

*Ковалентне закріплення
кремній-органічних груп на
поверхні кремнезему*

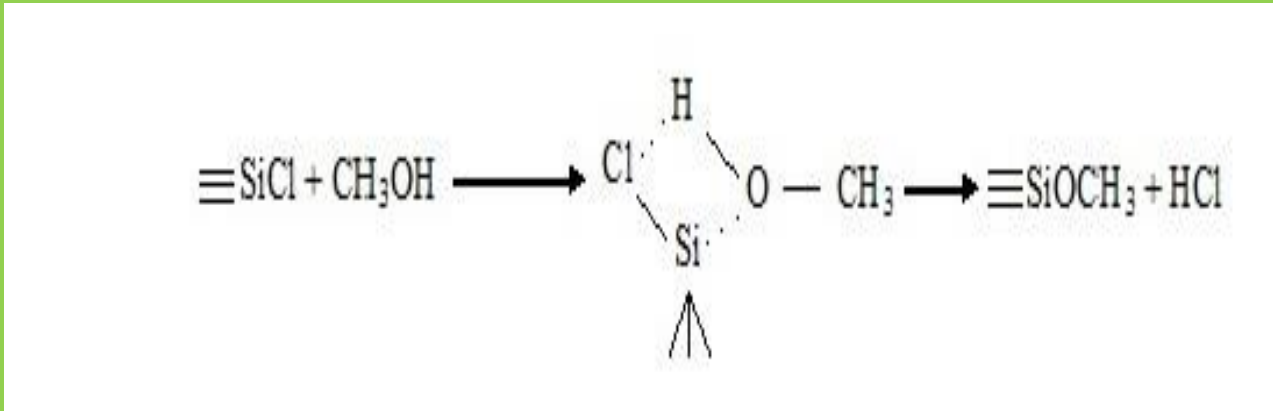
План лекції

1. Типи гетеролітичних реакцій за участю активних центрів кремнезему.
2. Взаємодія груп поверхні кремнезему з метилтрихлорсиланами
 $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$ (n= 1-3)
3. Реакція гексаметилдисилазану з ОН-групами поверхні кремнезему.

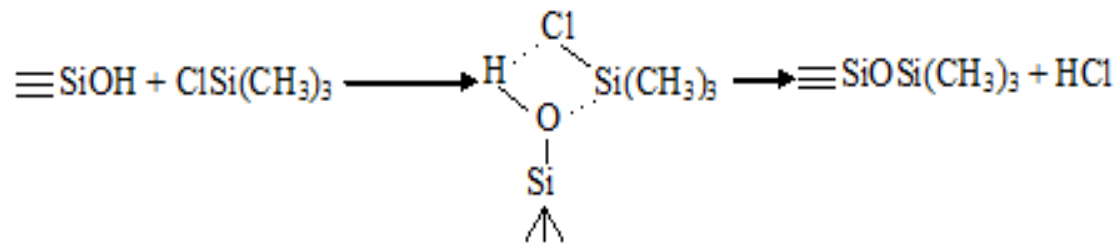
1. Типи гетеролітичних реакцій за участю активних центрів кремнезему.

Для класифікацій реакцій за участю поверхні кремнезему використовують запропоновані Інгольдом для гетеролітичних реакцій сполук вуглецю уявлення про електрофільні і нуклеофільні механізми взаємодій. Розглядались гетеролітичні процеси нуклеофільного і електрофільного заміщення (S_N, S_E), нуклеофільного і електрофільного приєднання (Ad_N, Ad_E) та відщеплення (E). Зокрема виділені бі- і мономолекулярний механізм нуклеофільного заміщення в ненасиченому атомі вуглецю (S_{N2}, S_{N1}), а також процес внутрішнього молекулярного нуклеофільного заміщення (S_{Ni}).

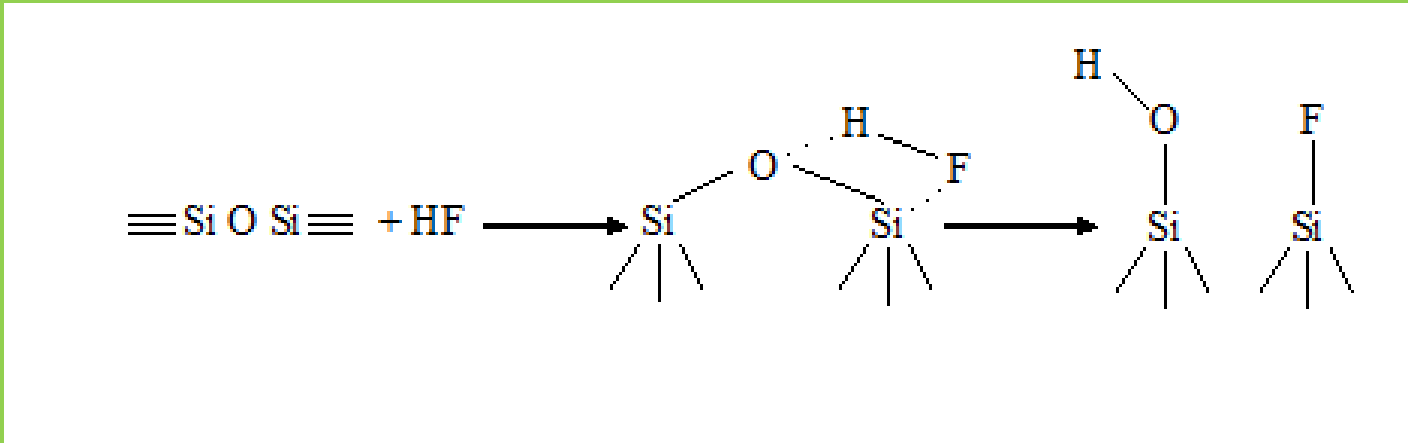
Перенесення цих уявлень на реакції за участю центрів кремнезему, наприклад, взаємодія структурних груп поверхні з три метил-хлорсиленом $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (механізм S_{Ei}) повинна здійснюватися за схемою:



Для процесу метанолізу хлорованого кремнезему передбачається інший механізм реакцій (S_{Ni}) з атакою на атом кремнію поверхні:



У багатьох випадках реакційно здатними центрами поверхні можуть одночасно бути атоми кремнію і кисню силоксанового зв'язку (процеси за механізмом Ad_{NiE}), наприклад:



2. Взаємодія силанольних груп поверхні кремнезему з метилхлорсиланами $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$

Метилхлорсилани $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ широко використовуються як гідрофобізуючі агенти поверхні високодисперсних кремнеземів. Із них триметилхлорсилен (ТМХС) має одну активну якірну групу і забезпечує одно стадійне формування хімічно стійкого гідрофобного покриття.

Дослідження авторів ряду робіт переконливо показали, що дегідратовані (при температурах вище 700 К) кремнеземи при кімнатній температурі практично не хемосорбують ТМХС. У той же час при наявності сорбованої води ізольовані гідроксильні групи поверхні кремнезему активно взаємодіють із цим модифікатором й при кімнатній температурі. Енергія активації реакції силанольних груп із ТМХС становить 159 кДж на один моль привитих триметилсилільних (ТМС) груп.

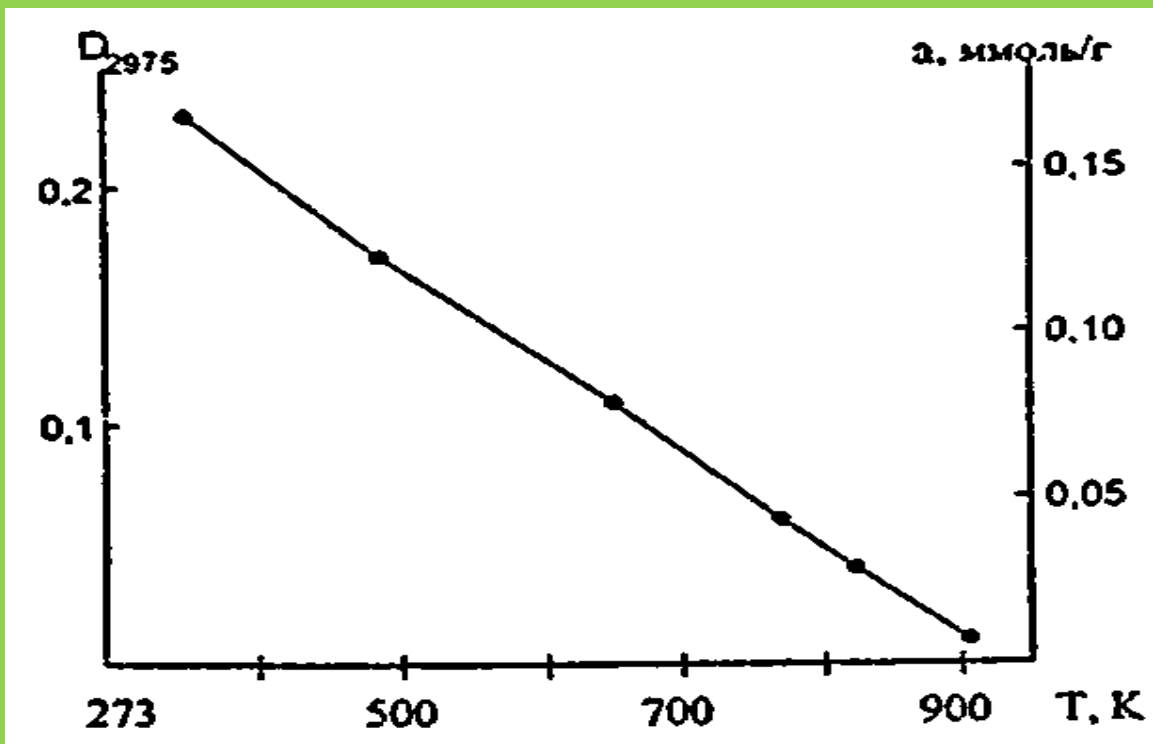
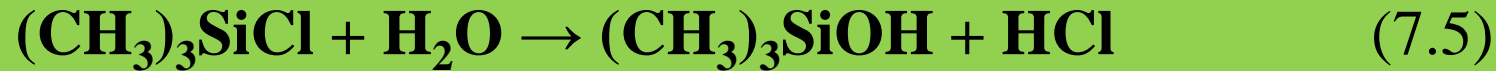


Рис.7.1 Вплив температури вакуумування кремнезему на хемосорбцію триметилхлорсилану при кімнатній температурі.

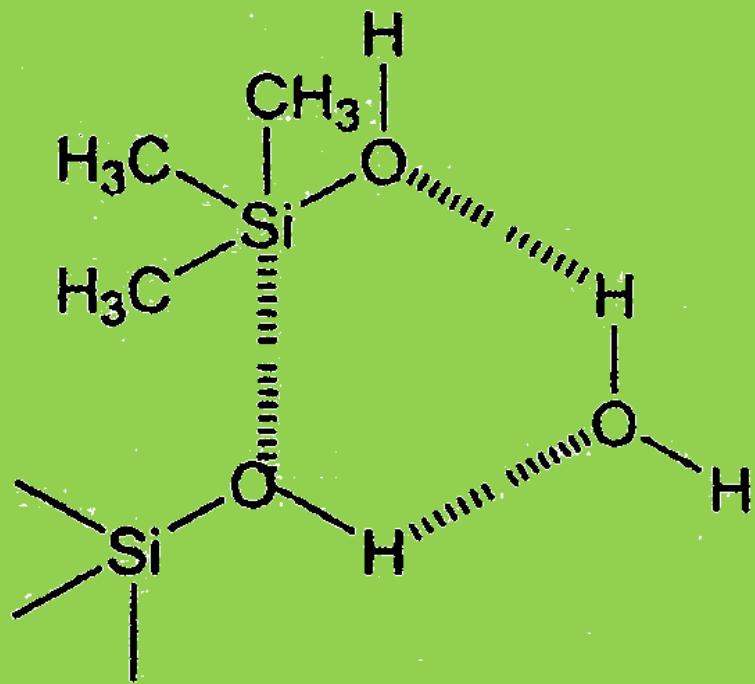
У зв'язку з гідролітичною нестабільністю молекули ТМХС при контакті з водою вони гідролізуються з утворенням триметилсиланолу і HCl:



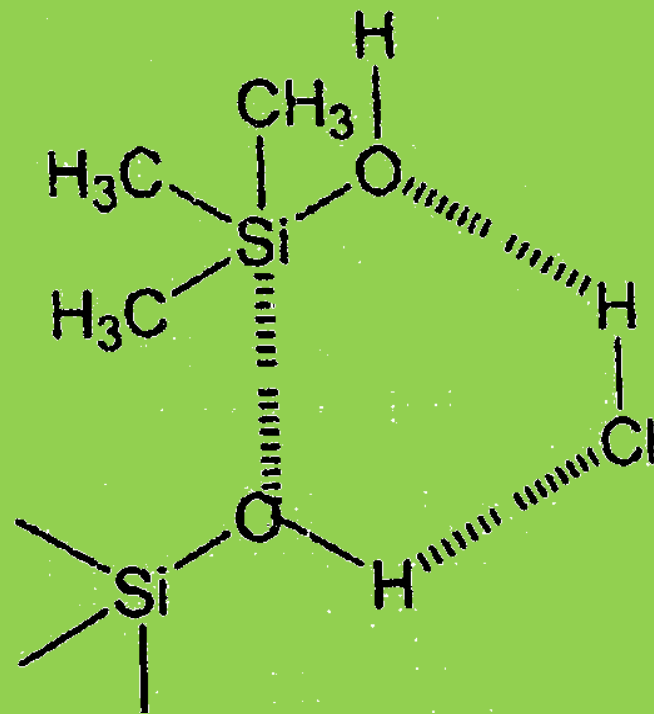
Триметилсиланол не проявляє більшу хімічну активність ніж ТМХС, однак він здатний утворювати проміжні циклічні комплекси (схема 7.6), які в подальшому приводять до силілювання поверхні кремнезему.

В умовах зростаючого дефіциту води значну роль можуть відігравати молекули хлористого водню.

У даному випадку шести центрові комплекси будуть містити молекули HCl, які не показано на схемі (7.7).



(7.6)



(7.7)

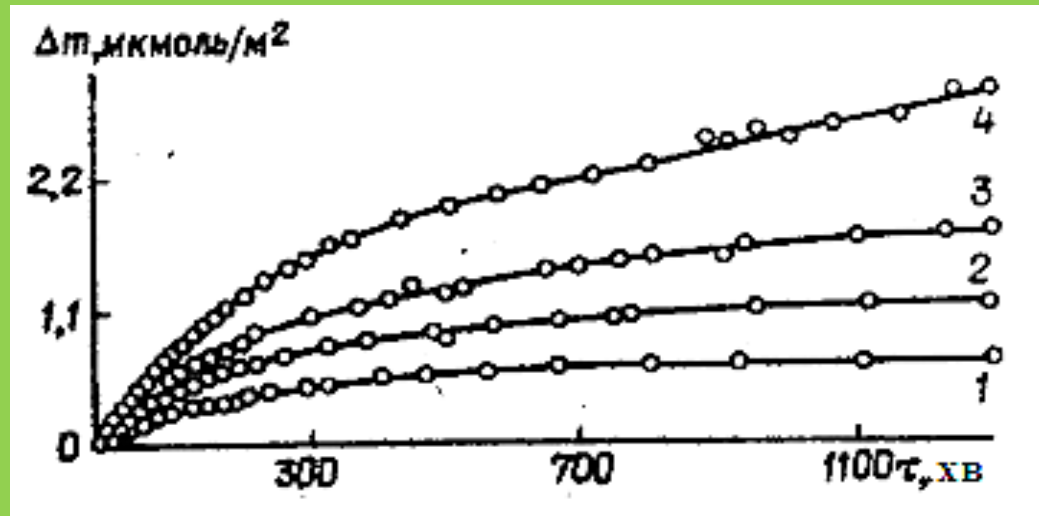
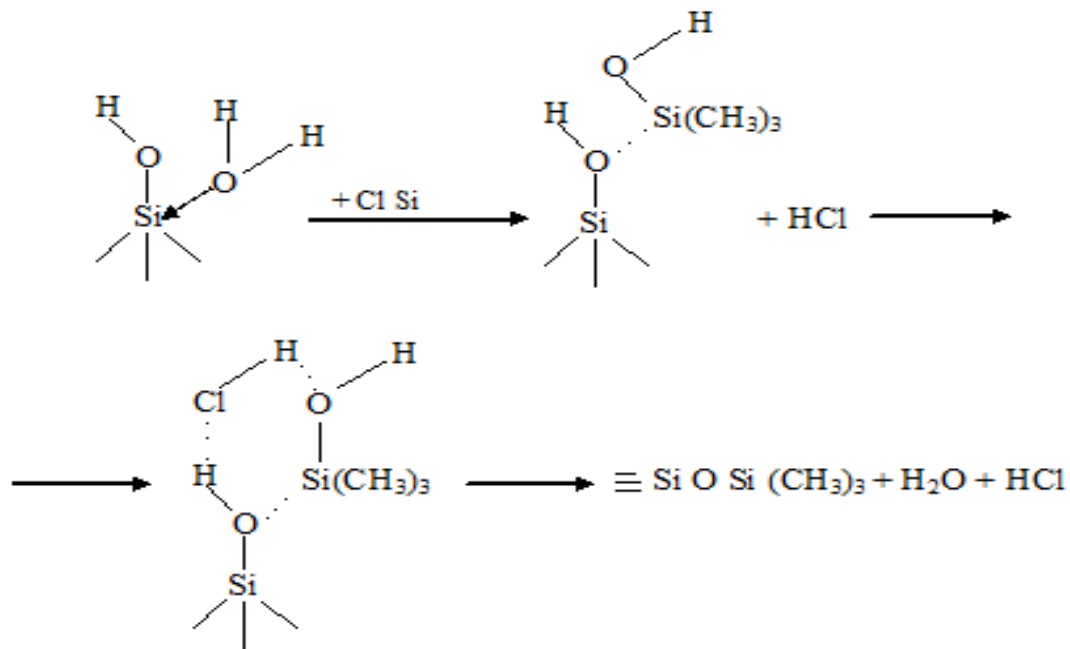


Рис.7.2. Кінетика хемосорбції триметилхлорсилану гідратованню поверхнею аеросилу за температури 100(1), 150(2), 200(3) і 250°C(4).

Максимальне прищеплення триметилсилільних груп досягається за температури 250°C і становить 2,8 мкмоль груп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на квадратний метр поверхні. Це значення близьке до концентрації вільних силанольних груп на поверхні вихідного кремнезему Тьортих узагальнив результати досліджень і на його думку взаємодія ТМХС з гідратованою поверхнею кремнезему здійснюється за схемою:



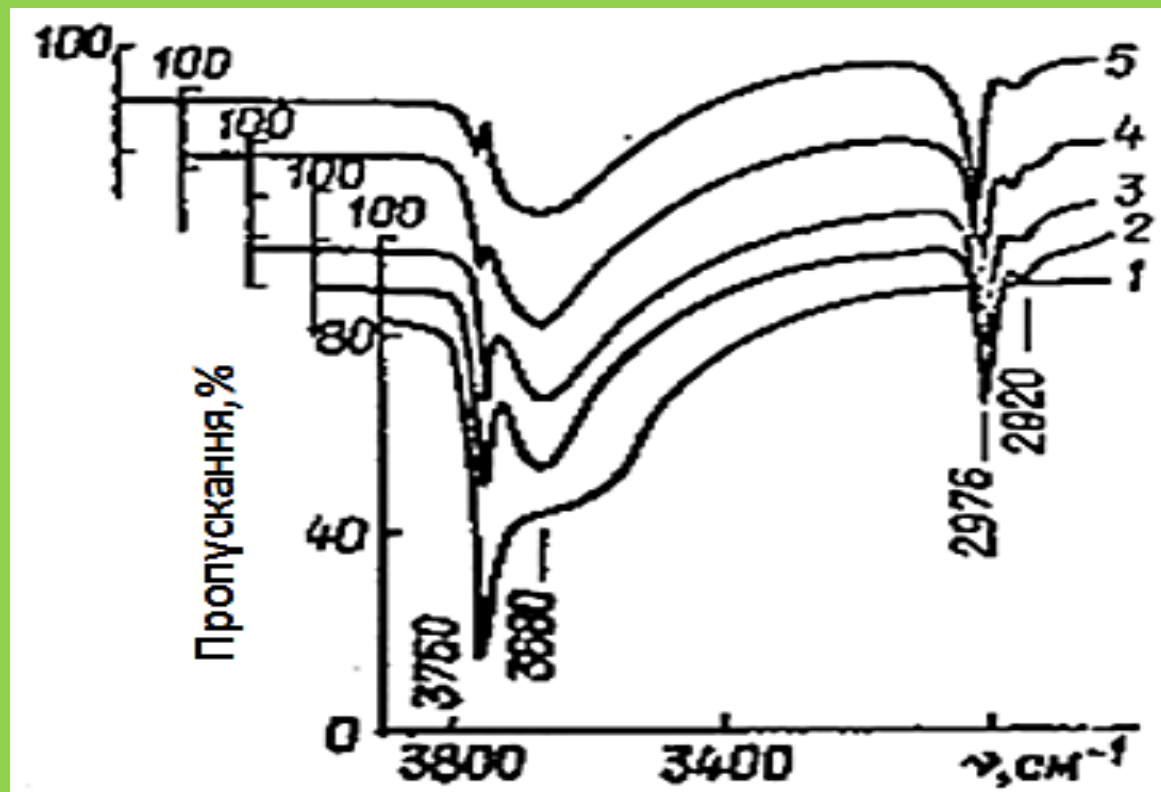


Рис.7.3.ІЧ-спектри поглинання аеросилу (1) після контактування з паром диметилхлорсилану за температури 250°C продовж 4(2),6(3),14(4) і 36 годин.

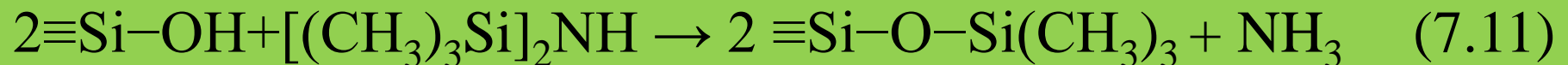
3. Реакція гексаметилдисилазану з ОН-групами поверхні кремнезему

Кремнійорганічні сполуки зі зв'язком Si-N(H,R), особливо гексаметилдисилан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$

Є ефективним модифікатором і його використовують для гідрофобіляції поверхні сорбентів, а також твердих носіїв у газоадсорбційній та газорідинній хроматографії.

Гідроліз або алкоголіз гексадиметилсилазану проходить із високою швидкістю. Враховуючи нуклеофільну і електрофільну атаку на зв'язок SiN-можна зрозуміти причину високої швидкості його руйнування при взаємодії з водою або спиртами.

Нуклеофільним реагентом для гексаметилдисилазану можуть служити силанольні групи поверхні кремнезему. Взаємодія гексаметилдисилазану з ОН-групами поверхні здійснюється за реакцією:

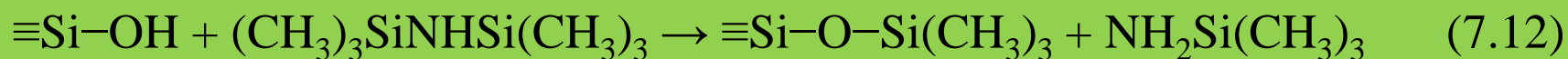


При цьому в ІЧ-спектрі модифікованого SiO_2 відсутнє поглинання ізольованих гідроксилів (3750 см^{-1}) і появляються інтенсивні смуги, що належать симетричним (2912 см^{-1}) і асиметричними (2976 см^{-1}) валентним коливанням зв'язку С-Н поверхневих сполук. Слід зазначити, що ступінь гідратації поверхні аеросилу фактично не впливає на швидкість хемосорбції гексаметилдисилазану.

«М'які» умови перебігу хемосорбційного процесу обумовлені тим, що молекули аміаку виділяються при гідролізі гексаметилсилазану є каталізатором реакції взаємодії модифікатора з силанолами поверхні.

Енергія активації хемосорбції $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ на на гідратованій поверхні аеросилу становить 25 кДж на моль прищеплених триметилсилільних груп.

На даний час дослідники дійшли висновку, що реакція (7.11) проходить у дві стадії. В рамках двох стадійного механізму перша стадія розглядається як S_{Ei} -реакція молекули модифікатора з однією силанольною групою:



Друга стадія проходить за реакцією:



Перша стадія являється лімітуючою і маскує перебіг швидкої другої реакції.

Висновки

1. Для поверхні кремнезему характерними є реакції електрофільного заміщення протону силанольних груп (S_E), а нуклеофільного заміщення (Ad_E). У багатьох випадках реакційно здатними центрами поверхні можуть одночасно бути атоми кремнію і кисню силоксанового зв'язку (процеси за механізмом Ad_{NiE}). Враховувати слід й процеси відщеплення (E) і перегруповування за участю поверхневих хімічних сполук.

2. Триметилхлорсилан має одну якірну групу; забезпечує одно стадійне формування хімічно стійкого гідрофобного покриття. Кількість ТМС-груп, прищеплених при кімнатній температурі, змінюється симбатно ступеня гідратації кремнезему. Максимальне прищеплення триметилсилільних груп досягається за температури 250°C і становить 2,8 мкмоль груп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на квадратний метр поверхні.

3. Реакційна взаємодія пари ДМДХС з силанольними групами аеросилу відбувається за температури $> 200^{\circ}\text{C}$. Всі ОН-групи поверхні реагують з CH_3SiCl_2 тільки за температури 350°C . За цих умов на поверхні кремнезему утворюється покриття сформоване з тетраметилдисилоксанових групувань.

4. Хемосорбція гексаметилсилазану на поверхні кремнезему проходить за «м'яких» умов. Ступінь гідратації поверхні оксидного матеріалу фактично не впливає на швидкість хемосорбційного процесу. «М'які» умови перебігу реакції пов'язані з тим, що молекули аміаку, які виділяються при гідролізі гексаметилсилазану є каталізатором цього процесу.

Література

1. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / Тертых В.А., Белякова Л.А., Отв.ред. Тарасевич Ю.И. –К. : Наук. Думка 1991-264с.
2. Чуйкр А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема: Под ред. Горбинка П.П.-К.: Наук думка, 2007.-354 с.
3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности.- Х.: Фолио, 1997.-240с.