

УДК 544.723

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДсорбЦИИ И МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В.М. Гунько

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина, vlad\_gunko@ukr.net*

*Проведен анализ неэмпирических, ТФП и полуэмпирических квантово-химических подходов в исследованиях адсорбции и механизмов химических реакций на поверхности твердых тел.*

### ВВЕДЕНИЕ

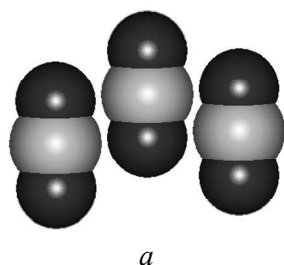
В большинстве случаев адсорбция – это безактивационный процесс, т.е. процесс, протекающий с нулевой энергией активации  $E_{\text{адс}}^{\ddagger} = 0$ . Однако можно выделить несколько типов адсорбционных процессов, которые характеризуются ненулевой энергией активации ( $E_{\text{адс}}^{\ddagger} > 0$ ). К ним можно отнести адсорбцию (1) в очень узких порах при значительных деформациях как молекул адсорбата, так и поверхности и объема адсорбента (например, набухание последнего при гидратации и диффузии молекул воды в объем частиц); (2) из жидкой среды в узких порах; (3) при существенных конформационных изменениях молекул адсорбата (например, адсорбция белков на гидрофобной поверхности из водного раствора); (4) с вытеснением одного адсорбата другим и ряд других процессов [1–9]. Активированная адсорбция – достаточно медленный процесс и тем он медленнее, чем больше величина  $E_{\text{адс}}^{\ddagger}$ , поэтому равновесие может быть достигнуто в течение длительного времени. Безактивационная адсорбция характерна для процессов на непористой поверхности при малых степенях заполнения и доступности центров адсорбции, поскольку как пористость, так и латеральные взаимодействия могут обуславливать ненулевые значения  $E_{\text{адс}}^{\ddagger}$ . Формирование адсорбционных комплексов является первым из элементарных актов в химических реакциях на границах раздела (если реакция не протекает по ударному механизму) и во многих случаях строение этих комплексов определяет путь последующих превращений [1–3, 9–11]. При анализе последовательных про-

цессов: диффузия – адсорбция – реакция – десорбция на границах раздела газ – твердое тело или жидкость, жидкость – твердое тело или иная жидкость наиболее продуктивным (несмотря на значительную трудоемкость) может быть комплексный подход, включающий экспериментальные методы исследования (адсорбционные, реакционнокинетические, спектральные, масс-спектрометрические и др.) и теоретическое моделирование (квантово-химические расчеты структуры адсорбционных комплексов, путей реакций, динамики превращений, учет эффектов среды и др.). При исследованиях указанных процессов накоплен определенный опыт [1–26], анализ теоретических аспектов которого и является предметом данной статьи. Объем журнальной публикации весьма ограничен, а затронутые явления весьма сложные, поэтому некоторые аспекты проблемы будут изложены весьма кратко.

### МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

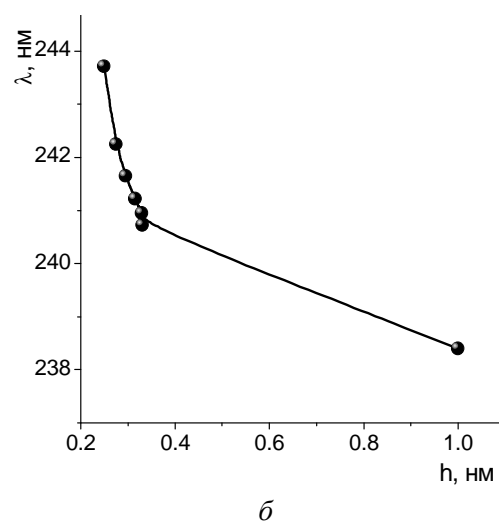
Квантово-химические расчеты различных систем проведены с использованием *ab initio*, теории функционала плотности (ТФП) (до 150 атомов) и полуэмпирических (PM6, RM1) (до 6000 атомов) методов в рамках программ Gaussian 03 [27], WinGAMMESS 09 [28, 29], PC GAMMESS (Firefly 7.1G) [30], NWChem 5.1 [31], GAMESOL 3.1 [32] и MORAC 2009 [33]. Основная часть расчетов была выполнена в кластерном приближении, однако в некоторых случаях использовали периодические граничные условия для расширенных элементарных ячеек (PM6, RM1). Для расчетов энергии электронного возбуждения исполь-

зовали ТФП с учетом зависимости от времени [34] (TDDFT) и приближение Тамма-Данкова [35] (NWChem и GAMESS). Учет среды осуществляли в рамках методов SM5.42 (GAMESOL 3.1) и IEFPCM (Gaussian 03). ЯМР спектры рассчитывали методом GIAO (функционал B3LYP с базисным набором 6-31G(d,p), программа Gaussian 03). Динамику скольжения системы из переходного состояния (TS) в сторону продуктов и реагентов рассчитывали методом динамической координаты реакции (DRC, программа GAMESS).

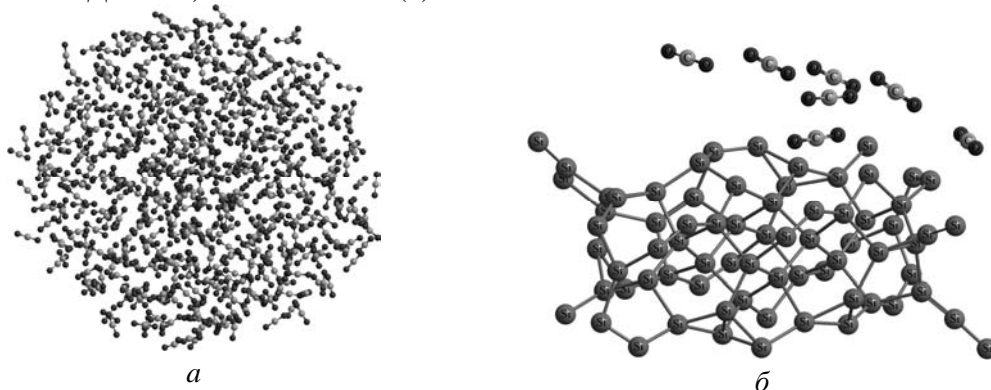


## АДСОРБЦИОННОЕ СЖАТИЕ CO<sub>2</sub>

Для оценки влияния расстояния между молекулами на их электронные состояния (фотовозбуждение) для простоты TDDFT расчетов использовали кластер из трех молекул CO<sub>2</sub> (рис. 1а), а большие системы, как свободные, так и адсорбированные (рис. 2), рассчитывали методами PM6 [33] (кластерное приближение) и RM1 [36] (периодические граничные условия).



**Рис. 1.** Кластер 3 CO<sub>2</sub> при расстоянии между плоскостями молекул  $h = 0,3122$  нм, что соответствует условиям эксперимента (а), и зависимость пороговой длины волны УФ излучения при фотовозбуждении молекул CO<sub>2</sub> в этом кластере (TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p) в приближении Тамма-Данкова) от величины  $h$  (б).



**Рис. 2.** Кластер 500 CO<sub>2</sub> (геометрия рассчитана методом PM6) при  $\rho = 0,326$  г/см<sup>3</sup> (а), и CO<sub>2</sub> молекулы, взаимодействующие с кластером кремния 64Si (8 элементарных ячеек) по грани (110) с геометрией, рассчитанной методом RM1 с периодическими граничными условиями (б).

Критическая плотность углекислого газа  $\rho_c = 0,468$  г/см<sup>3</sup> [37], а расстояние между молекулами CO<sub>2</sub>  $h = 0,3122$  нм (рис. 1а) соответствует  $\rho = 0,57353$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 304,15$  К (экспери-

ментальные условия [38]). Изменение величины  $h$  (в результате изменения давления) влияет на порог фотовозбуждения молекул CO<sub>2</sub> (рис. 1б). Другими словами, давление обеспечивает

необходимое сближение молекул с существенным усилением латеральных взаимодействий для увеличения длины волны возбуждающего УФ-излучения и последующих реакций с образованием связей С–С и О–О [38]. Следует отметить, что расчеты кластера при той же геометрии (рис. 1а), но без использования приближения Тамма-Данкова дают несколько большие величины  $\lambda$  (примерно на 1,4 нм). Согласно расчету заряженного кластера  $3(\text{CO}_2)^{2-}$  энергия электронного возбуждения соответствует  $\lambda > 1800$  нм и длина связи С=О в анионе  $[\text{CO}_2]^-$  больше, чем в нейтральной молекуле  $\text{CO}_2$  примерно на 0,01 нм (8,6%). Эти условия могут обеспечить более легкие превращения  $\text{CO}_2$  под действием УФ-излучения вблизи металлической (Al) или полупроводниковой (Si) поверхности (как источника электронов).

Увеличение плотности в кластере  $\text{CO}_2$  (2 а) с 0,3126 до 0,3256 г/см<sup>3</sup> обуславливает согласно расчетам методом РМ6 уменьшение ширины запрещенной зоны примерно на 0,15 эВ (или  $\Delta\lambda \approx 7,6$  нм). Этот результат согласуется с вышеприведенными данными расчетов методом TDDFT/B3LYP/6-311G(d,p) и указывает на четкую тенденцию увеличения длины волны фотовозбуждения с уменьшением расстояния между молекулами, т.е. при увеличении плотности газа (флюида). Следует отметить, что увеличение плотности флюидов происходит и в адсорбционном слое, что показано в рамках полуэмпирических расчетов (рис. 2б).

В случае взаимодействия молекул  $\text{CO}_2$  с кластером кремния (рис. 2б) ширина запрещенной зоны данной системы соответствует  $\lambda = 440$  нм (2,82 эВ), т.е. она существенно меньше, чем для свободных молекул  $\text{CO}_2$  (при той же геометрии кластера  $7\text{CO}_2$ ). В адсорбированном кластере  $\text{CO}_2$  среднее расстояние между молекулами короче (~0,283 нм), чем во флюиде  $\text{CO}_2$  в критическом состоянии, т.е. происходит сжатие флюида в адсорбированном монослое. Это обеспечивает значительное снижение порога фотовозбуждения молекул, адсорбированных на поверхности Si (Al и т.д.). Таким образом, квантово-химические расчеты позволяют оценить влияние не только сжатия газа, но и эффекты, возникающие при адсорбции флюида и влияющие на снижение порога фотовозбуждения, что важно для понимания механизма превращений  $\text{CO}_2$

вблизи проводящей поверхности под действием УФ-излучения [38–40].

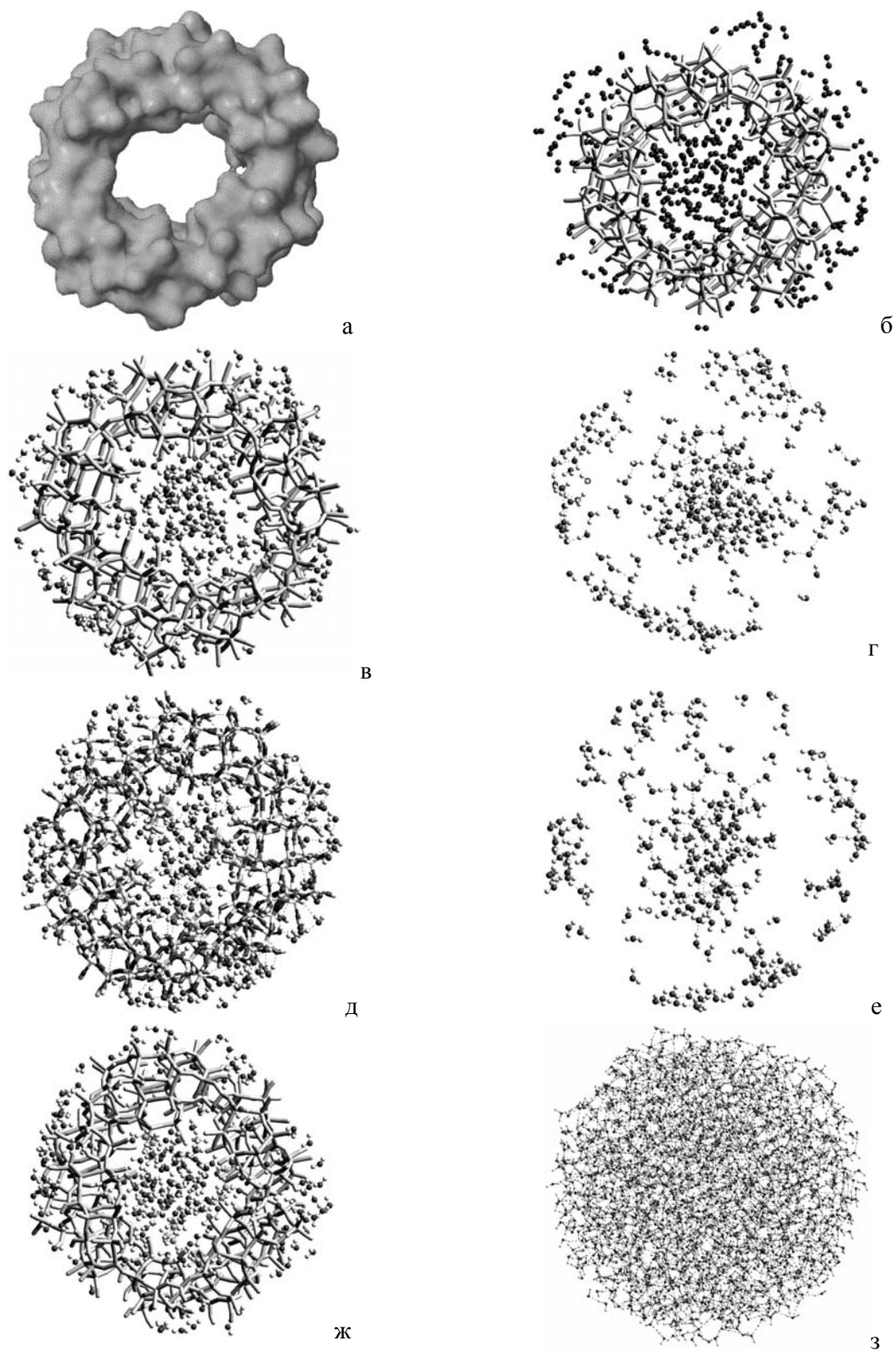
### КЛАСТЕРИЗАЦИЯ АДСОРБАТОВ

При анализе адсорбционных данных возникает вопрос о структуре адсорбционного слоя, его однородности или кластеризации и не только в случае таких адсорбатов как вода, которая является кластеризованной даже в жидком состоянии, не говоря уже об адсорбированном слое на неоднородной поверхности кремнезема [9, 19]. Кроме того, строение адсорбционных комплексов и слоев в нанопорах и на поверхности наночастиц оксидов может отличаться, поскольку адсорбционный потенциал в узких порах много выше, чем на открытой поверхности. Однако в узких порах возникают стерические эффекты, снижается скорость диффузии и активность растворителей, изменяются коллигативные свойства смесей и т. д.

Для моделирования адсорбции различных соединений ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) построена модель пористой наночастицы (рис. 3а с внешним диаметром 3,8 нм и диаметром поры 1,3 нм), геометрия которой была оптимизирована методом РМ6. Все последующие расчеты адсорбции на этой частице также проведены методом РМ6 с полной оптимизацией геометрии. В некоторых случаях на поверхности частицы были размещены триметилсилильные (ТМС) группы, замещающие часть силанольных групп (рис. 3д).

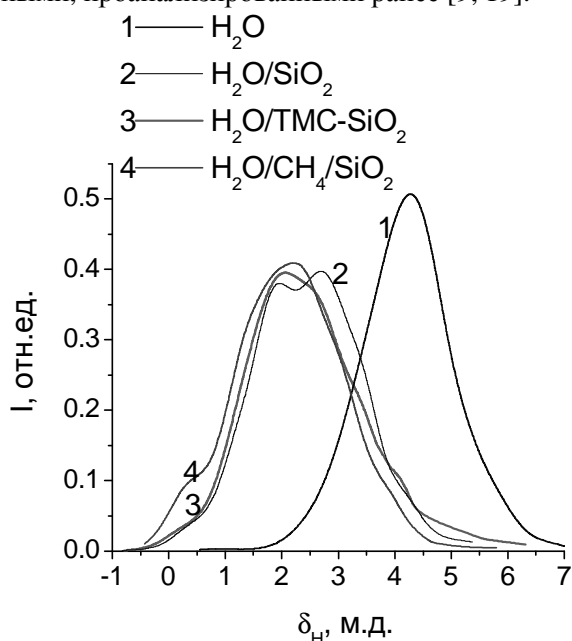
Как видно из рис. 3б, адсорбция азота на различных участках поверхности кремнезема приводит к разной ориентации молекул относительно поверхности. Поэтому усредненная посадочная площадка молекулы  $\text{N}_2$  на кремнеземе составляет 0,137 нм<sup>2</sup>, что меньше, чем в случае углеродных адсорбентов (0,162 нм<sup>2</sup> при плоской адсорбции молекул  $\text{N}_2$ ).

Для азота в целом не характерна кластерная адсорбция, поскольку энергия взаимодействий молекул  $\text{N}_2 \cdots \text{N}_2$  мала – теплота конденсации ( $Q_L$ ) составляет около 5,6 кДж/моль, в то время как для воды  $Q_L \approx 45$  кДж/моль. Последняя величина обуславливает тенденцию кластеризации воды при адсорбции даже небольших количеств на любых адсорбентах [9], что прослеживается и на рис. 3в–ж и находит отражение в рассчитанных <sup>1</sup>H ЯМР спектрах воды (рис. 4).



**Рис. 3.** Модель пористой наночастицы кремнезема (*а*) с разными адсорбатами: азот (*б*); вода на исходной поверхности (*в*), с ТМС-группами (*д*) и в смеси с метаном (*ж*); кластерное строение адсорбированной воды (*г*, *е*); индивидуальный нанодомен воды диаметром 4,5 нм (плотность 1,01 г/см<sup>3</sup>) (*з*); расчеты выполнены методом РМБ.

Последние для адсорбированных структур воды (рис. 4, кривые 2–4) сдвигаются в область сильных магнитных полей по сравнению со спектром для индивидуального нанодомена воды, состоящего из 2000 молекул (рис. 3з и рис. 4, кривая 1). Появление либо гидрофобных поверхностных групп ТМС, либо метана как ко-адсорбата приводит к некоторому уменьшению величин  $\delta_H$ , т. е. ассоциированность молекул воды снижается. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, проанализированными ранее [9, 19].



**Рис. 4.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектры, рассчитанные на основе РМ6 данных для структур воды, показанных на рис. 3: нанодомен (1, рис. 3з), вода, адсорбированная на частице (2, рис. 3в), с ТМС-группами (3, рис. 3д) и в присутствии метана как ко-адсорбата (4) и корреляционной зависимости величины  $\delta_H$  от заряда на атомах Н по данным РМ6 и V3LYP/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) (метод GIAO).

#### ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА АКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ

Пирогенные оксиды, получаемые при высоких температурах в  $\text{H}_2/\text{O}_2$  пламени и при высоких скоростях реакции, характеризуются значительной аморфностью даже при наличии кристаллических фаз  $\text{TiO}_2$  (рутил и анатаз) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы) в индивидуальных или смешанных системах [1, 3, 9]. При этом кремнезем обычно представляет собой аморфную фазу (индивидуальную или твердый раствор в основной фазе смешанных ок-

сидов) [9]. Тестирование каталитических свойств аморфных оксидов указывает на то, что брэнстедовские центры на их поверхности слабее соответствующих центров на кристаллических материалах, например, на цеолитах и аморфных  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Для сравнения кислотности брэнстедовских центров на поверхности кристаллических и аморфных систем были проведены расчеты первых с периодическими граничными условиями и вторых – в кластерном приближении с использованием метода РМ6 при соотношениях  $\text{Al}/\text{Si} = 1/31$  ( $\text{SiO}_2$  –  $\alpha$ -кristобалит) и  $\text{Si}/\text{Ti} = 1/15$  ( $\text{TiO}_2$  – анатаз). В качестве критерия кислотности брэнстедовских центров использовали заряд атома Н мостиковой  $\text{SiO}(\text{H})\text{M}$ -группы (таб. 1,  $q_H$ ) ( $\text{M} = \text{Al}$  или  $\text{Ti}$ ).

**Таблица 1.** Заряды на атоме Н в мостиковых группах  $\text{SiO}(\text{H})\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}$ ), рассчитанные методом РМ6 в кластерном приближении (ОН-группы на границах) или при периодических граничных условиях

| Система                              | $q_H$ | Граничные условия |
|--------------------------------------|-------|-------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 0,406 | Периодические     |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ | 0,352 | Кластер           |
| $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$          | 0,411 | Периодические     |
| $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$          | 0,347 | Кластер           |

Результаты расчетов четко указывают на большую брэнстедовскую кислотность мостиковых ОН-групп для кристаллических материалов, что можно объяснить большим поляризующим влиянием электростатического потенциала в кристаллах, поскольку в аморфных системах происходит его усреднение вследствие отсутствия дальнего порядка, что и обуславливает снижение поляризующего эффекта. Следует также отметить влияние дальнего порядка (и примесей) на зонное строение материалов, что может приводить к изменению каталитической активности полупроводниковых материалов типа  $\text{TiO}_2$  в редокс реакциях. Эти эффекты также могут быть проанализированы в рамках квантово-химических исследований [41].

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 3-АМИНОПРОПИЛДИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛАНА С СИЛАНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Аминоорганосиланы широко используют для модифицирования поверхности кремнезёмов и технология этого процесса

развита достаточно давно. Известно, что аминоорганосиланы обладают большей реакционной способностью по сравнению с другими органосиланами, что можно объяснить автокаталитическим эффектом при их взаимодействии с поверхностными силанольными группами. Однако кинетика и механизм реакции аминоорганосиланов с поверхностью кремнезема изучены далеко не полностью [25]. В промышленности эти реакции осуществляют в условиях, обуславливающих возможность гидролиза реакционных групп (например, этокси-, метокси- или хлоргрупп) органосиланов и реакций их конденсации. Во избежание подобных побочных процессов используют безводные органические растворители как реакционную среду. Кремнеземы содержат как минимум три разных вида реакционных поверхностных гидроксильных групп (свободные, Н-связанные и двойные) [1–3] с разной доступностью для реагентов в узких и широких порах, что обуславливает некоторое распределение констант скорости реакции органосиланов с кремнеземами. Вследствие высокой реакционной способности аминоорганосиланов их реакции с кремнеземом могут быть лимитированы стадией адсорбции, что усложняет интерпретацию кинетических данных.

Растворимые силсесквиоксаны, которые могут иметь частично конденсированные и свободные силанольные группы, можно использовать в качестве простой модели поверхностных гидроксидов на кремнеземе, поскольку ближайшее окружение ОН-групп в обоих случаях идентично. Использование силсесквиоксанов для изучения кинетики реакций с силанами имеет значительные преимущества, поскольку: (1) это растворимая реакционная система, поэтому можно избежать побочных процессов, которые возникают при исследовании гетерогенных систем с границами раздела жидкость/твердое тело (или газ/твердое тело); и (2) силсесквиоксан имеет известное молекулярное строение и может содержать только одну реакционную ОН-группу на молекулу. Сочетание этих преимуществ с применением монофункционального

3-аминопропилдиметилметоксисилана в безводном органическом растворителе (где воз-

можно только одна реакция аминопропилсилан : силсесквиоксан = 1:1) дает хорошо определенную систему для кинетических (рис. 5) и теоретических исследований.

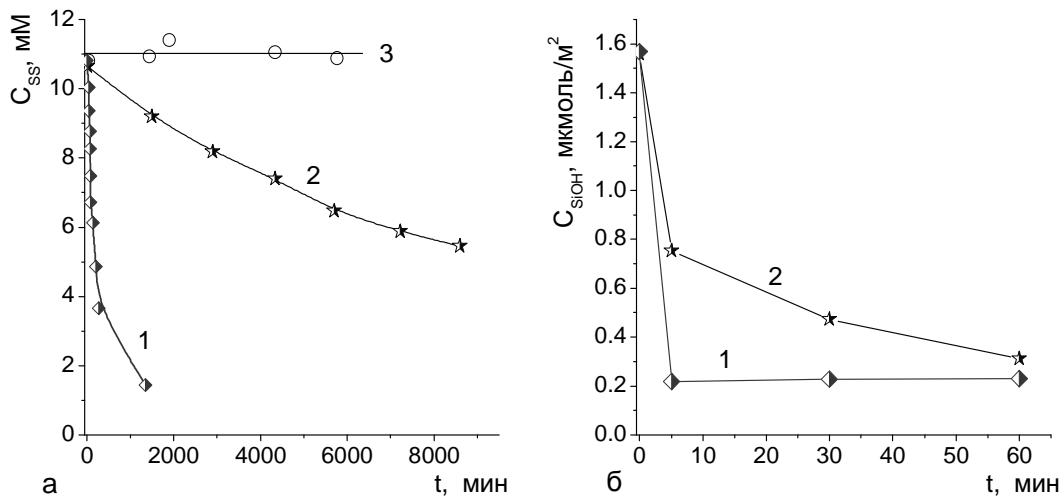
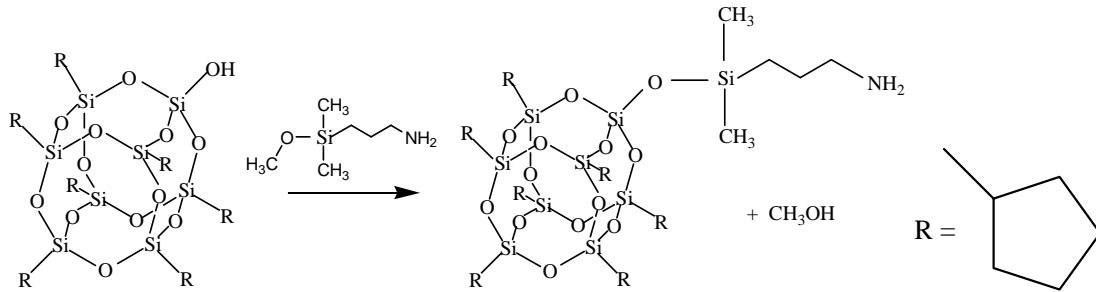
Силсесквиоксан (SS) 3,5,7,9,11,13,15-гептациклопентилцикло[9, 5, 1, 13, 9, 15, 15, 17, 13] октасилоксан-1-ол (>95 %, Aldrich), гексан (>99,9 %, Fisher), Cab-O-Sil HS5 (Cabot Corporation), о-дихлорбензол (Mallinckrodt) и *n*-бутиламин (Aldrich, >99,5%) использовали в исходном состоянии, а тетрагидрофуран (THF, Mallinckrodt, >99,8%) и 3-аминопропилдиметилметоксисилан (APDMS) (Silar Laboratories) были дистиллированы в азоте перед использованием. Экспериментальные исследования описаны подробно ранее [25], поэтому с учетом теоретического характера настоящей статьи не будем останавливаться подробно на экспериментальной части работы.

Квантово-химические расчеты взаимодействий силсесквиоксана с APDMS проводили для газовой и жидкой сред с использованием программ Gaussian 03, GAMESS и GAMESOL в рамках *ab initio* (базисные наборы 6-31G(d,p) и 6-31G(d)) и ТФП (B3LYP/6-31G(d,p)). Переходные состояния (TS) для разных механизмов реакций (как для некаталитической, так и автокаталитической) рассчитывали с использованием методов QST2, QST3 и EF (Gaussian) и DRC (GAMESS). Аминогруппа APDMS может играть роль катализатора Н<sup>+</sup>-переноса между SiOH-группой силсесквиоксана и SiOCH<sub>3</sub>-группой APDMS. Возможна каталитическая реакция как первого, так и второго порядка по APDMS, поскольку аминогруппа может катализировать реакцию своей молекулы с образованием структуры кольцевого типа в TS (первый порядок, внутриавтокаталитическая реакция) или вторая молекула APDMS играет роль катализатора (второй порядок, автокаталитическая реакция).

Переходное состояние для внутриавтокаталитической реакции не удалось локализовать (система является нестабильной на этом реакционном пути, вероятность которого, по-видимому, мала), но TS для автокаталитической реакции второго порядка по APDMS было определено. Для простоты расчетов циклопентильные группы силсесквиоксана заменили на атомы Н, а вторая молекула APDMS в автокаталитической реакции была заменена на NH<sub>3</sub>. Влияние сольватаци-

онных эффектов было проанализировано с использованием методов SM5.42R/6-31G(d) (гексан и тетрагидрофуран как растворители) и IEFPSCM/B3LYP/6-31G(d,p) (тетрагидрофуран и гептан вместо гексана) с использова-

нием геометрии, рассчитанной методом HF/6-31G(d,p). Ниже приведена схема модельной реакции 3-аминопропилдиметилметоксисилана с силесквиоксаном:



**Рис. 5.** Концентрация силесквиоксана, который не прореагировал с APDMS в гексане (кривая 1) и THF (2), и в чистом растворе без силана (3) (а); и содержание свободных OH-групп на кремнеземе, что не прореагировали с APDMS в гексане (кривая 1) и THF (2) (б), как функции времени.

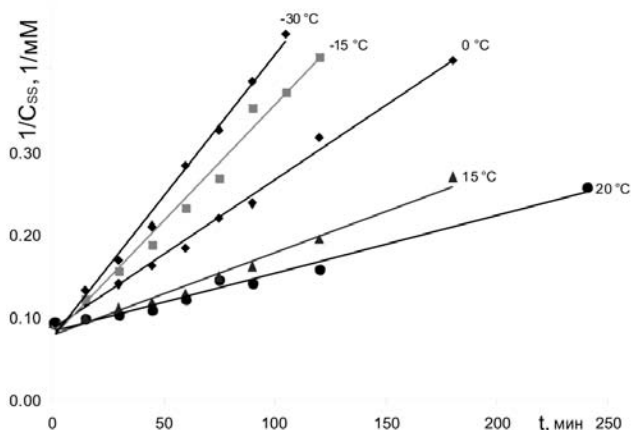
На рис. 6 приведены графики, построенные с использованием модели реакции общего второго порядка при температурах от  $-30$  до  $+20^{\circ}\text{C}$  (коэффициенты корреляции  $R^2 > 0,98$ ). С увеличением температуры реакция замедляется, что также можно объяснить автокаталитическим эффектом, поскольку с ростом температуры уменьшается время жизни комплексов  $\text{SS} + 2\text{APDMS}$ .

Исходя из предположения, что реакция APDMS/силесквиоксан подчиняется закону Аррениуса, была рассчитана функция распределения энергии активации реакции ( $f(E)$ ) в гексане с использованием температурной зависимости относительного количества силесквиоксана ( $a_r = (C_{\text{SS},0} - C_{\text{SS}})/C_{\text{SS},0}$ , где  $C_{\text{SS},0}$

и  $C_{\text{SS}}(t, T)$  - начальные и остаточные количества силесквиоксана соответственно) при  $T < 245$  К и времени реакции  $t = 1$  ч (рис. 7а). Эти расчеты были сделаны с использованием интегрального уравнения [9, 25]

$$a_r(t, T) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} k_0(t) f(E) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE,$$

где  $k_0(t)$  - предэкспоненциальный фактор, зависящий от времени реакции и величины  $C_{\text{SS},0}$ ,  $R$  - газовая постоянная,  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  - величины минимальной и максимальной энергии активации  $E$  при интегрировании.



**Рис. 6.** Относительная скорость реакции силсесквиоксана (силанольной группы) с 3-аминопропилдиметилметоксисиланом при разных температурах (второй порядок реакции).

Распределение  $f(E)$  (рис. 7б) относительно широкое, что может быть обусловлено сложностью автокаталитического процесса, например, реакция могла быть как первого, так и второго порядка по APDMS. Надо отметить, что первый момент распределения

$$f(E) \langle E \rangle = \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} E f(E) dE}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) dE} = 50,5 \text{ кДж/моль}$$

близок к средней величине эффективной энергии активации (45 кДж/моль), рассчитанной по простому уравнению Аррениуса для кинетических данных. Однако аррениусовский график для данных рис. 6 при  $T < 245 \text{ К}$  (рис. 7в) демонстрирует определенное отклонение от линейной зависимости ( $R^2 = 0,983$ ), что согласуется с упомянутым уширением  $f(E)$  (рис. 7б).

Для выяснения некоторых аспектов взаимодействия APDMS с силсесквиоксаном были рассчитаны TS для некаталитической и автокаталитической реакций (рис. 8). Энтальпия активации  $\Delta H = 67$  и  $41$  кДж/моль (в вакууме) и свободная энергия активации Гиббса (с учетом коррекций для нулевых колебаний и тепловых эффектов)  $\Delta G = 128$  и  $149$  кДж/моль при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Реакция в вакууме характеризуется большими значениями  $\Delta G$  (даже с учетом автокаталитического эффекта) по сравнению с экспери-

ментальными данными для реакции в растворе. Эта разница обусловлена эффектами переноса  $\text{H}^+$  под действием катализатора (в модели использовали  $\text{NH}_3$ ) без учета влияния сольватации (т. е. затраты на дополнительную поляризацию не были скомпенсированы). Эффекты сольватации были проанализированы методами SM5.42R/6-31G(d) и IEFPCM/6-31G(d,p) (табл. 2).

До обсуждения роли эффектов сольватации на энергетику реакции необходимо проанализировать влияние растворителя на конформацию APDMS, поскольку аminosилан может взаимодействовать с силанольной группой в предреакционном комплексе по внутри- и внешне-автокаталитическим механизмам. Аминопропильная группа APDMS может быть линейной или закрученной в почти кольцевую структуру, стабилизированную внутримолекулярной водородной связью  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ . В вакууме кольцевая конформация имеет энергию ниже на  $3,4$  кДж/моль по сравнению с транс-конфигурацией, но в гексане или THF ее  $\Delta G_s$  выше на  $2,2$  и  $4,7$  кДж/моль соответственно (табл. 2).

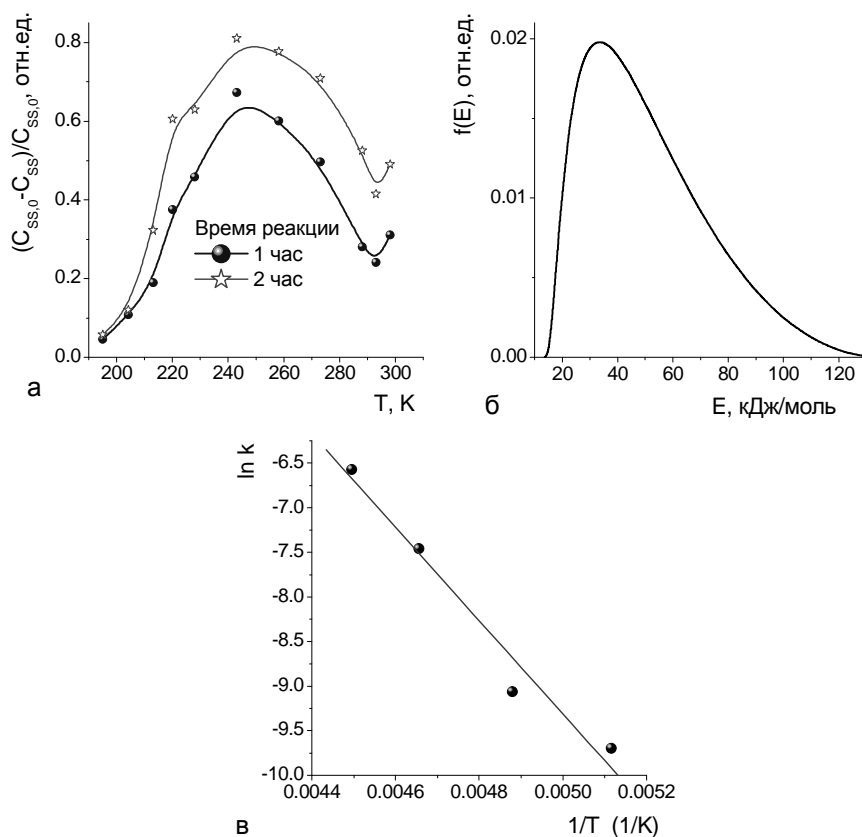
Следовательно, в изученных реакционных средах конформация APDMS неблагоприятна для протекания внутри-автокаталитической реакции первого порядка по APDMS, поскольку линейная цепь  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  характеризуется более низкой свободной энергией Гиббса, чем кольцевая структура. Для простоты расчетов вклад внутриавтокаталитической реакции можно исключить для реакций в растворе. Для реакции в газовой фазе кольцевая конформация  $\text{ROSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  выгоднее энергетически, что позволяет допустить, что разные механизмы могут преобладать в разных средах.

Кинетика реакций APDMS с силсесквиоксаном в гексане и THF значительно отличается. Присутствие кислорода в молекуле THF обуславливает большую полярность растворителя (диэлектрическая постоянная  $\epsilon = 7,52$ , а для гексана  $\epsilon = 1,89$  при  $20^\circ\text{C}$ ). THF может формировать водородные связи как с силанольными группами силсесквиоксана, так и с аминогруппами APDMS. Поэтому молекулы THF могут конкурировать с молекулами APDMS в формировании водородных связей с силанольными группами в предреакционных



комплексах или действовать как катализатор переноса протона в реакции APDMS с силесквиоксаном (заменяя вторую молекулу APDMS), тогда как для гексана эти эффекты отсутствуют. Например, при образовании водородных связей  $RN(H_2)\cdots H-OSi\equiv$ ,  $SiO(CH_3)\cdots H-OSi\equiv$  и  $(CH_2)_4O\cdots H-OSi\equiv$  в THF изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G = -43,9, -28,7$  и  $-26,2$  кДж/моль

(SM5.42R/6-31G(d)//6-31G(d,p)) соответственно. Это указывает, что энергии связей между кислородом метоксигруппы APDMS или кислородом THF и силанольной группой силесквиоксана  $O\cdots H-OSi\equiv$  близки. К тому же диффузия APDMS и силесквиоксана в THF ( $\eta = 0,456$  при  $25^\circ C$ ) медленнее, чем в гексанае ( $\eta = 0,3$  при  $25^\circ C$ ) в результате заметных отличий в вязкости растворов.



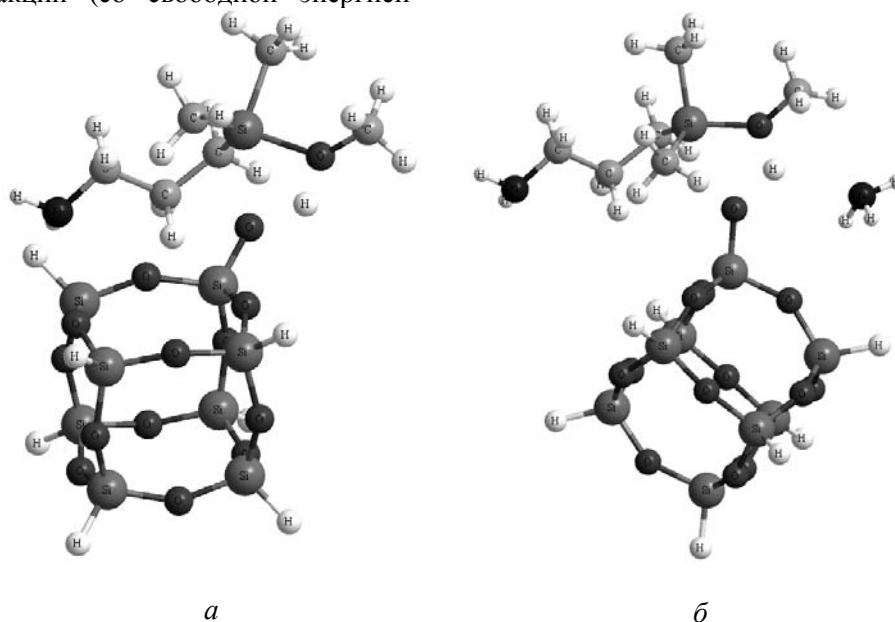
**Рис. 7.** Относительное содержание прореагировавшего силесквиоксана  $(C_{SS,0}-C_{SS})/C_{SS,0}$  как функция температуры реакции при времени реакции  $t = 1$  и  $2$  ч (а); функция распределения энергии активации реакции в гексанае между силанольными группами силесквиоксана и APDMS при  $t = 1$  ч и  $T < 245$  К (б); и (в) арениусовский график при  $T < 250$  К.

Экспериментальные данные [25] свидетельствуют о меньшей скорости реакции в THF по сравнению с реакцией в гексанае, поскольку некоторые факторы, обусловленные полярными и неполярными растворителями, могут давать противоположные эффекты. Переходное состояние реакции APDMS с силесквиоксаном включает перенос  $H^+$  как лимитирующую стадию, поэтому TS более полярно, чем предреакционный комплекс. Полярные растворители (THF) сильнее ста-

билизируют более полярное TS, т.е. они должны существенно снижать энергию активации (табл. 2). Однако другие факторы для полярных растворителей (отмеченные ранее) обуславливают снижение скорости реакции. Поэтому предреакционные комплексы и TS некаталитических и автокаталитических реакций были рассчитаны с учетом эффектов сольватации в гексанае (или гептанае) и THF.

По результатам расчетов с учетом сольватации методом SM5.42R/6-31G(d)//6-

31G(d,p) (табл. 2) свободная энергия Гиббса предреакционных комплексов на 5 и 10 кДж/моль ниже в гексане, чем в THF ( $G_{\text{гексан}} - G_{\text{THF}} = \Delta G_{\text{TT}}$ ), несмотря на более низкую свободную энергию Гиббса при сольватации ( $\Delta G_s$ ) в THF (как в более полярном растворителе), чем в гексане ( $\Delta G_{s,\text{THF}} - \Delta G_{s,\text{гексан}} \approx -10$  кДж/моль). Поэтому продолжительность жизни предреакционных комплексов на один-два порядка величины дольше в гексане, чем в THF (что важно, поскольку с ростом температуры скорость реакции падает - рис. 7). Надо отметить, что сильная поляризация TS каталитической реакции (со свободной энергией



**Рис. 8.** Структура TS для некаталитической (а) и автокаталитической реакции ( $\text{NH}_3$  вместо второй молекулы APDMS) (б) между силсесквиоксаном (силанольной группой) и APDMS.

Однако в случае каталитической реакции величина  $\Delta G^\ddagger$  выше для THF, чем для гексана (на 3,8 кДж/моль, что обуславливает разницу в константе скорости реакции на порядок величины). Согласно расчетам методом IEFPCM/V3LYP/6-31G(d,p),  $\Delta G^\ddagger = 120,3$  кДж/моль (для некаталитической реакции) и 55,5 кДж/моль для автокаталитической реакции в гексане. Последний результат близок к первому моменту  $f(E)$  распределения (рис. 7б), т. е. полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными, которые указывают на большую реакционную способность системы в гексане, чем в THF в результате разного влияния растворителей на перенос  $\text{H}^+$  в авто-

сольватации  $\Delta G_s = -76,7$  кДж/моль при суммарной величине  $\Delta G_s = -22,2$  кДж/моль для реагентов) может обусловить недооценку энергии активации ( $\approx 28$  и 56 кДж/моль относительно реагентов и предреакционного комплекса соответственно) по данным метода IEFPCM/V3LYP/6-31G(d,p).

Согласно расчетам методом SM5.42R/6-31G(d)//6-31G(d,p), свободная энергия активации Гиббса ( $\Delta G^\ddagger = G_{\text{TS}} - G_{\text{реагенты}}$ ) для некаталитической реакции в гексане (140,8 кДж/моль) выше, чем в THF (139,4 кДж/моль).

каталитической реакции. Следует отметить, что расчеты методом IEFPCM/V3LYP/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) дают переоцененные величины (таб. 2) по сравнению с SM5.42R/6-31G(d)//6-31G(d,p), возможно, в результате больших отличий в HF/6-31G(d,p) и V3LYP/6-31G(d,p) геометрии, чем для HF/6-31G(d,p) и HF/6-31G(d).

Динамические расчеты для автокаталитической реакции APDMS с силсесквиоксаном методом динамической координаты реакции (DRC) показывают (рис. 9), что значительная часть энергии, необходимой для попадания системы в TS, идет на перенос  $\text{H}^+$ . Исходная точка на кривой DRC (рис. 9) отвечает переходному состоянию автокаталити-

ческой реакции (рис. 8б). Первый минимум кривой DRC отвечает переходу  $H^+$  к атому O APDMS (движение по направлению к продуктам), однако затем  $H^+$  движется по направлению к атому O силанольной группы силсесквиоксана (движение по направлению к реагентам) через барьер (отвечает третьей

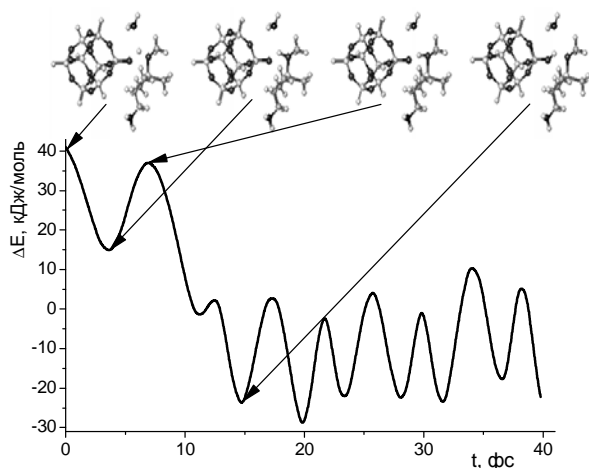
структуре на рис. 9) по направлению к минимуму (четвертая структура).

Время всех этих движений составляет около 14 фс, что достаточно для полного валентного колебания O-H в возмущенной силанольной группе, которая сильно взаимодействует с амином ( $\nu_{OH} \approx 2400 \text{ см}^{-1}$ ).

**Таблица 2.** Результаты расчетов с учетом эффектов сольватации

| Структура                           | Растворитель | SCF энергия с сольват. коррекц. (G) (Хартри) | $-\Delta G_s$ кДж/моль | Растворитель | SCF энергия с сольват. коррекц. (G) (Хартри) | $-\Delta G_s$ кДж/моль |
|-------------------------------------|--------------|--|------------------------|--------------|--|------------------------|
| SM5.42R/6-31G(d)//6-31G(d,p)        |              |  |                        |              |  |                        |
| APDMS                               | THF          | -655,388930103                               | 22,2                   | Гексан       | -655,387104377                               | 17,4                   |
| APDMS (кольцо)                      | THF          | -655,388245905                               | 17,5                   | Гексан       | -655,387355662                               | 15,2                   |
| Силсесквиоксан                      | THF          | -3290,576767298                              | 18,7                   | Гексан       | -3290,573398077                              | 9,6                    |
| NH <sub>3</sub>                     | THF          | -56,188511425                                | 10,8                   | Гексан       | -56,186315849                                | 5,1                    |
| TS (некаталитическая)               | THF          | -3945,912292707                              | 44,1                   | Гексан       | -3945,906042396                              | 27,9                   |
| TS (каталитическая)                 | THF          | -4002,094475578                              | 42,5                   | Гексан       | -4002,088416607                              | 26,8                   |
| IEFPCM/B3LYP/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) |              |  |                        |              |  |                        |
| APDMS                               | THF          | -658,426615059                               | 3,7                    | Гептан       | -658,42449201                                | 10,7                   |
| Силсесквиоксан                      | THF          | -3300,04026580                               | 9,9                    | Гептан       | -3299,97892627                               | -124                   |
| NH <sub>3</sub>                     | THF          | -56,5597751584                               | 8,6                    | Гептан       | -56,5582848962                               | 7,1                    |
| THF                                 | THF          | 232,463858                                   | 10,6                   |              |  |                        |
| TS (некаталитическая)               | THF          | -3958,57763094                               | 366,5                  | Гептан       | -3958,41810946                               | -10,2                  |
| TS (каталитическая)                 | THF          | -4015,02439664                               | 76,7                   | Гептан       | -4014,94055431                               | -101                   |
| TS (THF как катализатор)            | THF          | 4190,81468                                   | 77                     |              |  |                        |

Базис, который указан вторым, использован для оптимизации геометрии.



**Рис. 9.** Временные изменения полной энергии по расчетам методом динамической координаты реакции со стартом из TS для автокаталитической реакции второго порядка по силану (геометрия при  $t = 14,6$  фс близка к геометрии предреакционного комплекса).

Мнимая частота, рассчитанная для TS, несколько ниже ( $1493 \text{ см}^{-1}$ ) и отвечает переносу  $\text{H}^+$ , т. е. этот процесс медленней, чем валентное колебание O–H. Таким образом, наибольший вклад в изменение полной энергии в TS по DRC расчетам по направлению к реагентам обусловлен относительно быстрым движением  $\text{H}^+$ . Сдвиги других атомов, как например O, C, N и Si в APDMS и силсесквиоксане, значительно меньше, чем  $\text{H}^+$  в течение этого времени. Поэтому перенос  $\text{H}^+$  является лимитирующей стадией реакции APDMS с силсесквиоксаном (как и в случае многих других реакций на поверхности кремнезема [9–14, 16]). Основная роль катализатора (второй молекулы APDMS, ее аминогруппы) заключается в ослаблении связей SiO–H в силсесквиоксане (вплоть до туннельного переноса  $\text{H}^+$  к атому N), что промотирует перенос  $\text{H}^+$  к атому O в силане и ослабление связи Si–OCH<sub>3</sub> и далее удаление CH<sub>3</sub>OH. Образование связей Si–O–Si между APDMS и силсесквиоксаном происходит одновременно с разрывом связи Si–OCH<sub>3</sub>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реакция APDMS с силсесквиоксаном или кремнеземом происходит намного быстрее в гексане, чем в THF, в результате конкуренции полярного THF и APDMS как реагента и катализатора при образовании комплексов вследствие формирования H-связи между THF и силсесквиоксаном, что затрудняет перенос  $\text{H}^+$  в автокаталитической реакции и в значительной степени объясняет негативное влияние полярного растворителя на скорость реакции. Эффект THF как катализатора более слабый, чем аминогруппы APDMS, в результате более слабых электроно-донорных свойств атома O в THF, чем атома N в APDMS. Другими словами, THF - слабый катализатор, поскольку промотирует перенос  $\text{H}^+$  не так сильно, как аминогруппа APDMS. Экспериментальные данные и результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что автокаталитическая реакция может быть как первого, так и второго порядка по APDMS. Кольцевая конформация цепи ROSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> в APDMS позволяет атому N той же молекулы участвовать в переносе  $\text{H}^+$  (т.е. первый порядок реакции по APDMS). В случае линейной конформации этой цепи вторая молекула APDMS играет роль

катализатора. Обе конформации APDMS мало отличаются по полной энергии и свободной энергии Гиббса сольватации. Поэтому реакция может происходить по обоим путям с определенными отличиями в скоростях. Эта сложность реакции APDMS с силсесквиоксаном приводит к широкому распределению энергии активации  $f(E)$ . Расчеты методом DRC показывают, что основная часть энергии активации идет на перенос  $\text{H}^+$ , который происходит примерно за 15 фс. В течение этого времени сдвиги других атомов APDMS и силсесквиоксана незначительны.

Рассмотренные примеры применения квантовой химии к адсорбции и химическим реакциям показывают широкие возможности теории в исследовании сложных процессов и позволяют более глубоко интерпретировать экспериментальные данные на основе детального теоретического анализа механизмов взаимодействия.

**Благодарность.** Автор благодарен УНТЦ (грант № 4481) за финансовую поддержку исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Айлер Р.* Химия кремнезема. В 2- ч. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
2. *The surface properties of silicas.* / Ed. A.P. Legrand. – N.-Y: Wiley, 1998. – 470 p.
3. *Химия поверхности кремнезема.* В 2-х ч. / Под ред. А.А.Чуйко. – К.: УкрИНТЭИ, 2001. – 1236 с.
4. *Do D.D.* Adsorption analysis: equilibria and kinetics. – London: Imperial College Press, 1998. – 913 p.
5. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
6. *Schwarz J.A., Contescu C.I.* Surfaces of nanoparticles and porous materials. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1999. – 392 p.
7. *Wadley H.N.G., Zhou X., Johnson R.A., Neurock M.* Mechanisms, models, and methods of vapor deposition // *Prog. Mater. Sci.* – 2001. – V. 46. – P. 329–377.
8. *Bittner A.M.* Clusters on soft matter surfaces // *Surf. Sci. Rep.* – 2006. – V. 61. – P. 383–428.
9. *Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – К.: Наук. думка, 2009. – 694 с.

10. *Blitz J.P., Gun'ko V.M.* Kinetics and Mechanism of Chemical Reactions at Silica Surfaces // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. – 2<sup>nd</sup> Ed. – N.-Y.: Taylor & Francis, 2006. – P. 3192–3202.
11. *Гуцько В.М.* Конкурентная адсорбция // Теорет. эксперим. хим. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 133–169.
12. *Гуцько В.М.* Теоретическое моделирование поверхности оксидов и механизмы поверхностных реакций // Химия поверхности кремнезема. В 2-х ч. / Под ред. А.А. Чуйко. – К.: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 2. – С. 29–78.
13. *Gun'ko V.M., Vedamuthu M.S., Henderson G.L., Blitz J.P.* Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – V. 228, N 1. – P. 157–170.
14. *Gun'ko V.M.* Theoretical studies of the surfaces of modified and unmodified fumed silicas and X/SiO<sub>2</sub> (X=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>) // Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces / Eds. J.P. Blitz, C. Little. – Cambridge: Royal Soc. Chem., 1999. – P. 270–279.
15. *Gun'ko V.M., Turov, V.V.* Structure of hydrogen bonds and <sup>1</sup>H NMR spectra of water at the interface of oxides // Langmuir. – 1999. – V. 15, N 19. – P. 6405–6415.
16. *Гуцько В.М.*, Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов на их сорбционные свойства // Теорет. эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1–29.
17. *Gun'ko V.M., Sheeran D.J., Augustine S.M., Blitz J.P.* Structural and energetic characteristics of silicas modified by organosilicon compounds // J. Colloid Interface Sci. – 2002. – V. 249, N 1. – P. 123–133.
18. *Gun'ko V.M., Bandoz T.J.* Heterogeneity of adsorption energy of water, methanol and diethyl ether on activated carbons: effect of porosity and surface chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V. 5. – P. 2096–2103.
19. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al.* Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – V. 118. – P. 125–172.
20. *Gun'ko V.M., Chuiko A.A.* Chemical reactions at fumed silica surfaces // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications / Ed. H.E. Bergna. – Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005. – P. 465–497.
21. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk E.V. et al.* TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena // Adv. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 131, N 1-2. – P. 1-89.
22. *Gun'ko V.M., Mikhalovsky S.V., Mikhalovska L.I. et al.* Films and disperse materials based on diamond-like and related structures // Nanomaterials and Supramolecular Structures / Eds. A.P. Shpak, P.P. Gorbik. – Springer, 2009. – P. 383-406.
23. *Blitz J.P., Christensen J.M., Gun'ko V.M.* Silica surface modification reactions with aluminum and boron alkyls and (alkyl) chlorides: reactivities and surface nanostructures // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2008. – V. 8. – P. 660–666.
24. *Gude K., Gun'ko V.M., Blitz J.P.* Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania // Colloids Surf. A. – 2008. – V. 325. – P. 17–20.
25. *Frei R., Blitz J.P., Gun'ko V.M. et al.* Kinetics and computational studies of an aminosilane reaction with a silsesquioxane silanol // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – P. 6612–6619.
26. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al.* Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions // Powder Technol. – 2009. – V. 195. – P. 245–258.
27. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision E.01 [Software]. – Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
28. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
29. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later // Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years / Eds. C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim, G.E. Scuseria. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – P. 1167–1189.
30. *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1.G [Electronic resource]. – URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html> (04.12.2009).

31. *Bylaska E.J., de Jong W.A., Govind N. et al.* NWChem A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 5.1 [Software]. – Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA, 2007.
32. *Xidos J.D., Li J., Zhu T. et al.* GAMESOL, Version 3.1 [Software]. – University of Minnesota, Minneapolis, 2002.
33. *Stewart J.J.P.* MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry Colorado Springs, CO, USA. [Electronic resource]. – URL: <http://openmopac.net/> (17.09.2008).
34. *Jamorski C., Casida M.E., Salahub D.R.* Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N<sub>2</sub> as a case study // *J. Chem. Phys.* – 1996. – V. 104. – P. 5134–5147.
35. *Hirata S., Head-Gordon M.* Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 314. – P. 291–299.
36. *Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P.* RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I // *J. Comp. Chem.* – 2006. – V. 27. – P. 1101–1111.
37. *Somayajulu G.R.* Estimation procedures for critical constants // *J. Chem. Eng. Data.* – 1989. – V. 34. – P. 106–120.
38. *Fukuda T., Ishii K., Kurosu Sh. et al.* Formation of clusters composed of C<sub>60</sub> molecules via self-assembly in critical fluids // *Nanotechnology* – 2007. – V. 18. – P. 145611/1–5.
39. *Jamieson C.S., Mebel A.M., Kaiser R.I.* Understanding the kinetics and dynamics of radiation-induced reaction pathways in carbon monoxide ice at 10 K // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* – 2006. – V. 163. – P. 184–206.
40. *Ferreira Coelho L.A., Marchut A., de Oliveira J.V., Balbuena P.B.* Theoretical studied of energetic and diffusion of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – P. 227–235.
41. *Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Borysenko M.V. et al.* Morphological, structural and adsorptional features of oxide composites of different origin // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.115.

Поступила 04.02.2010, принята 10.03.2010

### Квантово-хімічний аналіз адсорбції і механізмів хімічних реакцій на поверхні твердих тіл

В.М. Гунько

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна vlad\_guncko@ukr.net*

*Виконано аналіз неемпіричних, ТФГ і напівемпіричних квантово-хімічних підходів в дослідженнях адсорбції і механізмів хімічних реакцій на поверхні твердих тіл.*

### Quantum Chemical Analysis of Adsorption and Mechanisms of Chemical Reactions at Solid Surface

V.M. Gun'ko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, vlad\_guncko@ukr.net*

*Analysis of ab initio, DFT and semiempirical quantum chemical methods was carried out with respect to investigations of adsorption and mechanisms of chemical reactions at solid surface.*