

Лекція 8

Тема лекції: “Вплив хімічного модифікування на топографію розподілу електростатичного потенціалу в поверхневому шарі кремнезему”

Встановлено, що заміщення термінальних гідроксильних груп поверхні SiO_2 іншими групами істотно впливає на електростатичне поле в поверхневому шарі оксидного матеріалу. Розподіл електростатичного потенціалу (ЕСП) при хімічному модифікуванні поверхні кремнезему зазнає значних змін у якісному і кількісному аспектах. З огляду на широке застосування кремнеземів з гідрофобним покриттям і відчутний дефіцит інформації про природу їх активних центрів розглянемо, як впливають хемосорбовані триметилсилільні групи на розподіл ЕСП у поверхневому шарі кремнезему.

План лекції

- 8.1. Електростатичний потенціал та адсорбційні властивості поверхні кремнезему з прищепленими триметилсилільними групами.**
- 8.2. Енергетика реакцій послідовного силіювання поверхні кремнезему.**
- 8.3. Гідрофобно-гідрофільні властивості триметилсилільованої поверхні кремнезему.**

Зміст лекції

8.1. Електростатичний потенціал та адсорбційні властивості поверхні кремнезему з прищепленими триметилсилільними групами

Як відомо з літератури, особливості адсорбції поверхнею дисперсних кремнеземів різних сполук визначаються природою її функціонального покриття. Зокрема, гідрофобізація поверхні SiO_2 різко зменшує її здатність сорбувати полярні молекули незалежно від їхньої стереохімії та електронодонорних властивостей. Із аналізу результатів дослідження закономірностей утворення та руйнування адсорбційних структур невеликих полярних сполук (наприклад, H_2O , CH_3OH) у поверхневому шарі

триметилсилільованого кремнезему (ТМС – SiO₂) впливає, що певна кількість адсорбату міцно утримується поверхнею. Слід відзначити, що гідрофобне триметилсилільне покриття перешкоджає міцній адсорбції малих електронодонорних молекул (ЕДМ) лише на початкових стадіях процесу, динаміка якого визначається в більшій мірі відносним тиском пари, ніж тривалістю контакту адсорбент – адсорбат. Характерно, що вода і метанол видаляються з поверхні гідроксильованого і модифікованого SiO₂ практично в однаковому температурному інтервалі.

Аналіз особливостей адсорбції зазначених сполук на поверхні ТМС - SiO₂, типових для активаційних процесів, дав підставу припустити, що за міцне зв'язування молекул адсорбату відповідають адсорбційні структури в ультрамікропорожнинах поверхневого шару, в яких ці молекули локалізовані у координаційній сфері атомів кремнію з полярними термінальними групами. При цьому привертає увагу питання про причини нездатності досить щільного триметилсилільного покриття блокувати матрицю від проникнення малих ЕДМ в структурні мікропорожнини. Слід відзначити, що при всій обґрунтованості концепції про координацію малих ЕДМ в мікропорожнинах приповерхневого шару SiO₂, залишається незрозумілою практично однакова стабільність адсорбційних комплексів (АК) таких сполук на поверхні гідроксильованого кремнезему і ТМС – SiO₂, якщо врахувати явно більшу електронегативність груп (Si)ОН у порівнянні з (Si)OSi(CH₃)₃. Оскільки внаслідок силільовання змінюється функціональний покрив і, звичайно, електростатичний потенціал у приповерхневій області, що визначає природу адсорбційних центрів, ми розглянемо особливості просторового розподілу ЕСП поблизу поверхні вихідного немодифікованого кремнезему і гідрофобізованого ТМС – SiO₂.

Як уже відзначалося, топографія гідроксильного покриву пірогенного кремнезему відповідає переважно структурі грані (111) β-кристобаліту з ізольованими кінцевими гідроксилами, що накладає певні обмеження на вибір моделей поверхневого шару при дослідженні електронної будови модельних фрагментів поверхні SiO₂. Для моделювання поверхневого шару ТМС-SiO₂ використовували кластер Si₂₆O₅₂[Si(CH₃)₃]₆Si*₂₂, де Si* - псевдоатоми кремнію,

що вводилися для компенсації обірваних зв'язків і крайових ефектів на зовнішній границі кластера. Електронна будова модельних фрагментів модифікованого кремнезему розглядалася у рамках методу МО ЛКАО з використанням таких структурних параметрів: $R(\text{Si} - \text{O}) = 0,165$ нм, $R(\text{Si} - \text{OSiMe}_3) = 0,1748$ нм, $R(\text{Si} - \text{C}) = 0,1873$ нм, $R(\text{O} - \text{Si}^*) = 0,07$ нм. Кути $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ у твердотільній матриці бралися рівними 180° , у функціональних групах - 106° , всі інші кути ($\text{O} - \text{Si} - \text{O}$, $\text{O} - \text{Si} - \text{C}$, $\text{Si} - \text{C} - \text{H}$) - $109,47^\circ$. Кластер, що моделює поверхню ТМС- SiO_2 , показаний на рис. 8.1. На рис. 8.3 наведено розподіл ЕСП в площині, що ділить навпіл одну з гексагональних мікропорожнин поверхневого шару ТМС- SiO_2 .

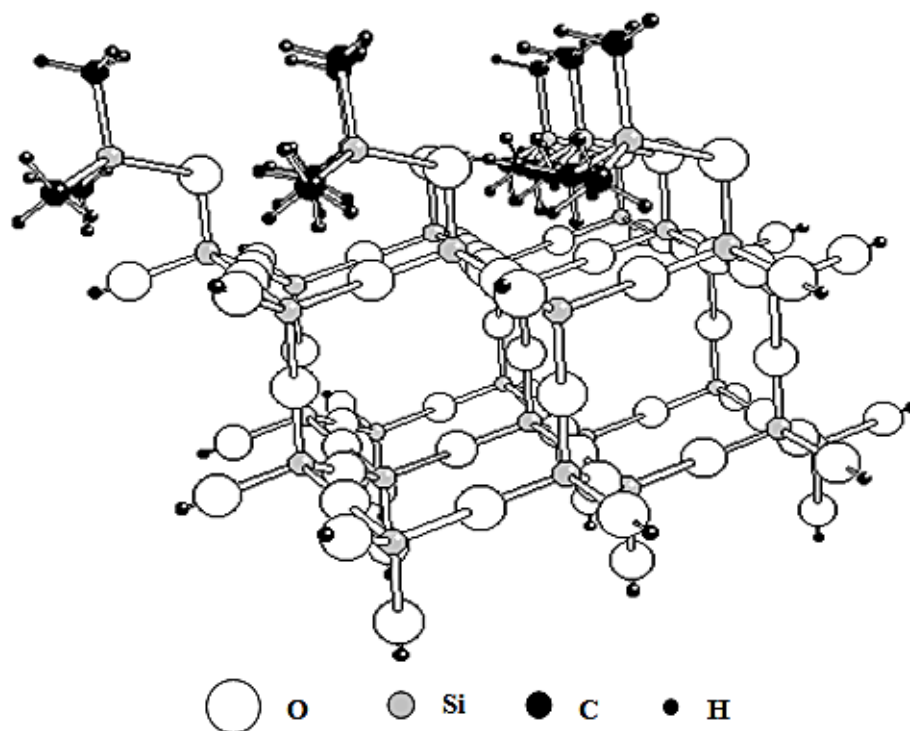


Рис. 8.1. Будова кластера, моделюючого триметилсилільовану грань поверхні β -кристобаліту. Темними позначені атоми, в площині яких визначався розподіл електростатичного потенціалу

Порівняння відповідних профілів розподілу ЕСП для моделей гідроксильованої (див. рис. 8.2) і триметилсилільованої поверхонь кремнезему виявляє істотну специфіку розподілу в останньому випадку. Насамперед привертає увагу наявність локальних областей біля входу в зазначені порожнини з аномально високими позитивними значеннями потенціалу на достатньо великих відстанях від атомів кремнію, що виключає координаційний

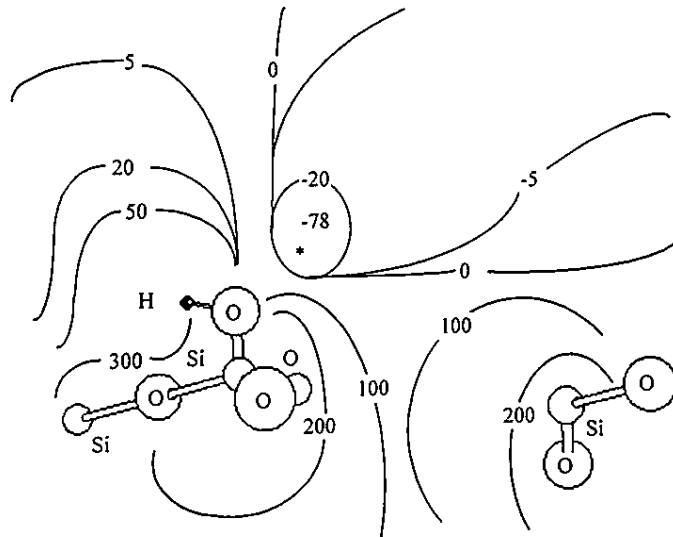


Рис. 8.2. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж·моль⁻¹) в околі силанольних груп та атомів кремнію поверхневого шару кремнезему

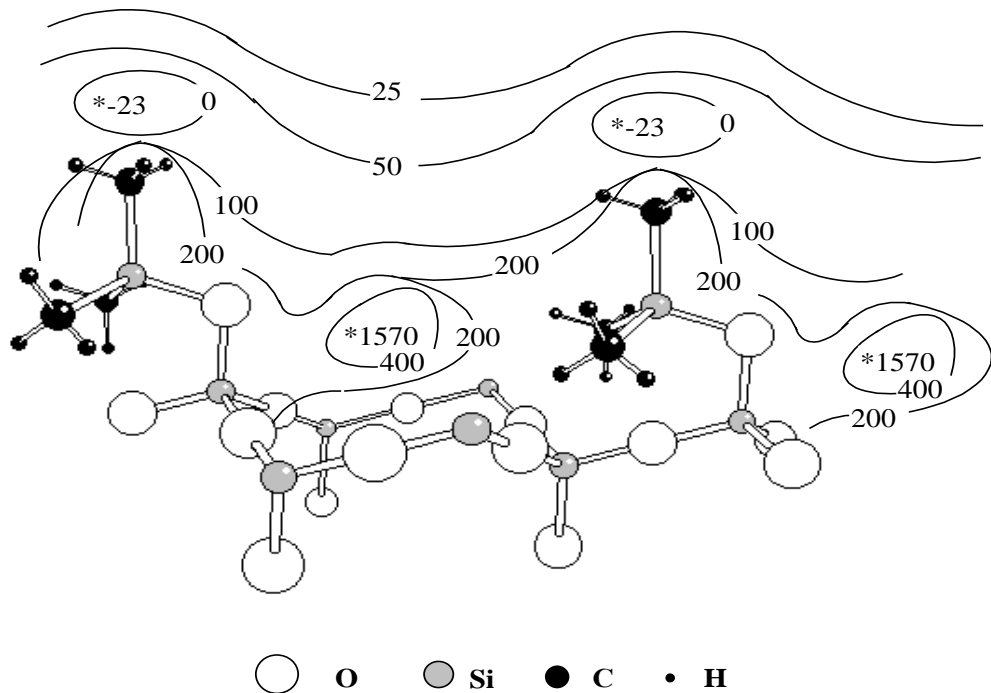


Рис. 8.3. Розподіл електростатичного потенціалу (в кДж·моль⁻¹) в околі триметилсилільних груп на поверхні кремнезему

механізм зв'язування ЕДМ або аніонів в поверхневому шарі ТМС-SiO₂. Однак у мікропорожнинах і у цьому випадку формується доволі високий адсорбційний потенціал електроноакцепторної природи.

Оскільки будь-яка полярна молекула містить фрагменти з альтернуючою зарядовою густиною, її переміщення в областях зі зростаючими значеннями

позитивного потенціалу відбувається за умов дедалі істотнішого порушення балансу між притяганням атомів з підвищеною електронодонорною густиною (негативними зарядами) і відштовхуванням атомів з пониженою електронною густиною (позитивними зарядами). Можна очікувати, що адсорбція малих ЕДМ на поверхні ТМС-SiO₂ характеризується уповільненою кінетикою, що узгоджується з експериментом. У той же час в околі максимумів потенціалу швидкість його зростання висока і локалізація ЕДМ поблизу екстремальних областей стає енергетично вигідною, що і пояснює експериментально виявлену значну стабільність АК води і метанолу на поверхні ТМС-SiO₂.

Зіставлення особливостей просторового розподілу ЕСП у приповерхневому шарі гідроксильованого і триметилсилільованого кремнезему дозволяє дати природне пояснення близької стабільності міцних АК малих ЕДМ, незважаючи на їх різну будову. Хоч у випадку гідроксильованої поверхні відсутні місця з такими високими позитивними значеннями ЕСП, які спостерігаються у ТМС-SiO₂, це компенсується істотною біполярністю його розподілу.

З позицій розподілу ЕСП біля поверхні ТМС-SiO₂ не викликає подиву відомий феномен “сухої води”. Через утворюваний навколо гідрофобізованих частинок пірогенного кремнезему позитивний потенціал і спричинену ним взаємодію з атомами кисню молекул H₂O зазначені частинки прилипають до поверхні води. Маючи змогу практично вільно переміщуватись, частинки ТМС-SiO₂ силами міжчастинкової взаємодії утворюють дуже тонкий щільний шар. Оточені таким шаром краплі води стабілізуються і не виявляють схильності до коагулювання.

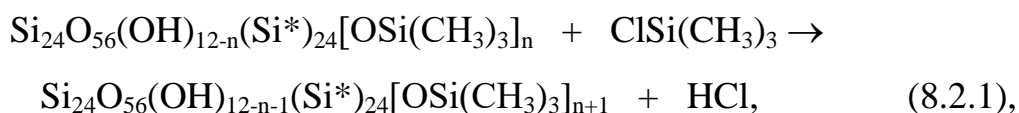
Досі ми розглядали граничні випадки формування ЕСП у поверхневій області суцільно гідроксильованої або триметилсилільованої поверхні. Значний інтерес викликають кремнеземні поверхні, що містять одночасно гідрофільні та гідрофобні ділянки. За Айлером, частинки SiO₂ з таким покриттям утворюють найбільш об'ємну сітку у воді або маслі, тобто спричиняють значне згущення дисперсної системи.

8.2. Енергетика реакцій послідовного силіювання поверхні кремнезему

Послідовним заміщенням атомів водню гідроксильних груп органічними радикалами, наприклад, шляхом реакції силіювання триметилхлорсиланом, можна перетворити вихідну гідрофільну поверхню SiO_2 у повністю або частково гідрофобну. На даний час поглиблено вивчені умови перебігу вищезгаданих реакцій та впливу на їх механізм різних факторів (температури, стану гідратного та гідроксильного покриву поверхні кремнезему, методів попередньої підготовки зразків тощо). Ми розглянемо результати наших квантовохімічних розрахунків енергетики реакцій послідовного силіювання поверхні кремнезему триметилхлорсилановим модифікатором. Важливість таких досліджень обумовлена насамперед тим, що співставлення площі, яку займає на поверхні кремнезему ТМС - група ($\approx 43 \text{ \AA}^2$ при $R(\text{Si-C}) = 1,86 \text{ \AA}$, $R(\text{C-H}) = 1,08 \text{ \AA}$) з густиною розподілу силанольних груп на цій поверхні свідчить про можливість виникнення деяких критичних станів з наближенням ступеня покриття поверхні ТМС групами до одиниці. Простежити за зміною властивостей поверхні у міру зростання ступеня заміщення атомів водню поверхневих силанолів на ТМС- групи.

З літературних даних відомо, що поверхня дисперсних кремнеземів у структурному аспекті схожа з гранями (111) та (100) β – кристобаліту, що дозволяє при моделюванні аморфної поверхні використовувати переваги упорядкованості "кристалічних" моделей. У нашій роботі поверхня гідроксильованого кремнезему розглядалася як ділянка грані (111) β -кристобаліту та моделювалася кластером $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{12}(\text{Si}^*)_{24}$ (кластер 0), де Si^* - псевдоатоми кремнію, які вводилися по периферії кластера для компенсації впливу відкинutoї частини кристалічного оточення об'ємної фази. Були використані такі структурні параметри: $R(\equiv\text{Si-OH})=1,746 \text{ \AA}$; $R(\equiv\text{SiO-Si}(\text{CH}_3)_3)=1,789 \text{ \AA}$; $R(\text{Si-C})=1,873 \text{ \AA}$; $R(\text{C-H})=1,08 \text{ \AA}$; $\angle\equiv\text{Si-O-H}=108,6^\circ$; $\angle\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3=118,6^\circ$. Їх одержували при оптимізації просторової будови кластера $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{11}(\text{Si}^*)_{24}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ з ТМС групою в положенні 10 (див. рис. 8.4).

Схематично реакції послідовного прищеплення ТМС-групи до модельного кластера 0 можна відтворити рівнянням:



де $n=0 \div 11$.

Ентальпія цієї реакції на кожній стадії (за винятком $n=0$) буде залежати не тільки від n , але й від того, в яке положення відносно раніше прищеплених груп вводиться наступна ТМС- група.

На рис.8.4 схематично зображений вигляд зверху кластера (0), цифрами позначена послідовність заміщення атомів водню поверхневих силанолів ТМС групами, а залежність ентальпії реакції (ΔH) від кількості цих груп наведена на рис. 8.5. Значення ΔH розраховувались як різниця сум повних енергій продуктів реакції та вихідних реагентів. За нуль відрахунку прийнята повна енергія кластера 0. Ентальпія реакції при $n=1$ (ΔH_1), тобто при заміщенні одного силанолу в позиції 1 ТМС групою складає - 82 кДж/моль. При введенні другої такої групи в позиції 2 $\Delta H_2 = -130$ кДж/моль. Абсолютне значення ΔH_2 помітно нижче подвоєної величини $|\Delta H_1|$. Це свідчить про те, що між двома прищепленими до поверхні кремнезему триметилсилільними групами, які знаходяться на відстані 14,3 Å, існує досить помітна відштовхуюча взаємодія, яку приблизно можна оцінити як $|2\Delta H_1 - \Delta H_2| = 54$ кДж/моль. Таке велике значення величини енергії латеральної взаємодії можна пояснити скінченністю кластера, що моделює фрагмент досліджуваної поверхні. Заповнення позиції 3, що знаходиться на однакових відстанях від позицій 1 та 2, дає $\Delta H_3 = -175$ кДж/моль.

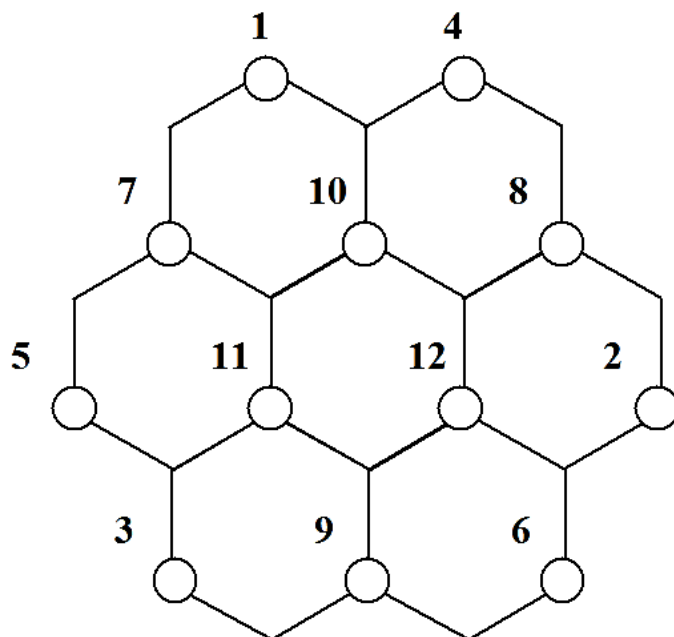


Рис. 8.4. Вид зверху кластера (0). Кільцями позначені місця локалізації ТМС груп, а цифрами послідовність їх прищеплення до поверхні кремнезему

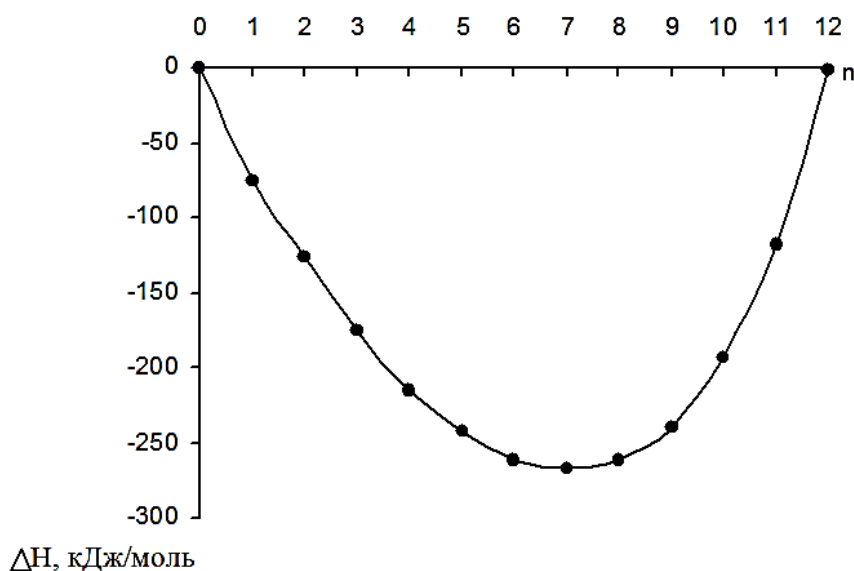


Рис. 8.5. Залежність ентальпії реакції (ΔH) послідовного силілювання поверхні кремнезему від кількості привитих ТМС- груп (n)

У межах моделі, що розглядається, заповнювались позиції 4, 5 та 6. Це призводить до появи трьох ізольованих пар ТМС груп, в кожній з яких відстань між ними мінімально можлива. Мінімум кривої залежності ΔH від n досягається при $n=7$, тобто при такому ступені заповнення, за якого біля кожної ТМС групи є по два аналогічних сусіди. Значення ΔH в мінімумі складає -262 кДж/моль, що в перерахунку на одну ТМС групу дає величину ≈ -37 кДж/моль, досить близьку до експериментально вимірної теплоти реакції силілювання поверхні

кремнезему триметилхлорсиланом, яка за літературними даними складає -42 кДж/моль. При подальшому заповненні позицій ($n=8\div 12$) значення $\Delta H_8 - \Delta H_{12}$, залишаючись негативними, зменшуються за абсолютною величиною. Таке зменшення особливо помітне при $n=10$ (число найближчих сусідів ТМС груп складає 4), $n=11$ (5 сусідніх ТМС груп) та при $n=12$ (усі шість найближчих місць вже зайняті ТМС групами).

Показана модель поетапного силілювання поверхні кремнезему разом з наочністю і послідовністю підходу не позбавлена деяких недоліків. Шляхи їх усунення очевидні й пов'язані із значним зростанням об'єму розрахунків, які призведуть лише до незначних змін чисельних значень ΔH_n , без зміни методології самого підходу до співставлення теоретично розрахованих ентальпій поверхневих реакцій з експериментально вимірними. Покращення моделі передбачає, перш за все, оптимізацію просторової будови кластерів при збільшенні кількості ТМС груп. Це повинно призвести до деякого зниження нижньої частини кривої, що наведена на рис. 8.5, без зміни положення її мінімуму при $n=7$. Можна також прийняти до уваги і можливе незначне спотворення кремній-кисневого каркасу, що відбувається при заміні атомів водню поверхневих силанолів на триметилсилільні групи. Безперечно, що використання кластерів більших розмірів дасть точнішу інформацію про залежність теплоти реакції силілювання від послідовності прищеплення триметилсилільних груп до поверхні кремнезему.

Для співставлення теоретично розрахованої теплоти реакції, що перебігає на поверхні твердого тіла, з експериментально вимірною не достатньо обмежитися розглядом взаємодії тільки з одним центром. Обумовлено це тим, що в процесі реакції кожна наступна молекула взаємодіє вже з іншою речовиною, яка відрізняється від тієї, з якою прореагували попередні молекули. Такий висновок можна зробити із наведеного вище рівняння взаємодії триметилхлорсилану з модельним кластером 0. На нашу думку, в таких випадках необхідно кожен раз будувати залежності ΔH від n , які не завжди мають вигляд кривої, що наведена на рис. 8.5. Прямі розрахунки показують, що для заміщуючих груп, що займають площу, близьку до площі,

яку займає силанольна група, крива ΔH_n (n) поступово виходить на горизонтальну ділянку вже для $n=5-8$. Це свідчить про те, що енергія взаємодії між ними має той же порядок, що і енергія взаємодії між поверхневими силанольними групами.

8.3. Гідрофобно-гідрофільні властивості триметилсилільованої поверхні кремнезему

Ефективність практичного застосування високодисперсних кремнеземів визначається глибиною розуміння природи хімічних та фізичних процесів, що відбуваються на його поверхні. Найбільш суттєвим засобом цілеспрямованої зміни її властивостей є хімічна модифікація за допомогою хемосорбції різноманітних сполук.

В публікаціях, присвячених гідрофобізації діоксиду кремнію стверджується, що при хемосорбції триметилхлорсилану утворюється покриття, здатне повністю блокувати поверхню кремнезему від проникнення молекул води. Пізніші дослідження змусили дещо переглянути ці уявлення.

Слід зазначити, що гідрофільність гідроксильованої поверхні діоксиду кремнію добре узгоджується з розподілом електростатичного потенціалу (ρ_c), що виникає поблизу атомів поверхневих функціональних груп та твердотільної підкладки. Слід нагадати, що під електростатичним потенціалом у теорії реакційної здатності розуміють енергію взаємодії пробного одиничного позитивного заряду з довільною молекулярною системою, що має неоднорідний електронний розподіл. Потім цей підхід було застосовано для пояснення адсорбційних властивостей повністю хлорованої, амінованої, гідрованої і триметилсилільованої поверхні кремнезему. Однак в цих роботах зовсім не досліджено питання зв'язку розподілу ЕСП з адсорбційними властивостями прищепленого шару, що містить функціональні групи різної природи. Важливість його розгляду обумовлена тим, що шар молекул, ковалентно закріплений на поверхні будь-якого твердого тіла, зокрема кремнезему, завжди поліфункціональний, оскільки в ньому звичайно

знаходяться, крім прищеплених, також і вихідні функціональні групи. Одержання монофункціонального шару в результаті реакції силанування практично неможливо, що обумовлено виникаючими стеричними труднощами, енергетичною неоднорідністю активних центрів поверхні та низкою інших факторів різного ступеня важливості. До того ж, як уже зазначалось, реакції на поверхні твердого тіла у газовій фазі перебігають дещо інакше, ніж у розчині, а саме, кожна наступна молекула взаємодіє, по суті, вже не з тією ж речовиною, з якою прореагувала попередня. При цьому важливу роль відіграє і топографія закріплених груп, взаємний вплив поверхневих сполук та їх взаємодія з підкладкою.

У нашій роботі напівемпіричним методом квантової хімії розглянута електронна будова низки кластерів, що моделюють найхарактерніші ділянки поверхні гідроксильованого, повністю триметилсилільованого кремнеземів, а також кремнеземів із змінною кількістю гідроксильних та триметилсилільних груп. Вихідна немодифікована поверхня гідроксильованого кремнезему передавалась кластером $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{12}(\text{Si}^*)_{24}$ (0), структура якого відповідає грані β -кристобаліту. Кластер, що відтворює повністю триметилсилільовану поверхню (TMC-SiO₂) кремнезему, утворювався з кластера (0) заміною водневих атомів всіх силанолів на $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Поверхні, що реалізуються за неповної заміни цих водневих атомів TMC групами, репрезентувались кластерами складу $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{12-n}(\text{Si}^*)_{24}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$ де $n=1 \div 11$. Вплив відкинутої частини кристалічної ґратки враховувався уведенням псевдоатомів (Si*) по периферії кластерів, що стикується з об'ємною фазою підкладки.

Нумерація позицій розміщення функціональних груп на поверхні кремнезему і зображення площин, в яких проводилась побудова розподілу потенціалу, показана на рис. 8.6. На рис. 8.7 наведено кластер 1, що моделює поверхню кремнезему з одною TMC групою у положенні 4 (див. рис. 8.6) в оточенні 11 силанолів.

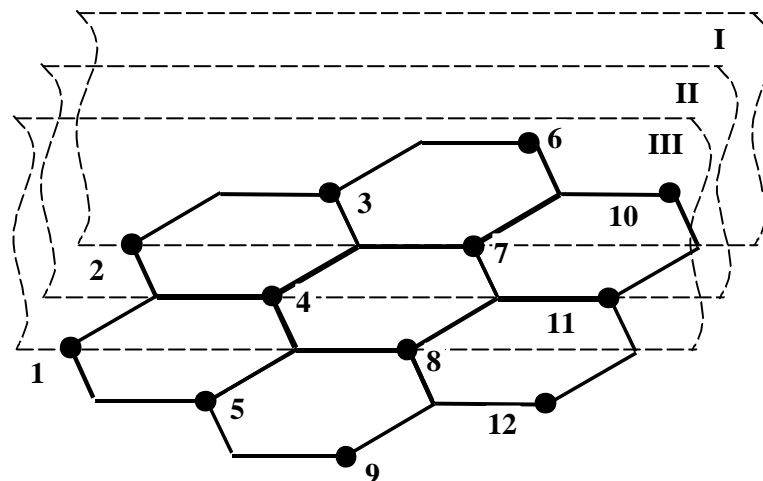


Рис. 8.6. Нумерація позицій розміщення функціональних груп на поверхні кремнезему і зображення площин, в яких проводилась побудова електростатичного потенціалу

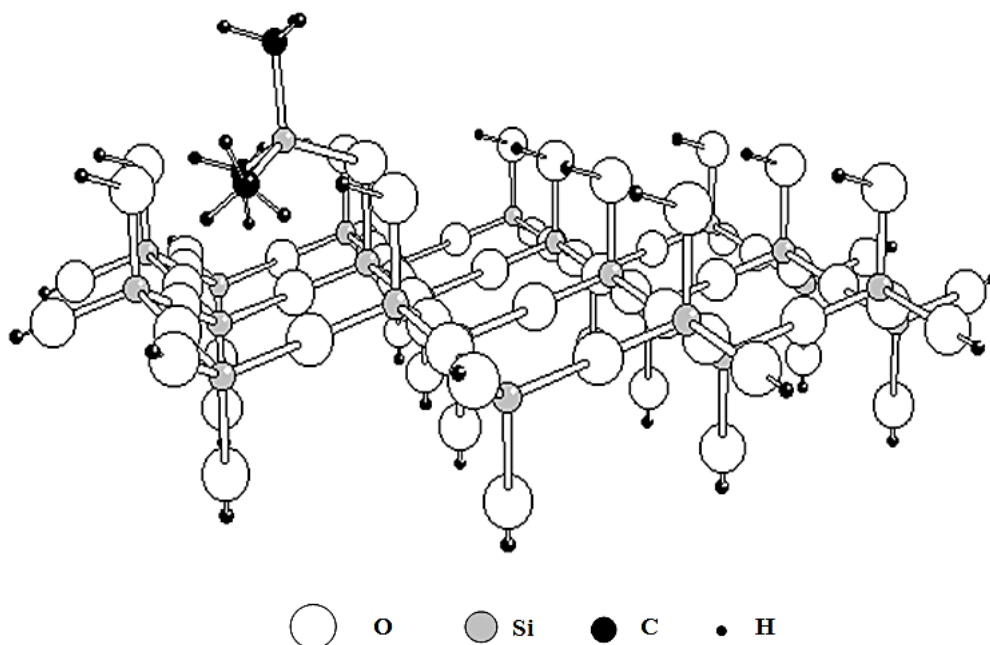


Рис. 8.7. Кластер 1, що моделює поверхню кремнезему з однією ТМС-групою в оточенні 11 термінальних гідроксилів

Така ситуація виникає на початкових стадіях силілювання поверхні кремнезему або при істотному дефіциті модифікуючого силану в реакційному об'ємі. Характерним для розподілу потенціалу (див. рис. 8.8) в площині II (див. рис. 8.6), що проходить перпендикулярно до площини гідроксильованих атомів кремнію через ланцюжок зв'язків Si_(кр.)-O-Si-C-H ТМС групи, є наявність спільної області негативних значень ЕСП, що локалізована в околі атомів кремнію та вуглецю прищепленої групи. Формування цієї області обумовлено

негативними зарядами атомів вуглецю ТМС групи, атома $O_{(4)}$, а також внесками від оточуючих силанольних груп. Мінімум ЕСП біля атома $O_{(4)}$ сягає величини -113 кДж/моль, що помітно нижче, ніж в околі атомів кисню силанольних груп у кластері 1 або в кластері 0. Дані про розподіл електростатичного потенціалу свідчать, що при адсорбції малих полярних молекул найбільш вірогідні такі місця їх локалізації та орієнтації, при яких позитивно заряджена частина адсорбованої молекули розміщується в області негативних, а негативно заряджена – в області позитивних значень потенціалу. При цьому можливе проникнення електродонорної групи або атома в координаційну сферу атома кремнію, що несе ТМС групу, біля якої потенціал має високі позитивні значення, а протон адсорбованої молекули розміщується в околі $O_{(4)}$ в області з негативними значеннями ρ .

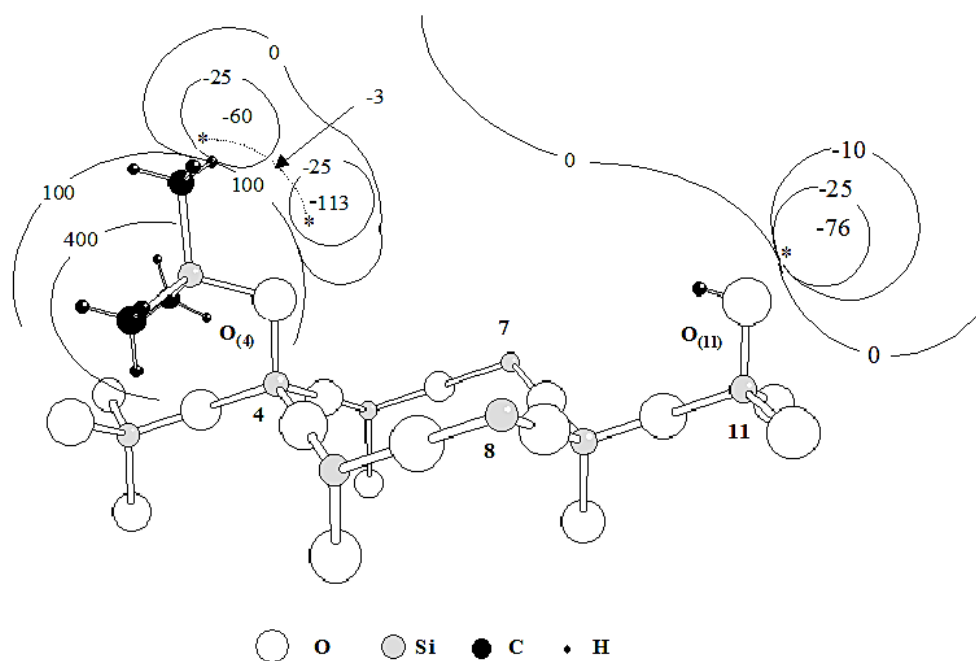


Рис. 8.8. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж·моль) в площині Π для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 1

Порівняння розподілів потенціалу біля атомів $O_{(4)}$ і $O_{(11)}$ дає підставу вважати, що енергія утворення комплексів за участю триметилсилільованого атома кремнію буде вищою, ніж для гідроксильованого. Важливо зауважити, що прищеплена ТМС група не може зв'язувати воду водневим зв'язком, в якій за протонодонор служить поверхнева функціональна група. Цим можна

пояснити відомий експериментальний факт, що загальна кількість води, яка утримується при такій модифікації, зменшується.

Проаналізуємо розподіл ЕСП в площині I, яка паралельна до площини II і віддалена від неї на 2,69 Å (див. рис. 8.9). Вона проходить через дві гідроксильні групи (місця 2 і 7), які розташовані на відстані 5,38 Å від прищепленої ТМС-групи. Особливо відчутний вплив ТМС групи на розподіл потенціалу в околі силанолу в положенні 2. Область негативних значень ρ в околі атома $O_{(2)}$ набагато менша за своїми розмірами, ніж у випадку гідроксилільованого кремнезему, а мінімум потенціалу в ній дорівнює лише -38 кДж/моль.

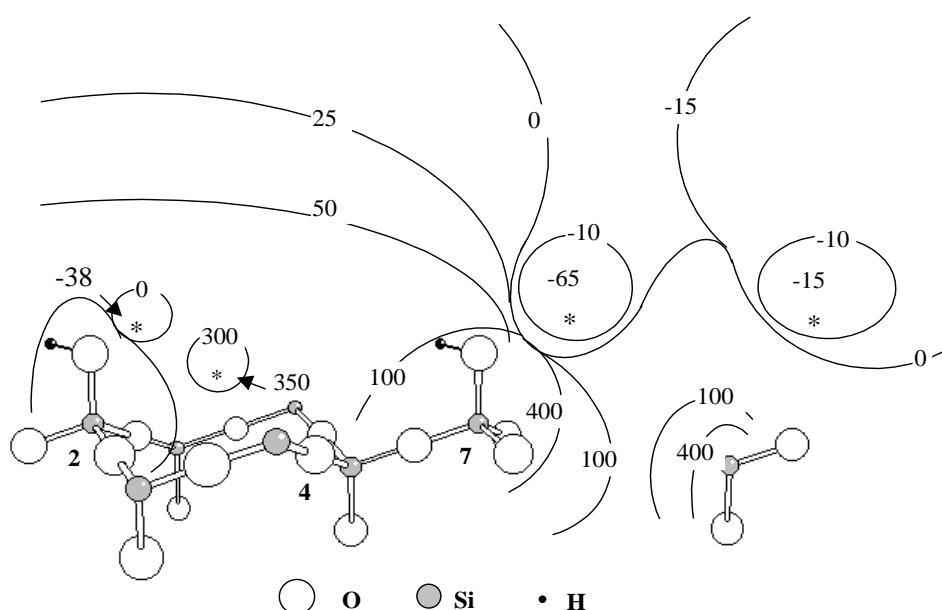


Рис. 8.9. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж·моль⁻¹) в площині I для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером I

Також існує компактна область позитивних значень потенціалу, що виникає завдяки близькому розташуванню метильної групи ТМС радикалу. Розподіл потенціалу біля силанолу в позиції 7 залежить від наявності у позиції 4 ТМС групи, хоч і не в такій мірі, як для гідроксилу в позиції 2. Загальні риси розподілу ρ в околі атома $O_{(7)}$ саме такі, як і для гідроксилільованого кремнезему. Це свідчить про можливість утворення адсорбційних комплексів малих електронно- і протондонорних молекул з деякими поверхневими силанолами частково триметилсилільованої поверхні такого ж типу, як і для

гідроксильованого кремнезему. Однак за цих умов властивості гідроксильних груп змінюються.

У рамках обмеженої кластерної моделі поверхні (12 місць), що розглядається, дві ТМС групи слід розташувати, наприклад, в позиціях 1 і 10, а три – в позиціях 1, 6 і 12.

Розподіл потенціалу в кластері 2, який моделює ділянку поверхні з двома ТМС групами, докорінно відрізняється від розглянутого вище.

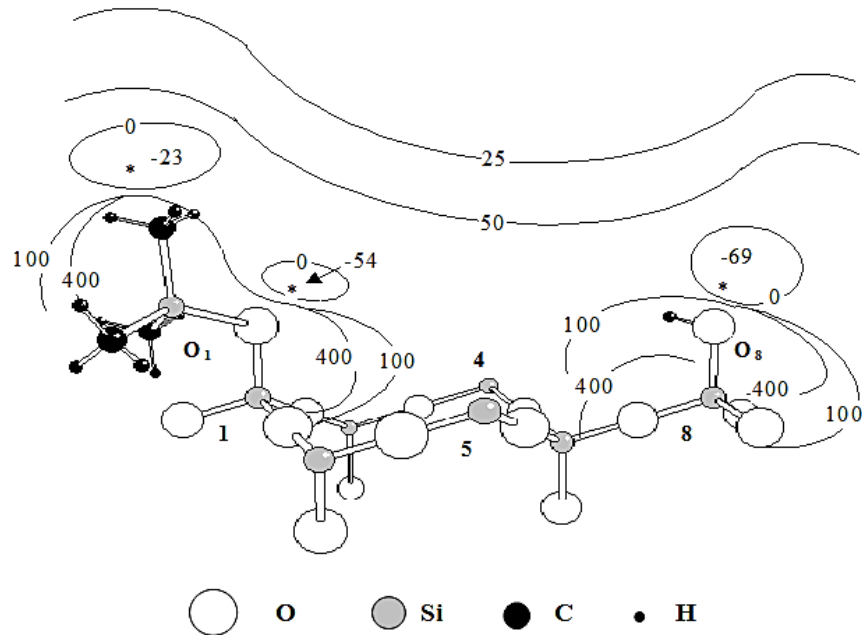


Рис. 8.10. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж·моль⁻¹) в площині III для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 2

З рис. 8.10 видно, що в околі ТМС групи, яка прищеплена в положенні 1, відсутня єдина область негативних значень ρ , а мінімуми біля атомів вуглецю і $O_{(1)}$ не такі глибокі, як у випадку кластера 1. Все це свідчить про вплив ТМС групи, яка прищеплена в положенні 10. Вона також впливає і на розподіл потенціалу в районі гідроксильної групи. Найбільш відчутний цей вплив у околі силанолу в положенні 7, який знаходиться поруч з ТМС групою (див. рис. 8.11). Він виражається у зменшенні розмірів областей негативних значень потенціалу і в появі максимуму потенціалу, який локалізований не в околі ядер атомів, а на відстані в 3,5 Å від гідроксильованого атома кремнію. Наявність максимумів такого типу було вже відзначено для повністю

триметилсилільованої поверхні кремнезему, тобто типові властивості такої поверхні починають виявлятися на ранніх стадіях реакції силілювання.

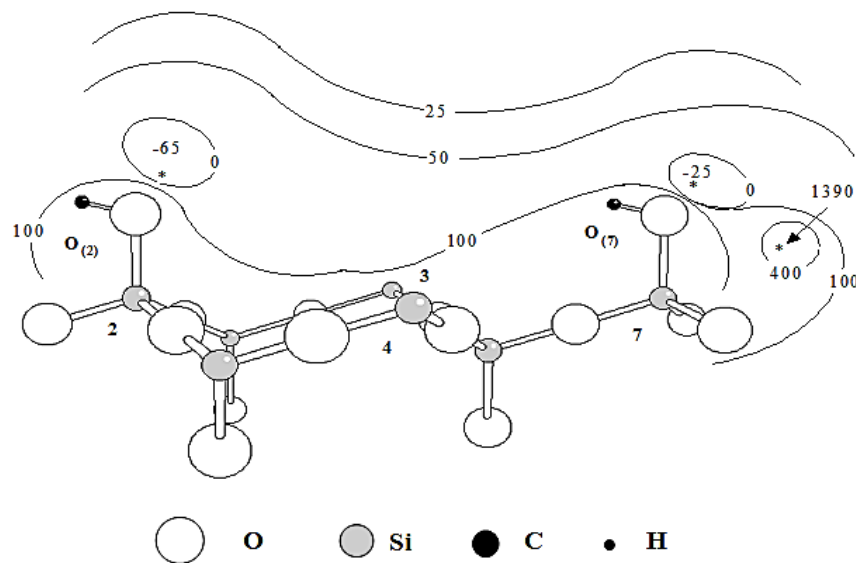


Рис. 8.11. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж·моль) в площині I для поверхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 2

Якщо для поверхонь, які модельовані кластерами 0 і 1, характерні протяжні області негативних значень потенціалу з поступовим наростанням абсолютної величини у міру наближення до точки мінімуму, то для поверхні, яка представлена кластером 2, типова наявність біля атомів кисню функціональних груп, компактних відносно невеликих за розмірами областей негативних значень ρ з великим градієнтом. Така тенденція простежується і для кластерів з $n = 4-8$. Для кластера з дев'ятьма ТМС групами (силанольні групи залишаються тільки в місцях 4,7 і 8), який моделює ділянку поверхні із трьома гідроксилами, що оточені ТМС групами, область негативного потенціалу поблизу атома $O_{(7)}$ надзвичайно мала, а біля атома $O_{(2)}$ цілком відсутня (рис. 8.12). Поблизу атома вуглецю триметилсилільної групи формується область невеликих за абсолютною величиною негативних значень потенціалу, яка характерна для повністю триметилсилільованої поверхні кремнезему. Такий розподіл ρ свідчить про слабе виявлення властивостей, які типові для силанолів в околі ТМС груп.

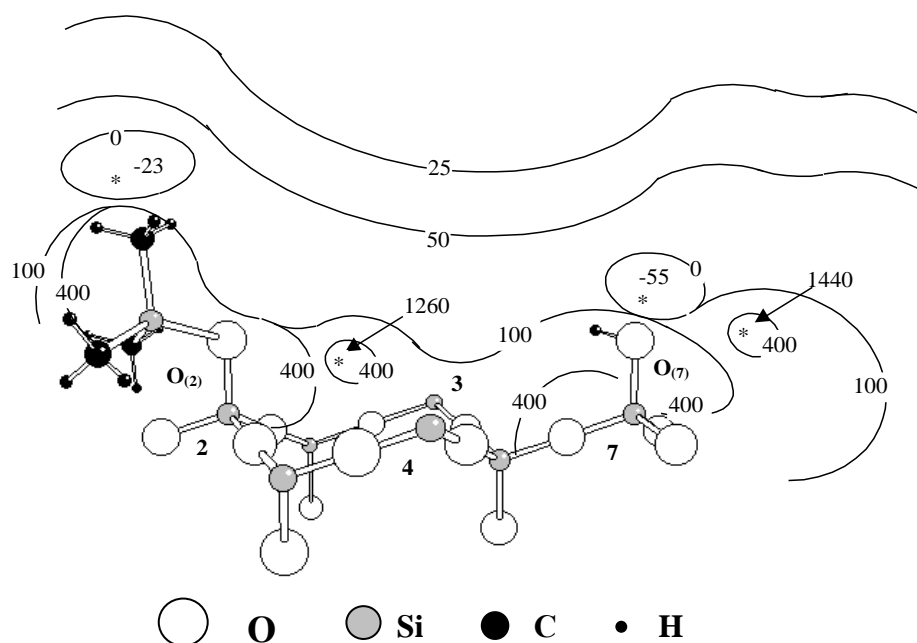


Рис. 8.12. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж·моль⁻¹) в площині I для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 9 з дев'ятьма триметилсилільними групами (гідроксильні групи в позиції 4, 7 та 8)

Таким чином, частково триметилсилільовану поверхню кремнезему можна віднести до бімодальної фази, в якій одночасно знаходяться функціональні групи двох типів: гідрофобна (ТМС) і гідрофільна (силаноли). На всіх стадіях прищеплення ТМС груп (від $n=0$ до $n=12$) на поверхні завжди є компактні, відносно невеликі області негативних значень ρ , які визначають її гідрофільність. Вони не зникають навіть при великих концентраціях ТМС груп.

До того ж, при зростанні n області негативних значень потенціалу (-26 кДж/моль) формуються в околі ТМС - груп. Це дає підставу вважати, що навіть повністю триметилсилільовану поверхню кремнезему можна умовно вважати гідрофобною. Слід також зауважити, що на початкових стадіях триметилсиліювання поверхні кремнезему, її гідрофільність навіть зростає, про що свідчить наявність більш глибоких мінімумів негативних значень потенціалу в порівнянні з повністю гідроксильованим кремнеземом.

Аналіз будови низки кластерів, що моделюють найхарактерніші ділянки поверхні гідроксильованого, повністю триметилсилільованого кремнеземів, а також поверхні зі змінною кількістю гідроксильних та триметилсилільних груп напівемпіричним методом квантової хімії дозволив встановити, що на

початкових стадіях силілювання поверхні кремнезему її гідрофільність зростає, що обумовлено утворенням області негативних значень ЕСП, локалізованої в околі атомів кремнію прищепленої групи. Збільшення кількості ТМС-груп у кластері супроводжується зменшенням розмірів області негативних значень потенціалу і появою максимуму позитивного потенціалу, який локалізується на відстані в 3,5 Å від гідроксильованого атома кремнію, що характерно також для повністю триметилсилільованої поверхні SiO₂. Це свідчить про те, що гідрофобні властивості поверхні починають виявлятися на ранніх стадіях реакції силілювання поверхні кремнезему.

Висновки

1. Гідрофобізація поверхні кремнезему внаслідок хемосорбції триметилсилільних груп різко зменшує її здатність сорбувати полярні молекули незалежно від їхньої стереохімії та електронодонорних властивостей.

2. У розподілі електростатичного потенціалу триметилсилільованої поверхні кремнезему біля входу в гексагональні порожнини утворюються локальні області з аномально високими позитивними значеннями потенціалу на достатньо великих відстанях від атомів кремнію.

3. Ентальпія реакції послідовного прищеплення ТМС-групи до модельного кластера на кожній стадії (за винятком n=0) залежить не тільки від кількості хемосорбованих груп, але й від того, в яке положення відносно раніше прищеплених груп вводиться наступна ТМС-група.

4. При великій концентрації хемосорбованих триметилсилільних груп в околі них утворюються компактні області з негативним електростатичним потенціалом. Це дає підставу вважати, що навіть повністю триметилсилільовану поверхню кремнезему можна умовно вважати гідрофобною.

5. На початкових стадіях силілювання поверхні кремнезему її гідрофільність зростає, що обумовлено утворенням області негативних значень ЕСП, локалізованої в околі атомів кремнію прищепленої групи.

Література

1. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. и др. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. – Киев: ВЕК+, 1999. –237 с.
2. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - Киев: Наук. думка, 1992.- 247 с.
3. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. - М.: Мир, 1982. - Ч. 1, 2. – 1127 с.
4. Миронюк И.Ф., Лобанов В.В., Огенко В.М. Электростатический потенциал и адсорбционные свойства триметилсилилированной поверхности кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. –2000, -36, №5. –С.291-295.
5. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Огенко В.М. Гідрофобно-гідрофільні властивості частково триметилсилілюваної поверхні кремнезему // Фізика і хімія твердого тіла. –2000. –1, №2. –С. 177-184.
6. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Огенко В.М. Енергетика реакцій послідовного силілювання поверхні кремнезему // Укр. хім. журн.- 2000. –66, №12. -С. 91-94.
7. Гончарук О.В., Паховчишин С.В., Гунько В.М., Зарко В.І., Миронюк І.Ф., Чуйко О.О. Роль структурно-механічного бар'єру в водних дисперсіях гідрофільно/гідрофобного кремнеземів // Укр. хім. журн. –2001. –67, № 1. -С. 36-39.

Контрольні запитання

1. Яка відмінність у розподілі електростатичного потенціалу триметилсилілюваної поверхні кремнезему в порівнянні з розподілом гідроксилуваної поверхні?
2. Яку функцію виконують наночастинки гідрофобного кремнезему в складі «сухої води»?
3. Чому ентальпія реакції послідовного силілювання поверхні кремнезему залежить від кількості привитих ТМС-груп?

4. Чому повністю триметилсилільовану поверхню можна тільки умовно вважати гідрофобною?
5. Причина зростання гідрофільності поверхні кремнезему на початкових стадіях її триметилсилілювання.

Тестові завдання

1. Внаслідок хемосорбції триметилсилільних груп відбувається ... поверхні кремнезему.

- а) коагуляція;
- б) гідрофобізація;
- в) дезструкція;
- г) сольватація.

2. Біля входу в гексагональні порожнини триметилсилільованої поверхні кремнезему утворюються:

- а) локальні області з аномально високим позитивним значенням потенціалу;
- б) локальні області з аномально високим негативним значенням потенціалу;
- в) широкі області з аномальним значенням потенціалу;
- г) локальні області з нульовим значенням потенціалу.

3. Як називають воду, краплі якої оточені шаром ТМС-SiO₂ і не виявляють слильності до коагуляції?

- а) мінеральна вода;
- б) «важка» вода;
- в) «мертва» вода;
- г) «суха» вода.

4. За допомогою якої реакції можна перетворити вихідну гідрофільну поверхню кремнезему у повністю або частково гідрофобну ?

- а) силілюванням триметилхлорсиланом;
- б) діазотуванням;
- в) реакцією «срібного дзеркала»;
- г) висолюванням.

5. Поверхня дисперсних кремнеземів у структурному аспекті схожа з гранями:

- а) алмазу;
- б) корунду;
- в) β -кристобаліту;
- г) α - Fe_2O_3 .

6. Ентальпія реакції послідовного силілювання на кожній стадії (крім $n=0$) буде залежати від:

- а) тільки від n ;
- б) n і воложення відносно раніше прищеплених ТМС-груп;
- в) n , температури і воложення відносно раніше прищеплених ТМС-груп;
- г) на кожній стадії враховуватимуться різні параметри.

7. Мінімум кривої залежності ΔH від n досягається при:

- а) $n=1$;
- б) $n=3$;
- в) $n=5$;
- г) $n=7$.

8. Найнижче значення ентальпії реакції послідовного силілювання складає:

- а) -1131 кДж/моль;
- б) -262 кДж/моль;
- в) -37 кДж/моль;
- г) -175 кДж/моль.

9. При великій концентрації хемосорбованих триметилсилільних груп в околі них утворюються компактні області з:

- а) аномально високим позитивним електростатичним потенціалом;
- б) позитивним електростатичним потенціалом;
- в) негативним електростатичним потенціалом;
- г) нульовим електростатичним потенціалом.

10. Повністю триметилсилільовану поверхню можна умовно вважати:

- а) гідрофільною;
- б) гідрофобною;

в) деструктивною;

г) непридатною для використання.

11. На початкових стадіях силілювання поверхні кремнезему її гідрофільність:

а) зростає;

б) знижується;

в) мало змінюється;

г) різко знижується, а згодом зростає.

Відповіді:

1. б

7. г

2. а

8. б

3. г

9. в

4. а

10. б

5. в

11. а

6. в