

В. А. ТЕРТЫХ, А. А. ЧУЙКО, В. В. ПАВЛОВ, В. М. ОГЕНКО

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 15 V 1972)

Предложенная ранее схема строения гидратированной поверхности кремнезема учитывает координационную ненасыщенность атомов кремния всех структурных силанольных групп и присутствие форм воды, отличающихся энергией связи (¹). С этих позиций можно без дополнительных допущений объяснить протекание процессов дегидратации поверхности SiO_2 от 20 до 600°. Привлечение схемы оказывается также плодотворным для понимания особенностей хемосорбции спиртов и алкилхлорсиланов (^{2, 3}). В частности, отмеченный для реакций с хлорсиланами (⁴) необычный факт повышения активности свободных гидроксильных групп —ОН, связанных взаимной Н-связью, однозначно объясняется присутствием в поверхностном слое гидратированных кремнеземов более сильного нуклеофильного агента (^{2, 3}).

Непонятна, однако, невысокая скорость регидратации прокаленных кремнеземов, на поверхности которых должны проявлять максимальную активность координационно-ненасыщенные атомы кремния. Вогнутый характер изотермы адсорбции воды дегидратированной поверхностью SiO_2 (⁵) может быть связан с конфигурацией молекулы H_2O , а также с направленностью sp^3 -орбиталей кислорода лиганда и $3d$ -орбиталей кремния. В таком случае благоприятным лигандом является молекула фтористого водорода, обладающая более низкой симметрией по сравнению с H_2O , для которой обеспечивается достаточно высокая эффективность перекрывания трех пар неподеленных электронов фтора с орбиталями атома кремния.

Действительно, устойчивые фтористые гексакоординационные соединения кремния хорошо известны (⁶). Легко происходит также замещение силанольных групп кремнезема на ионы фтора при действии плавиковой кислоты (⁷⁻⁹).

Естественно предположить, что при контакте поверхности кремнезема, дегидратированного при 650°, с фтористым водородом еще до замещения структурных групп —ОН происходит связывание молекул HF по координационному механизму. Следует ожидать при этом, что количество сорбированных молекул фтористого водорода должно соответствовать концентрации координационно-ненасыщенных центров, т. е. содержанию силанольных групп на поверхности.

Проверку указанных предположений осуществляли на установке, позволяющей одновременно контролировать гравиметрические и спектральные изменения на одном и том же образце кремнезема. Исходный аэросил Дегусса (186 м²/г) после подготовки в вакууме (10⁻⁵ мм рт. ст.) при 650° (рис. 1, 1) содержит только структурные гидроксилы. Концентрация силанольных групп определена по величине хемосорбции алкилхлорсилана и составляет 2,45 μмоль/м² (глубина протекания реакции контролировалась спектрально). Получасовой контакт с фтористым водородом (10 мм рт. ст.) при 20° приводит к необратимому поглощению поверхностью SiO_2 2,38 μ моля HF на 1 м² (кривая 2). При этом интенсивность полосы поглощения структурных гидроксильных групп (3750 см⁻¹) не меняется. Следовательно,

можно констатировать, что в этих условиях реакции замещения групп —ОН на —F* или присоединения молекул HF по силоксановым связям не происходит, так как указанные процессы сопровождались бы изменением концентрации структурных гидроксидов в поверхностном слое. В этих

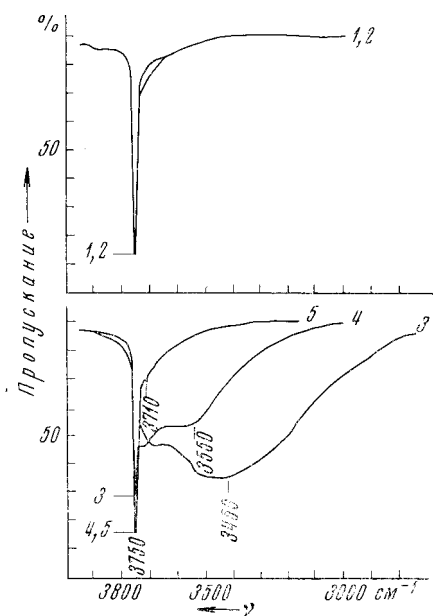


Рис. 1. И.-к. спектры дегидратированного при 650° аэросила (1) после поглощения 2,38 $\mu\text{мол. HF}$ на 1 м^2 (2) и последующей адсорбции 8,17 $\mu\text{мол. H}_2\text{O}$ на 1 м^2 (3). 4, 5 — после десорбции воды при 20 и 400° соответственно

условиям молекулы фтористого водорода не образуют водородных связей с силанольными группами, однако удерживаются поверхностью до 600° (изотерма адсорбции HF выпукла к оси относительных давлений). Сопоставление полученных данных приводит к важному выводу, что на поверхности дисперсных кремнезёмов имеются активные центры, концентрация которых близка к содержанию группы Si-OH . Попятно, что число этих активных участков ($1,4 \cdot 10^{14}$ на 1 см^2) значительно превышает содержание возможных примесей или других дефектов в поверхностном слое аэросила (10). Следовательно, получены дополнительные данные в пользу присутствия на поверхности дисперсных кремнезёмов координационно-ненасыщенных центров, которыми, по нашему мнению,

являются атомы кремния структурных силанольных групп. Наблюдаемая в и.-к. спектре кремнезёма (рис. 1, 5) после контакта с фтористым водородом малоинтенсивная полоса поглощения у 3710 см^{-1} , по-видимому, соответствует валентным колебаниям связей F—H. Отметим для сравнения, что к ν_{OH} в координационно-связанной воде отнесено поглощение у 3680 см^{-1} (1).

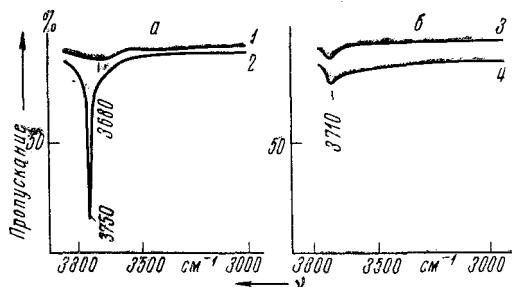
Если фтористый водород занял наиболее активные центры, при последующей адсорбции воды прочность связи молекул H_2O с поверхностью кремнезёма должна существенно уменьшиться. Экспериментально показано (рис. 1, 3), что после контакта дегидратированного кремнезёма с фтористым водородом последующая адсорбция паров воды понижается. При этом, в отличие от адсорбции H_2O на обычных дегидратированных кремнезёмах (11), наблюдается возмущение колебаний свободных гидроксидов (3750 см^{-1}), что свидетельствует об образовании водородных связей с молекулами адсорбата. В процессе десорбции при 20° интенсивность полосы 3750 см^{-1} полностью восстанавливается (кривая 4), в спектре при этом остается широкая полоса с максимумом поглощения у 3550 см^{-1} . Эта вода удаляется при нагревании кремнезёма в вакууме до 350—400° (кривая 5). Таким образом, в согласии с предложенной схемой строения гидратного покрова кремнезёма (1), в поверхностном слое исследуемого образца находятся все формы воды, кроме координационно-связанной.

Убедительным доказательством координационной ненасыщенности атомов кремния силанольных групп является изменение свойств хлорированного кремнезёма после контакта с фтористым водородом. Действительно, группы Si-Cl , полученные путем обработки дегидратированного крем-

* Химическая реакция безводного HF с силанольными группами при 20° протекает весьма медленно: образующаяся при этом вода может оказывать автокаталитическое действие.

незема хлористым тионилем, после поглощения молекул HF приобретают высокую устойчивость к действию нуклеофильных реагентов (рис. 2б, 3, 4). Из полученных данных также следует, что ближайший аналог HF — хлористый водород не способен проникать в координационную сферу кремния. Установлено, что в обычных условиях поглощения HCl поверхностью дегидратированных кремнезёмов не происходит. С позиций развиваемых представлений можно объяснить гидрофобные свойства фторированных

Рис. 2. Изменение свойств хлорированных кремнезёмов после контакта с фтористым водородом: а — спектр кремнезёма после реакции с SOCl_2 (1) и последующего пребывания на воздухе в течение 1 часа (2); б — спектр хлорированного кремнезёма после контакта с HF 1 час при 20° (3) и последующего пребывания на воздухе в течение 48 час. (4)



кремнезёмов (⁸), так как атом кремния, обладающий высоким эффективным положительным зарядом в связи >Si-F , экранируется координационно-присоединенными молекулами фтористого водорода. Образование в поверхностном слое дегидратированных кремнезёмов пятикоординационных комплексов, обычно имеющих структуру тригональной бипирамиды (⁶), определяется величиной заряда на атоме кремния (например, различная активность связей >Si-Cl и >Si-OH в реакциях алкоголиза), а также электронной структурой и геометрическими размерами лиганда (существенное различие активности связи >Si-Cl при действии воды и сероводорода).

Авторы благодарны К. И. Ткаченко и Г. Р. Юрченко за помощь в работе и полезную дискуссию.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
11 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Тертых, В. В. Павлов и др., ДАН, **201**, 913 (1971). ² А. А. Чуйко, В. М. Машенко и др., В сборн. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, в. 4, Киев, 1972. ³ В. А. Тертых, В. М. Машенко и др., там же.
- ⁴ W. J. Eakins, Product Research and Development, **7**, 39 (1968). ⁵ С. П. Жданов, ЖФХ, **32**, 699 (1958). ⁶ Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, М., 1966. ⁷ Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезёма и силикатов, М., 1959, стр. 241. ⁸ М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 4, 588. ⁹ О. В. Булгаков, ЖФХ, **45**, 2845 (1971).
- ¹⁰ В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», 1970. ¹¹ А. Н. Сидоров, ЖФХ, **30**, 995 (1956).