

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису

УДК 541.183

ЖМУДЬ Борис Валентинович

ОСОБЛИВОСТІ ПРОТОЛІТИЧНИХ ТА ІОННИХ РЕАКЦІЙ
НА ПОВЕРХНІ ЖОРСТКИХ МАТРИЦЬ

02.00.17 - хімія поверхні

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1996



00754318 (S)

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні НАН України

44.7

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Гуньо Володимир Мусійович

Науковий консультант: кандидат хімічних наук, доцент
Голуб Олесь Андрійович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Єременко Ганна Михайлівна

кандидат фізико-математичних наук
Разілов Ілля Олексійович

Провідна організація: Інститут сорбції та проблем
ендоекології НАН України

Захист відбудеться "28" березня 1996 р. о 14 год на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01 в Інституті
хімії поверхні НАН України, Київ 252022, пр. Науки, 31.

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

Автореферат розіслано "23" лютого 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Г. Приходько ПРИХОДЬКО Г.П.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Глибоке розуміння факторів, що впливають на властивості протолітичних та іонних реакцій лігандів, прищеплених до поверхні твердих тіл, є дуже важливим для визначення шляхів розробки нових сорбентів і хроматографічних матеріалів. Серед теоретичних методів, що традиційно застосовуються для вивчення хімічних реакцій на поверхні твердих тіл, слід виділити методи хімічної термодинаміки і кінетики, які дозволяють на підставі невеликої кількості характеристичних параметрів - констант швидкості і констант рівноваги - із задовільною точністю моделювати поведінку складних гетерофазних систем. Ці методи дають можливість намітити найбільш імовірні шляхи хімічних перетворень і розрахувати склад реакційної системи в будь-який момент часу. Крім того, слід згадати методи квантової хімії, що дозволяють розрахунковим шляхом отримати інформацію щодо молекулярної структури та енергетики поверхні.

В дисертації продемонстровано можливості застосування узагальненого закону діючих мас для вивчення протолітичних і іонних реакцій на поверхні жорстких оксидних матриць, що перебувають у контакті з водними розчинами електролітів. Зокрема, обговорюється механізм зарядження поверхні матриць внаслідок адсорбції іонів з розчину та дисоціації поверхневих іоногенних груп, відомий як "регулювання заряду". У подробицях розглядаються ефекти, пов'язані з нерухомістю прищеплених лігандів, просторовою дисперсією діелектричної проникності розчину біля зарядженої поверхні, пористістю та розчинністю матриць, дифузійним контролем швидкості хімічних реакцій тощо. Для демонстрації теоретичних розробок залучаються експериментальні дані щодо властивостей амінополісілоксанів, силкагелю та силкагелю, модифікованого амінопропілтриетоксисиланом (APTES).

Мета роботи. Метою роботи є вивчення особливостей протолітичних і іонних реакцій за участю лігандів, іммобілізованих на поверхні кремнезему та споріднених оксидних носіїв, а також причин впливу іммобілізації на хімічні властивості лігандів.

Наукові завдання роботи:

1. Застосування узагальненого закону діючих мас для опису протолітичних і іонних рівноваг на поверхні твердих тіл при врахуванні одного чи декількох специфічних поверхневих ефектів. Дослідження впливу іммобілізації на хімічні властивості іммобілізованих лігандів.
2. Застосування моделі "регулювання заряду" для вивчення протолітичних і іонних реакцій на границі розподілу "сорбент-розчин".
3. Вивчення регулювання заряду при наявності просторової дисперсії діелектричної проникності розчину біля поверхні.
4. Вивчення регулювання заряду у випадку поруватих матриць; розрахунки функцій розподілу поверхневої густини заряду і поверхневого потенціалу за розмірами пори.
5. Інтерпретація результатів титриметричних експериментів при врахуванні ефектів гідроксилування і розчинності поверхні.
6. Теоретичне обґрунтування метода "титрування масою".
7. Застосування моделі напів-нескінченної дифузії із зв'язуванням адсорбату для опису кінетики адсорбції на поверхні поруватих матриць.
8. Синтез і фізико-хімічне дослідження властивостей поруватих амінополісилоксанових матриць, які були обрані як об'єкт для ілюстрації застосування чи перевірки теоретичних розробок; розрахунки складу їх поверхні з кривих титрування і комп'ютерне моделювання структури поверхневого шару.

Наукова новизна роботи. Вперше на базі узагальненого закону діючих мас продемонстровано єдиний підхід до інтерпретації протолітичних і електрокінетичних властивостей модифікованих поверхонь; доведено, що саме іммобілізація лігандів викликає зсув констант рівноваги їх реакцій порівняно з вільними лігандами; вивчено вплив просторової дисперсії діелектричної проникності розчину біля зарядженої поверхні на рівноважний стан поверхневих реакцій; визначено важливу роль процесів розчинення і гидроксилування матриць, і побудовано термодинамічні моделі цих процесів; обґрунтовано метод "титрування масою"; синтезовано і досліджено пористі амінополісилоксани, запропоновано ефективні методи обробки результатів їх рН-потенціометричного титрування, із застосуванням яких отримано унікальну інформацію щодо складу поверхні, позиції ізоелектричної точки, розподілу поверхневого заряду та потенціалу; запропоновано кінетичну модель адсорбції неорганічних кислот на поруватих амінополісилоксанах; розглянуто можливість існування водневих зв'язків на поверхні APTES-модифікованих кремнеземів.

Перспективним науковим напрямом, що було розвинуто в дисертації, є термодинамічне моделювання протолітичних та іонних реакцій на поверхні жорстких матриць, що перебувають у контакті з розчинами електролітів, при врахуванні специфічних поверхневих ефектів.

Об'єкти і методи дослідження. Було досліджено реакції, що відбуваються на поверхні чистого кремнезему, APTES-модифікованого кремнезему, полі(3-амінопропіл)силоксанів і змішаних полі(3-амінопропіл,метил)силоксанів під час контакту з водними розчинами електролітів, зокрема протонування основних центрів, дисоціація кислотних центрів, асоціація з проти-іонами, гідроліз силоксанових

зв'язків (гідроксилювання) і розчинення. Синтезовані спеціально для перевірки деяких теоретичних розробок поруваті амінополісілоксанові матриці було вивчено з використанням широкого спектра сучасних фізико-хімічних методів, серед яких адсорбція і капілярна конденсація азоту, гравіметрія, електрофорез, елементний аналіз, ІЧ-спектроскопія, термодесорбційна мас-спектрометрія, рН-потенціометричне титрування, термічний аналіз та інш. Виходячи з кривих титрування і електрофоретичної рухомості, на підставі розроблених термодинамічних моделей, було розраховано константи рівноваги поверхневих реакцій, заряд і склад поверхні при різних рН і іонній силі розчину, функції розподілу густини заряду і електростатичного потенціалу по поверхні, розчинність матриць тощо. На основі розробленої кінетичної моделі було відтворено кінетичні криві адсорбції хлорводневої кислоти на амінополісілоксанах і розраховано коефіцієнт дифузії кислоти в порах. З використанням комплексу програм PC-Model, HyperChem та MORAC було виконано комп'ютерне моделювання структури поверхневого шару в амінокремнеземах.

Практичне значення результатів роботи. Одержані результати дозволяють інтерпретувати експериментальні дані на якісно новому рівні, чим сприяють більш глибокому розумінню факторів, що обумовлюють властивості іммобілізованих лігандів. Зокрема, вони дозволяють оцінити кількість і розрахувати константи рівноваги поверхневих реакцій у конкретній системі, визначити позицію ізоелектричної точки, заряд та потенціал поверхні носія, склад та адсорбційну ємність поверхневого шару, швидкість вилучення бажаного компонента з розчину, тощо.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Термодинамічний опис протолітичних та іонних реакцій за участю лігандів, іммобілізованих на поверхні жорстких матриць, при врахуванні одного чи декількох специфічних поверхневих ефектів, що мають місце при контакті поверхні з водними розчинами електролітів. Фізичні аспекти впливу іммобілізації на хімічні властивості іммобілізованих лігандів.
2. Характер впливу просторової дисперсії діелектричної проникності розчину поблизу зарядженої поверхні на рівноважний стан іонних реакцій на поверхні.
3. Функція розподілу поверхневої густини заряду і поверхневого потенціалу по поверхні в моделі "регулювання заряду".
4. Теоретичне обґрунтування методу "титрування масою".
5. Термодинамічна модель гідроксилювання поверхні і розчинення кремнезему.
6. Кінетична модель адсорбції неорганічних кислот на поруватих амінополісилоксанах.
7. Результати фізико-хімічного дослідження поруватих амінополісилоксанів.

Апробація роботи. Включені до дисертації результати досліджень доповідалися на Українсько-американській школі з хімії та фізики поверхні (Київ, 4-10 вересня 1994 р.), XIII European Chemistry at Interfaces Conference (Kiev, September 11-16, 1994) та Daimler-Benz Scholars Meeting (Berlin bei Bernau, September 8-10, 1995).

Публікації та внесок автора. В дисертації узагальнено результати досліджень, які було виконано з 1991 по 1995 рік та опубліковано в 12 наукових працях, перелік яких наведено в кінці автореферату.

Всі теоретичні результати і значну частину експериментальних результатів було отримано безпосередньо автором дисертації. Дослідження поруваної структури матриць за методом адсорбції та капілярної конденсації азоту було виконано у співпраці з Dr. J. Sönnfeld'ом, дані з термодесорбційної мас-спектрометрії були отримані Dr. D. Berg'ом, калориметрії - Dr. W. Ludwig, і синтез декількох зразків пористих кремнеземів був виконаний А. Seidel'ем (Інститут фізичної хімії, університет ім. Фрідріха Шіллера, Німеччина). Частину результатів з молекулярно-механічного моделювання водневих зв'язків на поверхні амінокремнеземів було отримано у співпраці з к.х.н., доц. О.І. Зубенко (хімічний факультет, університет ім. Тараса Шевченка). Кластерна модель кремнезему була розроблена к.ф.-м.н. В.В. Дудніком (ІХП НАН України).

Загальна постановка і обґрунтування завдань досліджень, узагальнення результатів, висновки дисертації та положення, які виносяться на захист, належать автору дисертації.

Ця робота була частково підтримана Міжнародним науковим фондом (ISF) через надання індивідуального гранта, Міжнародною Соросівською програмою підтримки освіти в галузі точних наук (ISSEP) через надання гранта PSU053046 та Daimler-Benz Foundation через надання стипендії на термін стажування автора в університеті ім. Фрідріха Шіллера.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається з трьох розділів, кожен з яких містить декілька підрозділів, висновків, глосарію та списку літератури. Повний обсяг роботи складає 120 сторінок. Вона містить 26 рисунків, 8 таблиць та список літератури з 142 назв.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ.

РОЗДІЛ I. У першому розділі розглянуто актуальність проблем, які вирішуються в роботі, визначено мету і основні напрямки роботи, а також окреслено - на підставі огляду літератури - сучасну ситуацію у кожному з цих напрямків. Підкреслено, що у літературі приділяється недостатньо уваги принциповій відмінності реакцій іммобілізованих лігандів від реакцій їх вільних аналогів. Зокрема, типовим є нехтування специфічними поверхневими ефектами, такими як обмежена рухливість прищеплених лігандів, існування подвійного електричного шару, кривизна поверхні, гідроліз поверхні при контакті з водними розчинами та інш. У цьому розділі також зформульовано основні положення, які виносяться на захист.

РОЗДІЛ II. У другому розділі послідовно викладено теоретичні розробки автора щодо зазначених проблем.

1. *Загальний термодинамічний розгляд.* Обґрунтовується застосування узагальненої форми закону діючих мас:

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K_j^0 \exp \left[-S(RT)^{-1} \sum_i \nu_{ij} (\partial \gamma / \partial n_i) \right] \quad (1)$$

щодо реакцій іммобілізованих лігандів; тут x_i - мольна доля і p_i - кількість молів i -го компонента в системі в цілому; ν_{ij} - його стехіометричний коефіцієнт у j -й реакції; K_j^0 - константа рівноваги; S - загальна площа поверхні носія; γ - поверхневий натяг і R - газова константа.

2. *Регулювання заряду для поверхні з іоногенними групами.* При контакті матриць, що містять іоногенні групи, з водними розчинами електролітів основний внесок в поверхневий натяг роблять електростатичні взаємодії, тобто $\gamma \cong F_e$. Припускаючи, що поверхня

заряджується внаслідок реакцій захоплення іонів з розчину і дисоціації поверхневих іоногенних груп, і що в цілому має місце N таких реакцій між Q компонентами, було доведено, що поверхнева густина заряду визначається функцією вигляду

$$\sigma = \sigma(\{A_1\}, \dots, \{A_i\}, [A_i], \dots, [A_{Q,N}], K_1^0, \dots, K_N^0) \quad (2)$$

$$(1 < i < Q - N)$$

де дужки $\{*\}$ означають поверхневу, а $[*]$ - об'ємну концентрацію компонентів. Саме в існуванні співвідношення (2) полягає ідея "регулювання заряду".

3. Вплив іммобілізації на протолітичні властивості лігандів.

Підкреслюється, що іммобілізація обмежує рухомість лігандів, чим впливає на їх статистичні суми і стандартні хімічні потенціали. Інколи ми можемо вважати, що іммобілізований ліганд є "замороженим", і розглядати його як безструктурний активний центр на поверхні. Константа протонування такого ліганда K_p^0 відрізняється від константи протонування його вільного аналога K_p^0 на величину

$$\Delta_p = \lg K_p^0 \cdot \lg K_p^0 \cong 0.434 \hbar \omega / 2k_B T \quad (3)$$

де ω - частота коливань протону, захопленого активним центром, і \hbar - постійна Планка. Оскільки ω звичайно лежить у межах 2500-3700 см^{-1} , тому Δ_p має бути у межах 2,6 - 3,6. Дані табл. 1 підтверджують цей висновок.

Табл. 1. Вплив іммобілізації на константи протонування лігандів.

Ліганд	$\lg K_p^u$	$\lg K_p^0$	Δ_p
$-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	10,2	7,6	2,6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	10,6	8,4	2,2
$-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	10,1	7,7	2,6
$-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	10,6	7,7	3,1
$\equiv\text{SiO}^-$	9,9	7,0	2,9
8-оксихінолін	9,8	7,2	2,6

*Для бідентантних лігандів наведено лише першу константу протонування.

4. Вплив просторової дисперсії діелектричної проникності. Діелектрична проникність розчину поблизу зарядженої поверхні зменшується завдяки ефекту електростатичного насичення відповідно до формули Буса-Кірквуда:

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon(\infty)[1 - \theta(\nabla u)^2](\lambda) \quad (4)$$

де $\epsilon(\lambda)$ - діелектрична проникність розчину біля поверхні; λ - приведена відстань від поверхні; $\epsilon(\infty)$ - проникність основної маси розчину; u - приведений електростатичний потенціал і θ - малий параметр (порядку 0,01). При наявності зазначеного ефекту вільна електростатична енергія одиниці площі поверхні може бути розрахована за формулами: $F_e = F_e^0 + \theta F_e^1$

$$F_e^0 = (1 + 2i)B_1 \int_0^{\infty} (u_0')^2 d\lambda + 2B_2 \int_0^{\infty} [u_0 \operatorname{sh} u_0 - (1 - u_0^2) \operatorname{ch} u_0 + 1] d\lambda \quad (5)$$

$$F_e^1 = B_1 \int_0^{\infty} [2u_0' u_1' - (u_0')^4] d\lambda + 2B_2 \int_0^{\infty} u_0 u_1 \operatorname{ch} u_0 d\lambda$$

$$B_1 = \chi \epsilon_0 \epsilon(\infty) (k_B T)^2 / 2e^2; \quad B_2 = n_0 k_B T / \chi$$

де χ - обернений дебаєвський радіус; e - заряд протону; n_0 - щільність іонів фоновому електроліту; і $u_0(\lambda)$ - незбурений потенціал, що визначається як функція поверхневої густини заряду:

$$u_0(\lambda) = 4 \operatorname{Arth}[\zeta \exp(-\lambda)]$$

$$\zeta = \operatorname{th}[u_0(0)/4] \quad (6)$$

$$u_0(0) = 2 \operatorname{Arsh}(\sigma \chi / 4en_0)$$

а $u_1(\lambda)$ - лінійне збурення, що визначається формулами

$$u_1(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} \zeta^{2n+1} \exp[-(2n+1)\lambda] \quad (7)$$

$$a_{2n+1} = \frac{192J(n) + 4 \sum_{k=0}^{n-1} 2(n-k)a_{2k+1}}{(2n+1)^2 - 1}$$

$$J(n) = n^2 + n(n-1)(2n-1)/6$$

де вільний коефіцієнт a_1 також може бути виражений через поверхневу густину заряду. Множник i у формулах (5) розраховується за формулами

$$i = \frac{\sigma\chi / 2en_0 - \phi(\zeta, \theta)}{4\phi(\zeta)}$$

$$\phi(\zeta, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} b_{2n+1}(\theta)\zeta^{2n+1}$$

$$\phi(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n+1}\zeta^{2n+1}$$

$$b_{2n+1}(\theta) = 4 + \theta \frac{\left[a_{2n+1} + 8 \sum_{k=0}^{n-1} (n-k)a_{2k+1} \right]}{2n+1}$$

$$c_{2n+1} = \frac{1}{2n+1} \left[\frac{1}{2n+1} + 8 \sum_{k=0}^{n-1} \frac{n-k}{2k+1} \right]$$
(8)

Він з'являється тому, що потенціал має бути перенормовано так, щоб одночасно задовольнити граничні умови на поверхні і умову електронейтральності. Підкреслимо, що рівн. (5) можна безпосередньо використовувати для вивчення "регулювання заряду" при наявності просторової дисперсії діелектричної проникності. У тексті дисертації наведено формули, зручні для чисельних розрахунків F_e .

Звичайно, зменшення діелектричної проникності не перевищує декількох процентів, що може помітно впливати лише на константи асоціації поверхневих іонів з проти-іонами з розчину. Константи асоціації зростають відповідно до формули Борна

$$K_j(\varepsilon) = K_j(\varepsilon_{\lambda \rightarrow \infty}) \exp \left[- \frac{\theta \delta e^2 \sigma^2}{(k_B T \varepsilon_0 \chi)^2 \varepsilon_{\lambda \rightarrow \infty}^3} \right]$$
(9)

де $\delta \approx 2 \cdot 10^2$, якщо дисоціація народжує два одновалентних іони.

У дисертації також розглянуто питання щодо впливу просторової дисперсії діелектричної проникності у випадку циліндричної симетрії, яке здається цікавим з точки зору хімії поруватих сорбентів. Зокрема, було доведено, що цей вплив зменшується разом із зменшенням розміру пор. Навпаки, існування щільної частини подвійного електричного шару у цьому випадку стає більш помітним.

Б. *Ефекти, пов'язані з поруватістю матриць.* Для поруватих сорбентів поверхнева густина заряду і поверхневий потенціал залежать від розміру пор. Це стає особливо помітним, коли радіус пор виявляється меншим від оберненого дебаєвського радіусу χ . Було доведено, що коли приведений радіус пор r (добуток радіусу пор на χ) наближається до нуля, поверхнева густина заряду також наближається до нуля (див. рис. 1), тоді як потенціал набуває сталого значення. Математично, це може бути висловлено так:

$$\sigma_p \rightarrow M\rho; \quad u_s \rightarrow YM, \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (10)$$

де M визначається як корінь рівняння

$$P_1 + Q_1 \exp(YM) + R_1 \exp(2YM) = 0, \quad Y = \frac{2e}{k_B T \epsilon_0 \epsilon \chi} \quad (11)$$

а P_1 , Q_1 і R_1 - певні константи, що залежать від складу поверхні і розчину, в контакті з яким вона перебуває. Чисельні розрахунки доводять, що будь-яка поверхня, що заряджається за механізмом "регулювання заряду", прагне бути скоріше ізопотенційною, аніж ізозарядною поверхнею. Але ізопотенціальність виконується лише наближено - потенціал, хоча й слабо, але залежить від розміру пор.

Щоб виявити цю залежність, було використано наближення

$$\exp u_i(\sigma_p) \approx [1 + u_i(\sigma_p) - u_i(\sigma_\infty)] \exp u_i(\sigma_\infty) \quad (12)$$

де u_s - потенціал, σ_p - густина заряду на поверхні пор радіусу ρ , і σ_∞ - у випадку плоскої поверхні. Для поверхні, що містить два типи

активних центрів: кислотні - АН, що здатні до дисоціації, і основні - В, що здатні до приєднання протону, було отримано наближену формулу

$$\sigma_p \cong \frac{\sigma_\infty(1 + \varphi\Phi)}{1 + \varphi\Phi I_0(\rho) / I_1(\rho)} \quad (13)$$

$$\varphi = N_A e^2 (\epsilon_0 \epsilon \chi k_B T)^{-1}$$

$$\Phi = \{BH^+\}_\infty (1 - \{BH^+\}_\infty / c_b^s) + \{A^-\}_\infty (1 - \{A^-\}_\infty / c_a^s)$$

де c_a^s і c_b^s - щільність розташування активних центрів на поверхні, і $\{A^-\}_\infty$ і $\{BH^+\}_\infty$ - поверхневі концентрації відповідних іонів у випадку плоскої поверхні; останні легко можуть бути розраховані. Права частина рівн. (13) залежить від ρ лише через частку бesselових функцій $I_0(\rho) / I_1(\rho)$. При умові $\rho \rightarrow 0$, ми отримуємо

$$\sigma_p \cong \rho \sigma_\infty \frac{1 + \varphi\Phi}{2\varphi\Phi} \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (14)$$

що узгоджується з нашим попереднім висновком відносно асимптотичної поведінки σ_p при $\rho \rightarrow 0$ (див. рівн. (10)).

Якщо $|\varphi\Phi| \ll 1$, ми маємо $\sigma_p \cong \sigma$, і у протилежному випадку

$$\sigma_p \cong \sigma_\infty I_1(\rho) / I_0(\rho) \quad (15)$$

Як показують числові розрахунки, остання формула є майже точною при будь-якому рН за виключенням досить вузької області біля рН_{рзс}.

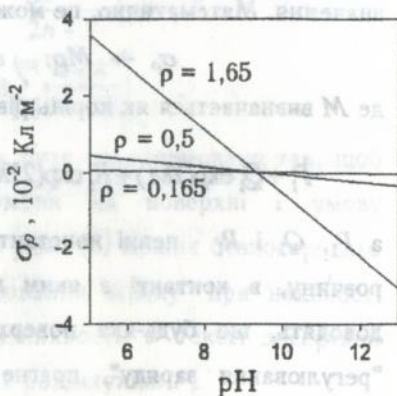
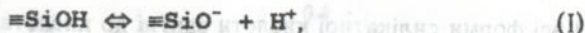


Рис. 1. Типова залежність σ_p від ρ у випадку поруватого сорбенту типу амінополісілоксану.

6. *Гідроліз сілоксанових зв'язків і генерація нових силанолів.* Було запропоновано термодинамічну модель, яка приймає до уваги процеси гідроксилації і розчинення поверхні кремнезему. Припускаючи, що при

досить лужних рН протолітичні властивості поверхні кремнезему обумовлені сукупністю реакцій дисоціації силанолів



гідролізу силоксанових зв'язків



і асоціації поверхневих іонів з проти-іонами з розчину



було отримано формулу, яка описує залежність кількості силанолів від рН розчину та інших факторів:

$$c_a^z = Y \left[1 + \frac{aK_1^{ef}(\sigma_p)}{[\text{H}^+]} \left(1 + \frac{K_3^{ef}(\sigma_p)[\text{Me}^+]}{a} \right) \right] \quad (16)$$

де K_1^{ef} і K_3^{ef} - уявні константи рівноваги реакцій (I) і (III), Y - кількість

силанолів на одиницю площі поверхні у тому гіпотетичному випадку, коли ці реакції відсутні, і $a \cong 55,56$ моль дм^{-3} - "концентрація" води у розведених водних розчинах. На основі рівн. (16) було інтерпретовано результати лужного титрування ряду поруватих силікагелів (див. рис. 2).

Реакцію (II) можна розглядати як попередню стадію розчинення кремнезему.

Припускаючи, що:

а) розчинення відбувається за схемою

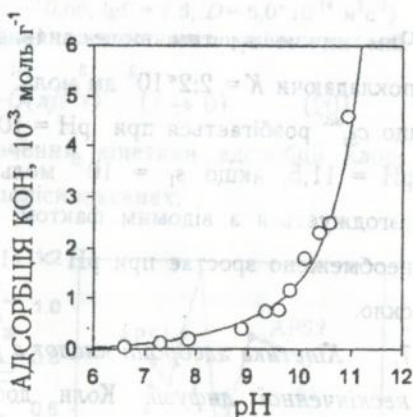
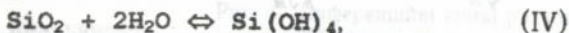
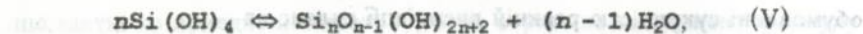
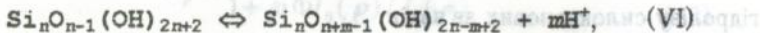


Рис. 2. Крива титрування поруватого силікагелю та їх теоретична апроксимація: (O) - експеримент, (—) - розрахунок (іонна сила 0,01 М; $K_1^0 = 1,5 \cdot 10^{-9}$; $K_3^0 = 28$; $Y = 1,2 \cdot 10^6$ моль м^{-2})

б) силікатна кислота здатна до полімеризації



в) всі форми силікатної кислоти здатні до кислотної дисоціації



і вважаючи, що l може приймати скільки завгодно великі значення, було виведено формулу для розчинності кремнезему як функції рН:

$$c_{\text{SiO}_2}^{\text{sol}} = \frac{s_1}{(1-k/[\text{H}^+]) \left((1-Ks_1)^2 - \frac{k^2}{[\text{H}^+]^2 (1-kKs_1/[\text{H}^+])^2} \right)} \quad (17)$$

де k - константа протолітичної дисоціації силанолів, K - константа полімеризації і s_1 - добуток розчинності мономеру ортосилікатної кислоти. Цікаво, що останній вираз має сингулярність:

$$c_{\text{Si}}^{\text{sol}} \Big|_{[\text{H}^+] = kKs_1} \rightarrow +\infty \quad (18)$$

Чим нижче s_1 , тим вище виявляється рН сингулярної точки. Так, покладаючи $K = 2.2 \cdot 10^3 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1}$ і $k = 1.6 \cdot 10^{-10} \text{ моль дм}^{-3}$, знаходимо, що $c_{\text{Si}}^{\text{sol}}$ розбігається при рН = 10,5, якщо $s_1 = 10^4 \text{ моль дм}^{-3}$, і при рН = 11,5, якщо $s_1 = 10^5 \text{ моль дм}^{-3}$. Існування цієї сингулярності узгоджується з відомим фактом, що розчинність кремнезему майже необмежено зростає при рН > 11, коли утворюється так зване рідке скло.

7. *Кінетика адсорбції кислот з розчинів: Застосування моделі напів-нескінченної дифузії.* Коли досить велика кількість адсорбенту приводиться у контакт з розчином адсорбату, концентрація адсорбату $c(t)$ у розчині буде убувати з часом t , оскільки має місце адсорбція. Застосовуючи модель напів-нескінченної дифузії, було розраховано функцію $c(t)$:

$$c(t) = \frac{2c(0)}{\sqrt{\pi}} \exp(\pi\beta^2 t) \int_{\beta\sqrt{\pi}}^{\infty} \exp(-\tau^2) d\tau, \quad \beta = g\sqrt{\frac{\rho D(1+\Gamma)}{\pi}} \quad (19)$$

де $c(0)$ - початкова концентрація адсорбату у розчині; ρ - коефіцієнт

поруватості матриці; D - коефіцієнт дифузії адсорбату і Γ - коефіцієнт Генрі. Якщо V_s і V_a означають, відповідно, фази розчину і адсорбенту, то g визначається як відношення площі поверхні $V_s \cap V_a$ до об'єму V_s . Вигляд функції $c(t)$ у приведених координатах, тобто

$$c = \frac{c(t)}{c(0)} \quad \text{vs} \quad \sqrt{t} = \frac{Dg^2}{\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}}$$

зображено на рис. 3.

Якщо $t \rightarrow 0$, рівн. (19)

приймає асимптотичний вигляд

$$c(t)/c(0) \cong 1 - 2\beta\sqrt{t} + O(\pi\beta^2 t) \quad (t \rightarrow 0) \quad (20)$$

Останнє було використано для вивчення кінетики адсорбції хлорводневої кислоти на поруватих амінополісилоксанах.

РОЗДІЛ III. У третьому розділі продемонстровано практичне застосування моделей, запропонованих у другому розділі. Оскільки однією з експериментальних систем було обрано пористі амінополісилоксани, властивості яких ще недостатньо вивчені, значна частина розділу присвячена

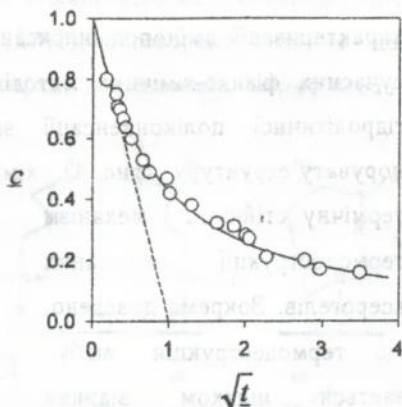


Рис. 3. Вигляд функції $c(t)$. Дискретні точки (O) - експериментальні дані з адсорбції HCl на амінополісилоксані ($\rho = 0,66$, $\lg \Gamma = 7,6$; $D = 6,0 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$). (---) - асимптотична поведінка при $t \rightarrow 0$

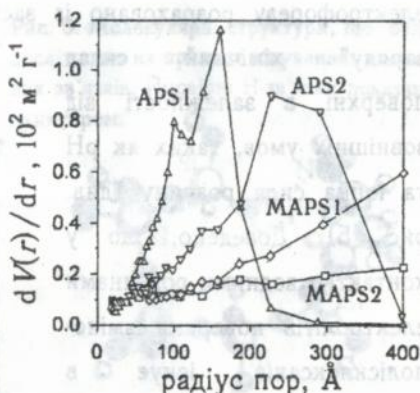


Рис. 4. Диференціальні криві розподілу пор амінополісилоксанів за радіусами.

характеризації амінополісилоксанів із залученням широкого спектра сучасних фізико-хімічних методів. Було детально вивчено кінетику гідролітичної поліконденсації вихідних алкоксисиланів, а також порувату структуру (рис. 4), хімічний склад (табл. 2), розчинність, термічну стійкість і механізм термодеструкції отриманих ксерогелів. Зокрема доведено, що термодеструкція відбувається шляхом відриву амінопропільного хвоста, що підтверджується існуванням піків аліл-іону з $m/z = 41$, іону $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}_2^+$ з $m/z = 56$ та продуктів фрагментації етил- та диметилазиридинів.

Табл. 2. Дані елементного аналізу аміносилоксанів та приблизний стехіометричний склад за формулою $\text{SiO}_2 \cdot x\text{NH}_2(\text{CH}_2)_y\text{SiO}_{3/2} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

матриця	APS1	APS2	MAPS1	MAPS2
%C	12,38	6,87	8,52	9,95
%H	3,59	2,67	3,04	3,12
%N	4,58	2,61	2,44	3,24
x	0,384	0,192	0,192	0,256
y	0	0	0,192	0,128
z	1,17	2,42	1,76	1,40

На підставі даних кислотно-основного титрування та електрофорезу розраховано із застосуванням моделі "регулювання заряду" хімічний склад поверхні в залежності від зовнішніх умов, таких як рН та іонна сила розчину (див. рис. 5). Доведено, що у контакті з водними розчинами електролітів поверхня амінополісилоксанів існує в цвіттер-іонній формі. Дано теоретичне обґрунтування методу "титрування масою".

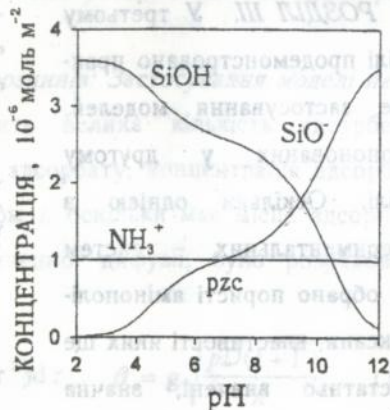


Рис. 5. Склад поверхні амінополісилоксану (іонна сила $0,01 \text{ M}$; вміст аміногруп $1,01 \cdot 10^{-6} \text{ моль м}^{-2}$; $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,89$).

Виходячи з даних молекулярно-механічного моделювання (ММ2) та квантово-хімічних розрахунків (АМ1), обговорено питання щодо утворення водневих зв'язків на поверхні кремнеземів, модифікованих γ-амінопропілтриетоксисилоном.

Проаналізовано молекулярні структури, зображені на рис. 6. Виявляється, що за умови відсутності води у випадку гладкої і регулярно заповненої модифікатором поверхні утворення Н-зв'язків за участю поверхневих аміногруп є малоймовірним. Н-Зв'язки виникають через молекулярну нерівність поверхні та існування контактів між окремими глобулами, що утворюють глобулярну структуру ксерогелів.

Зокрема, було доведено існування водневого зв'язку $O-H...N$ між аміногрупою і силанолом для кластера, що зображено на рис. 7. Параметри цього зв'язку за даними розрахунку АМ1: $d(H-O) = 0.951 \text{ \AA}$, $d(N...H) = 2.490 \text{ \AA}$, $d(N...O) = 3.421 \text{ \AA}$, $\angle(NHO) = 166.5^\circ$ і $E = 0,066 \text{ eV}$.

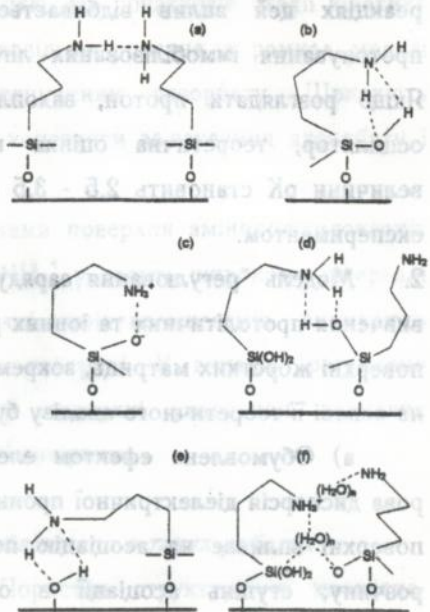


Рис. 6. Молекулярні структури, що було досліджено на предмет існування водневих зв'язків. Ймовірні Н-зв'язки показано пунктиром.

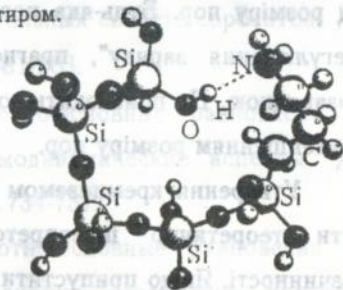


Рис. 7. Один з кластерів, що використовувалися для моделювання поверхні амінокремнезему за методом АМ1.

ВИСНОВКИ.

1. Імобілізація впливає на стандартні хімічні потенціали лігандів через обмеження кількості їх ступенів свободи. У протолітичних реакціях цей вплив відбивається у кислотному зсуві констант протонування іммобілізованих лігандів по відношенню до вільних. Якщо розглядати протон, захоплений поверхнею, як гармонічний осцилятор, теоретична оцінка викликаного іммобілізацією зсуву величини pK становить 2,5 - 3,5 одиниці, що добре узгоджується з експериментом.

2. Модель "регулювання заряду" є ефективним інструментом для вивчення протолітичних та іонних реакцій лігандів, іммобілізованих на поверхні жорстких матриць, зокрема кремнезему. В цьому дослідженні на основі її теоретичного аналізу було визначено, що:

а) Обумовлена ефектом електростатичного насичення просторова дисперсія діелектричної проникності розчину поблизу зарядженої поверхні впливає на асоціацію поверхневих іонів з проти-іонами з розчину; ступінь асоціації з останніми зростає із зростанням поверхневого заряду. У випадку пористих сорбентів цей ефект стає менш помітним із зменшенням розміру пор.

б) Поверхневий потенціал і поверхнева густина заряду залежать від розміру пор. Будь-яка поверхня, що заряджається за механізмом "регулювання заряду", прагне бути скоріше ізопотенційною, аніж ізозарядною. Це призводить до зменшення поверхневої густини заряду із зменшенням розміру пор.

3. Утворення кремнеземом "рідкого скла" при $pH = 10 - 12$ може бути теоретично інтерпретовано як сингулярність на кривій розчинності. Якщо припустити, що розчинення кремнезему відбувається шляхом відщеплення молекул ортокремнієвої кислоти, які здатні до асоціації одна з одною, теоретична крива розчинності виявляє

сингулярну точку при певному рН, що залежить від константи асоціації і розчинності мономеру ортокремнієвої кислоти.

4. Поглинання кислот пористими амінополісілоксанами є процесом, що контролюється дифузією. На початковій стадії кінетика поглинання кислот може бути задовільно описана в рамках моделі напів-нескінченної дифузії з поглинанням адсорбату. Швидкість поглинання зростає із зростанням константи зв'язування адсорбату і коефіцієнта поруватості матриці.

5. У контакті з водними розчинами поверхня амінополісілоксанів існує в цвіттер-іонній формі $\text{SiO}\dots\text{NH}_3^+$ у досить широкому інтервалі рН. Водневі зв'язки на поверхні амінокремнеземів виникають внаслідок молекулярної нерівності поверхні. У випадку регулярно заповненої модифікатором гладкої поверхні утворення водневих зв'язків за участю аміногруп є малоімовірним.

Основний зміст дисертації було опубліковано в таких роботах:

1. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Пористая структура и кислотно-основные свойства аминсодержащих матриц. // *Укр. хим. журн.* - 1992. - 58, №11. - С.976-981.
2. Жмудь Б.В., Голуб А.А. К вопросу об использовании порометрических методов для анализа фрактальных свойств сорбентов. // *Укр. хим. журн.* - 1992. - 58, №11. - С.981-983.
3. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Кислотно-основные равновесия на поверхности жестких матриц. I. Термодинамические аспекты. // *Журн. физ. химии.* - 1993. - 67, №4. - С.734-737.
4. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Кислотно-основные равновесия на поверхности жестких матриц. II. Влияние параметров пористой структуры. // *Журн. физ. химии.* - 1993. - 67, №4. - С.738-741.

5. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Влияние природы модифицирующих покрытий на потенциалы питтинговой коррозии металлов. // *Укр. хим. журн.* - 1993. - 59, №11. - С.1144-1149.
6. Жмудь Б.В. Влияние электростатических взаимодействий на границе раздела сорбент-раствор на кислотно-основные свойства иммобилизованных функциональных групп. // *Укр. хим. журн.* - 1994. - 60, №2. - С.156-162.
7. Zhmud B.V., Golub A.A. Protolytic Equilibria of Ligands Immobilized at Rigid Matrix Surfaces: A Theoretical Study. // *J. Colloid Interface Sci.* - 1994. - 167. - P.186-192.
8. Zhmud B.V., Golub A.A. Thermodynamic and Kinetic Study on Protolytic Reactions at the Surface of Porous Matrices. // *Proc. of the 13th European Chemistry at Interfaces Conference* (Kiev, Ukraine, September 11-16, 1994).
9. Жмудь Б.В., Печеный А.Б., Калибачук В.А. Кинетика сорбции тетрасульфоталоцианинов Co(II) на поверхности аминополисилоксанов. // *Укр. хим. журн.* - 1995. - вып.3. - С.11-17.
10. Zhmud B.V., Pechenyi A.B. Acid-Base Properties and Electrokinetic Behavior of Amine-Containing Organopolysiloxane Matrices. // *J. Colloid Interface Sci.* - 1995. - 172. - P.71-78.
11. Zhmud B.V., Sonnefeld J. Charge Regulation at the Surface of Porous Silica. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* - 1995. - 91, N17. - P.2965-2970.
12. Zhmud B.V., Pechenyi A.B., Golub A.A. Thermodynamic and Kinetic Study on Protolytic and Complex Formation Reactions at the Surface of Porous Matrices. // *Func. Materials.* - 1995. - 2. - P.44-50.

Жмудь Б.В. "Особенности протолитических и ионных реакций на поверхности жестких матриц." Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.17 - химия поверхности, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1996.

Защищается 12 научных работ, посвященных теоретическому - в рамках модели регулирования заряда при учете множества специфических поверхностных эффектов - и экспериментальному исследованию протолитических и ионных реакций на поверхности кремнеземов и аминополисилоксанов. Синтезированы и детально исследованы пористые аминополисилоксаны. Предложены кинетическая модель адсорбции кислот пористыми аминополисилоксанами и термодинамическая модель растворения кремнезема, предсказывающая существование сингулярной точки на кривой растворимости. Выполнено компьютерное моделирование (методами MM2 и AM1) структуры поверхностного слоя кремнезема, модифицированного аминопропилтриэтоксисилоаном, и рассчитаны параметры H-связи между аминогруппой и остаточным силанолом.

Zhmud B.V. "Peculiarities of Protolytic and Ionic Reactions at the Surface of Rigid Matrices." The Ph.D. thesis by the speciality 02.00.17 - Chemistry of Surfaces. Defended at the Institute of Surface Chemistry NAN Ukraine, Kyiv, 1996.

The thesis embraces contents of 12 scientific papers devoted to theoretical, in the framework of a charge regulation model allowing for the numerous specific surface effects, and experimental studies on protolytic and ionic reactions at the surface of silicas and aminopolysiloxanes. Porous aminopolysiloxanes have been produced and investigated in detail. A kinetic model for adsorption of acids onto porous aminopolysiloxanes and a thermodynamic model for dissolution of silica have been put forward, of which the latter predicts a singular point on the silica solubility curve to exist. The MM2 and AM1 computer simulations of the surface layer of silica gel doped with aminopropyltriethoxysilane has been performed, the parameters of the H-bond between the aminogroup and residual silanol being calculated.

Ключові слова: регулювання заряду, подвійний електричний шар, амінополісилоксани, поверхня кремнезему, протолітичні реакції, розчинення кремнезему, точка нульового заряду, водневий зв'язок.

Подписано в печать 19.02.96 г. Уч-изд. л. — 1,4.
Усл-печ. л. — 1,5. Тираж 100 экз. Формат 60 × 84 1/16.
Бум. офс. № 1. Зак. 25.

Отпечатано в издательстве «Логос»,
г. Киев, ул. Б. Хмельницкого, 19 б.

1 1 1 2 4 1

AB 34.157