

Введение Исследования в области химического модифицирования поверхности кремнезема хлоридами ряда элементов: TiCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , актуальны для создания материалов с заданными характеристиками. Одним из активно развивающихся подходов в области направленного регулирования свойств твердофазных материалов является химическое модифицирование их поверхности. Изучению процесса хемосорбции хлоридов на кремнеземе посвящены многочисленные исследования [1-5]. Хемосорбция хлоридов на кремнеземе протекает в широком интервале температур преимущественно по реакции электрофильного замещения протона в силанольных группах. В общем виде взаимодействие молекулярного хлорида с силанолами поверхности можно представить схемой: В данной работе осуществлялась модификация поверхности силикагеля хлоридами железа, алюминия, титана, кремния и цинка. Процесс проводили при нагревании до 250°C в течение одного часа для получения наполнителя с заданными свойствами. Такой модифицированный наполнитель служил составной частью сульфидных материалов. Применение электрофильных активаторов приводит к изменению поверхностных свойств диоксида кремния. Модифицирование силикагеля хлоридами алюминия, титана, железа и цинка по результатам ЭПР анализа, а также Мессбауэровской спектроскопии приводит к увеличению числа активных центров. Использование хлорида алюминия, хлорида железа, хлорида цинка и хлорида титана являющихся электрофильным агентами, позволяет активировать и кремнеземсодержащий материал, и серу, способствуя химическому взаимодействию компонентов и получению сульфидов кремния и серных материалов на их основе с высокими физико-механическими свойствами. Материалы оптимального состава отличаются низким водопоглощением, устойчивостью к действию агрессивных сред, и высокой плотностью. Квантово - химические исследования в системе сера- диоксид кремния -хлориды металлов Механизм взаимодействия компонентов в системе «кремнезем - хлориды элементов - сера» был исследован с применением квантово-химических расчетов. Целью настоящего исследования являлось построение на основе минимального кластера $\text{Si}(\text{OH})_4$ простейших моделей элементсодержащих групп, формирующихся на поверхности кремнезема при его обработке хлоридами элементов: TiCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , SiCl_4 , ZnCl_2 и последующем взаимодействии модифицированного кремнезема с серой. Процесс хемосорбции хлоридов на поверхности силикагеля и их роль в активации серы и образовании прочного твердофазного материала моделировался квантово-химическими методами. Помимо выбора кластерной модели активных центров кремнезема определялся также задаваемый базис и уровень теории расчетов, что обусловлено особенностями электронного строения железа, алюминия, цинка и титана. Рассчитаны процессы присоединения синглетной и триплетной молекулы S_2 к модельным фрагментам модифицированного кремнезема. Как

видно из таблицы 1, внедрение двухатомной серы ($M=1$) по кислороду и по кремнию энергетически наиболее выгодно. Энергетический барьер в 134 – 148 кДж/мол. Таким образом, прочность композиции достигается за счет реакций внедрения по кислороду и кремнию. Присоединение двухатомной серы к модифицированной хлоридом алюминия поверхности силикагеля идет экзотермически (табл) и безактивационно. Как видно из таблицы термодинамически устойчивой является реакция присоединения триплетной серы. Аналогично, присоединение синглетной серы к хлориду титана происходит практически безактивационно (энергия активации составила 11,03 кДж/моль) Энергия активации присоединения серы к хлориду железа составляет 42,97 кДж/моль. Данный энергетический барьер легко преодолевается в температурных условиях синтеза. Таблица 1 - Энергетическая оценка присоединения серы по различным механизмам

Механизм присоединения серы	Двухатомная сера ΔH (298K) кДж/моль	Еакт, кДж/моль	$M=1$	$M=3$	$M=1$	$M=3$
Внедрение по атому кислорода	8,36	149,06	133,76	166,91		
Замещение ОН-группы	24,46	261,33*	147,55	267,06*		
Присоединение к алюминию	-86,9	-8,03	Нет	Нет		
Присоединение к титану	89,75	128,26	11,03	166,84		
Присоединение к железу	-24,2	42,9				

*Реакция внедрения по атому кремния. Присоединения серы к модифицированному хлоридами железа, титана и алюминия силикагелю происходит по донорно-акцепторному механизму за счет вакантных d-орбиталей системы силикагель хлориды элементов и неподеленных электронных пар серного бирадикала. Связь X-S ($X=Fe, Al, Ti, Zn$), образованная одним атомом серы, является наиболее прочной. Далее с увеличением атомов серы в цепи энергия снижается. Расчетами показано, что закрепление атомов серы на поверхности кремнезема происходит через активные центры металла, при этом металл может повышать свое координационное число. Отмечено, что при присоединении серы к модифицированной хлоридом железа поверхности силикагеля, отмечается высокая прочность связи как внутри серной цепочки, так и связи Fe-S. Что свидетельствует о способности железа, в отличие от алюминия и титана, удерживать длинные серные цепочки без снижения прочности связи. Также рассмотрена возможность сшивки двух кремнекислородных тетраэдров. Расчетами показана термодинамическая устойчивость получаемых соединений. Рассчитаны геометрии возможных продуктов взаимодействия, энергии и длины связи X-Sn, где $X=Fe, Al, Ti, Zn$. Наиболее прочными являются молекулы с короткими цепочками атомов серы. В сульфидных цепочках с числом атомов серы более четырех наблюдается «альтернирование» т. е. образование дисульфидных фрагментов и ослабевание прочности связи в цепи. Хлориды алюминия цинка и титана способствуют снижению энергии разрыва серного кольца S8. Таким образом, мы можем утверждать, что хлориды алюминия и титана способствуют дестабилизации циклов и активирует их разрыв. Но в случае присоединении серных циклов S8 к поверхности диоксида кремния

модифицированной хлоридом железа, прочность связи остается высокой и не уступает прочности свободных серных циклов. Следовательно, в присутствии хлорида железа не происходит ослабления серных циклов. Результаты квантово-химических исследований были подтверждены исследования физико-механических свойств полученных материалов, а также методами физико-химического анализа (ИК-спектроскопия, термогравиметрия, рентгенография, метод электронного парамагнитного резонанса и петрографии). Основные результаты и выводы 1. Активирующая добавка хлоридов железа, алюминия, титана, цинка выступает не только в роли модификатора поверхности силикагеля, но и в роли катализатора серы. 2. Модификация хлоридами алюминия и титана способствует увеличению активных центров поверхности силикагеля и раскрытию серных колец. Созданию плотной и прочной структуры обусловлено образованием устойчивых коротких связей S-S по кислороду и кремнию при длительном разогреве и перемешивании. 3. Хлорид железа способствует активации серы и образованию полисульфидных цепей с прочными связями, что способствует образованию поверхностного гидрофобного слоя, защищающего материал от разрушений в водной среде и формированию плотного беспористого материала. Данная особенность, на наш взгляд, обусловлена особенностями электронного строения железа. 4. Химическое взаимодействие серы с поверхностью кремнезема по атому кислорода и кремния ведет к созданию монолитного материала обладающего высокой плотностью, прочностью, и устойчивостью к агрессивным средам.