

УДК 541.183

Гідрофобно-гідрофільні властивості частково триметилсилільованої поверхні кремнезему

І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, В.М.Огенко

Національна академія наук України, Інститут хімії поверхні,
пр. Науки 31, 03039, Київ-39

E-mail: natbur@burla.kiev.ua тел.380(44) 264-04-50; fax.380(44)264-04-46

В межах уявлень про розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в приповерхневому шарі проаналізовані гідрофобні та гідрофільні властивості частково триметилсилільованого кремнезему. Показано, що початкові стадії силіювання викликають певне зростання гідрофільності поверхні. Подальше заповнення поверхні триметилсилільними групами спричиняє дедалі зростаючу її гідрофобність. В приповерхневому шарі цілком триметилсилільованого кремнезему є лише невеликі компактні області негативних значень потенціалу, що визначають його слабку протоноакцепторну здатність.

Ключові слова: поверхня, кремнезему, гідрофільно-гідрофобні властивості, реакція силіювання, електростатичний потенціал.

Стаття постуила до редакції 6.03.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

Ефективність практичного застосування високодисперсних кремнеземів визначається глибиною розуміння природи хімічних та фізичних процесів, що відбуваються на їхній поверхні. Найбільш істотним засобом цілеспрямованої зміни її властивостей є хімічна модифікація за допомогою хемосорбції різноманітних сполук [1]. Відомо, що вихідний немодифікований кремнезем виявляє значну гідрофільність, певною мірою обумовлену присутністю на його поверхні гідроксильних груп [2]. Однак у багатьох випадках ця властивість стає небажаною і виникає потреба одержання кремнеземів з гідрофобними властивостями, пасивних до дії вологи. Як правило, це досягається силанізацією поверхні за допомогою її обробки

органосиланами різної хімічної природи [1, 3]. При цьому утворюються поверхневі сполуки загальної формули $\equiv \text{Si}_{(\text{кр.})}\text{OSiR}_3$ з високою термічною стійкістю ($\text{Si}_{(\text{кр.})}$ -поверхневий атом кремнію). Властивості функціонального покриття модифікованої поверхні SiO_2 визначаються хімічною природою функціональної групи R, зв'язаної з атомом кремнію.

В перших роботах з гідрофобізації диоксиду кремнію [4] вважалося, що при використанні алкілсиланів з вуглеводними радикалами різної довжини та будови утворюються покриття, здатні повністю блокувати поверхню кремнезему від проникнення молекул води. Подальші дослідження змусили дещо переглянути ці уявлення.

В [5] було показано, що гідрофільність гідроксильованої поверхні диоксиду кремнію можна пояснити в рамках уявлень про приповерхневий розподіл молекулярного електростатичного

вого розподілу ρ з адсорбційними властивостями прищепленого шару, що містить функціональні групи різної природи. Важливість його розгляду обумовлена тим, що шар, ковалентно

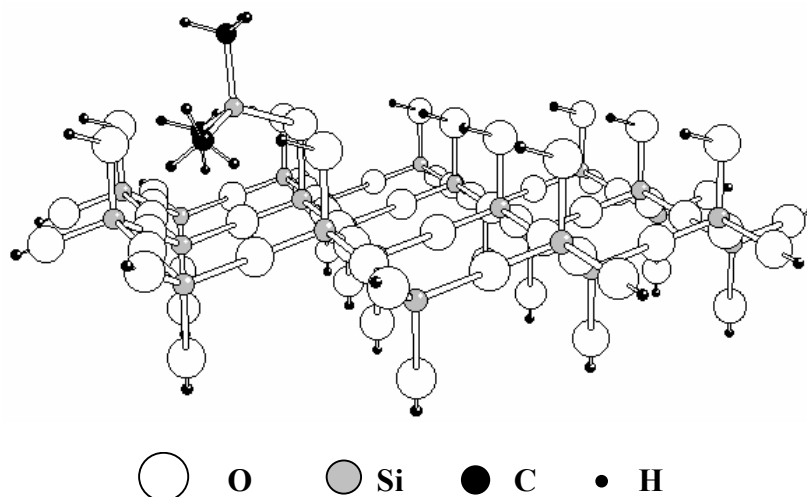


Рис. 1. Кластер 1, що моделює поверхню кремнезему з однією ТМС групою в оточенні 11 силанолів

потенціалу (ρ) [6], що утворюється атомами поверхневих функціональних груп та твердотільної підкладки. Слід нагадати, що під електростатичним потенціалом в теорії реакційної здатності розуміють енергію взаємодії пробного одиничного позитивного заряду з довільною молекулярною системою, що має неоднорідний електронний розподіл. Потім цей підхід було застосовано для пояснення адсорбційних властивостей повністю

закріплений на поверхні будь-якого твердого тіла, зокрема кремнезему, завжди поліфункціональний, оскільки в ньому звичайно знаходяться, крім прищеплених, також і вихідні функціональні групи, як правило гідроксильні. Одержання монофункціонального шару в результаті реакції силанування практично неможливо, що обумовлено виникаючими стеричними утрудненнями, енергетичною неоднорідністю активних центрів поверхні та низкою інших факторів різного ступеня

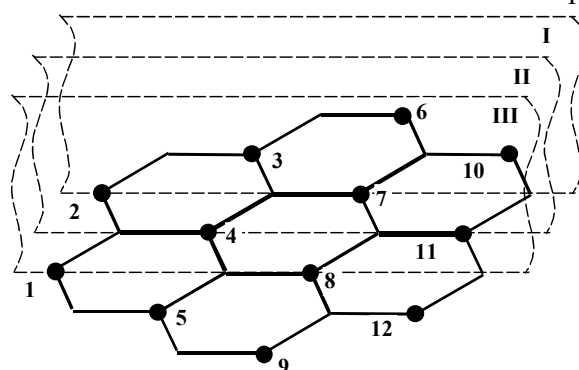


Рис. 2. Нумерація позицій розміщення функціональних груп на поверхні кремнезему і зображення площин, в яких виконувалась побудова електростатичного потенціалу.

хлорованої, амінованої, гідрованої [7] і триметилсилільованої [8] поверхонь кремнезему. Однак в цих роботах зовсім не досліджено питання зв'язку приповерхне-

важливості. До того ж, як уже зазначалося у [9], реакції на поверхні твердого тіла перебігають дещо інакше, ніж у розчині, а саме, кожна наступна молекула взаємодіє,

по суті, вже не з тією ж речовиною, з якою прореагувала попередня. При цьому важливу роль відіграє і топографія закріплених груп, взаємний вплив поверхневих сполук та їх взаємодія з підкладкою.

У запропонованій роботі напівемпіричним методом квантової хімії (PM3 [10]) розглянута електронна будова низки кластерів, що моделюють найхарактерніші ділянки поверхні гідроксильованого, повністю триметилсилільованого кремнеземів, а також кремнеземів із змінною

$n=1\div 11$. Вплив відкинутої частини кристалічної ґратки враховувався введенням псевдоатомів (Si^*) по периферії кластерів, що стикається з об'ємною фазою підкладки.

Розрахунок розподілу електростатичного потенціалу виконувався згідно методики [11] в двоцентровому наближенні без попередньої ортогоналізації атомного базису.

На рис. 1 наведено кластер 1, що моделює поверхню кремнезему з одною ТМС групою у положенні 4 (див. рис. 2) в оточенні 11 силанолів. Така ситуація

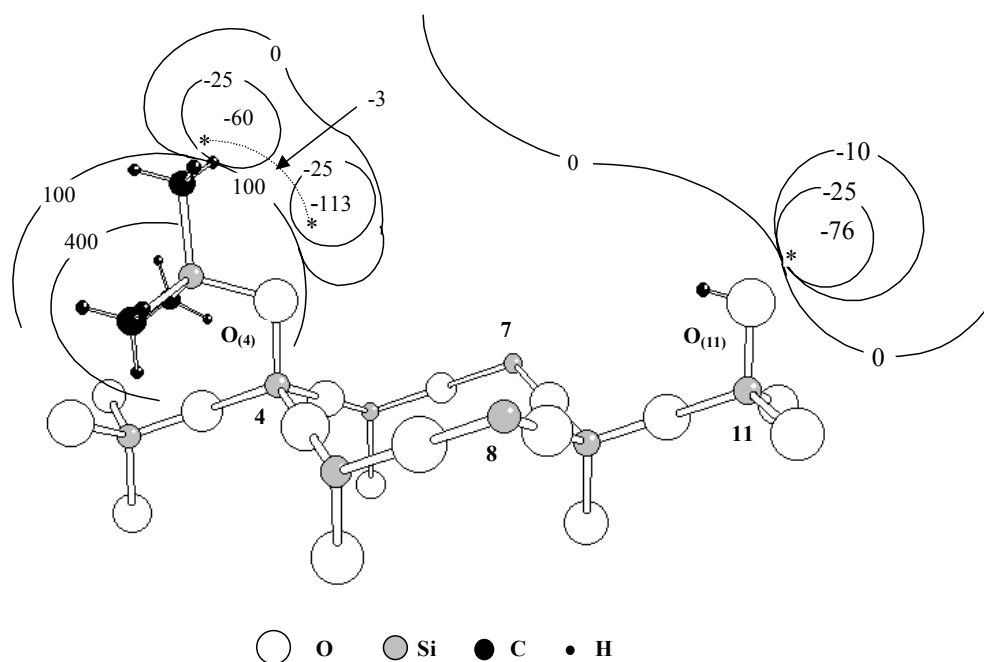


Рис. 3. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж/моль) в площині II для приповерхнового шару кремнезему, що моделюється кластером 1

кількістю гідроксильних та триметилсилільних (ТМС) груп. Вихідна немодифікована поверхня гідроксильованого кремнезему передавалась кластером $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{12}(\text{Si}^*)_{24}$ (0), структура якого відповідає грані β -кristобаліту. Кластер, що відтворює повністю триметилсилільовану поверхню (ТМС- SiO_2) кремнезему, утворювався з кластера (0) заміною водневих атомів всіх силанолів на групи $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Поверхні, що реалізуються за неповної заміни цих водневих атомів ТМС групами, репрезентувались кластерами складу $\text{Si}_{24}\text{O}_{56}(\text{OH})_{12-n}(\text{Si}^*)_{24}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$, де

виникає на початкових стадіях силільовання поверхні кремнезему або при істотному дефіциті модифікуючого силану в реакційному об'ємі. Характерним для розподілу потенціалу (див. рис. 3) в площині II (див. рис. 2), що проходить перпендикулярно до площини гідроксильованих атомів кремнію через ланцюжок зв'язків $\equiv \text{Si}_{(\text{кр.})}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}-\text{H}$ ТМС групи, є наявність спільної області негативних значень ρ , що локалізована в околі атомів кремнію та вуглецю прищепленої групи. Формування цієї області обумовлено негативними зарядами атомів вуглецю ТМС

групи, атома $O_{(4)}$, а також внесками від оточуючих силанольних груп. Мінімум ρ біля атома $O_{(4)}$ сягає величини -113 кДж/моль, що помітно нижче, ніж в околі атомів кисню силанольних груп у кластері 1 або в кластері 0 (див. рис. 2.3 в [11]).

Дані про розподіл електростатичного потенціалу свідчать, що при адсорбції малих полярних молекул найбільш вірогідні такі місця їх локалізації та орієнтація, при яких

гідроксилільованого. Важливо зауважити, що прищеплена ТМС група не може зв'язувати воду водневим зв'язком, в якій за протонодонор слугує поверхнева функціональна група. Цим, ймовірно, можна пояснити відомий експериментальний факт [12], що, незважаючи на збільшення енергії утворення адсорбційних комплексів молекули води з частково триметилсилільованою поверхнею кремнезему в

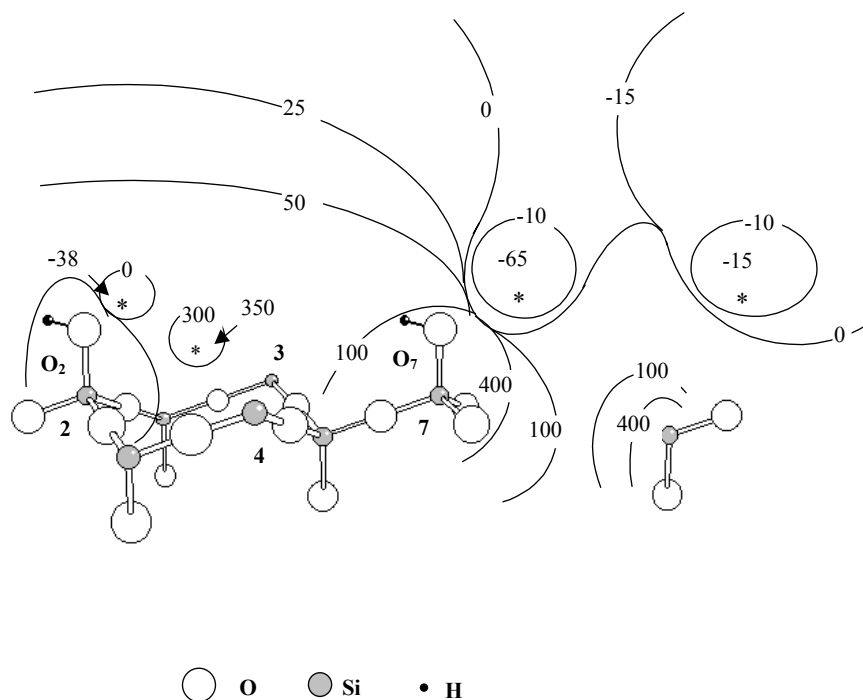


Рис. 4. Профілі електростатичного потенціалу (ρ у кДж/моль) в площині II для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 1

позитивно заряджена частина адмолекули розміщується в області негативних, а негативно заряджена – в області позитивних значень потенціалу. При цьому можливо проникнення електрондонорної групи або атома в координаційну сферу атома кремнію, що несе ТМС групу, біля якого потенціал має високі позитивні значення, а протон адмолекули розміщується в околі атома $O_{(4)}$ в області з негативними значеннями ρ .

Порівняння розподілів потенціалу в околі атомів $O_{(4)}$ і $O_{(11)}$ дає підставу вважати, що енергія утворення комплексів за участю триметилсилільованого атома кремнію буде вищою, ніж для

порівнянні з гідроксилільованою, загальна кількість води, що утримується при такій модифікації, зменшується.

Проаналізуємо розподіл ρ в площині I, яка паралельна площині II і віддалена від неї на $2,69 \text{ \AA}$ (див. рис.4). Вона проходить через дві гідроксильні групи (позиції 2 і 7), які розташовані на відстані $5,38 \text{ \AA}$ від прищепленої ТМС групи. Особливо відчутний вплив ТМС групи на розподіл потенціалу в околі силанолу в положенні 2. Так, область негативних значень ρ в околі атома $O_{(2)}$ набагато менша за своїми розмірами, ніж у випадку гідроксилільованого кремнезему, а мінімум потенціалу в ній дорівнює лише –

38 кДж/моль. Також існує компактна область позитивних значень потенціалу, що виникає завдяки близькому розташуванню

центра поверхні сприяє прищепленню наступних молекул в околі зазначеного центра. За цією схемою, як правило,

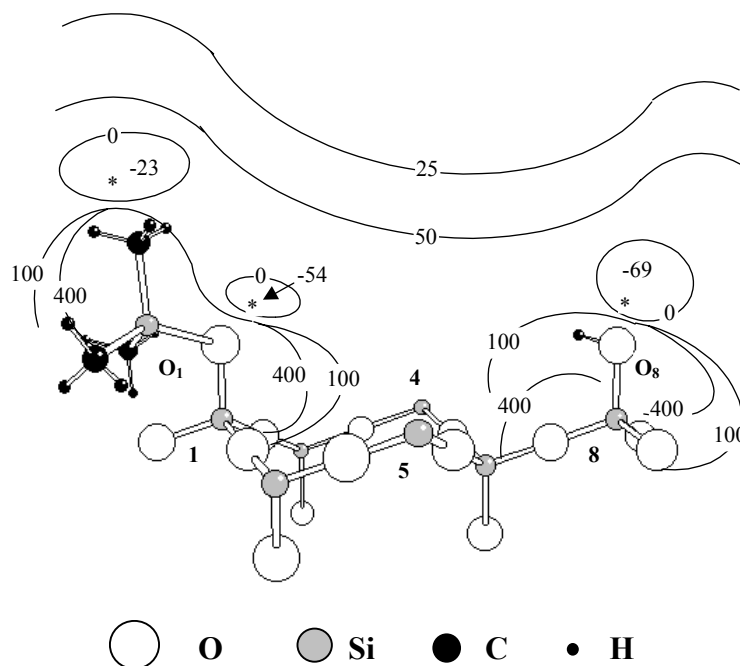


Рис. 5. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж/моль) в площині III для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 2

метильної групи ТМС радикала. Розподіл потенціалу біля силанолу в позиції 7 також залежить від наявності в позиції 4 ТМС групи, хоча і не такою мірою, як для гідроксилу в позиції 2. Загальні риси розподілу ρ в околі атома $O_{(7)}$ саме такі, як і для гідроксилільованого кремнезему. Це свідчить про можливість утворення адсорбційних комплексів малих електрон- і протондонорних молекул з деякими поверхневими силанолами частково триметилсилільованої поверхні такого ж типу, як і для гідроксилільованого кремнезему. Однак при цьому з'являються гідроксиди іншого типу, що дуже відрізняються за властивостями від силанолів вихідного немодифікованого кремнезему.

Розглядаючи особливості подальшого силільовання кремнезему, слід коротко зупинитися на наявних в літературі моделях заповнення поверхні. Найважливіші серед них такі:

Острівна або кластерна [13,14], згідно якої прищеплення однієї молекули модифікатора до довільного активного

перебігають поверхневі реакції за участю молекул-модифікаторів, які мають дві або більше якірних угруповань та електрофільну функціональну групу;

Випадкова або статистична [15], в межах якої припускається, що місце хемосорбції кожної наступної молекули не залежить від місць розташування раніше прищеплених молекул;

Рівномірна або ґраткова [16] припускає, що кожна молекула реагує з поверхнею, розташовуючись на ній за певним законом.

Останні дві моделі характерні для силанів з однією якірною групою та з хімічно неактивною функціональною групою. У нашому випадку, мабуть, слід віддати перевагу останнім двом моделям. Однак, якщо врахувати дані [9] з енергетики реакцій послідовного силільовання кремнезему, то можна з великою вірогідністю стверджувати, що кожна наступна ТМС група розміщується на максимально можливій віддалі від раніше закріпленої на поверхні групи.

В межах обмеженої кластерної моделі поверхні (12 місць), що розглядається, дві

ТМС групи слід розташувати, наприклад, в позиціях 1 і 10, а три – в позиціях 1, 6 і 12.

Розподіл потенціалу в кластері 2, який моделює ділянку поверхні з двома ТМС групами в позиціях 1 і 10, докорінно відрізняється від розглянутого вище. Так, з рис. 5 видно, що в околі ТМС групи, яка прищеплена в положенні 1, відсутня єдина

кремнезему, тобто типові властивості такої поверхні починають виявлятися на ранніх стадіях реакції силілювання.

Якщо для поверхонь, які модельовані кластерами 0 і 1, характерні відносно протяжні області негативних значень потенціалу з поступовим наростанням абсолютної величини у міру наближення до

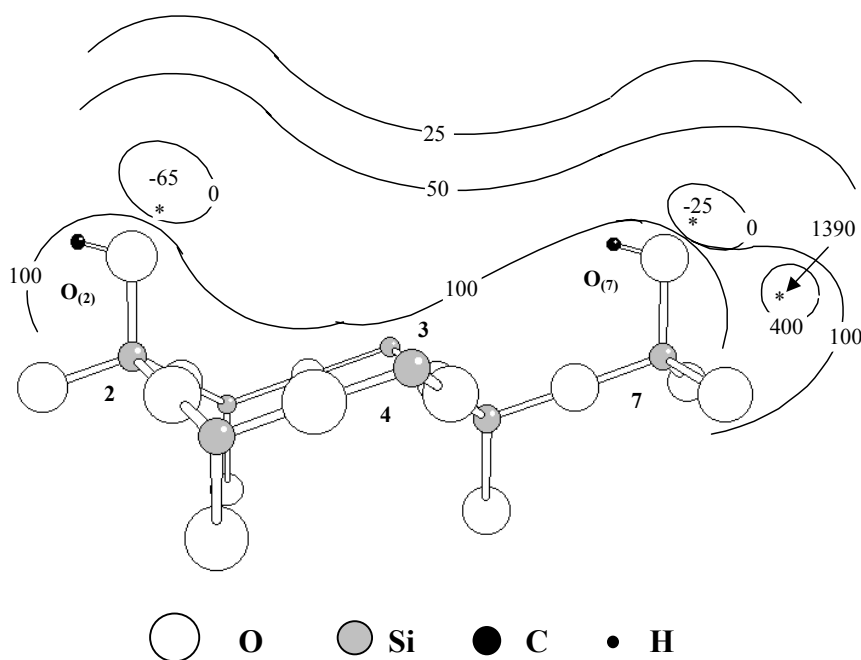


Рис. 6. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж/моль) в площині I для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 2

область негативних значень ρ , а мінімуми біля атомів вуглецю і $O_{(1)}$ не такі глибокі, як у випадку кластера 1. Все це свідчить про вплив ТМС групи, яка прищеплена в положенні 10. Вона також впливає і на розподіл потенціалу в районі гідроксильної групи. Найбільш відчутний цей вплив в околі силанолу в положенні 7, який знаходиться поруч з ТМС групою (див. рис. 6). Він виражається в зменшенні розмірів областей негативних значень потенціалу і в появі максимума потенціалу, який локалізований не в околі ядер атомів, а на віддаленні в 3,5 Å від гідроксильованого атома кремнію. Наявність максимумів такого типу відзначали в роботі [8] для повністю триметилсилільованої поверхні

точки мінімуму, то для поверхні, яка представлена кластером 2, типова наявність біля атомів кисню функціональних груп компактних відносно невеликих за розмірами областей негативних значень ρ з великим градієнтом. Така тенденція простежується і для кластерів з $n = 4-8$.

Для кластера з дев'ятьма ТМС групами (силанольні групи залишаються тільки в позиціях 4, 7 та 8), який моделює ділянку поверхні з трьома гідроксилами, що оточені ТМС групами, область, негативного потенціалу поблизу атома $O_{(7)}$ надзвичайно мала, а біля атома $O_{(2)}$ цілком відсутня (рис. 7). В околі атома вуглецю триметилсилільної групи формується область невеликих за абсолютною

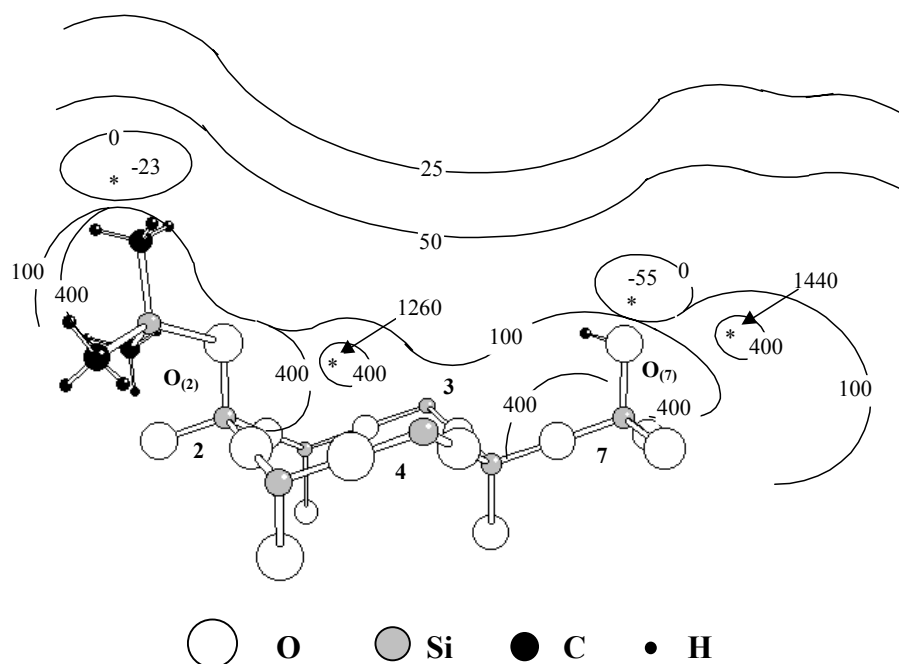


Рис. 7. Профілі електростатичного потенціалу (у кДж/моль) в площині I для приповерхневого шару кремнезему, що моделюється кластером 9 з дев'ятьма триметилсилільними групами (гідроксильні групи в положеннях 4, 7 та 8)

величиною негативних значень потенціалу, яка характерна для повністю триметилсилільованої поверхні кремнезему [8]. Такий розподіл ρ свідчить про слабке виявлення властивостей, які типові для силанолів, в околі ТМС груп.

Таким чином, прищеплений шар частково триметилсилільованої поверхні кремнезему можна віднести до бімодальної фази, в якій одночасно знаходяться функціональні групи двох типів: гідрофобна (ТМС) і гідрофільна (силаноли). На всіх стадіях прищеплення ТМС груп (від $n=0$ до $n=12$) на поверхні завжди є компактні, відносно невеликі області негативних значень ρ , які визначають її гідрофобність.

Вони не зникають навіть при великих концентраціях ТМС груп. До того ж із зростанням росту n області негативних значень потенціалу (-23 кДж/моль) формуються у атомів вуглецю ТМС груп. Це дає підставу вважати, що навіть повністю триметилсилільована поверхня кремнезему є умовно гідрофобною. Слід також зауважити, що на початкових стадіях триметилсилільовання поверхні кремнезему її гідрофільність навіть зростає, про що свідчить наявність більш глибоких мінімумів негативних значень потенціалу у порівнянні з повністю гідроксильованим кремнеземом.

- [1] В.А.Тертых, Л.А.Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*, Наукова думка, Киев, (1991).
- [2] В.Ф.Киселев, О.В.Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, Наука, М., (1978).
- [3] В.Н.Зайцев. *Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности*, Фолио, Харьков, (1997).
- [4] *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии* / Под ред. Лисичкина Г.В., М.: Химия, (1986).

- [5] В.В.Лобанов, Ю.И.Горлов. Электростатический потенциал поверхности SiO_2 и природа ее адсорбционных центров // *Химия, физика и технология поверхности*, **Вып. 1**, сс. 3-8 (1992).
- [6] E.Scrocco, J.Tomasi. The Electrostatic Molecular Potential as a Tool for the Interpretation of Molecular Properties // *Topic Current Chem.*, **42**, pp. 95-170 (1973).
- [7] В.В.Лобанов, Ю.И.Горлов. Влияние природы поверхностных функциональных групп на электростатический потенциал поверхности SiO_2 // *Журн. физ. химии*, **69(4)**, сс. 753-755 (1995).
- [8] І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, В.М.Огенко. Электростатический потенциал и адсорбционные свойства триметилсилилированной поверхности кремнезема // *Теорет. и эксперим. химия* (в печати).
- [9] І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, В.М.Огенко. Энергетика реакцій послідовного силілювання поверхні кремнезему // *Доповіди НАН України* (у друці).
- [10] J.J.P.Stewart. A semiempirical molecular orbital program // *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **4(1)**, pp. 1-105 (1990).
- [11] В.В.Лобанов, Ю.И.Горлов, А.А.Чуйко, В.М.Пинчук, Ю.С.Синекоп, Ю.И.Якименко. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов, Век+, Киев, (1999).
- [12] H.Balard, E.Papirer, A.Khalfi, H.Barthel, J.Weis. Hydrophilicity of silylated fumed silica samples // *An International Conference on Silica Science and Technology, From S (Synthesis) to A (Applications), Mulhouse, France* (1-4 Sept. 1998) "Silica 98", pp. 403-406.
- [13] Г.В.Кудрявцев, С.М.Староверов. Структура привитого слоя модифицированных кремнезёмов // *Журн. Всес. хим. об-ва*, **34(3)**, pp. 308-316 (1989).
- [14] O.M.Becker, A.Ben-Shaul, *Role and Mechanism of Island Formation in Chemisorption* // *Phys. Rev. Lett.*, **61(25)**, pp. 2869-2872 (1988).
- [15] M.J.Wirth, H.O.Fatunbi. Horizontal Polymerization of Mixed Trifunctional Silanes on Silica. 2. Application to Chromatographic Silica Gel // *Anal. Chem.*, **65(6)**, pp. 822-826 (1993).
- [16] W.V.Gerasimowicz, A.N.Garrovay, J.B.Miller. Multiple-Quantum NMR Studies of Monomeric Bonded Silica Phases // *J. Phys. Chem.*, **96(9)**, pp. 3658-3666, (1992).

Hydrophobic and hydrophilic properties of partially trimethylsilylated silica surface

I.F.Mironyuk, V.V.Lobanov, V.M.Ogenko

National Academy of Science, Institute Chemistry of surface, Nauky avn., 31, 03039, Kiev-39

Hydrophobic and hydrophilic properties of partially trimethylsilylated silica have been analyzed in terms of near-surface distribution of molecular electrostatic potential. The initial stages of silylating have been shown to cause some growth in surface hydrophilicity. The following occupation of the surface by trimethylsilylic groups results in more and more increase of its hydrophobicity. In the subsurface layer of the totally trimethylsilylated silica there are only small compact regions of negative potential values that provide its slight proton acceptor capability.