

## Лекція 7

**Тема лекції:** «Ковалентне закріплення кремнійорганічних груп на поверхні кремнезему»

**Мета лекції:** ознайомити студентів із типами гетеролітичних реакцій на поверхні кремнезему та розглянути процеси хемосорбції кремнійорганічних сполук за участю гідроксильних груп оксидного матеріалу.

### План лекції

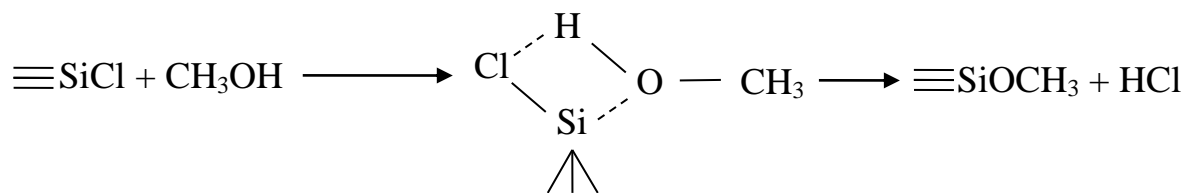
1. Типи гетеролітичних реакцій за участю активних центрів кремнезему.
2. Взаємодія гідроксильних груп поверхні кремнезему з молекулами  $(\text{CH})_{4-n} \text{SiCl}_n$  ( $n= 1-3$ ).
3. Реакція гексаметилдисилазану з ОН-групами поверхні кремнезему.

### Зміст лекції

**1. Типи гетеролітичних реакцій за участю активних центрів кремнезему.**

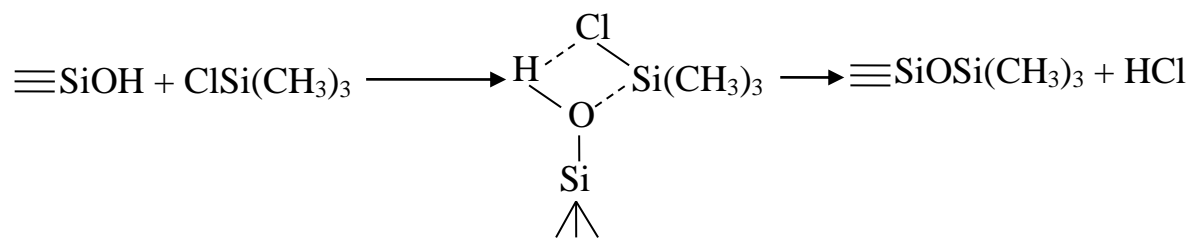
Для класифікацій реакцій за участю поверхні кремнезему використовують запропоновані Інгольдом для гетеролітичних реакцій сполук вуглецю уявлення про електрофільні і нуклеофільні механізми взаємодій. Розглядалися гетеролітичні процеси нуклеофільного і електрофільного заміщення ( $S_N, S_E$ ), нуклеофільного 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 триметилхлорсиланом  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (механізм  $\text{S}_{\text{Ei}}$ ) повинна здійснюватися за схемою:



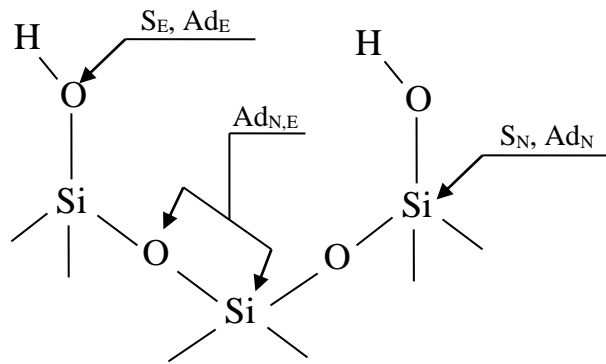
(7.1)

Для процесу метанолізу хлорованого кремнезему передбачається інший механізм реакцій ( $\text{S}_{\text{Ni}}$ ) з атакою на атом кремнію поверхні:



(7.2)

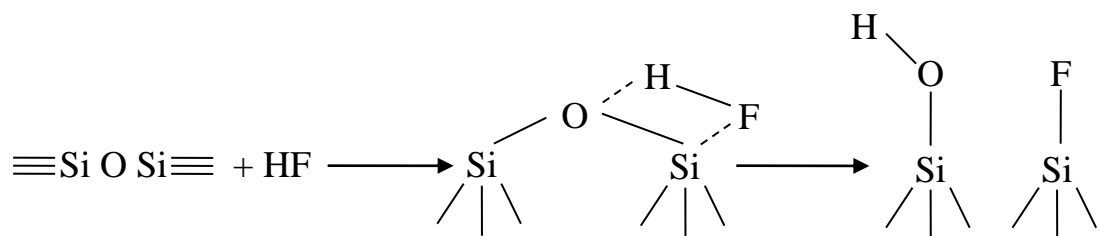
Можливі гетеролітичні реакції за участю активних центрів поверхні кремнезему можна представити схемою:



(7.3)

Можна виділити велику групу реакцій, в яких атака здійснюється електрофільним реагентом на атом кисню силанольної групи поверхні. Це реакції електрофільного заміщення протону ( $S_E$ ) при взаємодії з різними хлор-алкоксиланами, органосилазанами, іншими елементоорганічними сполуками, галогенідами різних елементів, а також процеси нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ).

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



(7.4)

Необхідно враховувати також можливість перебігу процесів відщеплення (Е) і перегрупування за участю поверхневих хімічних сполук.

## **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 триметилхлорсилан (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 адсорбованої води ізольовані гідроксильні групи поверхні кремнезему активно взаємодіють із модифікатором й при кімнатній температурі. Енергія активації реакції силанольних груп із ТМХС становить 159 кДж на один моль привитих триметилсилільних (ТМС) груп.

Наглядно залежність концентрації цих груп ( $a_{\text{ТМС}}$ ) від температури попередньої підготовки зразків аеросилу ілюструє зміна інтенсивності смуги в області С-Н-коливань ( $2975 \text{ см}^{-1}$ ) (рис 7.1). Кількість ТМС- груп прищеплених при кімнатній температурі вакуумування Т аеросилу (тобто симбатно ступеня його гідратації).

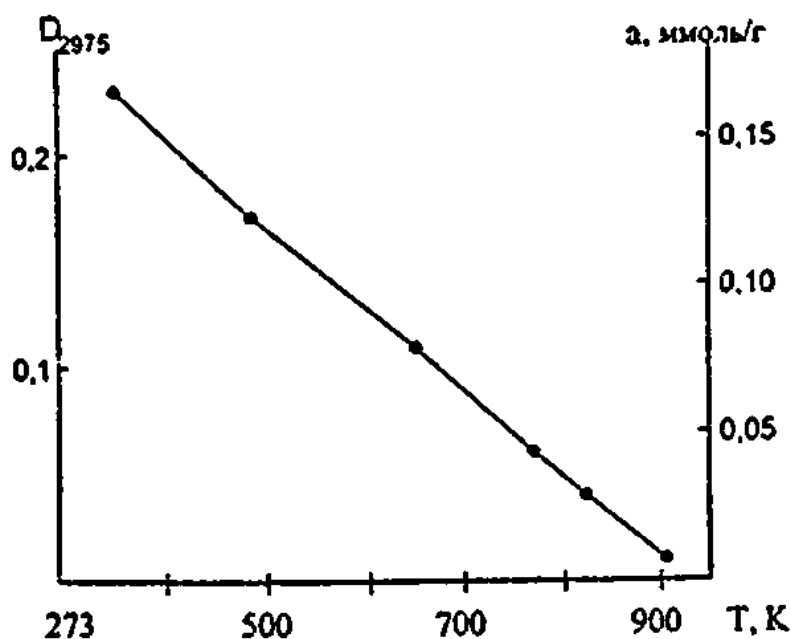


Рис.7.1 Вплив температури вакуумування кремнезему на хемосорбцію триметилхлорсилану при кімнатній температурі.

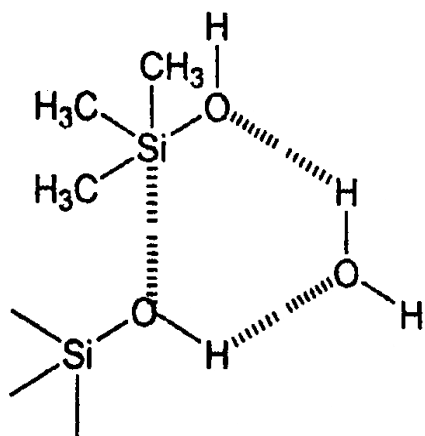
Механізм  $S_{Ei}$ -реакції силанольних груп дегідратованої поверхні кремнезему з ТМХС представляють схемою 7.1. Разом із цим уявлення про механізм прищеплення триметилсилільних груп за наявності води в поверхневому шарі  $SiO_2$  далеко не однозначні.

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

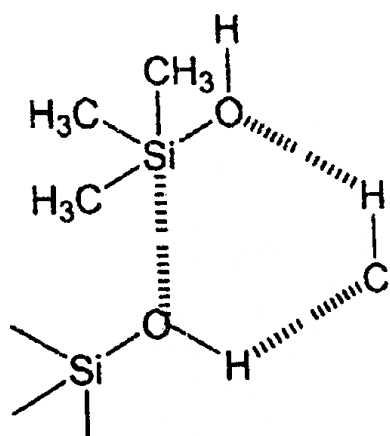


Триметилсиланол не проявляє більшу хімічну активність ніж ТМХС, однак він здатний утворювати проміжні циклічні комплекси (схема 7.6), які в подальшому приводять до силіювання поверхні кремнезему.

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



(7.6)



(7.7)

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

Отож, найбільш вірогідно на гідратованій поверхні SiO<sub>2</sub> здійснюється прищеплення молекул ТМХС внаслідок утворення шести центрових комплексів за участю силанольних груп триметилсиланолів та молекул H<sub>2</sub>O (HCl).

Кінетика газофазної хемосорбції ТМХС на гідратованій поверхні аеросилу за різних температур показана на рис (7.2.)

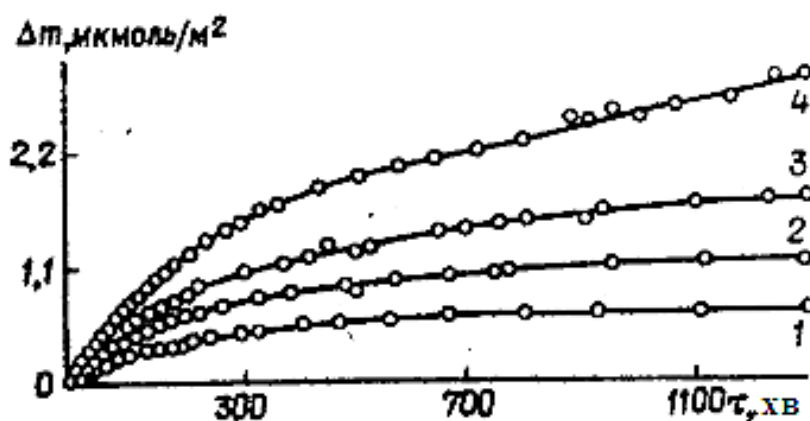
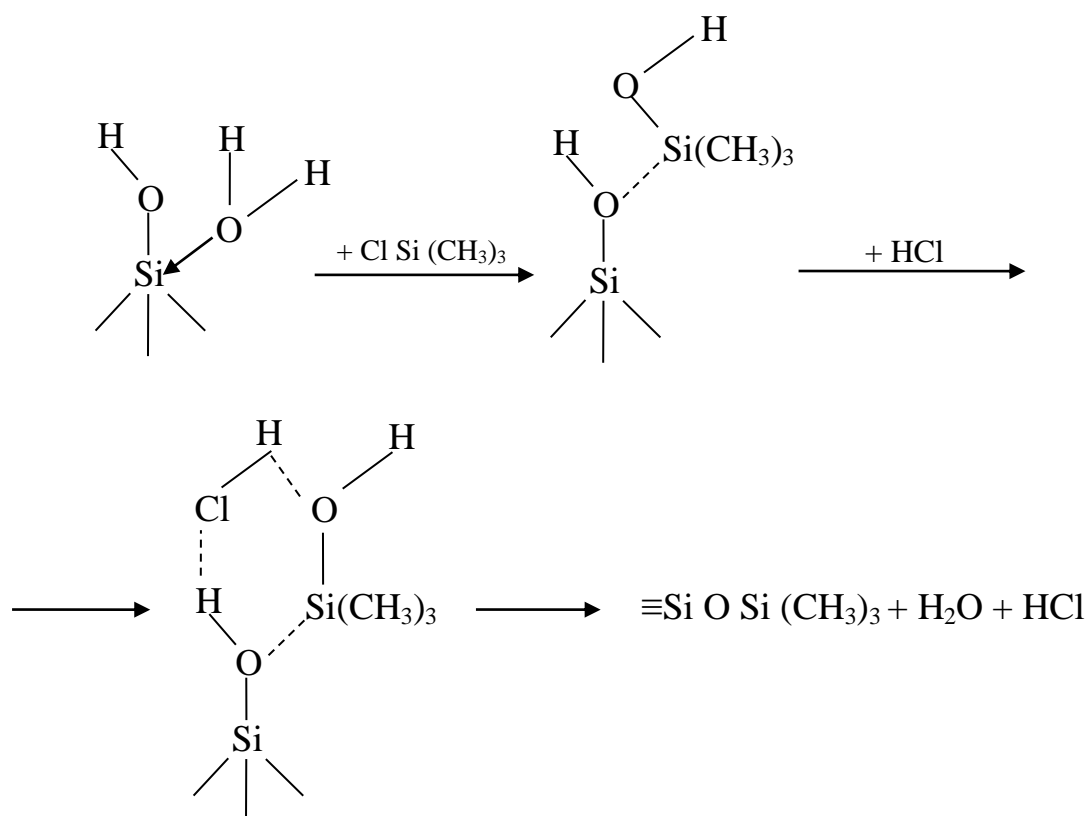


Рис.7.2. Кінетика хемосорбції триметилхлорсилану гідратовану поверхню аеросилу за температури 100(1),150(2),200(3) і 250°C(4)

Максимальне прищеплення триметилсилільних груп досягається за температури 250° С і становить 2,8 мкмоль груп Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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:



(7.8)

Таким чином, спочатку за участю молекул координаційно зв'язаної води відбувається утворення триметилсиланолу, хемосорбція якого в присутності HCl проходить за «м'яких» умов.

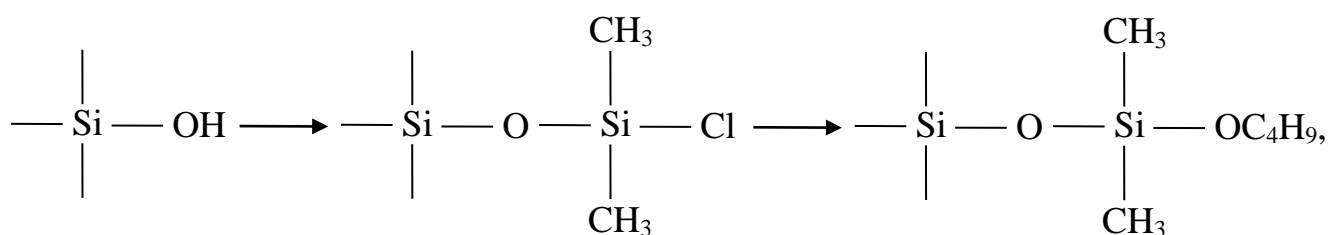
При використанні для модифікування кремнезему диметилдихлорсилану (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (ДМДХС) взаємодія його пари з ізольованими силанольними групами дегідратованого аеросилу починається за температури 200°С. За цих умов впродовж 20 хвилин у реакцію вступає 5 % структурних гідроксилів, а за

температури 250 і 300°C –відповідно 50 і 70 %. За температури 350° С реакції проходять за участю всіх ОН-груп впродовж 15-20 хвилин.

У результаті реакції з ізольованими силанольними групами на поверхні аеросилу прищеплюються диметилхлорсилільні групи. Наявність зв'язків Si-Cl у модифікуючому шарі спектрально виявляється при хемосорбції Н-бутилового спирту(смуги поглинання бутоксігруп 2890,2920,2951 і 2976 см<sup>-1</sup> ).

За даними гравіметричних досліджень за температури 350 °С забезпечується максимальна ступінь хемосорбції диметилхлорсилільних груп на вихідній поверхні.

Подальше прищеплення Н-бутанолу на модифікованій поверхні здійснюється за схемою:



(7.9)

що дозволяє одержувати органокремнеземи, які не містять вільних гідроксилів та груп Si-Cl.



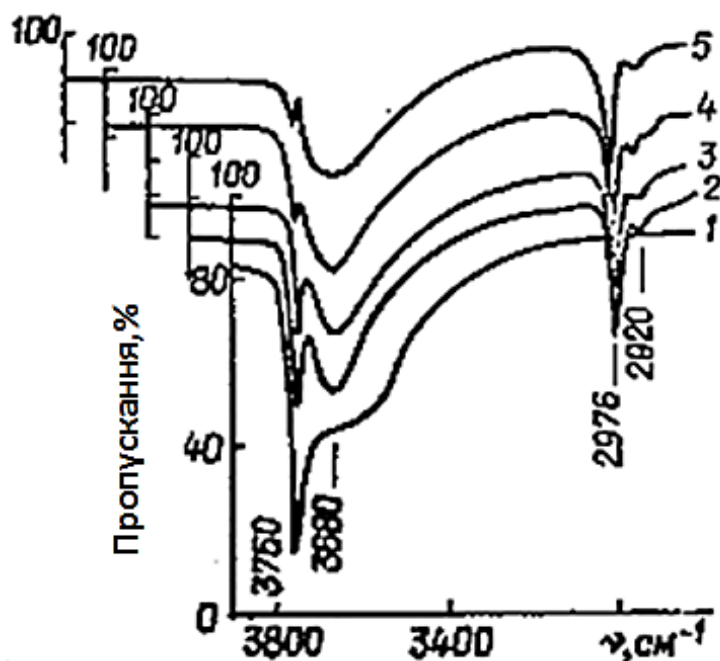
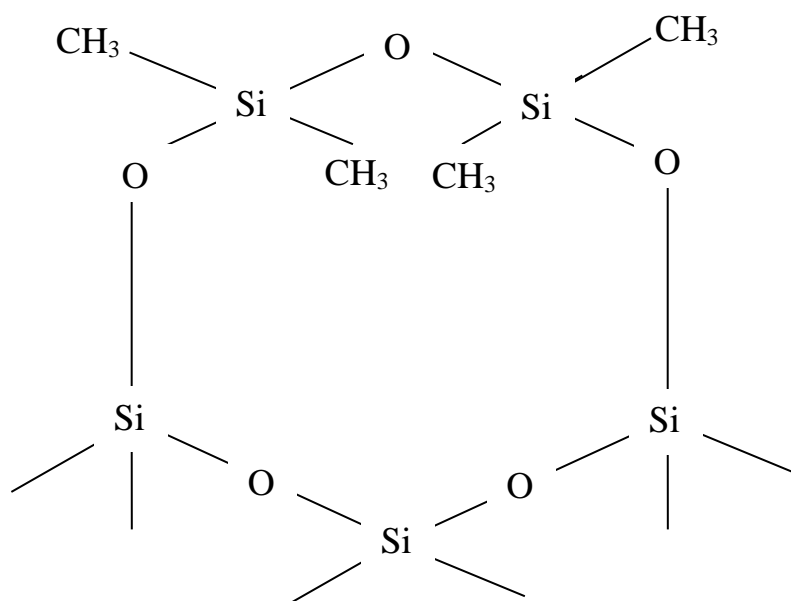


Рис.7.3.ІЧ-спектри поглинання аеросилу (1) після контактування з парою диметилхлорсилану за температури 250°C продовж 4(2),6(3),14(4) і 36 годин

При контакті гідратованої поверхні кремнезему з парою  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  за температури 250°C (рис. 7.3) спостерігається послідовне зменшення інтенсивності поглинання при  $3750 \text{ cm}^{-1}$ . За цих умов при тривалому контакті з парою реагента вільні гідроксильні групи вилучаються майже повністю. Одержані результати вказують на утворення на поверхні кремнезему тетраметилдисилоксанових угруповань:



(7.10)

Сполука вказаної будови може також утворюватися на дегідратованому аеросилі в результаті контактування поверхні з парою ДМДХС і води. Енергія активації хемосорбції  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  на гідратованій поверхні, як і в випадку інших хлорсиланів становить  $\sim 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Якщо на поверхні кремнезему міститься значна кількість фізично адсорбованої води, то при взаємодії з ДМДХС утворюється полідиметилсилоксанове покриття, яке володіє більш високою екрануючою здатністю і сильніше знижує адсорбцію поверхневих молекул ніж хемосорбовані триметилсилільні групи.

Хемосорбція метилтрихлорсилану  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (МТХС) на дегідратованому кремнеземі проходить із утворенням на його поверхні груп  $\equiv \text{SiOSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ .

І в цьому випадку максимальна концентрація прищеплених груп відповідає концентрації ізольованих силанольних груп у вихідному кремнеземі. Енергія активації реакції хемосорбції  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  на дегідратованому аеросилі становить  $105 \text{ кДж}$  на моль прищеплених груп.

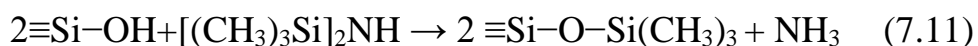
Хемосорбція МТХС на гідратованій поверхні проходить у «м'яких умовах», як і в випадку інших хлорсиленів. Енергія активації цієї реакції становить  $\sim 42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

### 3. Реакція гексаметилдисилазану з ОН-групами поверхні кремнезему

Кремнійорганічна сполука гексаметилдисилан  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  – ефективний гідрофобізатор 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 Si- N, 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:



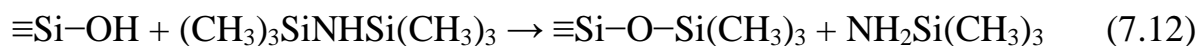
ІЧ-спектроскопічні і гравіметричні дослідження взаємодії пари гексаметилдисилазану з дегідратованою поверхнею аеросилу показали, що структурні силанольні групи повністю вступають у реакцію за температури  $50^\circ \text{C}$  (в промені ІЧ-радіації) за 40 хвилин.

При цьому в ІЧ-спектрі модифікованого  $\text{SiO}_2$  відсутнє поглинання ізольованих гідроксилів ( $3750 \text{ см}^{-1}$ ) і появляються інтенсивні смуги, що належать симетричним ( $2912 \text{ см}^{-1}$ ) і асиметричними ( $2976 \text{ см}^{-1}$ ) валентним коливанням зв'язку С-Н поверхневих сполук. Слід зазначити, що ступінь гідратації поверхні аеросилу фактично не впливає на швидкість хемосорбції гексаметилдисилазану.

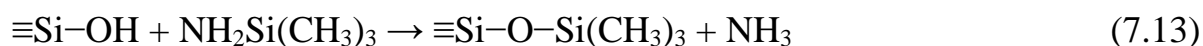
«М'які» умови перебігу хемосорбційного процесу обумовлені тим, що молекули аміаку виділяються при гідролізі гексаметилсилазану є каталізатором реакції взаємодії модифікатора з силанолами поверхні.

Енергія активації хемосорбції  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$  на 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 перегрупування за участю поверхневих хімічних сполук.

2. Триметилхлорсилан має одну якірну групу і забезпечує одностадійне формування хімічно стійкого гідрофобного покриття. Кількість ТМС-груп, прищеплених при кімнатній температурі, змінюється симбатно ступеня гідратації кремнезему. Максимальне прищеплення триметилсилільних груп досягається за температури  $250^\circ\text{C}$  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  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  тільки за температури  $350^\circ\text{C}$ . 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.Чуйко 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.

**Контрольні запитання**

1. Які типи гетеролітичних реакцій є характерними при хемосорбції кремнійорганічних груп на поверхні кремнезему?

2. До якого типу реакцій слід віднести взаємодію метанолу з хлорованою поверхнею кремнезему?

3. За якою схемою здійснюється хемосорбція триметилхлорсилану на гідратованій поверхні кремнезему?

4. Чи може кількість прищеплених триметилсилільних груп на одиниці площі поверхні перевищувати початкову кількість на ній ізольованих груп?

5. За яких умов на поверхні кремнезему при хемосорбції диметилдихлорсилану формується полідиметилсилоксанове покриття?

6. Чому гексаметилдисилазан є ефективним модифікатором поверхні оксидних матеріалів?

7. Чим обумовлені «м'які» умови перебігу хемосорбційного процесу при використанні як модифікуючого реагента гексаметилдисилазану?