

# СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ І КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ КЛАСТЕРІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

П.О. Кузема

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164  
e-mail: sci-worker@yandex.ru*

*Методами молекулярної та квантової механіки здійснено оцінку геометричної структури кластерів на поверхні кремнезему та розглянуто основні хімічні процеси їх утворення. Представлено результати досліджень ІЧ-спектрів і теплоти змочування водою кремнезему з частково диметил- і триметилсилільованою поверхнею.*

*The structure and formation of clusters on silica surface have been evaluated by the methods of molecular and quantum mechanics. The results of IR-study and water wetting heats determination of partially dimethyl- and trimethylsilylated silica are presented.*

## Вступ

Зростання інтенсивності досліджень в галузі хімії поверхні твердого тіла обумовлене нагальною необхідністю створення принципово нових матеріалів із заданими властивостями – високоефективних сорбентів, каталізаторів, загущувачів, наповнювачів і т. д. До числа таких матеріалів належать і модифіковані форми пірогенного кремнезему. Основним способом зміни природи поверхні дисперсних кремнеземів з метою надання їй нових властивостей є хімічне модифікування [1], яке здійснюється шляхом введення функціональних поверхневих груп в реакції з різними сполуками. При певній стратегії модифікування можна синтезувати на поверхні кластерні структури різноманітної конфігурації – мова йде про так званий “дизайн поверхні”. Подібний підхід вимагає від хіміка-експериментатора вже не просто здійснення експериментального підбору умов синтезу. Виникає необхідність проведення попередніх теоретичних досліджень (моделювання), які сприятимуть глибшому розумінню механізмів хімічних перетворень на поверхні твердого тіла.

Метою даної роботи було визначення геометричної структури кремнекисневих кластерів на поверхні кремнезему та розгляд основних хімічних процесів їх утворення на атомно-молекулярному рівні з використанням методів молекулярної та квантової механіки, з експериментальним контролем окремих стадій поверхневого збирання кластерів за участю кремнійорганічних сполук.

## Експериментальна частина

У розрахунках, виконаних за допомогою ПЕОМ, було використано кластерний підхід [2] до моделювання хімічних структур. Для моделювання фрагмента поверхні методами молекулярної механіки було обрано вільний кластер, а методами квантової механіки – насичений [3].

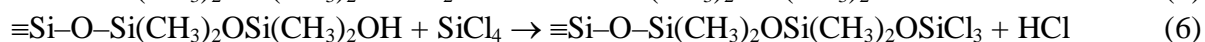
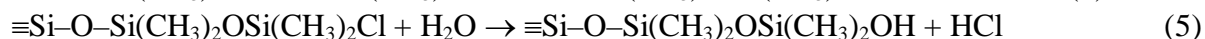
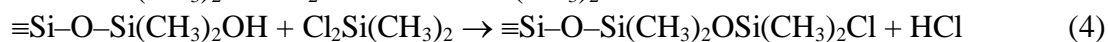
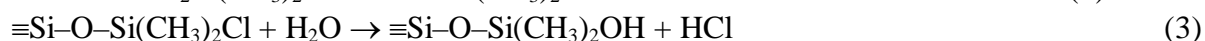
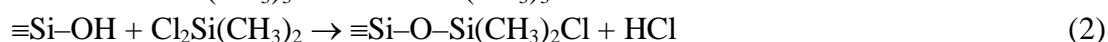
Хімічне модифікування поверхні пірогенного кремнезему марки А-300 (А) диметилдихлорсиланом (ДМДХС) і триметилхлорсиланом (ТМХС) проводилось в автоклаві при температурі 300°C на протязі однієї години. Перед модифікуванням кремнезем дві години прогрівався при 200°C, потім охолоджувався до кімнатної температури, а після модифікування продувався осушеним повітрям при 200°C протягом двох годин.

Ступінь заміщення силанольних груп регулювали кількістю введеного модифікатора і контролювали методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. ІЧ-спектри було знято на спектрометрі UR-20. Маса таблеток кремнезему, спресованих при 50 кгс/см<sup>2</sup>, складала (30,0±0,5) мг.

Теплоти змочування зразків кремнезему водою визначались мікрокалориметричним методом. Зразки в ампулах перед відпаюванням дві години прогрівались при 150°C і відкачувались до ~10<sup>-3</sup> Тор.

## Результати та їхнє обговорення

Процес нарощування кластерів на поверхні полягає у реалізації певної програми хімічного збирання. Один з методів – проведення реакцій молекулярного нашарування [4]. Синтез кремнекисневих нанокластерів на поверхні кремнезему можна схематично зобразити, наприклад, у вигляді хімічних реакцій (1)–(7), в яких як модифікатори виступають (метил)хлорсилани та вода:



Наведені схеми описують екранування частини активних центрів поверхні (1), нанесення двох шарів оксиду з утворенням лінійних кластерів (2-5) та одного шару оксиду з утворенням розгалужених кластерів (6-7).

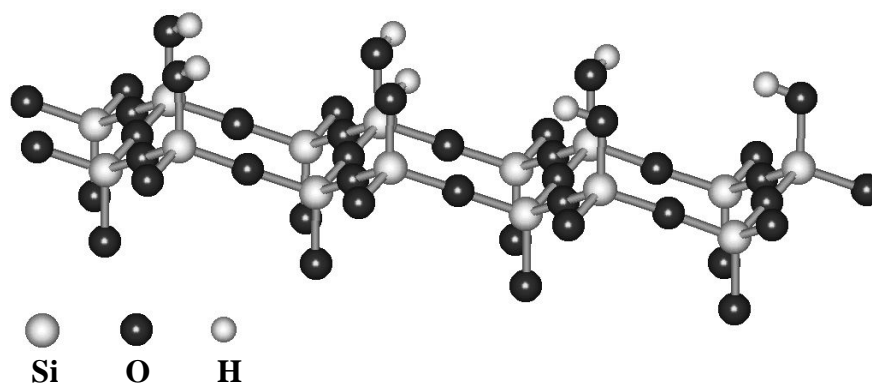
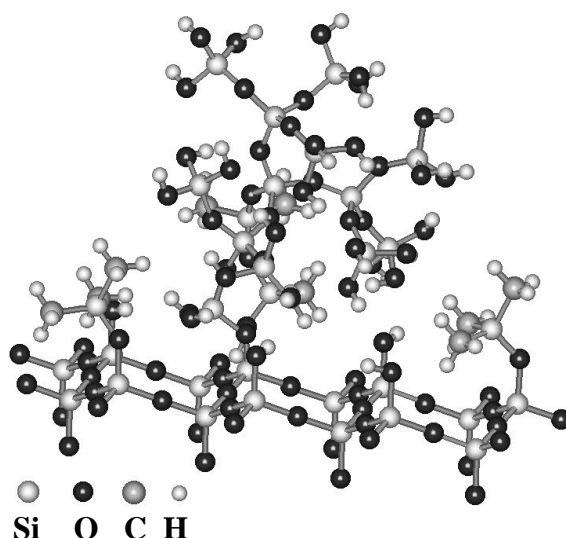


Рис. 1. Схематичне зображення будови поверхні кремнезему

На рис. 1 схематично представлено будову поверхні кремнезему у вигляді грані (111) β-кристаліту. При цьому використовувались наступні структурні параметри [5]:

$R(\text{Si-O})=1,65 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Si-OH})=1,713 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O-H})=0,95 \text{ \AA}$ ; кути  $\text{SiOH}$  і  $\text{SiOSi}$  дорівнюють відповідно  $105^\circ$  і  $180^\circ$ .



**Рис. 2.** Модель модифікованої поверхні кремнезему з частково заміщеними OH-групами на триметилсилільні групи і розгалуженим кластером  $\text{SiO}_2$

На рис. 2 представлено модель поверхні кремнезему з частково заміщеними OH-групами на триметилсилільні (ТМС) групи згідно з реакцією (1) та кластером, одержаним в результаті реакцій (2–5) з неекранованими OH-групами і трьох циклів реакцій (6–7). Оптимізація поверхневих сполук проводилась методом молекулярної механіки AMBER [6]. Розмір поверхневого розгалуженого кластера склав  $\sim 13 \text{ \AA}$ .

Для проведення моделювання поверхневих хімічних реакцій кластероутворення за вихідну модель поверхні кремнезему слугував найпростіший кластер  $\text{H}_3\text{SiOH}$  (атоми Н виступають в цій моделі як псевдоатоми, введені для насичення вільних валентностей атома кремнію при умовному відриві цього кластера від поверхні). Розрахунки проводились методами MNDO, AM1 і PM3 [7], які є найточнішими серед поширених напівемпіричних методів. При визначенні енергій активації обчислювалась різниця повних енергій перехідних комплексів та реагуючих речовин.

Обчислені значення енергій активації (табл. 1) хімічної взаємодії кластера  $\text{H}_3\text{SiOH}$  з (метил)хлорсиланами загалом узгоджуються з експериментально визначеними [8] для дегідратованої поверхні кремнезему. Проте жоден з методів не забезпечує прийняттого узгодження результатів обчислень та експерименту для реакцій всіх типів. Найбільші відхилення спостерігаються для реакції кластера  $\text{H}_3\text{SiOH}$  з  $\text{SiCl}_4$ .

В табл. 2 наведено результати обчислень енергій активації диметилсилілювання (другий шар) та гідролізу похідних кластера  $\text{H}_3\text{SiOH}$  згідно з хімічними реакціями (3–5). Розраховані значення енергій активації гідролізу підтверджують легкість введення груп  $\equiv\text{SiCl}$  в реакції нуклеофільного заміщення при взаємодії з водою [8], причому реакційна здатність атомів хлору диметилхлорсилільних груп першого та другого шарів є практично однаковою. З даних табл. 1 і 2 випливає, що при порівнянні реакційної здатності груп  $\equiv\text{SiOH}$  вихідної та диметилсилілюваної поверхонь кремнезему можна говорити лише про їхню відносну однаковість, беручи до уваги усереднені результати обчислень методами AM1 і PM3.

Наведені вище результати розрахунків енергій активації слід вважати оціночними, як внаслідок можливих похибок обчислень, так і в силу того, що, як вказано в [9], в процесі модифікування поверхні кожна наступна молекула модифікатора взаємодіє, по

суті, вже з іншою поверхнею, де важливу роль відіграє топографія закріплених груп. Однак ці значення є корисними для визначення експериментальних режимів модифікування на основі попередньої оцінки реакційної здатності вихідних та новоутворених активних центрів поверхні кремнезему.

**Таблиця 1.** Енергії активації хімічної взаємодії кластера  $\text{H}_3\text{SiOH}$  з  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  і  $\text{SiCl}_4$ , розраховані з допомогою напівемпіричних методів

Реагенти	Метод	Розрахункове значення енергії активації, ккал/моль	Експериментальне значення енергії активації, ккал/моль
$\text{H}_3\text{SiOH} + \text{SiCl}_4$	MNDO	25,32	19,11
	AM1	30,40	
	PM3	25,95	
$\text{H}_3\text{SiOH} + (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	MNDO	36,49	30,10
	AM1	30,07	
	PM3	40,25	
$\text{H}_3\text{SiOH} + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	MNDO	27,31	37,98
	AM1	43,36	
	PM3	38,84	

**Таблиця 2.** Енергії активації хімічної взаємодії похідних кластера  $\text{H}_3\text{SiOH}$  з  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , розраховані з допомогою напівемпіричних методів

Реакція	Метод	Розрахункове значення енергії активації, ккал/моль
$\text{H}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{HCl}$	AM1	5,50
	PM3	4,54
$\text{H}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{HCl}$	AM1	42,17
	PM3	33,78
$\text{H}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{HCl}$	AM1	4,57
	PM3	3,55

З метою виявлення особливостей взаємодії метилхлорсиланів з кремнеземом різних ступенів гідрофобізації поверхні були виконані експериментальні дослідження.

Характеристики зразків кремнезему з різним ступенем диметил- і триметилсилілювання, синтезованих в автоклаві, наведено в табл. 3. В ній наведено ступені заміщення силанольних груп на метилсилільні, розраховані згідно з реакціями (1) і (2) (для концентрації силанольних груп поверхні вихідного кремнезему  $\sim 1$  ммоль/г [10]) та відповідні значення, одержані з ІЧ-спектрів шляхом розрахунку співвідношення оптичних густин смуг поглинання в області  $3750 \text{ cm}^{-1}$  (валентні коливання вільних силанольних груп) вихідного і модифікованих зразків. Ця таблиця містить також величини теплот змочування водою, як однієї з характеристик ступеня гідрофобності поверхні.

ІЧ-спектри поглинання деяких зразків наведено на рис. 3. В усіх випадках при модифікуванні спостерігались зменшення інтенсивності смуги  $3750\text{ см}^{-1}$  і поява смуг в області  $2980\text{ см}^{-1}$  (валентні коливання метильних груп), що підтверджує перебіг хімічних реакцій на поверхні за участю вільних гідроксилів. Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про те, що в області високих ступенів заміщення характер модифікування поверхні кремнезему ДМХС відрізняється від такого за допомогою ТМХС.

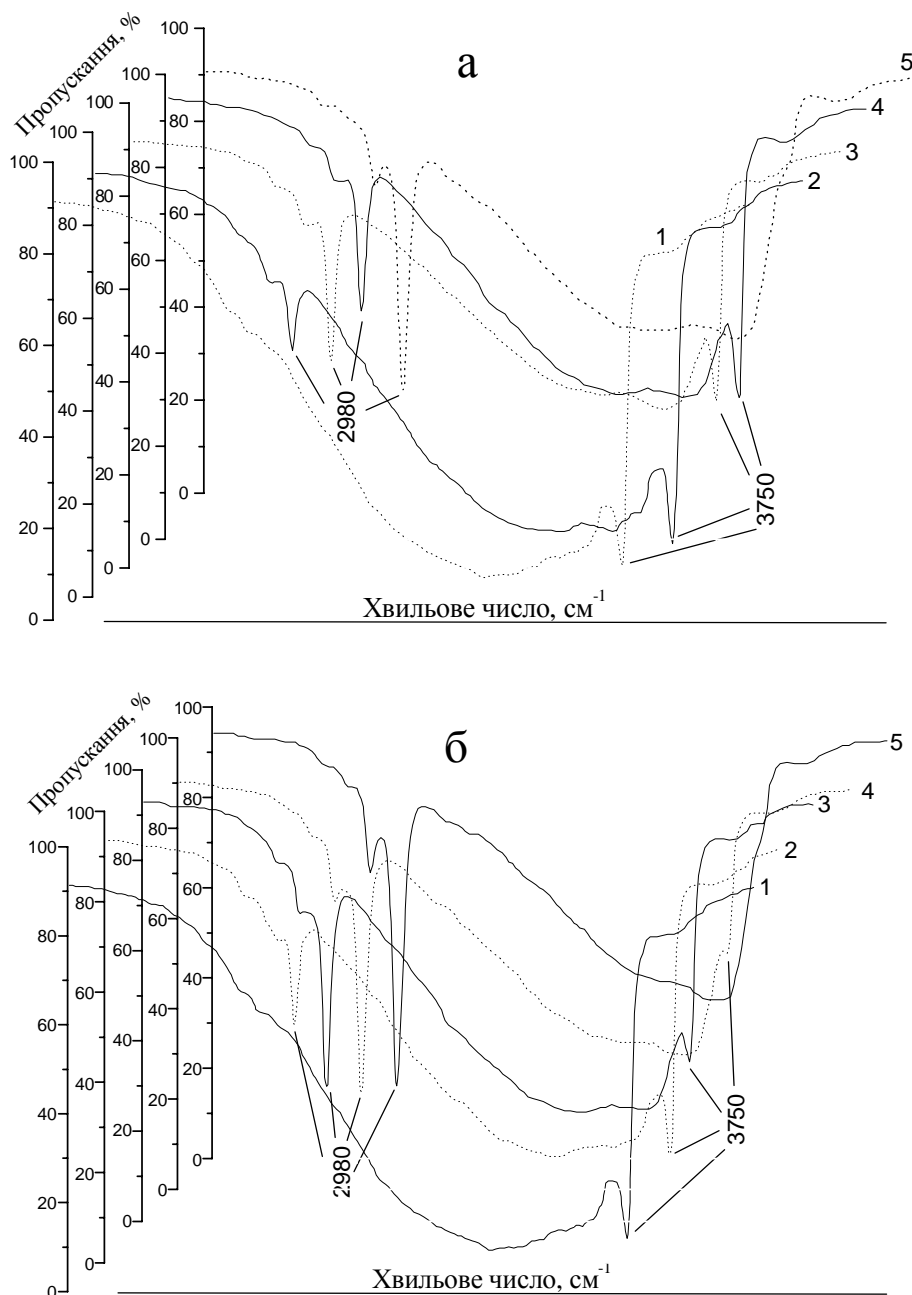
**Таблиця 3.** Характеристика немодифікованого та модифікованих диметилдихлорсиланом (АМД) і триметилхлорсиланом (АМТ) кремнеземів

Зразок	Теоретичний (очікуваний) ступінь заміщення	Ступінь заміщення згідно з даними ІЧ-спектроскопії	Теплота змочування, кал/г
А-300	0	0	7,63
АМД-0,1т	0,1	0,07	6,83
АМД-0,18т	0,18	0,09	6,33
АМД-0,25т	0,25	0,30	5,74
АМД-0,3т	0,3	0,34	4,75
АМД-0,4т	0,4	0,56	4,24
АМД-0,5т	0,5	0,53	4,04
АМД-0,6т	0,6	0,41	5,06
АМД-0,75т	0,75	0,46	4,37
АМД-1*	1	~1	0,79
АМТ-0,1т	0,1	0,12	7,91
АМТ-0,18т	0,18	0,34	
АМТ-0,25т	0,25	0,40	5,95
АМТ-0,3т	0,3	0,42	
АМТ-0,4т	0,4	0,53	
АМТ-0,5т	0,5	0,64	4,41
АМТ-0,6т	0,6	0,68	0,93
АМТ-0,75т	0,75	0,74	0,53
АМТ-1*	1	~1	0,44

\*) Для одержання АМД-1 і АМТ-1 використовувався десятикратний надлишок модифікатора.

На рис. 4 представлено залежність ступеня заміщення силанольних груп на метилсилільні від кількості доданого модифікатора (очікуваного ступеня заміщення). Монотонно зростаюча крива А + ТМХС, що характеризує хемосорбцію ТМХС, відповідає випадку стехіометрії модифікатор:силанольна група = 1:1, і пояснення спостережуваної залежності не викликає сумнівів. Щодо кривої А + ДМДХС, то ступінь прищеплення диметилсилільних груп наростає до величини ~0,5, після чого залишається майже незмінним. Це можна пояснити, якщо припустити, що ДМДХС може бути задіяний у хімічних реакціях однією або двома активними групами.

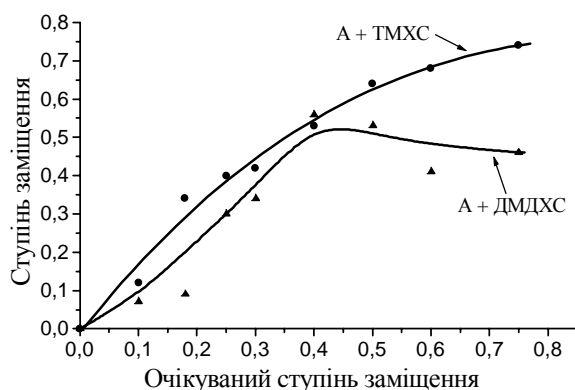
Оскільки в даному випадку поверхня кремнезему не є повністю дегідратованою, механізм взаємодії ДМДХС з такою поверхнею ще більше ускладнюється. За участю молекул води можливе проходження процесів міжмолекулярної конденсації молекул ДМДХС з утворенням олігодиметилсилоксанів. В цьому випадку співвідношення модифікатор:силанольна група перевищує 1 (за винятком випадку взаємодії двох конденсованих молекул ДМДХС з двома силанольними групами).



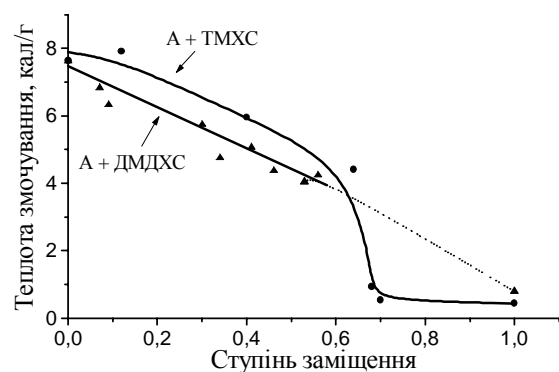
**Рис. 3.** ІЧ-спектри немодифікованого (1) та модифікованого диметилдихлорсиланом (а) та триметилхлорсиланом (б) кремнеземів (очікувані ступені заміщення силанольних груп: 2 – 0,18; 3 – 0,4; 4 – 0,75; 5 – 1,0)

Якщо припустити, що ДМДХС при контакті з водою утворює лінійні олігомерні сполуки, які потім монофункціонально (або біфункціонально з утворенням ароматичних структур) закріплюються на поверхні кремнезему, тоді слід очікувати підвищення оптичної густини смуги поглинання в області 2980 см<sup>-1</sup>. На рис. 3, а (криві 3 і 4) видно, що зі збільшенням кількості модифікатора майже вдвічі інтенсивність цієї смуги поглинання практично однакова в обох випадках. Отже, більш імовірною є ситуація, коли, по досягненні певного ступеня гідрофобізації поверхні, прищеплені диметилсилільні групи утруднюють взаємодію інших молекул ДМДХС з рештою силанолів поверхні. Це означає, що молекулам ДМДХС вже енергетично вигідніше взаємодіяти між собою у

присутності води (міжмолекулярна конденсація) з утворенням (за рахунок внутрішньомолекулярної конденсації) різних циклічних сполук, що не вступають у взаємодію з силанольними групами поверхні. На користь цього припущення свідчить також той факт, що за розрахунками, описаними в [11], процес конденсації лінійних ланок олігодиметилсилоксанів є енергетично вигідним вже при формуванні восьмичленних циклів – октаметилциклотетрасилоксанів (ентальпія утворення силоксанових кілець  $D_4$ , за розрахунками методами АМ1 і РМ3, склала приблизно  $-5,2$  ккал/моль). Таким чином, найвірогіднішим поясненням поведінки кривої А + ДМДХС може бути утворення циклічних силоксанів і, не виключено, ароматичних структур на поверхні кремнезему. Модифікування кремнезему десятикратним надлишком ДМДХС призводить до майже повного заміщення силанольних груп поверхні (рис. 3 б, спектр 5). В цьому випадку, імовірно, надлишок молекул ДМДХС, що не прореагували з водою, вступає у взаємодію з рештою силанольних груп поверхні.



**Рис. 4.** Порівняння визначеного (ІЧ-спектроскопія) та очікуваного ступеня заміщення поверхневих силанольних груп на метилсиліліні



**Рис. 5.** Залежність теплоти змочування кремнезему водою від ступеня заміщення силанольних груп

Результати ІЧ-досліджень ступеня заміщення силанольних груп корелюють з даними по теплотах змочування водою (рис. 5). Видно, що чим вище ступінь гідрофобізації поверхні кремнезему, тим менше теплота змочування. Для диметилсилільованого кремнезему в області із ступенями модифікування до 0,55 ця залежність загалом носить лінійний характер (суцільна частина лінії А + ДМДХС). Можливо, що ця залежність залишається лінійною до повного заміщення силанолів (штрихова частина лінії А + ДМДХС). Для триметилсилільованого кремнезему (крива А + ТМХС) величина теплоти змочування поступово зменшується для значень ступеня заміщення силанольних груп від 0 до 0,6, при ступенях заміщення  $\sim 0,6-0,7$  різко спадає і майже не змінюється аж до повного заміщення.

## Висновки

З результатів квантово-хімічних розрахунків випливає, що енергії активації хімічної взаємодії ДМДХС з силанольними та диметилсиланольними групами поверхні кремнезему не дуже відрізняються. Це ж можна сказати і про гідроліз прищеплених диметилхлорсилільних груп першого і другого шарів. Тому при нарощуванні кремнекисневих кластерів (реакції 2–5) модифікування поверхні можна виконувати в аналогічних температурних умовах.

Експериментальні дані свідчать про істотні відмінності у взаємодії частково дегідратованого кремнезему з ДМДХС і ТМХС. Запропоноване пояснення нестехіометричності взаємодії за монофункціональним механізмом, яка спостерігається при контакті ДМДХС з гідрофобізованою більш ніж на 40% поверхнею кремнезему і полягає, на нашу думку, в утворенні циклічних силоксанів і, не виключено, ароматичних структур на поверхні кремнезему.

## Подяка

Автор вдячний В.М. Огенку за допомогу у формуванні загальних наукових ідей, висвітлених у роботі, А.М. Варваріну за цінні поради відносно проведення синтезів в автоклаві, Є.М. Пахлову і Є.П. Вороніну за консультації та надання можливості реєстрації ІЧ-спектрів, С.В. Паховчишину і М.В. Борисенку за допомогу у визначенні теплот змочування, В.О. Покровському за цінні поради при написанні статті.

## Література

1. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.
2. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. - М.: Мир, 1980. – 288 с.
3. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts// Chem. Rev. – 1989. – V. 89, N 3. – P.199-255.
4. Малыгин А.А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания// Сорос. образов. журнал. – 1998. – Т.7. – С.58-64.
5. Лобанов В.В., Чуйко А.А. Электростатический потенциал поверхности SiO<sub>2</sub> и природа ее активных центров// Химия поверхности кремнезема/ Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч.1. – С.187-251.
6. Weiner S.J., Kollman P.A., Case D.A., Singh U.C., Ghio C., Alagona G., Profeta Jr.S., Weiner P.A. New force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins// J. Am. Chem. Soc. – 1984. – V.106. – P.765–784.
7. Stewart J.J.P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program// J. Comput.-Aided Mol. Design. – 1990. – V.4, N1. – P.1-105.
8. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема, Киев: Наукова Думка, 1991. – 264 с.
9. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Огенко В.М. Гідрофобно-гідрофільні властивості частково триметилсилільованої поверхні кремнезему// Фіз. і хім. тв. тіла. – 2000. – Т.1, №2. – С.177-184.
10. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of silica. The Zhuravlev model// An International Conference of Silica Science and Technology, From S (Synthesis) to A (Applications), Mulhouse, France (1-4 Sept. 1998) Silica 98. – P.293-300.
11. Rex J. Field, Eric W. Olson. Surface-treatment chemistry in the manufacture of aerogels: computational modeling of cyclic and linear siloxanes// J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V.285. – P.194-201.