

# Глава 1

## Глава 1. Основні поняття хімії поверхні кремнезему

Гідратований оксид кремнію з незмінною природою поверхні різнобічно вивчений. Цілком вірогідно, що різним модифікаціям кремнезему присвячено більше монографій, ніж будь-якій іншій індивідуальній сполуці. В ряді монографій велику увагу приділено не лише будові матриці  $\text{SiO}_2$ , але й поверхні кремнезему, її властивостям. Досить повно природа поверхні немодифікованого  $\text{SiO}_2$  розглянута в монографіях, що вийшли недавно, тому в даній главі ми зупинимося лише на основних позиціях, виділяючи аспекти, безпосередньо пов'язані з метою монографії.

### 1.1. Деякі характеристики аморфного $\text{SiO}_2$

Для того щоб дати характеристику матеріалу, який застосовується як матриця для закріплення лігандів, необхідно описати його геометричні параметри (питому площу поверхні ( $S$ ), діаметр ( $d$ ) та об'єм ( $v$ ), розмір частинок кремнезему) та хімічні властивості (концентрацію активних груп ( $C_L$ ), наявність інших груп, ступінь гідратації поверхні, наявність адсорбату). Почнемо з геометричних параметрів.

#### 1.1.1 Структурні типи аморфного кремнезему

Аморфні кремнеземи суттєво відрізняються один від одного будовою матриці і тому їх поділяють на класи. В основі такої класифікації лежить аналіз пористої природи кремнезему. Відомі такі типи кремнеземів:

- ◇ макропористі - з розміром пор більше 200 нм,
- ◇ мезопористі - з розміром пор у межах 2-200 нм,
- ◇ мікропористі - з порами менше 2 нм,
- ◇ непористі.

Макропористі кремнеземи - аеросилогелі або силохроми - мають низьку питому площу поверхні (менше  $135 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та великий розмір частинок (десяті долі міліметра). До мезопористих відносяться більшість силікагелів із площею питомої поверхні до  $600 \text{ м}^2/\text{г}$  та пористі стекла. Чисто мікропористих модифікацій  $\text{SiO}_2$  небагато, однак багато силікагелів і особливо силоксани - продукти гідролізу кремнійорганічних сполук - містять велику частку мікропор. Непориста модифікація кремнезему - аеросил (Aerosil<sup>TM</sup> та Cab-O-Sil<sup>TM</sup>) - має площу поверхні до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  та малий розмір частинок (7-40 нм). В літературі докладно висвітлені питання синтезу різних модифікацій кремнезему, методів змінювання їх геометричних параметрів, вивчено вплив пресування, перетирання, присутності ПАР і т.д. на формування пористої структури  $\text{SiO}_2$ .

#### 1.1.2 Методи визначення структурних параметрів кремнезему

Площа поверхні кремнезему може бути визначена за ізотермою адсорбції азоту або інших газів (метод БЕТ). Цей метод дає інформацію про всю поверхню носія. Однак при модифікуванні хімічно активні групи в мікропорах носія часто не беруть участі в реакціях і тому коректніше оперувати величиною ефективною поверхні кремнезему, тобто тією, яка доступна для ковалентного закріплення сполук. Для її визначення вивчають адсорбцію сполук, що мають більші адсорбційні площадки, ніж азот. В табл. 1-1 наведені деякі із сполук, що використовуються для цього, та значення ефективною поверхні різних кремнеземів.

Табл. 1-1. Характеристики кремнеземів і їх фрактальна розмірність ( $D$ )

№	d, нм	S, $\text{м}^2/\text{г}$					D
		Азот (0.162) <sup>*</sup>	Метанол (0.199)	Бензол (0.490)	ДФЕС <sup>#</sup> (0.727)	ТГС <sup>#</sup> (1.450)	
1	7.0	450±50	347±35	-	308±16	289±24	2.33±0.13
2	7.5	118±10	-	87±9	76±14	40±22	2.70±0.15
3	8.0	484±50	-	417±42	240±17	224±24	2.90±0.10
4	10.0	353±50	458±46	322±32	323±17	293±25	2.16±0.10
5	10.5	380±38	370±37	355±36	325±18	334±52	2.05±0.05
6	17.5	171±15	201±20	178±18	193±21	187±22	2.05±0.05
7	35.0	169±20	-	-	159±26	135±22	2.14±0.10

в дужках наведені значення адсорбційних площадок сполук,  $\text{нм}^2$

<sup>#</sup> ДФЕС - дифенілтрилхлорсилан, ТГС - трис(п-гексил)хлорсилан.

Розроблені також методи визначення площі поверхні кремнезему в умовах його контакту з рідкою фазою. Наприклад, для цієї мети можна використовувати розчин цетилтриметиламоній хлориду, оскільки знайдена

лінійна кореляція між питомою площею поверхні немодифікованого силікагелю та його адсорбційною ємністю до цієї сполуки. Наявність кореляції перевірено на 12 кремнеземах із різними геометричними параметрами.

Виведено рівняння:

$$\lg(S_{\text{пв}}) = 1.506 \lg(C_{\text{Cu}}) + 0.341, (1.1)$$

яке дозволяє визначити площу поверхні кремнезему ( $S_{\text{пв}}$ ) за його сорбційною ємністю ( $C_{\text{Cu}}$ ) по відношенню до катіону  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  з коефіцієнтом кореляції 0.97. Метод апробовано на кремнеземах із площею поверхні від 30 до 650  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Вводячи тритієву мітку в молекулу силану та вимірюючи радіоактивність модифікованого кремнезему, можна визначити площу поверхні зразка, доступну для взаємодії саме з вибраним реактивом. У табл. 1-2 наведені результати визначення питомої площі поверхні силікагелю методами БЕТ, хемосорбції триметилхлорсилану (TMS) та октадецилдиметилсилану ( $\text{ODS}(\text{Me}_2)$ ).

Табл.1-2. Параметри пористої структури модифікованих силікагелів

Силікагель	d(пор), нм	Силан	$S_{\text{(БЕТ)}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$S^1, \text{м}^2/\text{г}$	$S^2, \text{м}^2/\text{г}$
Si-60	6.5	TMS	505	426	354
Si-60	6.5	$\text{ODS}(\text{Me}_2)$	505	307	301
ODS-Si-60	-	TMS	-	-	112
Si-200	20.3	TMS	137	140	140
Si-200	20.3	$\text{ODS}(\text{Me}_2)$	137	137	137

$S^1$  і  $S^2$  - питома площа поверхні, яка визначається за елементним аналізом на вуглець і по вимірюванню радіоактивності кремнезему, модифікованого лігандами міченими тритієвою міткою, відповідно.

Як видно з таблиці, для кремнеземів із великою площею поверхні (500  $\text{м}^2/\text{г}$ ) і, відповідно малим діаметром пор значення  $S$ , знайдені за адсорбцією азоту, суттєво відрізняються від величин, одержаних іншими методами. Цікаво, що застосування TMS для визначення площі поверхні  $\text{SiO}_2$ , попередньо модифікованого октадецилсиланом (ODS-Si-60), дозволяє виявити ділянки поверхні кремнезему, доступні для подальшого модифікування. Так, у відповідності з даними табл. 1-2, після обробки  $\text{SiO}_2$  з питомою площею поверхні 505  $\text{м}^2/\text{г}$  розчином  $\text{ODS}(\text{Me}_2)$ , принаймні 112  $\text{м}^2/\text{г}$  поверхні кремнезему залишаються доступними для модифікування TMS. Якщо скласти величини питомої поверхні  $\text{SiO}_2$ , розраховані за хемосорбцією  $\text{ODS}(\text{Me}_2)$  (301  $\text{м}^2/\text{г}$ ) та TMS (112  $\text{м}^2/\text{г}$ ), то одержана величина виявиться вищою, ніж та, що визначена за хемосорбцією TMS (354  $\text{м}^2/\text{г}$ ), і нижчою від площі, розрахованої за адсорбцією азоту (505  $\text{м}^2/\text{г}$ ), табл. 1-2.

Із табл.1-1 видно, що ефективні значення площі поверхні дійсно залежать від типу сполуки, що застосовується для її визначення, і, часом, значно. Як вказано вище, причиною є неоднорідність пористої природи кремнезему та різна доступність активних груп поверхні до взаємодії. Для того щоб описати характеристики поверхні кремнезему як хімічної структури, що має менше трьох вимірів, іноді застосовують так звану фрактальну розмірність поверхні ( $D$ ), яка є характеристикою кремнезему в цілому і не залежить від типу адсорбату.

В табл.1-1 наведені значення фрактальної розмірності різних кремнеземів, які показують, що, в цілому, поверхню крупнопористого оксиду кремнію можна розглядати як практично ідеальну площину, оскільки  $D$  для них лише незначно більше двох. Із зменшенням діаметру пор кремнезему його фрактальна розмірність зростає (табл. 1-1)<sup>1</sup>. В деяких випадках занадто різке зростання значень  $D$ , яке наближає кремнезем до матеріалу, в якому речовина поглинається не поверхнею, а всім об'ємом (зразки 2 і 3, табл.1-1), можна пояснити особливостями будови таких матриць. Аналіз експериментальних даних, наведених в літературі, дозволяє зробити припущення, що зразки 2 та 3 суттєво відрізняються від інших кремнеземів способом їх одержання і, очевидно, не мають однорідного розподілу пор за розмірами. Як показано в літературі, для матриць даного виду застосування порометричних методів для аналізу їх фрактальних особливостей може призводити до некоректних результатів. Для таких кремнеземів величини  $D$  можуть досягати значень, більших трьох.

### 1.1.3 Вплив чистоти оксиду кремнію на його властивості

Окремого розгляду заслуговує питання впливу хімічної чистоти кремнезему на його властивості.

Аморфні кремнеземи, які отримують гідротермальними методами, завжди забруднені іонами металів. Найбільш суттєво на властивості кремнеземної матриці впливають забруднення іонами багатовалентних металів. Наявність включень значно посилює неспецифічну адсорбцію органічних сполук, сприяє появі неконтрольованих каталітично активних центрів на поверхні кремнезему. Навіть найбільш хімічно стабільний із всіх модифікацій кремнезем - кварц, при забрудненні, швидко реагує з лугами та кислотами. На останній конференції з Хімічно модифікованих матеріалів у Сан-Жозе (США, 1995) було заявлено, що навіть положення максимуму характеристичного поглинання ізольованих силанольних груп в ІЧ спектрі кремнеземів відрізняється для звичайного та особливо чистого силікагелів.

У зв'язку з цим здійснюються спроби синтезу кремнеземів особливої чистоти. В табл.1-3 наведені дані хімічного аналізу силікагелів, що випускаються різними фірмами, а в двох останніх рядках - результати хімічного аналізу силікагелів особливої чистоти. Висока хімічна стійкість особливо чистого силікагелю

доповнюється його чудовими хроматографічними властивостями, зумовленими гладенькою, без розломів та пагорбів, поверхнею.

Табл.1-3. Результати хімічного аналізу силікагелів різних марок на їх забруднення металами (μg/g)

№	d(пор),нм	S, м <sup>2</sup> /г	Na	Mg	Al	Ca	Ti	Fe
1	12.2	333	190	250	150	730	160	22
2	12.6	328	56	97	54	310	99	10
3	13.2	320	40	92	41	350	95	11
4	0.5	650	4	0.9	< 5	17	< 1	1.5
5	10	450	5	0.9	< 5	9	< 1	1.1

Силікагелі особливої чистоти одержують із тетраетоксисилану або силікату натрію після іонного обміну  $\text{Na}^+$ . Оцінку чистоти поверхні проводять шляхом обробки кремнезему розчином 8-оксихіноліну, який реагує із забрудненнями і хемісорбується на поверхні. Якщо ж забруднення відсутні, оксихінолін елююється у вигляді вузького піку.

## 1.2 Будова поверхні кремнеземів

### 1.2.1 Типи функціональних груп на поверхні кремнезему

Хоч реальна структура аморфних модифікацій кремнезему невідома, на поверхні немодифікованого кремнезему встановлена наявність як мінімум трьох типів груп: силанольних, силандіольних та силоксанових (рис.1-1).

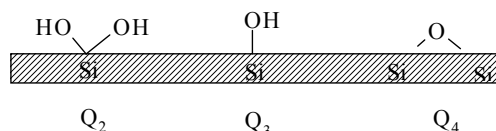


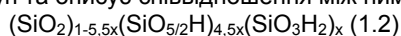
Рис. 1-1. Основні типи груп на поверхні кремнеземів: Q<sub>2</sub> — силандіольні, Q<sub>3</sub> — силанольні, Q<sub>4</sub> — силоксанові

Ці групи відрізняються за хімічною природою і можуть бути описані різними найпростішими формулами:  $\text{Si}(\text{O}_{0.5})_4$  - силоксанові групи або Q<sub>4</sub> - центр,  $\text{Si}(\text{O}_{0.5})_3 \text{OH}$  - силанольні або Q<sub>3</sub> -центр,  $\text{Si}(\text{O}_{0.5})_2 (\text{OH})_2$  - силандіольні або Q<sub>2</sub> - центр, рис. 1-1. Окисненням на повітрі прищеплених до поверхні  $\text{SiO}_2$  триметилсилієвих груп можна одержати Q<sub>1</sub> - центр, тобто такий, в якому атом кремнію зв'язаний з трьома гідроксильними фрагментами ( $\text{Si}(\text{O}_{0.5})_1(\text{OH})_3$ ).

Гідроксильні групи можуть знаходитися не лише на поверхні, але й в об'ємі кремнеземної матриці. В цьому випадку вони називаються скелетним. Такі силанолі не беруть участі в реакціях хімічного модифікування, однак впливають на фізико-хімічні властивості кремнеземів і проявляються в їх спектрах. Концентрація скелетних силанольних груп залежить від типу кремнезему. Середньопористий силікагель з  $S_{\text{пв}}=285 \text{ м}^2/\text{г}$  їх практично не містить. Поєднання методів дейтерообміну та ЯМР спектроскопії з вимірюванням термінів релаксації протонів дозволило показати, що непрогрітий силікагель з площею поверхні  $422 \text{ м}^2/\text{г}$  не містить скелетних силандіольних груп, а частка силанольних становить не більше 9,3% від їх концентрації на поверхні. Після прогрівання такого силікагелю при температурі  $100^\circ \text{C}$  вміст скелетних силанольних груп знижується до 4%. Для силікагелю з площею поверхні  $666 \text{ м}^2/\text{г}$  частка внутрішньо скелетних силанолів ще менша (менше 3%). Проведення дейтерообміну з наступним співставленням даних ІЧ та ЯМР спектрів показало, що термічно необроблений силохром з питомою площею поверхні  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , на відміну від силікагелів, містить багато скелетних силанолів.

Дещо відособлено стоїть дослідження, в якому з аналізу ІЧ та ЯМР спектрів аеросилу після його обробки гексаметилдисилазаном зроблено висновок про наявність силанольних груп в об'ємі матриці. Враховуючи умови високотемпературного синтезу матриці, що виключає можливість формування скелетних гідроксильних груп, автори цього дослідження припускають, що їх утворення відбувається пізніше, в результаті дифузії молекул води углиб аеросилу і наступного гідролізу силоксанового зв'язку. На наш погляд, цей висновок недостатньо обґрунтований з точки зору пропонованого хімізму процесу і не узгоджується з особливостями взаємодії гексаметилдисилазану з  $\text{SiO}_2$ .

Виходячи з аналізу спектроскопічних та хімічних властивостей кремнеземів при різних температурах, запропонована його загальна формула, яка враховує існування силоксанових, силанольних та силандіольних груп та описує співвідношення між ними:



Наведена формула описує хімічний склад дегідратованого кремнезему аж до  $800^\circ \text{C}$ .

### 1.2.2 Адсорбовані молекули

Окрім силанольних, силандіольних та силоксанових груп, на поверхні  $\text{SiO}_2$  можуть бути присутніми молекули речовин, адсорбованих із розчину або газової фази. Адсорбовані молекули часто вступають в хімічну взаємодію з поверхнею кремнезему, змінюючи при цьому властивості поверхні та свої властивості.

Наприклад, на основі результатів вивчення ентропії адсорбції алканів на аеросилі було показано, що адсорбовані молекули втрачають один з обертальних ступеней свободи.

Аналізуючи зміни спектральних характеристик адсорбованих молекул, можна ідентифікувати природу центрів адсорбції. Це продемонстровано, наприклад, в дослідженні, де із застосуванням методів ІЧ та ЯМР спектроскопії вивчено взаємодію ацетону з кремнеземом. В ІЧ спектрі адсорбату знайдено розщеплення смуги валентних коливань карбонільної групи на 4 складові. Це дозволило авторам показати, що ацетон адсорбується не лише за рахунок взаємодії з силандіольними групами, але й з центрами негідроксильної природи.

Різна спорідненість адсорбатів до поверхні кремнезему докладно вивчена і широко використовується, наприклад, у так званій 'адсорбційній хроматографії'. Інколи адсорбція сполуки не поверхні настільки енергетично вигідна, що стає кінетично необоротною. Наприклад, багато водорозчинних біомолекул із високою молекулярною масою, такі як калоген, альбумін, фібрoneктин, незворотно адсорбуються з водних розчинів на поверхні скла. Змінюючи умови експерименту, наприклад, підвищуючи іонну силу розчину або додаючи неводний розчинник, можна змінити умови рівноваги і десорбувати сполуки в розчин. Цей ефект застосовується в так званій 'твердофазній екстракції', яка останнім часом знайшла найширше розповсюдження в аналітичній хімії та медицині: для концентрування неорганічних іонів, різних органічних речовин, пестицидів, амінокислот та поліпептидів, а також медпрепаратів.

Адсорбція ряду сполук на поверхні кремнезему призводить до утворення нових термодинамічно стійких хімічних зв'язків. До таких речовин належать сильні нуклеофільні (іони фтору,  $\text{OH}^-$ ) та електрофільні ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  та ін.) та інші сполуки. Особливості реакцій за їх участю детально вивчені. Взаємодія кремнійорганічних сполук із поверхнею кремнезему буде розглянута в главі другій.

Адсорбат, який практично завжди можна знайти на поверхні кремнезему, - вода. Тому її взаємодія з  $\text{SiO}_2$  вивчена докладно. Як буде показано нижче, вода, адсорбована на кремнеземі, може суттєво впливати на стехіометрію реакції силанів із кремнеземом. Це, в свою чергу, може відбиватися (позначатися) на характері розподілу закріплених груп на поверхні і, отже, впливати на склад та будову закріплених комплексів. Крім того, адсорбована вода може входити до координаційної сфери комплексу, змінюючи його властивості. Тому в даному дослідженні ми розглянемо особливості термохімічної поведінки води на поверхні кремнезему, її спектроскопічні прояви та методи кількісного аналізу.

### 1.2.3 Адсорбційні властивості груп на поверхні кремнезему

Існує дві теорії, які пояснюють причини адсорбції малих молекул на поверхні кремнезему. За однією з них - моделі водневого зв'язування - адсорбція зумовлена утворенням водневих зв'язків адсорбату з гідроксильними групами на поверхні кремнезему (приклад 1, рис. 1-2). Виходячи з другої моделі - координаційного зв'язування, - адсорбція молекул на поверхні  $\text{SiO}_2$  відбувається за рахунок їх координації атомами кремнію у поверхневому шарі. Причому допускається можливість координації в транс- та цис-положеннях відносно силанольної групи (приклади 2 і 3, рис. 1-2).

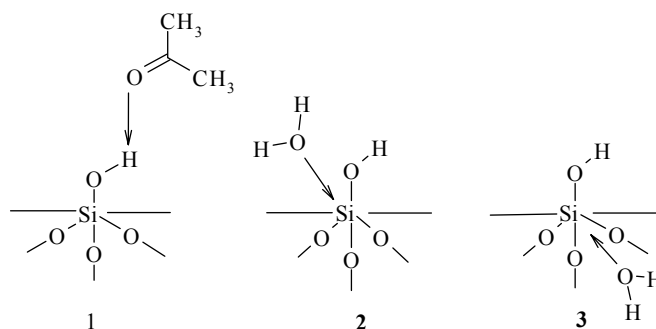


Рис.1-2. Можливі центри адсорбції на  $\text{SiO}_2$ : силанольні групи (1), атоми кремнію, які координують адсорбат в цис- (2) і транс- (3) положенні

На наш погляд, теорія координаційного зв'язування гірше узгоджується з багаточисленними експериментальними фактами, ніж теорія водневого зв'язування. Зупинимось на прикладах, що демонструють це.

Методами калориметрії та хроматографії вивчені особливості адсорбції основних апротонних біполярних розчинників на силікагелі. Встановлено, що піридин та диметилформамід стійко утримуються на поверхні, а ацетонітрил, навпаки, мінімально. Були розраховані теплоти адсорбції вказаних розчинників і показано, що ці величини зростають пропорційно донорним властивостям адсорбованих молекул і ніяк не корелюють із зміною їх розмірів. Якщо виходити з теорії координаційного зв'язування, то теплота адсорбції повинна, в першу чергу, залежати від розмірів адсорбату. Інший приклад, що підтверджує правомірність теорії водневого зв'язування, - різка зміна порядку реакції при десорбції води з поверхні кремнезему після його нагрівання до температур вищих  $200^\circ\text{C}$ . Зміна порядку реакції вказує на зміну її механізму. Згідно теорії водневого зв'язування, при температурі  $200^\circ\text{C}$  дійсно змінюється механізм утворення води: починається конденсація близько розташованих силанольних груп. При нижчих температурах десорбується лише фізично зв'язана вода. Природно, що механізм цих процесів різний, а тому різний і порядок реакції. У відповідності з теорією координаційного зв'язування зміну порядку реакції десорбції води пояснити складніше.

На думку прибічників теорії координаційного зв'язування, силанольні групи кремнезему адсорбційно неактивні. Якщо прийняти цю точку зору, важко запропонувати механізм хімічного модифікування поверхні кремнезему силанами з утворенням ковалентних силосанових зв'язків. Багаточисленними дослідженнями доведена взаємодія прищеплених на поверхню функціональних груп донорної природи з кремнеземною матрицею (див. главу 2). Якщо центрами адсорбції таких груп є атоми кремнію, а не силанольні групи поверхні кремнезему, то важко уявити, яким чином відбувається координація функціональних груп до цих атомів, особливо в трас-положенні до зв'язаної з ним силанольної групи (приклад 3, рис. 1-2), де атом кремнію, на думку прибічників теорії координаційного зв'язування, найбільш реакційноздатний. І, нарешті, дослідження кремнеземів методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  не виявили поглинання, характерного для п'ятикоординованого кремнію, який повинен утворюватися, якщо адсорбція молекул води відбувається за рахунок їх координаційного зв'язування. Тому при подальшому розгляді природи поверхні кремнезему основну вагу ми приділимо загальноприйнятій моделі адсорбції - моделі водневого зв'язування. Нижче будуть розглянуті адсорбційно-хімічні властивості всіх функціональних груп поверхні  $\text{SiO}_2$ .

### 1.2.3.1 Силосанові групи

Вважається, що силосанові групи не беруть участі в процесах адсорбції. Це підтверджується, наприклад, вивченням реакції дейтерообміну. Теплота змочування  $\text{SiO}_2$  водою зменшується із зростанням температури його попередньої обробки, що зв'язують з дегідроксилюванням поверхні і перетворенням адсорбційно активних силанольних груп у неактивні силосанові. Однак напружені силосанові зв'язки, що виникають при термовакуумній обробці кремнеземів, здатні реагувати з парами води, утворюючи парні силанолі. Така реакція кінетично загальмована, але саме вона лежить в основі оборотності процесу регідроксилювання  $\text{SiO}_2$ .

### 1.2.3.2 Силанольні групи

Із всіх груп на поверхні кремнезему найбільш хімічно активними є силанольні групи. З ними найчастіше пов'язують хемосорбцію малих молекул на кремнеземах.

Комп'ютерне моделювання будови поверхні силікагелю показало, що відстань між атомами кисню двох сусідніх силанольних груп може варіюватися в межах від 0,378 до 0,547 нм. Наявність такого інтервалу вказує на можливість існування на поверхні  $\text{SiO}_2$  як силанольних груп, нездатних до взаємодії між собою, так і груп, що утворюють водневий зв'язок. Тому розрізняють ізольовані або сингулярні (singular) та воднево зв'язані силанолі (рис. 1-3). Останні, в свою чергу, поділяють на ті, що утворюють водневий зв'язок із сусідньою силанольною групою (парні або віцинальні силанольні групи), та ті, що зв'язані із сторонньою молекулою, (наприклад, з молекулою води). Можна сказати, що, згідно класичній номенклатурі, перші утворюють внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, а другі - міжмолекулярний.

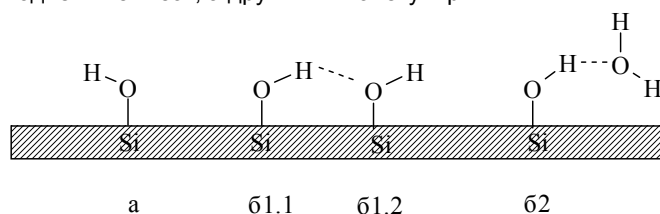


Рис.1-3. Основні типи силанольних груп на поверхні кремнезему: а) ізольовані і б) воднево-зв'язані силанольні групи з внутрішньомолекулярним (б1) і міжмолекулярним водневим зв'язком (б2)

Для непористих кремнеземів з  $S > 100 \text{ м}^2/\text{г}$  щільність силанольних груп (концентрація, віднесена до одиниці) не залежить від площі поверхні кремнезему (рис. 1-4).

Загальна концентрація силанольних груп усіх трьох типів сильно залежить від умов термообробки кремнеземів, але для максимально гідроксилюваної поверхні ця величина, очевидно, постійна. Принаймні, в декількох дослідженнях стверджується, що 240 незалежних вимірювань дають близькі значення у межах  $8,1 \pm 0,9 \text{ мМ}/\text{м}^2$  або  $4,9 \pm 0,5 \text{ ОН}/\text{нм}^2$ .

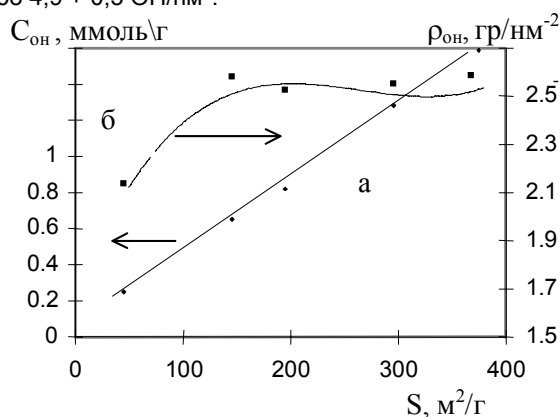


Рис.1-4. Залежність концентрації (а) і щільності (б) силанольних груп від площі поверхні аеросилу

Утворення водневих зв'язків знижує електронну густину на атомі кисню силанольної групи. Тому такі групи менш реакційноздатні, ніж ізолювані. У зв'язку з цим можна вважати, що реакції хімічного модифікування поверхні пов'язані з первинним актом адсорбції саме на ізолюваних силанольних групах. Більше того, деякі сполуки, наприклад, гексаметилдисилазан, реагують виключно з ізолюваними силанольними групами. Дані, наведені на рис. 1-5, підтверджують ці висновки. Із рис. 1-5 видно, що зміна концентрації закріплених триметилсилільних груп корелює із змінами концентрації саме ізолюваних силанолів, а не із загальною концентрацією силанольних груп усіх типів.

Варто згадати про альтернативну теорію, яка пояснює відмінність хімічних властивостей силанольних груп. Згідно цій теорії, на поверхні кремнезему припускається наявність груп двох типів - з катіонообмінними та аніонообмінними властивостями, яким відповідає різне поглинання в ІЧ спектрах кремнезему. Теорія внутрішньо суперечлива і подальшого розвитку не одержала.

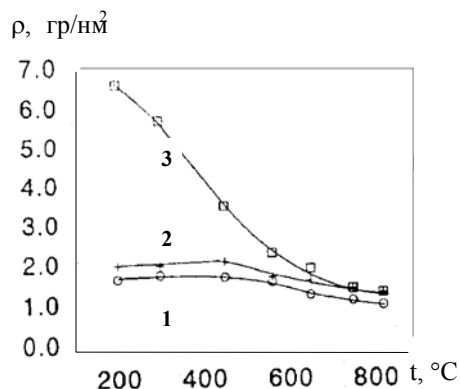
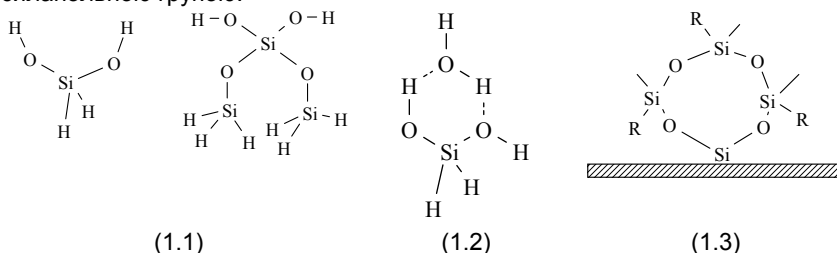


Рис.1-5. Залежність щільності триметилсилільних (1), ізолюваних (2) і воднево-зв'язаних (3) силанольних груп від умов попередньої термообробки кремнезема

### 1.2.3.3 Силандіольні групи

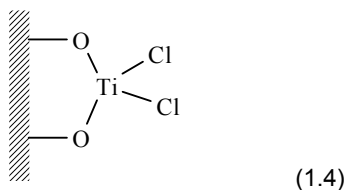
Раніше вважалося, що силандіольні групи, частка яких може досягати 30%, у процесі адсорбції малоактивні. Проведені недавно неемпіричні розрахунки кластерів (1.1) показали, що, дійсно, участь обох гідроксильних груп у процесах адсорбції енергетично невигідна, якщо координація адсорбату відбувається по атомах кисню. Однак, якщо в адсорбції бере участь лише одна ОН-група, то величини енергії зв'язування молекул води незначно відрізняються від таких для ізолюваних силанолів. Більше того, можливе утворення комплексу із структурою (1.2), яка на 8 Кдж більш енергетично вигідна, ніж водневий зв'язок з ізолюваною силанольною групою.



Підкреслюється, що для більш крупних адсорбатів розподіл за енергіями може бути іншим. Так, наприклад, утворення циклічного комплексу, аналогічного наведеному на схемі (1.2), для молекули аміака вже енергетично невигідне.

На основі вивчення фотоелектронних спектрів кремнеземів, модифікованих трихлорметилсиланом, показана можливість участі силандіольних груп у реакції модифікування поверхні з утворенням структур типу (1.3).

Показано також, що поглинання силандіольних груп зникає в спектрі  $^{29}\text{Si}$  ЯМР силікагелю після проведення реакції дейтерообміну. Цей результат підтверджує досить високу хімічну активність силандіольних груп. Висока хімічна активність ізолюваних силанольних груп часто не дозволяє вивчити поведінку адсорбованих центрів іншої природи, тому запропоновано спочатку дезактивувати їх обробкою гексаметилдисилазаном, який селективно реагує із сингулярними силанолами, а потім обробити кремнезем  $\text{TiCl}_4$ , який взаємодіє з усіма типами силанольних груп.



При цьому було показано, що у відсутності ізольованих силанольних груп хлорид титану реагує бідентатно, утворюючи сполуку (1.4).

Бідентатне зв'язування адсорбатів із  $\text{SiO}_2$  знайдене також при хемосорбції  $\text{BBr}_3$ . Якщо у випадку хемосорбції  $\text{TiCl}_4$  співставлення довжин зв'язків  $\text{Ti-O}$  із відстанню між силанольними групами ще дозволяє припустити участь в реакції віцінальних силанолів, то двоцентрове зв'язування броміду бору можливе лише за рахунок його взаємодії із силандіольними групами.

Таким чином, за своєю активністю центри адсорбції на поверхні кремнезему можна розташувати в ряд: сингулярні > гемінальні > віцінальні силаноли >> силосанові групи.

### 1.3 Вплив умов термообробки кремнезему на стан гідратного покриву його поверхні

Підвищення температури буде по-різному впливати на поведінку адсорбованих молекул та силанольних груп різних типів. Очевидно, що властивості кремнезему залежать від вмісту на його поверхні молекул води та концентрації силанольних груп. Тому питанням термохімічної поведінки кремнезему приділено багато уваги.

Особливістю реакцій хімічного модифікування кремнеземів можна вважати те, що при обробці практично однакових носіїв однаковими силанами часто отримують різні за властивостями матеріали. Навіть для різних партій кремнезему одного й того ж виробника були виявлені значні відмінності у властивостях. Одна з можливих причин таких розбіжностей - стан гідратного покриву кремнезему перед стадією його модифікування. Принаймні, різна каталітична активність особливо чистих силікагелів зумовлена саме цим. Причини, які можуть впливати на стан гідратного покриву кремнезему при близьких умовах його обробки, проілюстровані на рис. 1-6 та 1-7.

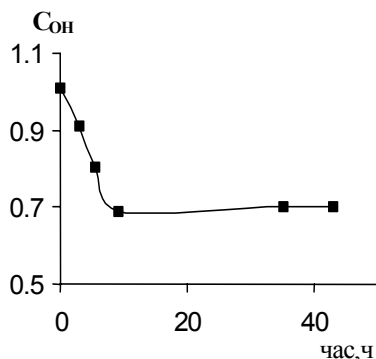


Рис.1-6. Залежність вмісту силанольних груп ( $C_{\text{ОН}}$ , ммоль/г) від часу термообробки аеросила. Умови:  $200^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}$  мм Hg.

Як видно з рисунка 1-6, процес дегідратації аеросилу закінчується не менше, ніж за 10 годин. Така тривалість процесу часто не враховується при підготовці кремнезему до реакції хімічного модифікування поверхні, в результаті чого одержують лише частково дегідратований кремнезем.

Як приклад доречно розглянути результати недавнього дослідження, яке суттєво зворушило підвалини хімії модифікованих кремнеземів. В ній із застосуванням фотоелектронної та ЯМР спектроскопії автори доводили, що в безводному толуолі, незалежно від умов попередньої термообробки кремнезему ( $200$  або  $400^\circ\text{C}$ ), амінопропілтриетоксисилан формує не моношарове, як вважалося раніше, а багатшарове покриття. Однак аналіз умов експерименту, наведених у дослідженні, показав, що попередня термообробка кремнезему проводилась лише протягом двох годин, що явно недостатньо для одержання повністю дегідратованого носія (рис. 1-6). В результаті був помилково досліджений частково дегідратований кремнезем, процес хімічного модифікування якого цілком міг проходити за схемою гомолітичної поліконденсації з утворенням полімерного шару силану.

Дані, наведені на рис. 1-7, вказують на важливу роль вакуумування кремнезему при його дегідратації, принаймні, якщо його термообробка проводиться при температурі нижчій  $300^\circ\text{C}$ . Недотримання оптимальних умов дегідратації призводить до частково дегідратованим або частково дегідроксильованим поверхням, хімічна поведінка яких найбільш складна, а хімічно модифіковані кремнеземи, що одержуються, мають погано відтворювані властивості.

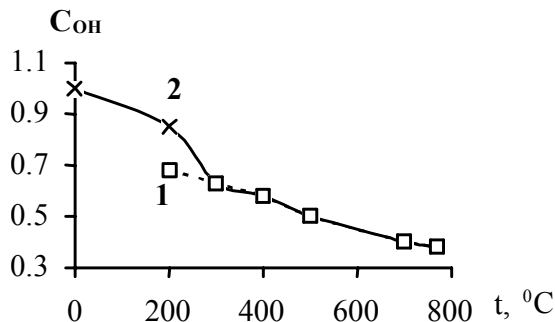


Рис.1-7. Залежність концентрації силанольних груп від умов термообробки

аеросила: 1) вакуум  $10^{-4}$  мм Hg., 2) на повітрі (час обробки - 17 годин)

Для того щоб знайти умови підготовки кремнезему до модифікування, необхідно розглянути процеси, що відбуваються з основними компонентами гідратного покритву силікагелю при його термовакуумній обробці.

### 1.3.1 Адсорбована вода

Як показано у розділі 1.2.2, молекули води, адсорбовані кремнеземом, знаходяться на його поверхні, і лише для кремнеземів, які одержуються гідротермальними методами, можливе також незначне захоплення води об'ємом матриці  $\text{SiO}_2$ .

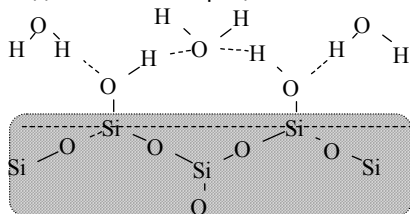


Рис.1-8. Фрагмент системи водневих зв'язків на поверхні кремнезема

Прийнято розрізняти фізично та хімічно зв'язану воду. Методом ПМР спектроскопії високого (розрешення) встановлено, що при кімнатній температурі диполь-дипольна взаємодія між силанольними групами та молекулами фізично адсорбованої води буже слабка. Це вказує на високу мобільність такої води на поверхні кремнезему та легкість її латеральної (уздовж поверхні) міграції. Навпаки, молекули води, що утворюють міжмолекулярний водневий зв'язок із силанольними групами, мають значно більшу диполь-дипольну взаємодію і, очевидно, утворюють систему водневих зв'язків за типом тієї, що зображена на рис. 1-8.

Низькотемпературна поведінка адсорбованої води також має свої особливості. На рис.1-9 наведені ПМР спектри силікагелю в інтервалі температур від 138 до 298 К (від - 135 до +25 ° С). Як видно з рисунка, охолодження кремнезему нижче 238 К призводить до уширення сигналу ПМР при 3 м.д., характерного для молекул фізично адсорбованої води. Це уширення посилюється аж до 158К.

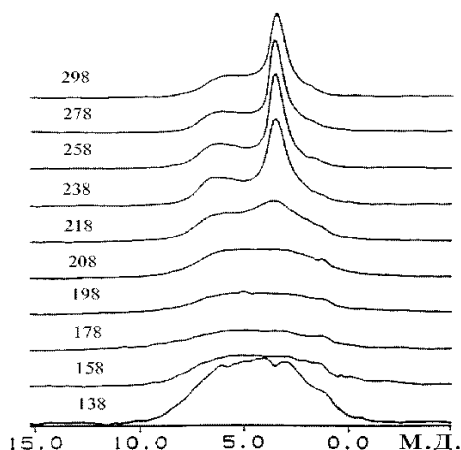


Рис.1-9. ПМР спектри високого розрішення силікагелю при різних температурах

Такий характер спектра свідчить про те, що замерзання адсорбованої води відбувається в широкому температурному інтервалі і починається на 40 ° С нижче точки замерзання чистої води. Показано, що по ступеню зниження температури замерзання фізично зв'язаної води та інших адсорбатів можна визначити радіус пор кремнезему. Охолодження мало позначається на рухливості хімічно зв'язаної води: ширина смуги при 7 м.д. залишається незмінною аж до 208 К (-65 ° С). Нижче цієї температури поглинання при 7 м.д. маскується смугою фізично зв'язаної води і недоступне для спостереження. Така відмінність в спектральній та термохімічній поведінці дозволила зробити припущення про загальмованість процесів обміну між фізично та хімічно зв'язаною водою та наявність практично незалежних сіток фізично зв'язаної води та води, що знаходиться на першому моношарі, зв'язаної водневими зв'язками із силанольними групами. Саме тому процеси термодесорбції фізично та хімічно зв'язаної води спостерігаються при різних температурах і мають різні кінетичні особливості.

Одержано дуже багато доказів того, що фізично зв'язана вода видаляється з поверхні кремнезему вже при 25 ° С у вакуумі або в умовах термообробки при 120 ° С. Для дрібнопористих кремнеземів процес видалення води затягується до температури 180 ° С. Десорбція ж хемосорбованих форм води кінетично загальмована і спостерігається у всьому інтервалі температур від 200 до 800 ° С.

### 1.3.2 Силанольні групи з внутрішньомолекулярним та міжмолекулярним водневим зв'язком

Після відкачки у вакуумі або прогрівання кремнезему при 120 ° С на його поверхні міститься біля 1.2 ммоль/г (8.1  $\mu\text{моль/м}^2$ ) Si-OH груп усіх видів. Із них більше 2  $\mu\text{моль/г}$  ізольованих силанолів, а решта мають



міжмолекулярний або внутрішньомолекулярний зв'язок. Подальше прогрівання кремнезему до температур вищих  $200^{\circ}\text{C}$  призводить до зменшення його маси як за рахунок дегідратації, так і за рахунок дегідроксилювання. Дегідратація відбувається через відщеплення молекул води, зв'язаних водневими зв'язками із силанольними групами поверхні (рис. 1-3, тип б2), а дегідроксилювання - за рахунок парних (віцинальних) силанолів (рис. 1-3, тип б1).

Найсильніше від умов термообробки залежить концентрація силанольних груп з міжмолекулярним водневим зв'язком. Нагрівання  $\text{SiO}_2$  вище  $150^{\circ}\text{C}$  закономірно зменшує їх концентрацію. Процес закінчується при  $300^{\circ}\text{C}$  і перекривається з процесом дегідроксилювання - десорбції води за рахунок руйнування парних силанолів. Лише при температурах вищих  $200^{\circ}\text{C}$ , що сприяють вільному обертанню ОН-групи навколо зв'язку Si-O, може відбуватися утворення і руйнування внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Тому концентрація віцинальних силанольних груп починає помітно знижуватися лише при нагріванні кремнезему до температури  $200^{\circ}\text{C}$  і вище (рис. 1-10). Відщеплення молекул води відбувається за рахунок дегідратації кремнезему з утворенням напруженого силоксанового зв'язку за схемою (1.7).

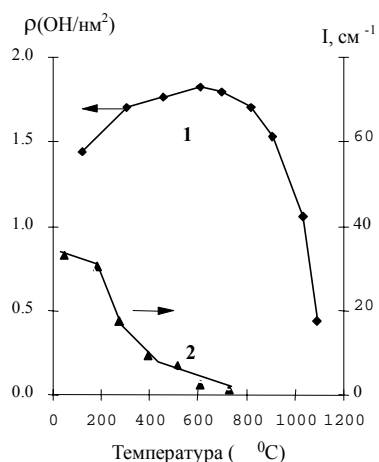
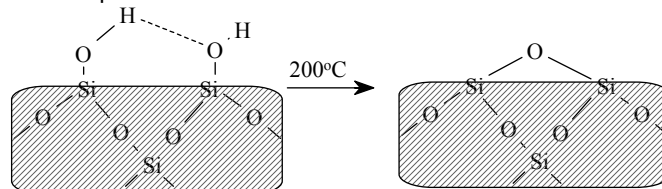


Рис.1-10. Залежність щільності ізольованих силанольних груп (1) і інтенсивності смуги поглинання в ІЧ спектрі (2), обумовленої парними силанольними групами (2), від температури обробки кремнезема.

Поява напружених силоксанових зв'язків після прогрівання кремнеземів при  $500^{\circ}\text{C}$  підтверджується уширенням смуг поглинання в спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР.



Саме такі силоксанові групи здатні оборотно реагувати з водою і метанолом. Уже при  $600^{\circ}\text{C}$  концентрація парних силанолів настільки мала, що нею можна знехтувати. Рис. 1-11 наочно демонструє описані вище процеси десорбції різних форм води з поверхні кремнезему в умовах термовакуумної обробки. Перші два максимуми кривої можна інтерпретувати як результат дегідратації кремнезему за рахунок десорбції фізично ( $25-150^{\circ}\text{C}$ ) та хімічно ( $150-300^{\circ}\text{C}$ ) зв'язаної води. Останній високотемпературний максимум ( $300-600^{\circ}\text{C}$ ) зв'язаний з дегідроксилюванням  $\text{SiO}_2$ .\*

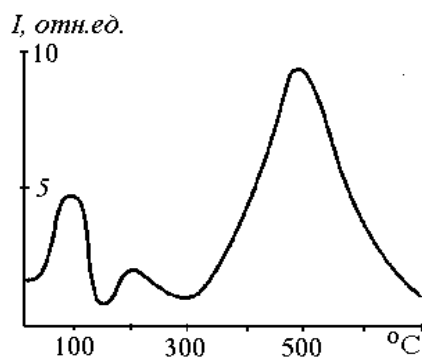


Рис.1-11. Залежність інтенсивності (I) струму молекулярного іону води, десорбованої з поверхні аеросила в умовах програмованої термодесорбції з мас-спектральним контролем

Значимість структурних змін, що відбуваються з відщепленням хімічно зв'язаної води, проілюстрована дослідженням, в якому методом малокутового розсіювання рентгенівських променів встановлено скачкоподібне зменшення розміру частинок аеросилу при дегідратації. Частинки розміром 7-13 нм зменшуються на 10%.

### 1.3.3 Сингулярні та гемінальні групи

Вважається, що найменше від температури обробки кремнезему залежить концентрація ізолюваних силанольних груп. Так, аж до 600°C їх абсолютна концентрація на поверхні не змінюється або навіть зростає до 1.8 груп/нм<sup>2</sup> (рис.1-10).

В ІЧ спектрі кремнезему, прогрітого при температурі вищій 900°C, інтенсивність довгохвильового плеча смуги поглинання при 3747 см<sup>-1</sup> падає і центр тяжіння смуги зміщується до 3750 см<sup>-1</sup>. Вважається, що таке зміщення викликане збільшенням частки силандіольних груп на поверхні при високих температурах\*. Непрямий доказ високої термостабільності силанольних груп одержано іншими дослідниками, які аналізують причини зниження ступеня модифікування кремнезему, попередньо прогрітого при температурі вищій 600°C. Це зв'язують із збільшенням частки хімічно інертних силандіольних груп. Висока термостабільність гемінальних силанольних груп підтверджена також результатами вивчення ЯМР <sup>29</sup>Si спектрів силікагелів, прогрітих при 500°C. У спектрах присутня смуга, що відповідає поглинанню цих груп.

В літературі наводиться досить цікаве спостереження. Із застосуванням спектроскопії <sup>29</sup>Si ЯМР досліджували кремнеземи із різною геометрією і природою поверхні: аеросил та силікагелі з площею поверхні 201 та 460 м<sup>2</sup>/г, які піддавали термовакуумній обробці в інтервалі температур 125-700°C. Основний висновок авторів полягає в тому, що, незалежно від температури і типу кремнеземної матриці, співвідношення між силанольними та силандіольними групами постійне: на кожні дев'ять силанольних груп припадає дві силандіольні (рис.1-12). Тому наявність силандіольних груп на поверхні кремнезему при високих температурах можна пояснити не їх термічною стабільністю, як вважали раніше, а існуванням рівноваги між силанольними та силандіольними групами.

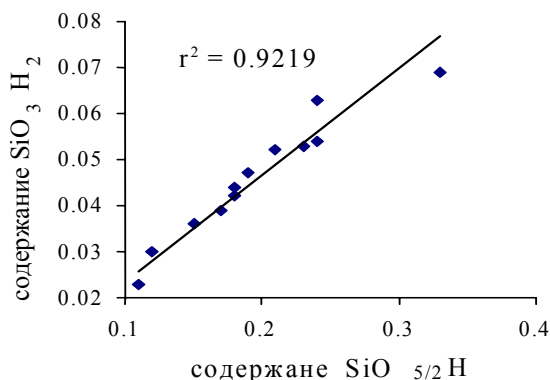


Рис. 1-12. Кореляція між щільністю силандіольних ( $\text{SiOH}$ ) і ізолюваних силанольних ( $\text{SiOSi/2H}$ ) груп на різних кремнеземах після термовакуумної обробки в різних умовах

### 1.4 Методи кількісного аналізу гідратного покриття $\text{SiO}_2$

Концентрацію адсорбційних центрів на поверхні встановлюють із застосуванням комбінування спектроскопічних та хімічних методів. В основному це ІЧ і ЯМР спектроскопія та термогравіметричний аналіз. Із хімічних методів можна вирізнити вивчення хемосорбції елементарних сполук - метилмагній галогенідів, диметилцинку, метиллітію; кремнійорганічних сполук - гексаметилдисалазану, триметилсилілімідазолу, диметилдихлорсилану; боранів. Проводять також дейтерообмін, реакції кремнезему з алюмогідридом літію, і, нарешті, можна титрувати кремнезем розчином NaOH.

На рис. 1-13 проведено порівняння спектроскопічного, хімічного та термічного методів визначення різних форм гідратного покриття кремнезему. Як видно з рисунка, результати визначення концентрації сорбційно-активних центрів значно розрізняються. Причина цьому проста. Гравіметричні методи дають загальний вміст усіх форм води на поверхні кремнезему - хімічно і фізично зв'язаної. Хемосорбція  $\text{CH}_3\text{Li}$  відбувається, в основному, за рахунок його реакції з ізолюваними та Н-зв'язаними силанолами. При цьому слід враховувати, що через стеричні міркування не всі силанольні групи на поверхні реагують з метиллітієм або метилмагній йодидом, оскільки ефективний перетин їх сольватів більший від середньостатистичної відстані між силанольними групами. Дані ІЧ спектроскопії дозволяють визначити концентрацію адсорбованої води не розрізняючи воду, яка знаходиться на поверхні і в об'ємі кремнеземної матриці.

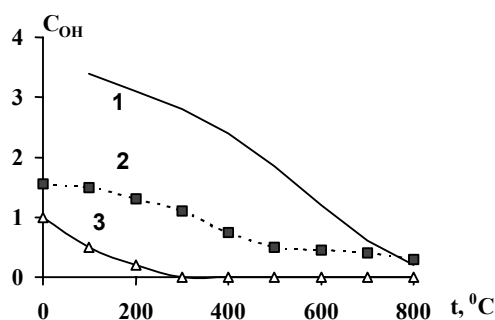


Рис. 1-13 Залежність концентрації сорбційноактивних центрів на поверхні кремнезема, визначеної: 1) термогравіметрично, 2) за хемосорбцією  $\text{CH}_3\text{Li}$ , 3) за ІЧ-спектром  $\text{SiO}_2$ , від температури.

В літературі співставлені чотири хімічних методи визначення концентрації силанольних груп на поверхні аеросилу, що ґрунтуються на обробці  $\text{SiO}_2$  розчинами літійалюмогідриду (1) або гексаметилдисилазану (2), газоподібним аміаком (3) та етилендіаміном цинку (4) (табл. 1-4). Перші три методи застосували для повністю дегідратованого аеросилу, тоді як останній - для максимально гідратованого. Як видно з табл. 1-4, різні хімічні методи визначення концентрації силанольних груп добре узгоджуються між собою. Присутність фізично зв'язаної води не заважає визначенню силанольних груп за методом (4), оскільки він ґрунтується на селективній реакції комплексу цинку з силанольними групами.

Табл. 1-4. Щільність силанольних груп на поверхні аеросила (груп/нм<sup>2</sup>)

Тип кремнезема	Метод визначення концентрації силанольних груп *			
	1	2	3	4
аеросил, $S=300\text{м}^2/\text{г}$	2.17	1.94	2.47	2.68

\* - суть методів, вказаних у таблиці під номерами 1-4, описана в тексті.

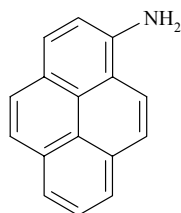
Використовуючи різну хімічну активність силанольних груп та особливості їх термохімічної поведінки, можна селективно визначити концентрації цих груп. В табл. 1-5 наведені деякі результати таких визначень зазначених методів, що застосовуються.

Табл. 1-5. Концентрація хімічно активних груп на поверхні кремнезема

Група, яка аналізується	Тип	Температура обробки $\text{SiO}_2$ , °C	Концентрація, $\mu\text{моль}/\text{м}^2$	Метод визначення
Si-OH	ізолювані	500	2.16	Адсорбція ацетону
		500	2.99	$\text{D}_2\text{O}, \text{LiAlH}_4$
		550	2.66	Обробка силазаном, ІЧ
$\text{Si}(\text{OH})_2$	усі типи	200-500	0.48	ЯМР
Si-OH	усі типи	25	6.31	NaOH
		-	8.1	Різні*
		150	8.8	ІЧ, ЯМР
$\text{H}_2\text{O}$	усі типи	25	10.1	ІЧ. ДТА
$\text{CH}_3$ (max)	моношар	200	3.1	ІЧ, хім.аналіз

\* - 240 незалежних визначень

Запропоновано метод, який дозволяє хімічно розрізнати гемінальні та віцінальні силанольні групи. Він ґрунтується на вивченні характеру флуоресценції 1-амінопірен- (1.8) або 1-піренкарбонової кислот після їх десорбції на поверхні.



(1.5)

Спектр флуоресценції цих сполук залежить від кислотності взаємодіючих з ними груп. Така властивість люмінофорів дозволила показати, що вміст силандіольних груп на поверхні кремнезему не перевищує 3% від загального вмісту силанольних груп різного виду. Недоліком даного методу є високий блокувальний ефект піренової молекули, що не дозволяє їй реагувати з усіма силандіольними групами. В цьому автори запропонованого методу вбачають причину розбіжностей концентрацій силанольних груп, визначених різними методами.

### 1.5 Спектроскопічні характеристики кремнеземів

З усього комплексу методів, що застосовуються для вивчення аморфних модифікацій  $\text{SiO}_2$ , лідерство, безперечно, належить методу ІЧ спектроскопії. За нашими даними, лише за період з 1991 по 1996 рік опубліковано більше 200 робіт, де ІЧ спектроскопія використовується як основний інструмент вивчення  $\text{SiO}_2$ . Значний вклад у ці дослідження був внесений вченими з СРСР і, особливо, з України.

Поява сучасних приладів, які використовують Фур'є перетворення, дозволила значно підвищити роздільну здатність методу, застосувати спектроскопію дифузного відбиття для одержання спектрів сильно розсіюючих порошків. Використання фотоакустичної ІЧ спектроскопії дало можливість одержувати спектри молекул, що знаходяться на різній глибині зразка, покращити співвідношення сигнал-шум.

Все більш широке застосування для визначення типу та концентрації адсорбованих центрів на поверхні, характеру їх розподілу та хімічної активності знаходить спектроскопія ЯМР. Це викликано розповсюдженням ЯМР спектрометрів високого розділення (300 МГц і вище) з можливістю обертання зразка під магнітним кутом, крос-поляризацією та декаплінгом. ЯМР дослідження на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  звичайно доповнюються ІЧ спектроскопічними дослідженнями в поєднанні з різною хімічною обробкою кремнезему, в тому числі з дейтерообміном. Описане застосування  $^{129}\text{Xe}$  спектроскопії ЯМР для вивчення пористої структури  $\text{SiO}_2$  та стану гідратного покриття  $\text{SiO}_2$ . Фрактальну розмірність кремнеземів також можна визначати по ЯМР спектрах.

Перспективним є використання мас-спектрометрії, особливо у поєднанні з контролем ступеня нагрівання зразка. Цей метод дозволяє спостерігати за умовами термодесорбції адсорбатів, аналізувати характер їх взаємодії з поверхнею кремнезему.

Таке комплексне застосування фізичних методів дає можливість подолати недоліки кожного з них: малу чутливість ЯМР методу, недостатню інформативність ІЧ методу.

#### 1.5.1 ІЧ спектроскопічні характеристики $\text{SiO}_2$

Метод ІЧ спектроскопії дуже зручний для спостереження за станом гідратного покриття кремнезему, оскільки кремнеземна матриця практично не поглинає випромінювання з частотою вище  $1200\text{ см}^{-1}$  (за винятком області  $1800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ , де знаходяться дві складові смуги валентних коливань  $\text{Si-O-Si}$  з максимумами при  $1867$  та  $1980\text{ см}^{-1}$ ). Поглинання ж протонвісних компонентів (силанольних груп, молекул води) спостерігається в області  $1600\text{ см}^{-1}$  ( $\sigma_{\text{OH}}$ ) та  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ), рис. 1-14. Крім того, характер поглинання ізолюваних силанольних груп в ІЧ спектрах суттєво відрізняється від інших.

Однозначно в ІЧ спектрах кремнеземів (рис. 1-14) віднесені валентні коливання ізолюваних  $\text{Si-OH}$ , які спостерігаються у вигляді вузької несиметричної смуги при  $3750\text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon = 4,4 \cdot 10^5\text{ см}^2/\text{моль}$ ). Валентні коливання Н-зв'язаних силанольних груп проявляються в спектрі у вигляді широкої смуги в області нижче  $3700\text{ см}^{-1}$ , як результат накладення чотирьох смуг від груп із різним характером водневого зв'язку (рис. 1-3). Крім того, в спектрі  $\text{SiO}_2$  присутні смуги  $\sigma_{\text{OH}}$  при  $840\text{--}895\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{SiO}}$  - при  $765\text{--}790\text{ см}^{-1}$  та крутильні коливання  $\text{Si-OH}$  груп ( $\gamma_{\text{OH}}$ ) при  $100\text{--}380\text{ см}^{-1}$ . Присутність фізично зв'язаної води легко ідентифікується в ІЧ спектрі кремнезему по наявності інтенсивного поглинання при  $3480$  та  $3660\text{ см}^{-1}$ .

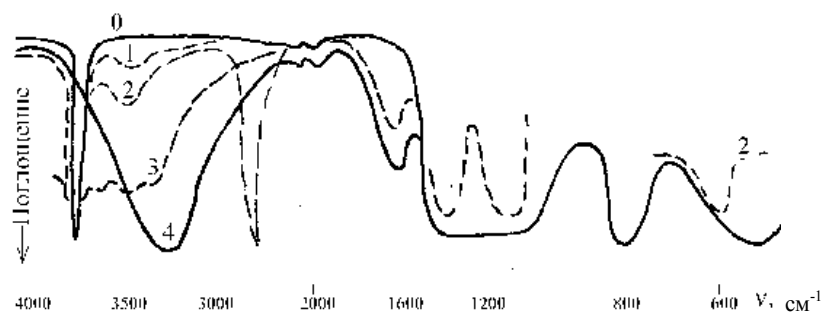


Рис. 1-14. Типовий ІЧ спектр кремнезема: 1) повністю дегідратованого при  $5500^\circ\text{C}$ , 2-4) частково дегідратованого і 5) такого, що містить адсорбовану воду, а також після дейтерообміну і дегідратації (3).

Здійснені спроби розкладення на компоненти смуги Н-зв'язаних силанолів. В табл. 1-6 наведені результати такого розкладення, а також віднесення інших коливань в ІЧ спектрах кремнеземів. Використання спектроскопічних даних в області складових частот дало змогу провести віднесення деформаційних коливань силанольних груп на поверхні кремнезему.

В ІЧ спектрах  $\text{SiO}_2$  не вдається спостерігати валентні коливання груп  $\text{Si(OH)}_2$ . Припускають, що вони спектрально нерозрізювані з коливаннями ізолюваних  $\text{Si-OH}$  груп. Методами неемпіричного розрахунку енергії кластеру  $(\text{OH})_2\text{SiR}_2$  одержано підтвердження цьому припущенню.

Смуги поглинання в ІЧ спектрах кремнеземів відносять на основі вивчення їх термохімічної поведінки, характеру зміни спектру при адсорбції різних сполук. Інколи такий підхід може призводити до помилок. Наприклад, в ІЧ спектрах зразків кремнеземів, оброблених гексаметилдисалазаном, були виявлені смуги з максимумами при  $3815$ ,  $3720$ ,  $3660$  та  $3590\text{ см}^{-1}$ . Звичайно їх відносять до поглинання силанольних груп різного типу і по інтенсивності смуг роблять висновок про хімічну активність тих чи інших силанольних груп. Однак виявилось, що ці смуги слід відносити до комбінаційних коливань прищеплених метильних груп.

Табл. 1-6. Віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрі кремнезема

$\lambda, \text{см}^{-1}$	Віднесення смуг
3750-3749	$\nu$ (ізолюваних Si-OH)
3750	$\nu \{ \text{Si}(\text{OH})_2 \}$
3740	$\nu$ (ізолюваних Si-OH) і води в гексагональних порах
3715	$\nu$ (віцинальних Si-OH), зв'язаних водневим зв'язком через протон
3710	
3650-3680	$\nu$ (коливань води в гексагональних порах)
3550	$\nu$ (коливань молекул води при високому ступені заповнення гексагональних пор)
3480	$\nu$ (віцинальних Si-OH), зв'язаних водневим зв'язком через кисень
1125	$\nu$ (силанольної групи, заблокованої в об'ємі кремнеземної матриці)
1070	
840-895	$\nu$ (води, координаційно зв'язаної з атомами кремнію)
770	$\nu$ (фізично адсорбованої води)
770	
840	$\nu$ (Si-O )
100-380	$\nu$ (Si-O )
	$\delta$ (ізолюваних силанольних груп)
	$\nu$ (Si-OH )
	$\gamma$ (Si-OH )

### 1.5.2 Спектри ЯМР

Усі спектри ЯМР, які обговорюються в цьому розділі, одержані на спектрофотометрах високого розділення з використанням крос-поляризації або декаплінга, при обертанні зразка 'під магічним кутом'.

Вода в ПМР спектрі кремнезему проявляється у вигляді інтенсивної смуги при 3,5 м.д. Воднево-зв'язані силанолі можна спостерігати у вигляді широкого слабкопольного плеча поглинання фізично адсорбованої води (рис.1-15). Термообробка кремнезему призводить до зменшення інтенсивності цієї смуги.

В оптимальних умовах в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР кремнеземів можна розрізнити сигнали від фізично адсорбованої води, воднево-зв'язаних та ізолюваних силанольних груп. При подальшому підвищенні температури поглинання ізолюваних силанольних груп починає переважати і при 500° С проявляється у вигляді гострого піку з максимумом при  $1,7 \pm 0,1$  м.д. (рис.1-15). Було зроблено спробу розкласти на Гауссові компоненти складний контур спектра ПМР кремнезему після термовакуумного видалення з його поверхні фізично зв'язаної води. В результаті були виділені чотири компоненти спектра (рис.1-16). Найширша смуга з максимумом при 3.6 м.д. може бути віднесена до поглинання води, зв'язаної водневим зв'язком із силанольною групою (рис.1-3, фрагмент б2). Смуга з максимумом при 2.4 м.д. віднесена до поглинання віцинальних силанолів, а дві вузькі смуги в сильному полі, які практично не відрізняються за хімічним зсувом, - до гемінальних та сингулярних груп (рис.1-16).

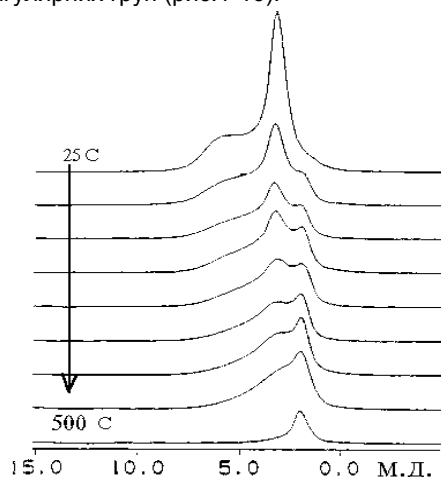


Рис.1-15 ПМР спектри кремнезема, прогрітого від 25 до 500°С.

За розрахунком інтегральної інтенсивності поглинання визначена середня щільність (густина) воднево-зв'язаних ( $4.6 \text{ груп/нм}^2$ ) та ізолюваних ( $1.9 \text{ груп/нм}^2$ ) силанольних груп, що добре узгоджується із загальноприйнятими величинами (табл.1-5). Із співвідношення інтенсивностей вдалося визначити розподіл силанольних груп за типами. Показано, що гідроксильний покрив аморфного  $\text{SiO}_2$  складається на **30%** із гемінальних, **48%** віцинальних та **22%** сингулярних силанольних груп.

На відміну від ІЧ спектрів дегідратованих аеросилів, спектри  $^{29}\text{Si}$  ЯМР цієї модифікації  $\text{SiO}_2$  мають погане розділення. Для силікагелів ситуація зворотня - одержати ІЧ спектри високої якості практично неможливо, тоді як спектри ЯМР - достатньо хороші (рис.1-17). Погана якість ІЧ спектрів силікагелів пояснюється сильним

розсіюванням ІЧ випромінювання на частинках оксиду, розмір яких співмірний з довжиною хвилі ІЧ випромінювання. Розмір частинок аеросилу значно менший, тому таких проблем не виникає.

Незадовільна якість ЯМР спектра дегідратованого аеросилу пояснюється великим терміном спінової релаксації атомів кремнію (перерви між сканами повинні бути 100-200 с). Для одержання хорошого спектра потрібно не менше 500-1000 сканів, що з урахуванням терміну релаксації потребує непомірно довгого накопичення сигналу.

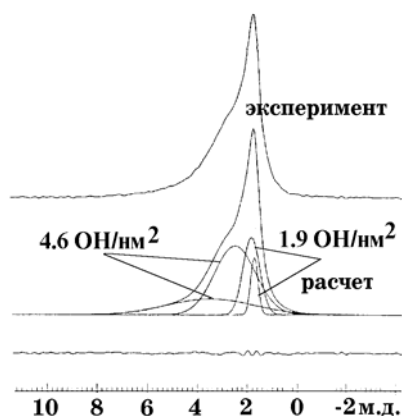


Рис.1-16. Розклад на Гаусові компоненти ПМР спектра дегідратованого силікагелю.

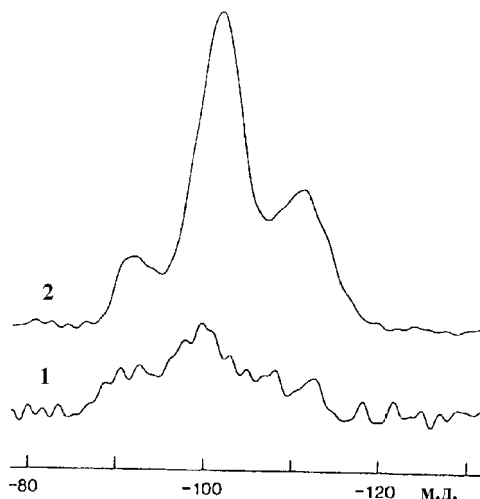


Рис.1-17. Спектр ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  дегідратованого при 5500C аеросила (1) і непрогрітого силікагелю (2).

На гідратованому кремнеземі обмінні процеси будуть проходити не лише між атомом кремнію та решіткою  $\text{SiO}_2$ , але й із силанольними групами поверхні, молекулами адсорбату. Участь гідроксилів у релаксаційних процесах значно збільшить їх ефективність і скоротить термін спінової релаксації. Це позитивно відіб'ється на якості ЯМР спектрів (рис.1-17). Тому багато спектроскопічних робіт проведені на максимально гідратованих кремнеземах.

Спектр ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  містить широкий багатокомпонентний сигнал, з якого виділяють смуги з максимумами при 92.8, 103-102, 110.8-111.2 м.д. (рис.1-17), які відповідають резонансному поглинанню атомів кремнію в групах  $=\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{Q}_2$ -центр);  $=\text{Si}-\text{OH}$  ( $\text{Q}_3$ -центр) та  $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=$  ( $\text{Q}_4$ -центр), відповідно. Співвідношення між інтенсивностями піків  $\text{Q}_3$  та  $\text{Q}_4$  можуть змінюватися в залежності від ступеня гідратації кремнезему та метода, що використовується для реєстрації спектра. Найкращі результати одержують, застосовуючи крос-поляризацію. В цьому випадку  $\text{Q}_4$  смуга не є домінуючою, що дає змогу проводити аналіз тонкої структури спектра. Якщо застосувати  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$  декаплінг, то на максимально інтенсивній у спектрі лінії  $\text{Q}_4$  може бути виявлене розщеплення на дві смуги з максимумами при -107,4 та -110,0 м.д., які відносять до поглинання кремнію в мікрооточенні, аналогічному кварцу та кристобаліту, відповідно.

Аналіз площі Гауссових кривих під піками дозволив оцінити співвідношення між силосановими, силанольними та силандіольними групами, яке становить: (87-60) : 10-34) : 3-6) . При окисненні триметилсилільних груп на поверхні вдається одержати силінтриольні групи. Вони проявляються в  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектрі кремнезему у вигляді вузької смуги, що не перекривається з основним поглинанням кремнезему (рис.1-18). У спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР не вдається спостерігати відмінності в хімічних зсувах для силанольних груп у

різному хімічному оточенні: ізольованих або зв'язаних водневими зв'язками. Звичайно це пояснюється слабким впливом таких відмінностей на ядро кремнію.

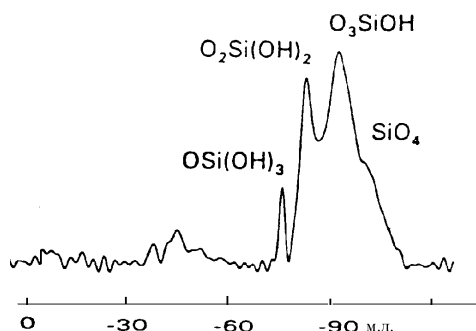


Рис.1-18.  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектр кремнезему, одержаного окисненням прищеплених триметилсиланольних груп.

### 1.6 Топографія силанольних груп на поверхні

Характер розподілу центрів адсорбції на кремнеземі - свого роду основа, яка (предопределяет) характер розподілу закріплених груп і комплексів. Фіксованість груп, прищеплених на поверхню кремнезему, неможливість їх міграції уздовж поверхні\* та в об'єм - і є ті фактори, які найбільш суттєво впливають на властивості закріплених комплексів. Продемонструємо це на прикладі. Для одержання нерухомої фази для лігандообмінної хроматографії необхідно на поверхні кремнезему закріпити координаційно ненасичений комплекс, наприклад, міді з прищепленими групами діетилентриаміну. Якщо ліганди закріплені таким чином, що здатні утворювати комплекси еквімолярного складу, то хроматографічна фаза на їх основі буде ефективна. Якщо щільність(густина) прищеплених груп висока і утворюються комплекси складу  $\text{ML}_2$ , то через насиченість координаційної сфери комплексу його взаємодія із сполуками, які розділяються, буде недостатньою для застосування матеріалу в хроматографії.

Нажаль, топографія адсорбційних центрів і закріплених груп є найменш вивченим питанням з усього кола проблем, які розглядаються в даному дослідженні. В цій главі викладені відомості про характер розподілу груп на поверхні немодифікованого кремнезему, а в другій главі ми зупинимось на топографії закріплених груп та характері прояву її у властивостях КХМК.

#### 1.6.1 Моделі заповнення поверхні

Для опису топографії груп на поверхні кремнезему звичайно застосовуються три моделі (рис.1-19):

- острівкового або кластерного заповнення поверхні, коли адсорбція однієї молекули у довільному місці сприяє виникненню зони, більш вигідної для подальшої адсорбції молекули із зовнішньої фази;
- випадкового або статистичного заповнення, коли адсорбція наступної молекули не залежить від умов адсорбції попередньої;
- рівномірного або решітчатого заповнення, коли кожна наступна молекула розташовується на ще незаповненій поверхні по певному періодичному закону.

Якщо допустити, що три різних зразки кремнезему адсорбують молекули води за різними топографічними схемами, то найбільші відмінності в їх ластивостях будуть проявлятися на початкових стадіях процесу, рпри незначних ступенях заповнення поверхні, рис.1-19. При максимально повному покритті поверхні (в нашому випадку для максимально гідратованих кремнеземів), вплив топографії на властивості не дуже суттєвий, рис.1-19. Те ж саме і, можливо, навіть у більшій мірі стосується процесу дегідроксилювання кремнеземів. Тому найбільш складний характер розподілу прищеплених груп на поверхні кремнезему після її модифікування буде спостерігатися, очевидно, для частково дегідроксилюваних кремнеземів.

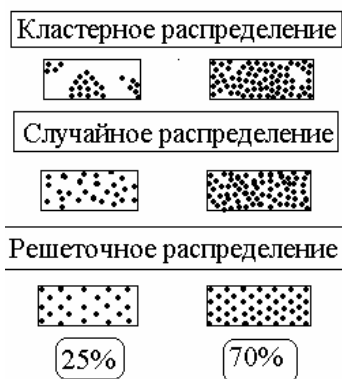


Рис.19. Моделі розподілу силанольних груп на поверхні: кластерний, випадковий і решітчатий, при 25 і 80% заповненні поверхні модифікатором.

### 1.6.2 Розподіл ізолюваних силанольних груп

Топографію груп на поверхні кремнеземів вивчають опосередковано, по характеру їх впливу на хімічні та спектральні властивості адсорбованих молекул. Оскільки найбільш активними центрами адсорбції є ізолювані силанольні групи, то найбільш вірогідна інформація одержана про топографію саме цих груп.

Незважаючи на аморфний характер кремнеземів, більшість дослідників схиляються до того, що, принаймні, на поверхні аеросилу розподіл ізолюваних силанольних груп має решітчастий або випадковий характер із середньою відстанню між групами 0,6-0,8 нм. Цей висновок ґрунтується, наприклад, на малій напівширині смуги ізолюваних Si-OH в ІЧ спектрах кремнеземів, на аналізі хімічних перетворень прищеплених груп та стехіометрії їх взаємодії, на існуванні кооперативних ефектів у поверхневому шарі. При вивченні кінетики взаємодії кремнезему з гексаметилдисалазаном було знайдено, що швидкість цієї реакції залежить від ступеня заповнення поверхні триметилсилільними групами. Звідси було зроблено логічний висновок про випадковий характер розподілу триметилсилільних груп, що є побічною вказівкою на такий же характер розподілу силанольних груп. Геометрична ізолюваність силанолів на поверхні кремнезему підтверджується також дослідженнями термінів їх диполь-дипольної взаємодії методом ЯМР спектроскопії на ядрах  $^1\text{H}$ .

### 1.6.3 Розподіл води та зв'язаних силанольних груп

Характер розподілу Н-зв'язаних силанолів та фізично адсорбованої води вивчений недостатньо. Однак з великим ступенем імовірності можна стверджувати, що топографія цих груп подібна до такої для ізолюваних силанольних груп, оскільки останні, без сумніву, мають матричний ефект: решітка силанольних груп створює матрицю, хімічна взаємодія з якою призводить до решітчастого розподілу адсорбату. Як приклад, що підтверджує наше припущення, можна згадати висновки дослідження про існування сітки водневих зв'язків між адсорбованими молекулами води, аналогічної наведеній на рис. 1-8.

## 1.7. Оптимальні умови підготовки кремнезему до модифікування

Очевидно, що хімізм взаємодії модифікаторів із поверхнею кремнезему буде визначатися станом її гідратного покриву. Молекули води, що присутні на поверхні гідратованого кремнезему, можуть спричиняти гідроліз модифікатора та його полімеризацію. Цього не відбувається при модифікуванні дегідратованого  $\text{SiO}_2$ . При модифікуванні кремнезему з частково дегідратованою поверхнею можливе накладення обох механізмів. Тому, при плануванні синтезу КХМК та аналізі його властивостей слід приділяти особливу увагу умовам попередньої термовакuumної обробки вихідного кремнезему. Розуміючи це, дослідники пропонують наступну схему обробки кремнезему: витримання  $\text{SiO}_2$  при  $900^\circ\text{C}$  протягом 120 годин з наступним кип'ятінням у воді протягом 70 годин і кінцевою вакуумною просушкою без нагрівання. Така методика дозволяє відтворювано одержувати максимально-гідроксильовану поверхню кремнезему з концентрацією силанольних груп 7,8-8,0  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$  на аеросилі (Cab-O-Sil). Обробка такого кремнезему гексаметилдисалазаном відтворювано дає 4,75  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$  закріплених груп.

Кремнезем, прогрітий перед модифікуванням протягом 10 годин при температурі  $400-600^\circ\text{C}$ , не містить фізично зв'язаної води і має максимальну щільність ізолюваних силанольних груп. Така обробка кремнезему бажана у випадку, коли необхідний контроль за проходженням реакції іммобілізації і коли гідроліз закріплюваної сполуки не бажаний.