

УДК: 544.72:547.24:544.032.7

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

В.В. Туров, Т.В. Крупська, М.Т. Картель

Фазові переходи в ущільненому метилкремнеземі за участю води та метанолу

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України, Київ, Україна, krupska@ukr.net

Методом низькотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії досліджувались метанол, вода та їх суміші в міжчастинкових зазорах гідроущільненого метилкремнезему АМ-1. Насипна густина зразків у вологому стані складала 200-300 мг/см³. Показано, що як на сухому, так і на вологих зразках метилкремнезему АМ-1, танення метанолу проходить аж до 280 К, що на 100 град вище об'ємної температури плавлення. На вологих гідроущільнених зразках метилкремнезему вода знаходиться у вигляді нанорозмірних кластерів сильно- та слабоасоційованої води. Зроблено припущення, що слабоасоційована вода є нанорозмірним аналогом надкритичної води. Вона добре змішується із слабополярним хлороформом або полярним метанолом. В останньому випадку в міжчастинкових зазорах АМ-1 утворюється концентрований розчин неасоційованих молекул води та метанолу. Зі зниженням температури як сильно- так і слабоасоційована вода замерзають і перестають реєструватись в спектрах рідинного ЯМР.

Keywords: ^1H ЯМР спектроскопія, метилкремнезем, метанол, механічні навантаження.

Подано до редакції 26.04.2024; прийнято до друку 27.01.2025.

Вступ

Властивості речовин на міжфазних границях твердих тіл з розвиненою поверхнею суттєво відрізняються від об'ємних [1-3]. Це пов'язано із зниженням вільної енергії речовин, обумовлене адсорбційними взаємодіями. Тому зазвичай спостерігається зниження температури замерзання, підвищується теплота випаровування та температури кипіння. Проте, в останні роки при вивченні процесу розморожування молекулярних рідин в міжчастинковому просторі кремнеземних адсорбентів було встановлено, що частина речовини продовжує знаходитись у твердому стані навіть при температурах на кілька десятків градусів вищій за об'ємну температуру замерзання [4-6]. Крім того встановлено, що гідрофобна поверхня суттєво впливає на можливість самоасоційованих рідин, до яких зокрема відноситься вода, утворювати просторову сітку водневих зв'язків [7-10].

Перспективним напрямком у створенні нового типу функціоналізованих матеріалів технічного або

медичного призначення можуть стати нанорозмірні (наноструктуровані) композитні матеріали створювані на основі хімічно та структурно модифікованих кремнеземів. При цьому їх функціоналізація може відбуватись шляхом зміни властивостей адсорбційного шару в результаті фазових переходів адсорбованих речовин під впливом поверхневих сил та ефектів, спричинених обмеженим простором і зміною гідрофобно-гідрофільних властивостей мінеральної складової композитів. Зокрема для обмежено гідратованих матеріалів характерно формування не суцільного шару адсорбованої води, а системи нанорозмірних кластерів. Останні в свою чергу в залежності від типу поверхні, з якою вони контактують можуть перебувати в різних станах – сильноасоційованому (сітка водневих зв'язків близька за структурою сітці водневих зв'язків у рідкій воді) або слабоасоційованому, коли більша частина водневих зв'язків зруйнована. Цей стан води у багатьох відношеннях близький до води в надкритичному стані [11-14], який для води реалізується при 647 К та тиску

в 217 атм. Одночасне існування як сильно-, так і слабоасоційованої води можна розглядати як фазовий перехід першого роду. Фізико-хімічні властивості такої води сильно відрізняються від об'ємних властивостей. Так, діелектрична проникність суттєво знижується, збільшується розчинність слабополярних речовин, може змінюватись температура замерзання та кипіння. Тоді цілеспрямовано збільшуючи кількість слабоасоційованої води в адсорбційному шарі можна керувати процесами адсорбції та десорбції біологічно активних речовин, або параметрами адсорбційних взаємодій.

I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали

В якості метилкремнезему використовували гідрофобний кремнезем марки АМ-1, з питомою поверхнею $S_{БЕТ} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$ (Калуш, Україна), який одержано при хімічному модифікуванні поверхні вихідного нанокремнезему А-200 диметилдихлорсиланом. В результаті реакцій утворюються пари диметилсилільних груп, зшиті силосановими містками $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2-$. Зволоження порошку метилкремнезему здійснювалось шляхом механохімічної активації в фарфоровій ступці у відповідності із методикою, описаною в [9,15,16]. Зразки, що містили метанол додатково піддавались ущільненню в фарфоровій ступці ($T=290 \text{ К}$, 5 хв).

1.2. ^1H ЯМР-спектроскопія

Спектри ЯМР знімали на ЯМР-спектрометрі з високою роздільною здатністю (Varian "Mercury") з робочою частотою 400 МГц. Використовували вісім 60° зондуючих імпульсів, тривалістю 1 мкс при ширині смуги 20 кГц. Температура в датчику регулювалася з точністю ± 1 град. Інтенсивності сигналів визначалися шляхом вимірювання площі піків з використанням процедури розкладання сигналу на його складові в припущенні гаусівської форми сигналу і оптимізації нульової лінії і фази з точністю, $\pm 10\%$. Для запобігання переохолодженню води в досліджуваних об'єктах, вимірювання концентрації незамерзаючої води проводили при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури 210 К. Температурні залежності інтенсивності сигналів ЯМР проводили в автоматизованому циклі, коли час витримування зразка при постійній температурі становило 9 хв, а час вимірювання 1 хв. ЯМР-вимірювання проводили в повітряному середовищі. За зміною з температурою інтенсивності сигналів води розраховувались концентрації сильно- та слабоасоційованої води (C_{uw}^S та C_{uw}^W , відповідно), зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води $\Delta G(C_{uw})$, величину міжфазної енергії (γ_s) та у відповідності із рівнянням Гіббса-Томсона – розподіли за радіусами кластерів (R) адсорбованої води. Детальний опис використаної методики розрахунків наведено в [17-20].

За допомогою визначення хімічних зсувів адсорбованої води можна робити висновки про

структуру води, як системи молекул, що беруть участь у формуванні сітки водневих зв'язків. При цьому враховують той факт, що максимальна кількість водневих зв'язків, в яких може брати участь молекула води, дорівнює чотирьом, що реалізується для гексагонального льоду, в якого протони мають хімічний зсув $\delta_H = 7 \text{ м.ч.}$ [21]. В той же час неасоційована вода в газовій фазі має хімічний зсув $\delta_H = 0-1 \text{ м.ч.}$ [22]. Тобто, за величиною хімічного зсуву можна розраховувати середнє число водневих зв'язків, яке утворює кожна молекула води [18-20]. Для рідкої води характерне значення хімічного зсуву протонів $\delta_H = 5 \text{ м.ч.}$, що свідчить про формування кожною молекулою 2-3 водневих зв'язків. Зі зниженням температури зазвичай хімічний зсув адсорбованої або рідкої води збільшується, що обумовлено ростом впорядкованості сітки водневих зв'язків. Можна вважати, що у випадку, коли $\delta_H < 2 \text{ м.ч.}$ вода є слабоасоційованою (WAW), а у випадку $\delta_H > 4 \text{ м.ч.}$ – сильноасоційованою (SAW).

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води, адсорбованої в міжчастинкових зазорах АМ-1 на повітрі (а) і в середовищі CDCl_3 (б), температурні залежності концентрації різних форм незамерзаючої води (в), залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (в) та розподіли за розмірами кластерів адсорбованої води при $h = 100 \text{ мг/г}$.

В спектрах наявні кілька сигналів, що відносяться до різних форм адсорбованої води. В повітряному середовищі (крім води в міжчастинкових зазорах міститься повітря, (рис. 1,а) при низьких температурах спостерігаються сигнали води з хімічними зсувами $\delta_H = 0$ та 8 м.ч. – сигнали 3 та 2, відповідно. З ростом температури сигнал 2 трансформується в сигнал 1 з хімічним зсувом $\delta_H = 5-6 \text{ м.ч.}$ Перший з них відноситься до води, що не утворює водневих зв'язків (слабоасоційована вода). Сигнали 1 та 2 – до сильноасоційованої води, причому впорядкованість сітки водневих зв'язків води, відповідальної за сигнал 2 можна віднести до тетракоординованої води. Таким чином значна частина води в гідроущільненому метилкремнеземі АМ-1 перебуває в слабоасоційованому стані і формує водні системи зі зруйнованою сіткою водневих зв'язків.

Заміна повітряного середовища на середовище слабополярного органічного розчинника – дейтерохлороформу (рис. 1,б) ще в більшому ступені стабілізує слабоасоційовані форми води. Слабоасоційованою можна вважати близько 75 % наявної в міжчастинкових зазорах води. Крім того, в спектрах з'являється сигнал 4, з хімічним зсувом $\delta_H = 2 \text{ м.ч.}$, якій відповідає сітці води з частково зруйнованою сіткою водневих зв'язків. Ймовірно, що в нанорозмірних міжчастинкових зазорах АМ-1 формується концентрована суміш слабоасоційованої води та хлороформу, стабілізована гідрофобною поверхнею. Можливість роздільного спостереження кількох типів кластерів адсорбованої води свідчить

про їх просторове розділення, коли молекулярний (протонний) обмін між ними повільний (в шкалі часу ЯМР).

При збільшенні в двічі кількості міжфазної води, загальний вигляд спектрів адсорбованої води не змінюється (рис. 2). Проте зростає відносна кількість сильноасоційованої води (співвідношення інтенсивностей сигналів 1 та 3). Сумарна величина

міжфазної енергій, $\Sigma \gamma_s$ при заміні повітря хлороформом зростає від 10,3 до 13,88 Дж/г, тобто відносно менше ніж при $h = 100$ мг/г (табл. 1.). Вигляд розподілів за радіусами кластерів адсорбованої води аналогічний, наведеним на рис. 1, д і містить кілька максимумів, що відповідають переважному утворенню кластерів води певного розміру. Таким чином шляхом структурної модифікації в процесі

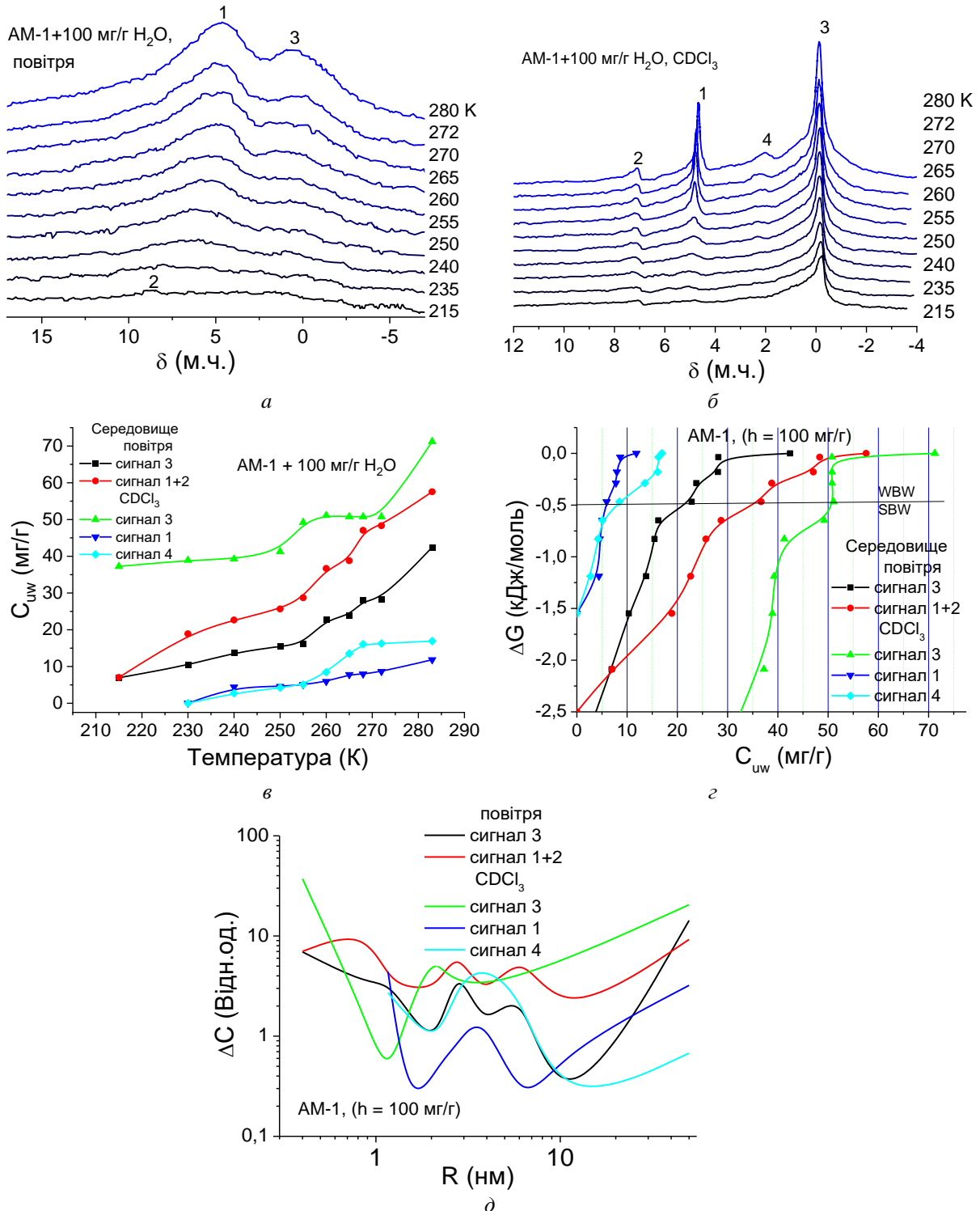


Рис. 1. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води, адсорбованої AM-1 на повітрі (а) і в середовищі CDCl_3 (б), температурні залежності концентрації різних форм незамерзаючої води (в), залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (г) та розподіли за розмірами кластерів адсорбованої води при $h = 100$ мг/г (д).

механоактивування з водою в поровому просторі метилкремнезему AM-1 утворюється суміш кластерів сильно- та слабоасоційованої води. При контакті із рідким гідрофобним середовищем кількість слабоасоційованої води суттєво зростає.

Зі зниженням температури всі типи міжфазної води замерзають, утворюючи лід (рис. 1,в). Для SAW це природний процес – в результаті замерзання формується тетрагональна структура гексагонального

льоду. Проте формування льоду з WAW та його структура невідомі. Можна припустити, що WAW замерзає у вигляді аморфного льоду, оскільки при розморожуванні (таненні) вона знов переходить в слабоасоційований стан із зруйнованою сіткою водневих зв'язків. Як для SAW так і для WAW характерна наявність не тільки сильно-, але й слабозв'язаної води (рис. 1(2),г, табл. 1), тобто води, в якій зміна вільної енергії, обумовлена адсорбційними

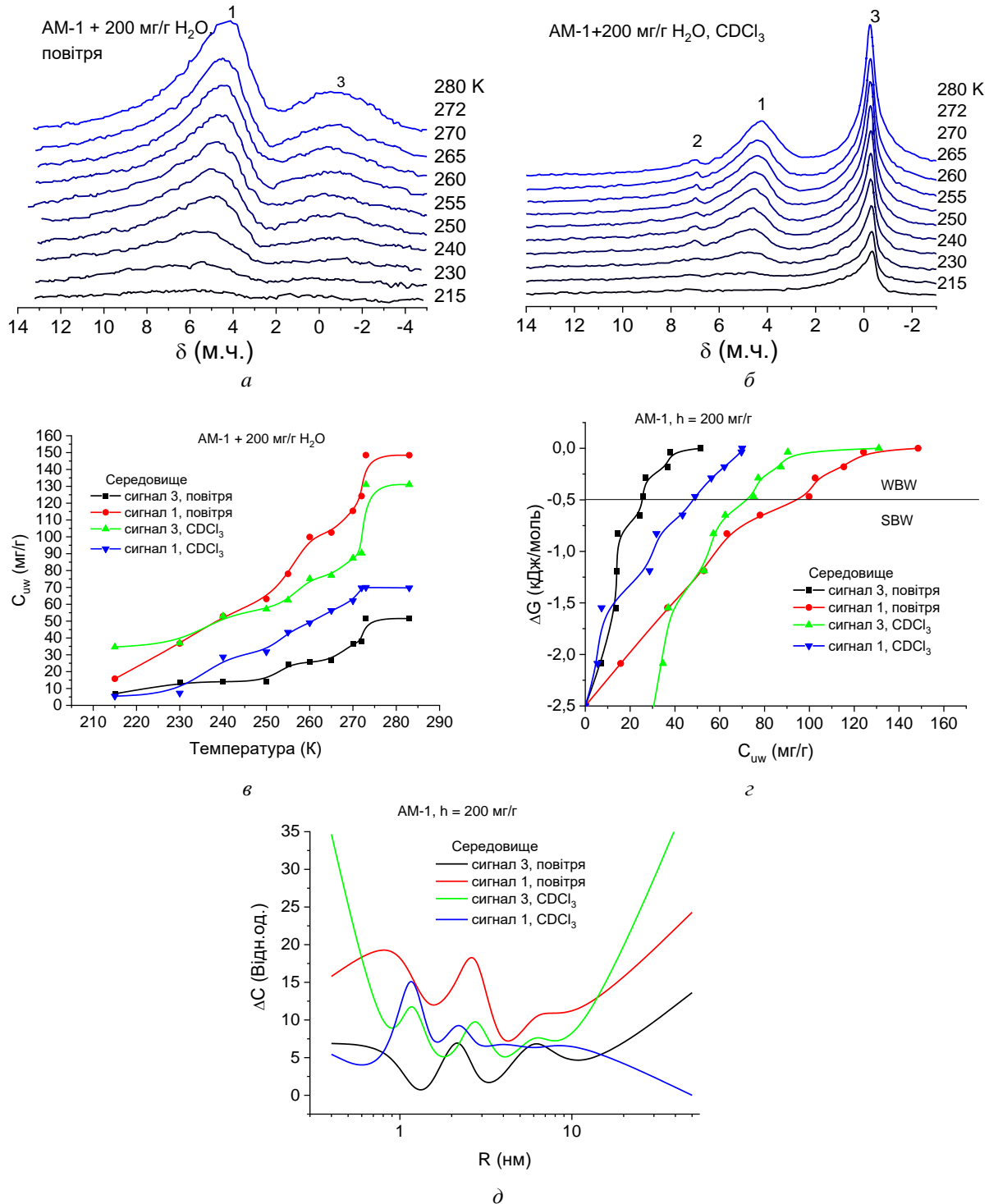


Рис. 2. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР води, адсорбованої AM-1 на повітрі (а) і в середовищі CDCl_3 (б), температурні залежності концентрації різних форм незамерзаючої води (в), залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (г) та розподіли за розмірами кластерів адсорбованої води при $h = 200$ мг/г.

взаємодіями не перевищує 0,5 кДж/моль. Отже процес замерзання WAW може здійснюватись з невеликими енергетичними затратами. Сумарна міжфазна енергія ($\Sigma\gamma_s$) в слабополярному середовищі хлороформу виявилась вдвічі більшою, ніж в повітряному (табл. 1). Тобто хлороформ стабілізує нанорозмірний стан водних кластерів в зазорах між гідрофобними частинками АМ-1.

Слід відмітити, що на відміну від надкритичного стану, води, слабоасоційована стабілізована поверхнею, існує лише у вигляді нанорозмірних кластерів (рис. 1 (2),д), радіус яких знаходиться в проміжку 0,5-50 нм. На розподілах за розмірами кластерів SAW та WAW спостерігається кілька максимумів, проте для слабоасоційованої води характерна наявність більшої кількості кластерів малого розміру. Про це свідчать і менші значення величини ΔG^S (сигнал 3, табл. 1), яка характеризує максимальне зниження вільної енергії води в адсорбційному шарі.

В противагу хлороформу, метанол відноситься до полярних сполук. Завдяки наявності спиртової ОН-групи, його молекули здібні до самоасоціації, в якій можуть брати участь дві або три молекули спиту. Метанол добре змочує матилкремнезем, а тому може сприяти його ущільненню, видаляючи повітря із міжчастинкових зазорів. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР метильної та гідроксильної груп метанолу в процесі нагрівання зразка від 215 до 280 К для сухого АМ-1 та АМ1, що містив 200 мг/г адсорбованої води наведено на рис. 3,а. Попереднє змочування гідрофобного кремнезему водою здійснювалось шляхом використання процесу механоактивації з водою в фарфоровій ступці.

Хімічний зсув CH_3 груп складає 3,5 м.ч., а гідроксильних – 5-6 м.ч. Із зниженням температури спостерігається зсув гідроксильних груп в бік слабких магнітних полів (хімічний зсув збільшується), що обумовлено стабілізацією асоційованих форм спирту.

Таблиця 1.

Характеристики міжфазної води в гідратованих метил кремнеземах АМ-1 та композитах метанолом

Зразок h , мг/г	Середовище	Сигнал	C_{uw}^s , мг/г	C_{uw}^w , мг/г	ΔG^S , кДж/моль	γ_s , Дж/г
АМ-1 Активованій з водою/ 100	повітря	3	22	18	-3,0	2,00
		1+2	36	19	-2,5	3,10 $\Sigma\gamma_s$ 5,1
	CDCl_3	3	51	18	-6,0	9,10
		1	6	6	-1,5	0,44
		4	8	8	-1,5	0,57 $\Sigma\gamma_s$ 10,30
АМ-1 Активованій з водою/ 200	повітря	3	25	25	-2,5	2,23
		1	95	45	-2,5	7,52 $\Sigma\gamma_s$ 9,75
	CDCl_3	3	72	45	-6,0	10,28
		1	43	25	-2,5	3,60
						$\Sigma\gamma_s$ 13,88
АМ-1 Активованій з водою/ 200	CH_3OH 200 мг/г	3	20	50	-3,5	2,30
		1	90	40	-6,0	16,40
	CH_3OH 100 мг/г	3	60	40	-3,5	$\Sigma\gamma_s$ 17,70 5,20

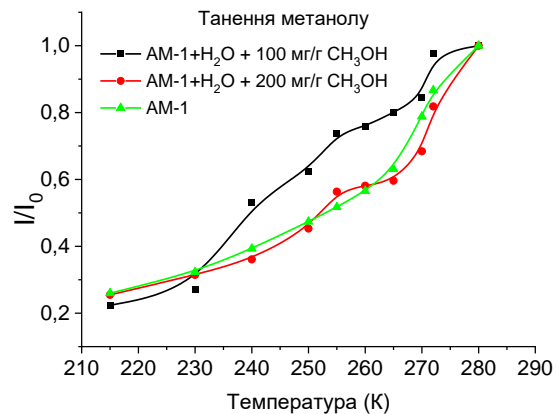
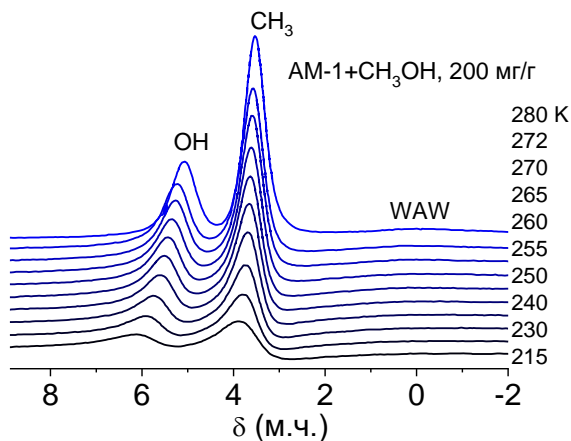


Рис. 3. Зняті при різних температурах спектри ^1H ЯМР метильної та гідроксильної груп метанолу, що змочував сухий АМ-1 (а) та зміни відносної інтенсивності сигналу метильних груп метанолу і сухому та вологих зразках (б).

Слід відмітити, що для мономерів метанолу слід було б очікувати значення хімічного зсуву аналогічні, спостережуваним для неасоційованих форм води, слабкий сигнал якої спостерігається на рис. 3,а при $\delta_H = 0$ м.ч.

Відомо, що метанол відноситься до криогенних рідин і замерзає при $T_f = 171$ К. Проте, як видно з даних рис. 3,а адсорбційні взаємодії з поверхнею метилкремнезему не знижують, а значно підвищують температуру його танення. Тобто, гідрофобна поверхня стабілізує твердий стан органічної речовини і дозволяє спостерігати тверду фазу метанолу аж до кімнатної температури (рис. 3). Цей ефект зберігається і для гідратованих зразків, хоча діапазон температур розморожування метанолу дещо змінюється.

Було також вивчено вплив метанолу на структуру водних асоціатів зосереджених в міжчастинкових зазорах метилкремнезему. Спектри ущільненого зразка АМ-1, що містив 200 мг/г H_2O та 200 мг/г CH_3OH , зняті при різних температурах, наведено на рис. 4,а. В спектрах спостерігаються спільні сигнали сильноасоційованої води та ОН-груп метанолу ($\delta_H = 5-6$ м.ч.), CH_3 груп метанолу ($\delta_H = 3,5$ м.ч.) та слабоасоційованої води ($\delta_H = 0$ м.ч.). Із використанням

рівняння Гіббса-Томсона на основі зміни з температурою концентрації сильно- та слабоасоційованої води були розраховані розподіли за розмірами кластерів SAW та WAW (рис. 4,б,в).

Значна частина WAW утворена кластерами великого розміру ($R > 10$ нм.). Є також кластери WAW з $R = 0,8$ та 2 нм. Для SAW на розподілі за розмірами кластерів містяться максимуми при $R = 0,6, 2$ та 30 нм. Ймовірно, при обраному співвідношенні концентрацій метанолу та води утворюється розчин сильноасоційованої води та метанолу. Із зниженням температури частина води замерзає, а концентрація розчину збільшується, що призводить до зростання при низьких температурах кількості малих кластерів SAW (рис. 4,б)

Зменшення концентрації метанолу а адсорбційному шарі призводить до повної зміни будови адсорбованої води (рис. 5,а). В спектрах повністю зникає сигнал сильноасоційованої води, натомість збільшується інтенсивність сигналу слабоасоційованої води. Зникнення сигналу гідроксильних груп спирту свідчить про те, що метанол, як і вода повністю переходить в неасоційований стан. Адсорбована вода спостерігається у вигляді кластерів з $R = 1, 3$ та 20 нм.

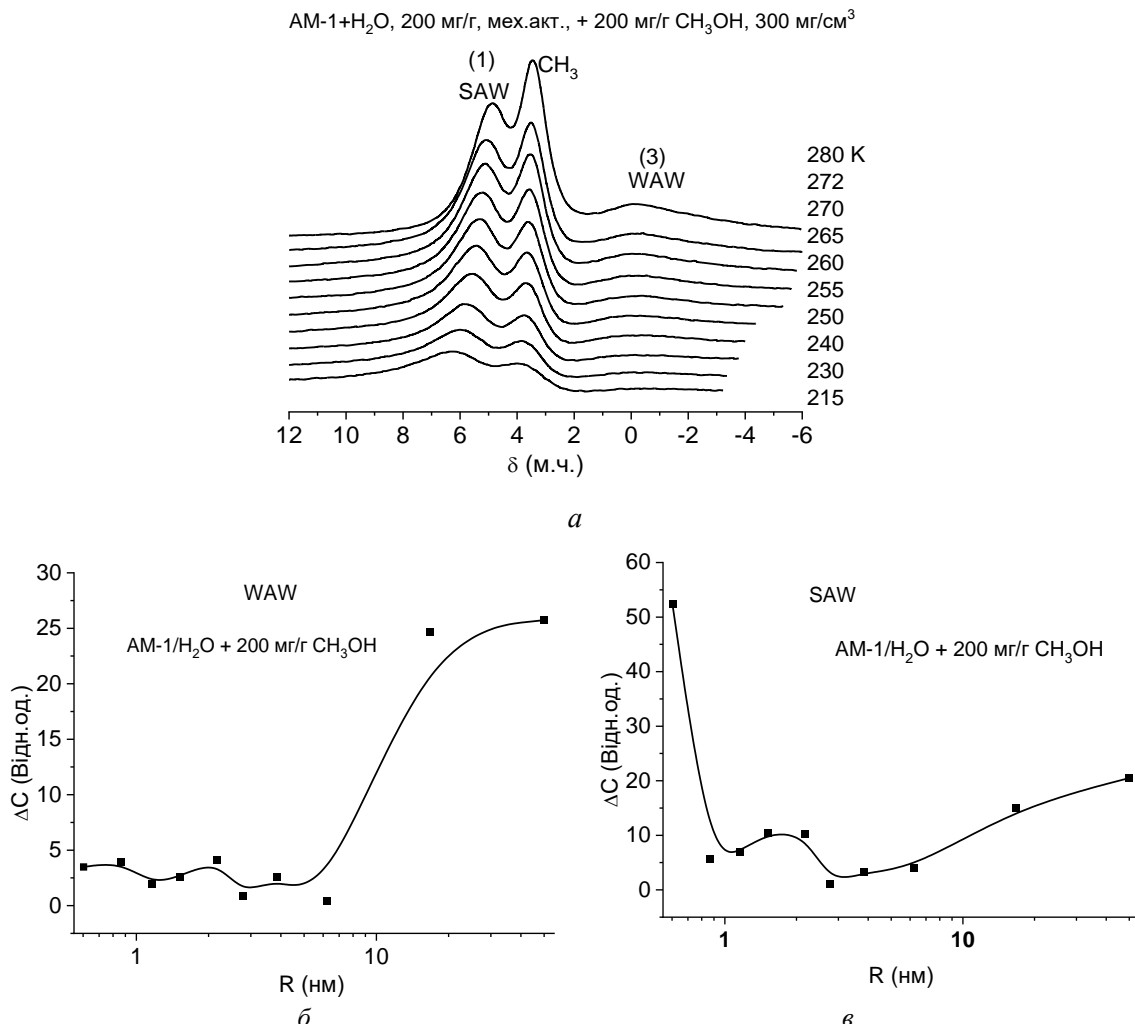


Рис. 4. Зняті при різних температурах спектри суміші води та метанолу, адсорбованих на АМ-1 (а) та розподіли за розмірами кластерів слабо- (б) та сильноасоційованої (в) води.

З великою долею ймовірності можна вважати, що стан цього розчину за властивостями близький до надкритичного стану, проте існує лише у вигляді нанорозмірних кластерів, що стабілізовані поверхнею гідрофобних частинок метилкремнезему. Таким чином в залежності від співвідношення компонентів, в міжчастинкових зазорах АМ-1 може утворюватися розчин вода-метанол, в якому метанол розчиняється в сильноасоційованій воді (надлишок води) або здійснюється формування кластерів суміші неасоційованих молекул води та метанолу із певними властивостями надкритичного стану речовин.

На рис. 6 наведено температурні залежності концентрації різних форм води в системах АМ-1/Н₂О/СН₃ОН (а) та розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б). Характеристики шарів зв'язаної води містяться в табл. 1. Оскільки кількість води в обох зразках була однаковою ($h = 200$ мг/г), можна заключити, що сумарна енергія зв'язування води з поверхнею більша у випадку

одночасного формування кластерів сильно- та слабоасоційованої води ($\Sigma\gamma_s = 17,7$ Дж/г). Ймовірно, це пов'язано із екзотермічним процесом розчинення метанолу в сильноасоційованій воді. Навпроти, при формуванні неасоційованого розчину суміші води та метанолу вільна енергія системи зменшується значно менше ($\gamma_s = 5,2$ Дж/г).

Висновки

Встановлено, що вода в міжчастинкових зазорах гідратованого метилкремнезему АМ-1, одержаного шляхом гідроущільнення з використанням сильних механічних навантажень існує у вигляді системи нанорозмірних кластерів сильно- та слабоасоційованої води, яка є аналогом надкритичної води.

Така вода утворює суміші (розчини) зі слабополярним органічним розчинником – хлороформом та полярним – метанолом.

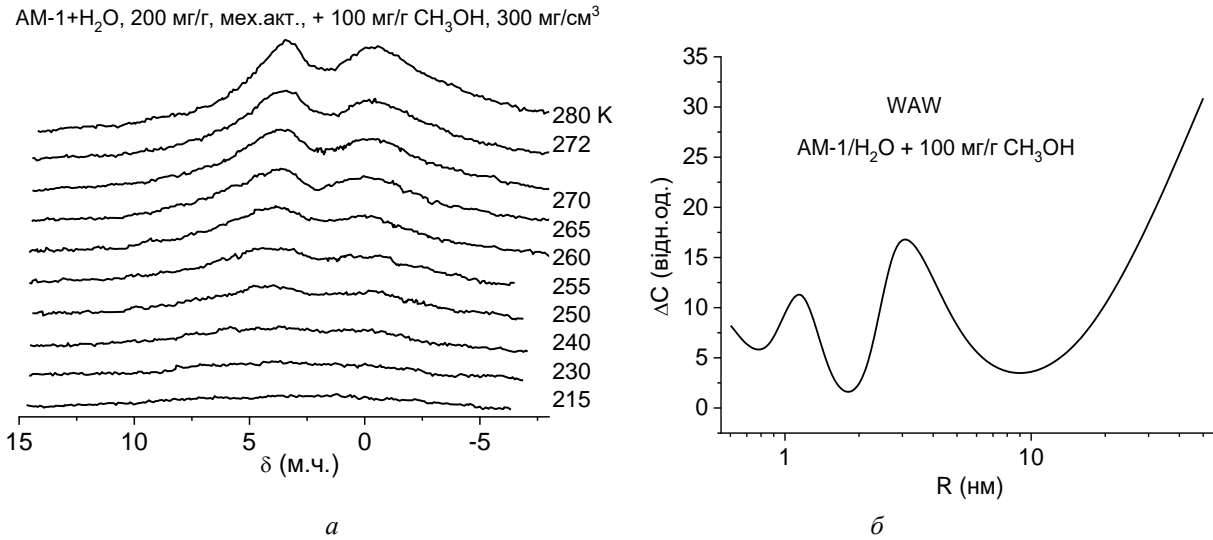


Рис. 5. Зняті при різних температурах спектри ¹Н ЯМР суміші води та метанолу в механоактивованому зразку АМ-1/Н₂О (а) та розподіл за розмірами кластерів слабоасоційованої води в цій системі (б).

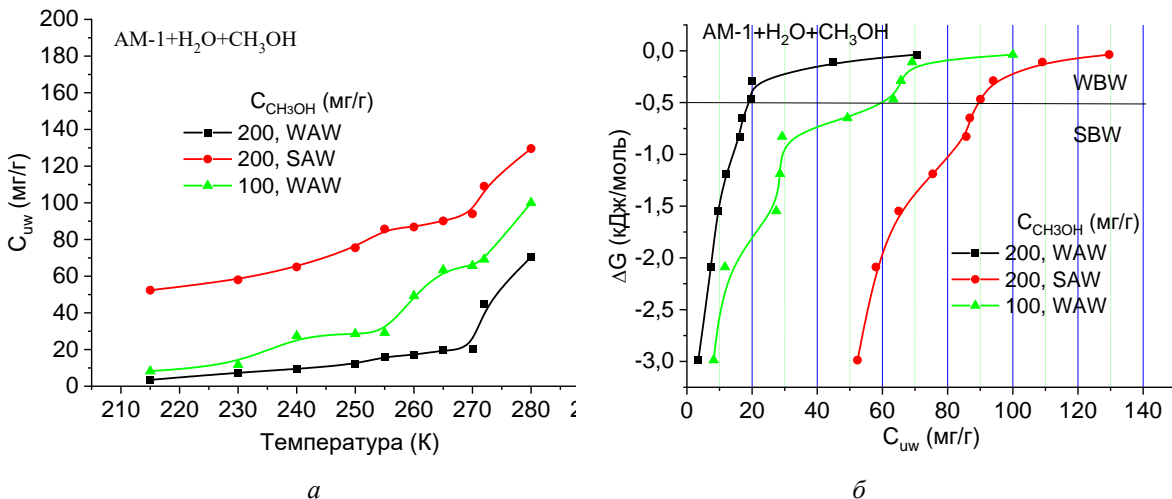


Рис. 6. Температурні залежності концентрації різних форм води в системах АМ-1/Н₂О/СН₃ОН (а) та розраховані на їх основі залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води (б).

При цьому в залежності від співвідношення концентрацій води та метанолу останній може переважно розчинятись як в сильноасоційованій воді (надлишок води) так і в слабоасоційованій воді. При цьому формується суміш неасоційованих молекул води та спирту (аналог надкритичного розчину). Витрати енергії на утворення неасоційованого розчину в трічі менші, ніж для розчину метанолу в сильноасоційованій воді.

Танення метанолу в міжчастинкових зазорах метилкремнезему АМ-1 відбувається в широкому температурному інтервалі, аж до кімнатних температур, що на 100 град вище об'ємної

температури танення. Цей ефект зберігається як для сухої, так і вологої поверхні АМ-1.

Туров В.В. – чл.-кор. НАН України, професор, д.х.н., головний науковий співробітник Інституту хімії поверхні імя О.О. Чуйка;

Крупська Т.В. – старший дослідник, д.х.н., провідний науковий співробітник;

Картель М.Т. – академік НАН України, професор, д.х.н., головний науковий співробітник Інституту хімії поверхні імя О.О. Чуйка.

- [1] B.D. Deryagin, *Stability of Colloidal Systems (Theoretical Aspect)*, Successes in Chemistry, 48(4), 675 (1979).
- [2] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Academic Press, London, 1982).
- [3] P.M. Wiggins, B.A.E. MacClement, *Two states of water found in hydrophobic clefts: their possible contribution to mechanisms of cation pumps and other enzymes*, Internat. Rev. Cytol. 108, 249 (1987); [https://doi.org/10.1016/s0074-7696\(08\)61440-0](https://doi.org/10.1016/s0074-7696(08)61440-0).
- [4] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, T.V. Krupska, *Chemistry, Physics and Surface Technology*, 9(2), 107 (2018); <https://doi.org/10.15407/hftp09.02.107>.
- [5] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, T.V. Krupska, A.N. Ruban, A.I. Kazanets, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, *Interfacial behavior of silicone oils interacting with nanosilica and silica gels*, J. Colloid and Interface Science, 94, 467 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.026>.
- [6] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, A.A. Turova, T.V. Krupska, P. Pissis, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, *Interactions of poly(dimethylsiloxane) with nanosilica and silica gel upon cooling–heating*, J. of Colloid and Interface Science, 426, 48 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.055>.
- [7] J. Dore, *Structural studies of water in confined geometry by neutron diffraction*, Chem. Phys., 258, 327 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00208-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00208-1).
- [8] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, *Structure of Hydrogen Bonds and ¹H NMR Spectra of Water at the Interface of Oxides*, Langmuir, 15, 6405 (1999); <https://doi.org/10.1021/la9809372>.
- [9] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.V. Pakhlov, T.V. Krupska, M.V. Borysenko, M.T. Kartel, B. Charmas, *Water Interactions with Hydrophobic versus Hydrophilic Nanosilica*, Langmuir, 34(40), 12145 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>.
- [10] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, T.V. Krupska, I.S. Protsak, M.V. Borysenko, E.M. Pakhlov, *Polymethylsiloxane alone and in composition with nanosilica under various conditions*, J. Colloid and Interface Sci., 541, 213 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.102>.
- [11] A.A. Galkin, V.V. Lunin *The water in sub- and supercritical states-universal medium for chemical reactions*, J. Chemistry Successes. 74. 24 (2005). <https://www.uspkhim.ru/RCR1167pdf>
- [12] W. Marsall, E. Jones *Liquid–vapor critical temperatures of aqueous electrolyte solutions*, J. Inorg. Nucl. Chem. 36(10), 2313 (1974); [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80275-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80275-7).
- [13] E. Reverchon, R. Adami, *Nanomaterials and supercritical fluids*, J. Supercrit. Fluids. 37. 1 (2005), <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.08.003>.
- [14] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock, *Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals*, AIChE J., 41, 1723 (1995); <https://doi.org/10.1002/aic.690410712>.
- [15] T.V. Krupska, V.V. Turov, V.M. Gunko, M.T. Cartel. The method of transferring a mixture of hydrophilic and hydrophobic silica into an aqueous environment by using high mechanical loads. Ukrainian utility model patent No. 138023, (November 11, 2019).
- [16] T.V. Krupska, V.V. Turov, M.T. Cartel. The method of transferring hydrophobic silica into an aqueous environment by using high mechanical loads. Patent of Ukraine for a utility model No. 138129, (November 25, 2019).
- [17] V.V. Turov, R. Lebeda, *Application of ¹H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents*, Adv. Colloid Interface Sci., 79, 173 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00036-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00036-5).
- [18] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, *Clustered water and the ways of its applications* (Naukova Dumka: Kiev, 2011).
- [19] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (CRC Press Boca Raton, 2013). <https://doi.org/10.1201/b14202>.
- [20] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.I. Zarko, R. Lebeda, E.V. Goncharuk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko, *Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces*, Adv. Colloid Interface Sci., 118, 125 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.07.003>.

- [21] D.R. Kinney, I-S. Chaung, G.E. Maciel, *Water and the silica surface as studied by variable-temperature high-resolution proton NMR*, J. Am. Chem Soc., 115, 6786 (1993); <https://doi.org/10.1021/ja00068a041>.
- [22] Y. Yamaguchi, N. Yasutake, M. Nagaoka, *Theoretical prediction of proton chemical shift in supercritical water using gas-phase approximation*, Chem. Phys. Lett., 340, 129 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00347-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00347-5).

V.V. Turov, T.V. Krupska, M.T. Kartel

Phase transitions in compressed methyl silica with the participation of water and methanol

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
krupska@ukr.net*

Methanol, water, and their mixtures in the interparticle gaps of wetting-drying methyl silica AM-1 were studied using low-temperature ^1H NMR spectroscopy. The bulk density of the samples in the wet state was 200-300 mg/cm^3 . It is shown that both on dry and on wet samples of methyl silica AM-1, methanol melts up to 280 K, which is 100 degrees higher than the bulk melting temperature. Water is present in the form of nanoscale clusters of strongly and weakly associated water on wet hydrocompacted samples of methylsilica. It is assumed that weakly associated water is a nanoscale analogue of supercritical water. It mixes well with weakly polar chloroform or polar methanol. In the latter case, a concentrated solution of unassociated molecules of water and methanol is formed in the interparticle gaps of methyl silica AM-1. As the temperature decreases, both strongly and weakly associated water freeze and cease to be registered in liquid NMR spectra.

Keywords: ^1H NMR spectroscopy, hydrophobic silica, thixotropy, mechanical loads.