$ .

Було досліджено стабілізацію цвітер-іонів амінокислот на поверхні кремнезему. Треба відзначити, що E^\ddagger з початку адсорбції

Таблиця 6

Параметри сорбційних комплексів амінокислот.
Метод MNDO/H.

Молекула	-ΔΔH кДж/моль	Тип зв'язку
1 Pro	7	$\equiv \text{SiO} \cdot \overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{HOR}$
2 Pro	15	$\equiv \text{SiOH} \dots \text{O}(\text{H})\text{R}$
3 Pro	32	$\equiv \text{SiO} \cdot \overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{HNR}$
4 Pro	39	$\equiv \text{SiOH} \dots \text{NR}$
5 Pro	0	$\equiv \text{Si} \cdot \text{O}(\text{H})\text{R}$
6 Pro	5	$\equiv \text{Si} \cdot \text{O}^- \text{R}^+$
7 Ala	9	$\equiv \text{Si} \cdot \text{O}^- \text{R}^+$
8 Ala	85	$\equiv \text{SiO} \cdot \overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{H}_2^+ \text{NR}^-$
9 Ala	81	$\equiv \text{SiOH} \dots \text{O}^- \text{R}^+$
10 Asp	84	$\equiv \text{SiO} \cdot \overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{H}_2^+ \text{NR}^-$
11 Asp	43	$\equiv \text{Si} - \text{OCOR}$
12 Glu	43	$\equiv \text{Si} - \text{OCOR}$
13 Gly	31	$\equiv \text{Si} - \text{OCOR}$
14 Gly	36	$\equiv \text{SiO} \cdot \overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{HOOCR}$

молекули нативного білку на модифікованих гідрофобних кремнезе-
мах імовірність його денатурації незначна, тому температура ад-
сорбційної денатурації $T_{t, \text{адс}}$ може бути вища за T_t внаслідок
зниження вільної енергії нативного стану при адсорбції. Крім то-
го, взаємодія білкових молекул, клітинних мембран з гідрофобним
аеросилом (на поверхні якого, зокрема, є $\equiv \text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$ -групи),
який менше порушує структуру внаслідок відсутності полярних
функціональних груп на поверхні, повинна підвищувати стійкість
біооб'єктів не тільки до теплового, але й до УФ випромінювання
та знижувати температуру "холодової" денатурації.

Досліджено взаємодію Na^+ -солі бензилпеніциліну (НСБ) з SiO_2
у воді, де НСБ добре розчиняється. Розраховано комплекси
 $\text{Na}^+ \cdot \text{R}^- \cdot \text{SiO}_2$ і $\text{R}^- \cdot \text{SiO}_2$. Взаємодія R^- з SiO_2 більш міцна, ніж у
випадку нейтральної НСБ, внаслідок зростання переносу заряду на

поверхню, збільшення електростатичної та інших компонентів ΔE_L . Значну роль в характері адсорбційних комплексів відіграє орієнтація R^- відносно поверхні SiO_2 і структурна нежорсткість функціональних груп ($=Si(CH_2)_3NH_2$). Залежність ΔE_L від відстані молекули адсорбату від АЦ ($r_{адс}$) для $=SiOH$ та $=SiNH_2$ -груп аналогічні, але для амінокремнезему при визначеній орієнтації НСБ відносно NH_2 -груп і поверхні SiO_2 мінімум E_L лежить глибше і зсунутий у бік менших $r_{адс}$. Для уточнення характеру взаємодії НСБ з SiO_2 було розраховано комплекси $=SiNH_2 \cdot Na^+ \cdot R^-$. Десорбція НСБ з амінокремнезему іде з меншою швидкістю. Окрім НСБ було досліджено адсорбцію молекули левоміцетину на кремнеземі. Тобто природа і концентрація функціональних груп на поверхні SiO_2 сильно впливають на процеси адсорбції і десорбції ЛР. Якщо змінювати будову функціональних груп, то можна регулювати поверхневу концентрацію ЛР і швидкість їхньої десорбції.

ВИСНОВКИ

1. Розвинуто теоретичний підхід щодо дослідження механізмів хімічних реакцій на поверхні оксидів металів, який дозволяє розраховувати константи швидкості S_{Ni} , S_{Ei} , $Ad_{N,E}$, E_E та інших реакцій, аналізувати динамічну природу активаційних бар'єрів, вивчати зміни локальних електронних станів, ефективних зарядів атомів та будови молекул і кластерів твердого тіла уздовж реакційних шляхів з урахуванням динаміки системи.

2. В рамках розробленого підходу при вивченні релаксаційних процесів адсорбованої та поляризованої води на поверхні дисперсного кремнезему визначено існування кластерів H_2O трьох основних типів, які відрізняються енергією активації деполаризації, величину якої обумовлено різним гальмуванням обертання молекули в залежності від характеру зв'язку з поверхнею та іншими молекулами оточення, що дозволяє тлумачити результати досліджень цих

систем методами діелектричної спектроскопії та термостимульованої деполаризації, а також урахувувати ці ефекти в реакціях.

3. В багатьох вивчених перетвореннях за участю поверхневих он-груп енергія активації реакцій, які перебігають через чотирьох- або шестицентровий ПС, на 50 + 70% обумовлена витратами на n^+ -переніс як за s_N -і, так і за s_E -і-механізмом. Для полярних електронно-донорних молекул реакції з поверхнею оксидів перебігають через стабілізовані передреакційні комплекси Н- та донорно-акценторного типу. Н-комплекси виникають майже завжди, але ДАК можуть утворюватися тільки при таких умовах: функціональні групи (А) оксиду та молекули реагентів (В) повинні мати електронно-донорні атоми (зокрема, з неподіленими електронними парами), зв'язок M_E-A повинен мати високу поляризованість (у випадку s_N -і- M_E -механізму); в В як активні атоми можуть бути тільки О, F, N, Cl, але в А α -атомом може бути більша кількість елементів: O, N, F, Cl, Br, I, H, C. Реакційна здатність групи А в s_N -і- M_E -реакціях змінюється для ряду α -атомів в А таким чином: $I > Br > N > Cl > O > H > C$. Цей ряд відповідає зміні поляризованості M_E-A -зв'язку.

4. Каталітичні реакції модифікування $s:O_2$ перебігають за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда і експоненційне підвищення констант швидкості, незважаючи на зниження t на 100 + 300 К, обумовлено в основному ентальпійним фактором - стабілізацією ПС при взаємодії з каталізатором, яка перевищує стабілізацію передреакційних комплексів за рахунок підвищення поляризації зв'язків атомів у ПС, додаткове збільшення якої дає каталізатор, що знижує E^{\ddagger} . За рахунок зменшення температури реакцій зростає вплив тунельних n^+ -переносів. Визначено, що метод АКР, у якому не враховують величину маси атомів та їхню швидкість, не дає адекватного опису механізму каталітичної дії, особливо для реакцій, які

лімітовано H^+ -переносом. Більш надійні результати можна здобути методом ДКР, який також дає змогу оцінити зміни енергії активації за рахунок змінення зарядів та електронних станів при коливаннях атомів, які утворюють енергетичний бар'єр реакції.

5. Визначено, що реакції кремнійорганічних сполук з SiO_2 перебігають за орбітальним контролем, тому з їхньою реакційною здатністю корелюють параметри, які пов'язані з розподілом електронних станів біля границь забороненої зони. З розподілом електронної густини в КОС така кореляція не спостерігається на відміну від поляризованості. Утворення передреакційного ДАК у випадку хлорсиланів зменшує ефективну E^{\ddagger} . В присутності електроно-донорних каталізатору (зокрема, NH_3) спостерігається значна стабілізація ПС реакцій КОС з SiO_2 . Визначено, що при узгоджених коливаннях атомів поверхні, молекул реагенту та каталізатору суттєво зменшується ефективна E^{\ddagger} не тільки за рахунок утворення відповідної просторової будови системи, але й за рахунок відповідних змін ЛГС (орбітальний контроль) та зарядів атомів (ентальпійний внесок до вільної енергії активації).

6. Визначено, що для реакцій на поверхні SiO_2 , які перебігають в полімолекулярних комплексах, утворення на одному АЦ поділеної іонної пари малоімовірне - відстань між іонами повинна бути неменш за 1 нм, тобто вони можуть існувати тільки на суміжних центрах. Але для швидкого перебігу реакції в таких комплексах існування стабілізованих іонних пар не є необхідним. Стабілізація ПС при збільшенні кількості молекул на АЦ йде повільніше, ніж стабілізація передреакційного стану, що веде до хімічної активації процесу та значного зменшення ефективної E^{\ddagger} , тобто експоненційного збільшення константи швидкості реакції.

7. Визначено, що тонкі ефекти в структурі ЛГС, які обумовлено зміною будови оксиду, появою дефектів, домішок, нових функ-

ціональних груп, найбільш помітні в ЛГС атомів металів (Si, Al, Ti тощо). Флукутаційна підготовка енергетичного бар'єру реакції за рахунок коливань атомів супроводжується не тільки зміненням просторової будови системи, розподілу електронної густини, а й перебудовою ЛГС. Розподіли зарядів та ЛГС атомів є динамічними функціями, тобто вони залежать від коливань атомів і ці зміни зростають з температурою та переходом зв'язків в коливально збуджений стан. Ще більші зміни ЛГС відбуваються в ПС реакцій, які ідуть як за асоціативним, так і за дісоціативним механізмом. Ці ефекти впливають на реакційну здатність сполук і поверхневих функціональних груп, особливо в реакціях термодеструкції, для котрих характерні значні амплітуди коливань атомів, та в каталітичних процесах з підвищеною поляризацією зв'язків атомів в ПС.

8. У реакціях нашарування VPO_x на поверхні кремнезему структура декількох перших шарів є аморфною. Величина v/p при спільному нашаруванні борооксидних і фосфороксидних структур може змінюватися за рахунок різниці між механізмами взаємодії $\text{V}(\text{OSn}_2)_2$ і POSi_2 (чи $\text{PO}(\text{OSn}_2)_2$) з поверхнею: $\text{V}(\text{OSn}_2)_2$ може утворювати передреакційні стабілізовані донорно-акцепторні комплекси на вміну POH_2 , що пояснює неспівпадіння оптимальних температур для реакцій $\text{V}(\text{OSn}_2)_2$ і POH_2 . У цих реакціях значну роль відіграють внески збуджених електронних конфігурацій, особливо біля переходного стану, що значною мірою пов'язано з участю атомів Si, P, O в формуванні передреакційних комплексів та ПС.

9. Реакції спиртів з TiO_2 можуть перебігати за $s_E i$ -механізмом з утворенням місткових структур $\begin{matrix} \text{Ti} \\ \text{Ti} \end{matrix} \text{OR}$ чи за $s_N i(\text{Ti})$ -механізмом з утворенням термінальних груп TiOR . Реакція H_2O з TiSi -групами перебігає за $s_N i(\text{Ti})$ -механізмом з e^\ddagger , меншою, ніж у випадку $Si-Si$ зв'язку. На ППЕ біля ПС великий внесок дає нижня збуджена триплетна електронна конфігурація, що поменшує e^\ddagger

на 30%. Істотну різницю між реакційною здатністю поверхонь TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 та χ/SiO_2 ($\chi = \text{TiO}_2$, Al_2O_3) обумовлено меншою зобороненою зоною TiO_2 , більш легким зміненням координаційного числа атомів Ti , Al в порівнянні з Si , існуванням містків Ti-O(H)-Ti ($\text{Ti} = \text{Si}$, Al , Ti ; $\text{Ti} = \text{Al}$, Ti) окрім чистого SiO_2 , більшою поляризованістю границь розподілу фаз, властивості яких істотно впливають на характеристики системи полярний адсорбат - діелектрик. Найбільш яскраво все це знаходить відображення в змінах ЛПС різних атомів металів при різному оточенні в першій та другій координаційних сферах, що прямо пов'язано з властивостями активних центрів складних оксидів.

10. Визначено, що при взаємодії амінокислот з поверхнею SiO_2 за S_N1 - Si механізмом ПС є шестицентровим і енергія утворення передреакційних комплексів перевищує E^{\ddagger} , тобто ефективна E^{\ddagger} може бути незначною. Цитер-іони амінокислот на поверхні кремнезему на границі з газом частково стабілізовані, але для більш глибокої стабілізації заряджених структур необхідна полярна рідина або утворення полімолекулярних адсорбційних комплексів на поверхні кремнезему.

11. Адсорбція Na -бензилпеніциліну та левоміцетину на поверхні кремнезему більш стійка, коли є групи $=\text{Si}(\text{R})\text{NH}_2$. Десорбція антибіотиків з амінокремнезему у воді іде з меншою швидкістю, ніж з немодифікованого SiO_2 за рахунок утворення зв'язків типу $=\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2^+\text{Na}^+(\text{R})^-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, тобто ефект пролонгації можна регулювати зміною функціональних груп на поверхні сорбенту відповідно активним групам сорбату з урахуванням їхньої компліментарності, що дає стабілізаційні ентальпійні та ентропійні внески у вільну енергію адсорбційних комплексів.

Основний зміст дисертації опубліковано в таких роботах

1. Гулько В.М., Чуйко А.А. Изменение локальных плотностей

- электронных состояний при модифицировании аэросила.// Теорет. и эксперим. химия. 1993.-Т.29, N5/6.- С.488-494.
2. Гунько В.М. Программа для обработки рентгеноэлектронных спектров по методу максимальной энтропии.//Журн. структур. хим. 1987.-Т.28, N1.- С.150-152.
 3. Гунько В.М. Квантовохимическое исследование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в приближении молекулярного кластера. //Теорет. и эксперим. химия.-1985.-Т.21,N6.-С.651-659.
 4. Гунько В.М. Электронная структура и плотность состояний кластеров фожазитов//Теорет.эксперим.хим. 1986.-Т.22,N2.-С.210-216.
 5. Гунько В.М. Электронные состояния в кластерах H-форм цеолитов при изменении отношения Si/Al.//Теорет. эксперим. хим. 1987.- Т.23, N1.- С.95-102.
 6. Лобанов В.В., Гунько В.М. Модель расчета электростатического потенциала в α -полости фожазита.//Журн.физ.химии. 1990.- Т.64, N9.- С.2388-2393.
 7. Гунько В.М. Ab initio и полужемпирические исследования функциональных групп и адсорбционных комплексов на поверхности кремнезема//Химия, физика и технол. поверхн.- 1993. Вып.1. С.9-16.
 8. Гунько В.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Строение и роль сорбционных комплексов при фторировании кремнезема. //Журн. общ. химии. 1991.- Т.61,N.3.- С.552-560.
 9. Гунько В.М. Мономолекулярные реакции на поверхности кремнезема. III.Фторирование $\approx\text{SiOH}$ - и гидролиз $\approx\text{SiF}$ -групп. //Кинетика и катализ. 1991.- Т.32, N3.- С.576-585.
 - 10.Гунько В.М. Квантовохимическое исследование спектроскопических и электронных характеристик донорно-акцепторных и ионно-ковалентных связей кремний-фтор//Журн.неорган.химии. 1989. - Т.34,N8. - С.1940-1945.
 - 11.Гунько В.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Взаимодействие галогидводородов с силанольными и аминогруппами на поверхности кремнезема.//Журн.неорган.химии. 1991.- Т.36,N.2.- С.320-326.

12. Гунько В.М., Сильченко С.С., Богомаз В.И. Взаимодействие диоксибензолов с пирогенным кремнеземом. //Теорет. и эксперим. химия. 1991.- Т.27, №6.- С.715-722.
13. Гунько В.М., Чуйко А.А. Квантовохимическое исследование гидролиза функциональных групп на поверхности кремнезема методами АМ1 и МПДП/ВС. //Кинетика и катализ. 1991.- Т.32, №2.- С.322-330.
14. Гунько В.М. Исследование методами АМ1 и МПДП реакций с участием силандиольных и силаноновых групп на поверхности кремнезема. // Кинетика и катализ. 1990.- Т.31, №3.- С.570-579.
15. Гунько В.М. Квантовохимическое изучение нуклеофильного замещения функциональных групп на поверхности кремнезема при образовании полимолекулярных адсорбционных комплексов. //Журн.физ.химии. 1991.- Т.65, №2.- С.398-409.
16. Гунько В.М. Взаимодействие хлористого ацетила с поверхностью кремнезема. //Кинетика и катализ. 1991. Т.32. №5.С.1124-1132.
17. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Pakhlov E.M., Chuiko A.A. Chlorosilane interaction with a silica surface catalyzed by amines. //Langmuir. 1993.-V.9, №3.-P.716-722.
18. Воронин Е.Ф., Гунько В.М., Пахлов Е.М., Чуйко А.А. Каталитические реакции электрофильного замещения на поверхности кремнезема //Химия, физика и технол. поверх. 1993. Вып.1. С.106-118.
19. Гунько В.М. Каталитические реакции электро- и нуклеофильного замещения в $\equiv\text{SiOH}$ -группах на поверхности кремнезема. //Кинетика и катализ. 1993.-Т.34, №4.-С.691-698.
20. Гунько В.М. Расчет параметров микропористой структуры и удельной поверхности мезопор углеродных сорбентов. // Журн.физ.химии. 1989. - Т.63, №2.- С.506-509.
21. Брей В.В., Гунько В.М., Хаврюченко В.Д., Чуйко А.А. Мономолекулярные реакции на поверхности кремнезема. I. Термический распад метоксисилильных групп. // Кинетика и катализ. 1990.- Т.31, №5.- С.1164- 1171.

22. Гунько В.М., Брей В.В., Чуйко А.А. Мономолекулярные реакции на поверхности кремнезема. II. Распад формилокси- и ацетокси-силильных групп. // Кинетика и катализ. 1991. - Т.32, N1. - С.103-108.
23. Brei V.V., Gun'ko V.M., Dudnik V.V., Chuiko A.A. Study of kinetics and mechanism of some unimolecular reactions at silica surface. // *Langmuir*. 1992. - V.8, N8. - P.1968-1973.
24. Гунько В.М., Роев Л.М., Чукин Г.Д., Сергиенко С.А. Электронная структура адсорбционных комплексов пиридина и аммиака на γ - Al_2O_3 . // Журн. структур. хим. 1989. - Т.30, N2. - С.49-55.
25. Gorb L.G., Gun'ko V.M., Goncharuk V.V., Karakhim S.A. Quantum chemical investigation of the nature of Al_2O_3 adsorption and catalytic centers at low coverages. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. - V.38, N1. - P.21-26.
26. Гунько В.М. Реакции насаивания борфосфатов на поверхности кремнезема. // Кинетика и катализ. 1993. - Т.34, N3. - С.463-466.
27. Гунько В.М., Басюк В.А., Чернявская Т.В., Чуйко А.А. Взаимодействие глицина и глутаминовой кислоты с поверхностью высокодисперсного кремнезема // Укр. хим. журн. 1990. - Т.56, N6. - С.571-578.
28. Гунько В.М., Богомаз В.И., Чуйко А.А. Теоретические аспекты медико-биологического применения высокодисперсных кремнезёмов // В сб.: Кремнезёмы в медицине и биологии // ред. А.А.Чуйко. Киев-Ставрополь, 1993. С.51-88.
29. Гоменюк В.А., Гунько В.М., Богомаз В.И., Чуйко А.А. Адсорбция Na-соли бензилпенициллина на поверхности кремнезема. // Журн. физ. химии. 1991. - Т.65, N7. - С.1851-1856.
30. Gun'ko V.M. Dynamic simulation, kinetics and mechanisms of surface reactions on oxides. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1993. - V. 50, N1-2. - P.97-102.
31. Telbiz G.M., Gun'ko V.M., Tamulajtis G., Shwets A.V. Surface spectroscopy and structure CdS/zeolite systems //

- React.Kinet.Catal.Lett. 1993.- V. 50, N1-2.-P.215-220.
- 32.Pakhlov E.M., Gun'ko V.M., Voronin E.F. A study of trimethylchlorosilane interaction with silanol groups on silica surface at presence of amines. // React.Kinet.Catal.Lett. 1993.- V. 50, N1-2.-P.305-310.
- 33.Telbiz G., Shwets A., Gun'ko V., Stoch J., Tamulajtis G. Preparation and Properties Quantized Semiconductor Particles in Zeolites//Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art, Stud. in Surf. Sci. - 1994. - V.84. - P.1099-1106.
- 34.Гуныко В.М., Роев Л.М. Электронная структура корунда в кластерном приближении.// IX Всесоюзн. совещ. по квант. химии. Иваново. 1985. Ч.2.С.162-163.
- 35.Гуныко В.М., Роев Л.М. Электронная структура и плотность состояний кластеров фожазитов.// II Всесоюзн. конф. по квантовой химии тв. тела. Рига. 1985. Ч.1. С.165.
- 36.Гуныко В.М. Каталитические реакции замещения на поверхности кремнезема. // Тез. докл. X Всесоюзного совещания по квантовой химии. Казань, 1991. С.73.
- 37.Gun'ko V.M., Dudnik V.V. Thermally and chemically activation reactions on a silica surface.//Abstr. Conf. Quantum Chem. Solids. Riga. 1990. P.289-290.
- 38.Gun'ko V.M. Reaction mechanisms on silica surface. Thermal and chemical activation. //4th Congress USA "Coll. and Surf. Chem." N.Y. 1991. P.44.
- 39.Gun'ko V.M., Voronin E.F.,Pakhlov E.M., Chuiko A.A. Sorption complexes as the intermediates of substitution reactions on silica surface. //4th Congress USA "Coll. and Surf. Chem." N.Y. 1991. P.45.
- 40.Pakhlov E.M., Gun'ko V.M., Voronin E.F. A study of trimethylchlorosilane interaction with silanol groups on silica surface

- at presence of amines. //Exten.Abstr.Int.Conf. "Oxide Surf.Chem. and Reaction Mechanisms" Kiev, 1992. P.249-252.
41. Gun'ko V.M. Dynamic simulation, kinetics and mechanisms of surface reactions on oxides. //Exten.Abstr.Int.Conf. "Oxide Surf.Chem. and Reaction Mechanisms" Kiev, 1992. P.85-88.
42. Chuiko A.A., Gun'ko V.M., Brei V.V. Study of unimolecular reaction mechanism on silica surface. //"R.K.Iler Memorial Symposium on the Coll.Chem. of Silica". 200-th ACS National Meeting. Washington. D.C.1990. N138.
43. Тельбиз Г.М., Гунько В.М., Галич П.Н., Роев Л.М. Спектроскопическое и квантовохимическое изучение механизма алкилирования 2-метилпропана бутенами на цеолитных катализаторах. //IV Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. Москва. 1986. Ч. I. С. 270-274.
44. Тельбиз Г.М., Гунько В.М., Роев Л.М. ИК-спектроскопическое и квантовохимическое изучение адсорбции молекул-участников реакции алкилирования изобутана бутенами на цеолитных катализаторах. //IX Всесоюзн. школы-семинар "Применение спектроскопии в адсорбции и катализе". Иркутск. 1986. С. 20-21
45. Telbiz G.M., Gun'ko V.M., Surface spectroscopy and structure CdS/zeolite systems //Exten.Abstr.Int.Conf. "Oxide Surf.Chem. and Reaction Mechanisms" Kiev, 1992. P.163-164
46. Гунько В.М., Брей В.В. Реакции насаживания орфосфатов на поверхности кремнезема. //Тез. докл. X Всесоюзного совещания по квантовой химии. Казань, 1991. С. 72.
47. V.M.Gun'ko. Dynamics of Chemical Bonds and Local Density of Electron States at Heterogeneous Surfaces//Abst.XIII European Chemistry at Interface Conference. Kiev, 1994. 057.
48. V.A.Tischenko and V.M.Gun'ko. Water Electret Relaxation at Disperse Silica Surface//Abst. XIII European Chemistry at Interface Conference. Kiev, 1994. P.121.

Гулько В.М. Механизмы химических реакций на поверхности дисперсных оксидов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.18 - химия, физика и технология поверхности, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1995. Защищается 48 научных работ, которые содержат теоретическое исследование механизмов химических реакций на поверхности оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Развита теоретический подход, позволяющий рассчитывать константы скорости s_{Ni} , s_{Ei} , $Ad_{N,E}$, E_2 и других реакций, анализировать динамическую природу активационных барьеров, изучать изменения локальных электронных состояний и зарядов атомов, строение молекул и кластеров твердого тела вдоль реакционных путей с учетом динамики системы.

Gun'ko V.M. Chemical Reaction Mechanisms at Disperse Oxide Surfaces. Thesis of doctor degree of chemical sciences for speciality 02.00.18 - Chemistry, Physics and Technology of Surfaces, Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 1995. Thesis is based on 48 works which contain the theoretical investigations of chemical reaction mechanisms at the SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ surfaces. The theoretical approach has been developed for calculation of the rate constants of the s_{Ni} , s_{Ei} , $Ad_{N,E}$, E_2 and other reactions, for analysis of dynamic nature of the activation barriers, for study of changes of local density of electron states and charges of the atoms, structure of the molecules and clusters of solids along the reaction pathways with consideration for system dynamics.

Ключові слова:

механізми поверхневих реакцій, динаміка активаційних бар'єрів, модифікування дисперсних оксидів.

Підп до друку 20.01.65.

Формат 60x84/16.Папір офс. Офс.друк.

Ум.друк.арк. 1,9.Обл.-вид.арк. 2,0. Тираж 100 прим.

Зам. № 4.

Поліграфічна дільниця Інституту економіки НАН України,
252011 м. Київ 11, вул.Панаса Мирного,28.

U 638

AB 31.740

AB 31.740