

УДК 546.28-121+544.723

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ГРУППАМИ ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ СПИРТОВ

А.О. Суворова*, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет
ул. Владимирская 62а, Киев 01033, Украина

При помощи фотоиницированной реакции в присутствии йодоформа к поверхности пористого кремния привиты фрагменты неионогенных поверхностно-активных веществ Тритон X-100, Неонол АФ9-10 и Синтанол АЛМ-10. Полученные материалы исследованы методами ИК-спектроскопии и температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии. Установлен механизм термического разложения привитых фрагментов поверхностно-активных веществ. Оно происходит путем многостадийных параллельных химических превращений. Изучены гидролитическая устойчивость и гидрофобно-гидрофильные свойства полученных материалов. Найдено, что гидрофобность определяется природой привитых групп поверхностно-активных веществ и связана, вероятно, с наличием в них алкильных цепочек, которые могут упаковываться на поверхности в плотные гидрофобные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) является перспективным материалом для создания аналитических микрорайонных элементов сенсоров [1] и ионизационных матриц для лазерной десорбционной масс-спектрометрии (ЛДИМС) [2]. Прививка к поверхности ПК органических фрагментов, которые могут выступать рецепторами по отношению к молекулам-аналитам, позволяет добиться высокой селективности таких устройств [3, 4] и значительно повысить их устойчивость к внешним воздействиям [5].

Поверхность свежеполученного ПК покрыта силановыми группами (SiH_x ; $x = 1, 2$ или 3), а его химическое или термическое окисление, а также длительное хранение во влажном воздухе, приводит к образованию поверхностного слоя гидроксидированного SiO_2 [5]. Поэтому для химического модифицирования ПК органическими фрагментами используются два базовых подхода: гидросилилирование, которое заключается во взаимодействии непредельных соединений с поверхностными группами SiH_x свежеполученного ПК (схема 1) [5], и силанизирование – реакция содержащих якорную группу силанов с силанольными группами окисленного ПК [6] (схема 2).

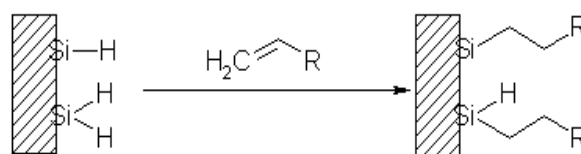
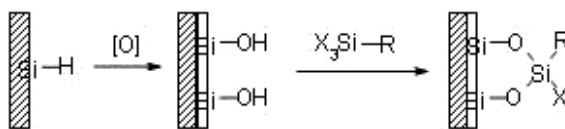


Схема 1



X = Hal, -OR, и т.д.

Схема 2

Однако упомянутые выше методы имеют свои недостатки и ограничения. Для гидросилилирования необходимо наличие кратных связей в молекуле-модификаторе, а оксидный слой, который обуславливает возможность проведения силанизирования, блокирует поры ПК, приводит к гашению его фотолюминесценции [1] и ухудшению ионизационных свойств в ЛДИМС [7].

Ранее нами были получены силикагели с ковалентно-привитыми амфифильными группами – фрагментами полиоксиэтилированного изооктилфенола (Тритон X-100) [8]. Было показано, что такие сорбенты позволяют проводить твердофазную экстракцию органических соединений средней полярности (ионных ассоциатов [8], фенолов [9], 2,4-дихлорфенокси-

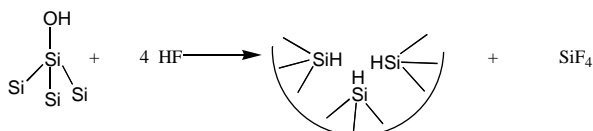
* контактный автор alex215@ukr.net

уксусной кислоты [10, 11]), которые плохо извлекаются из водных растворов классическими обращенными фазами ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$).

Поэтому целью данной работы была разработка методики ковалентной прививки фрагментов неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) к поверхности ПК, лишенную оксидного слоя. Липофильные свойства НПАВ, а, следовательно, и полученного на их основе модифицированного сорбента, зависят от природы углеводородного фрагмента и количества оксиэтильных групп в молекуле НПАВ. Поэтому в работе было исследовано взаимодействие ПК с несколькими НПАВ (Тритон X-100, Неонол АФ9-10 и Синтанол АЛМ-10), для полученных материалов определены концентрации привитых групп и изучены гидрофобно-гидрофильные свойства. Для определения области применения модифицированных образцов ПК были изучены их термическая и гидролитическая устойчивость. Для того, чтобы в дальнейшем иметь возможность сравнивать полученные нами модифицированные образцы ПК с другими материалами с закрепленными фрагментами НПАВ, был установлен характер термического разложения этих групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПК в виде "свободных слоев" толщиной 65 мкм и пористостью 60% объемных были получены согласно методике, описанной в [12]. Согласно литературным данным [13], для образцов ПК, полученных в условиях, близких к использованным в данной работе, площадь поверхности составляла $200 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний диаметр пор – 15 нм. Непосредственно перед модифицированием образцы ПК обрабатывали 5% раствором HF в этаноле в течение 5 минут с целью удаления оксидного слоя с их поверхности, согласно схеме 3.



В исследовании использовали следующие НПАВ: Тритон X-100, Неонол АФ9-10 и Синтанол АЛМ-10. Формулы НПАВ, значения их гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), рассчитанные согласно [14], обозначения и

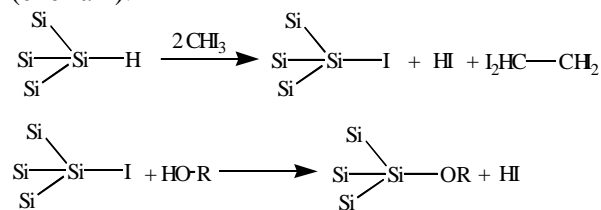
некоторые параметры модифицированных образцов ПК приведены в таблице 1.

Табл. 1. Обозначения модифицированных образцов ПК, формулы модификаторов, значения их гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), параметры полученных образцов: значения краевых углов смачивания водой (θ), концентрации закрепленных групп, определенные методом ИК-интерферометрии ($C_L(n)$) и по увеличению массы образца ($C_L(w)$)

Образец	Модификатор	ГЛБ	θ , °	$C_L(n)$, ммоль/см ³	$C_L(w)$, ммоль/см ³
PS-TX	 Тритон X-100	14,0	19	0,26	0,22
PS-N	 Неонол АФ9-10	13,4	37	0,25	0,23
PS-Alm	 Синтанол АЛМ-10	14,2	88	0,24	0,20

Все НПАВ перед использованием были высушены в течение 2 часов при 130°C в вакууме, пары десорбированной воды поглощались P_2O_5 .

Отсутствие в молекулах НПАВ кратных связей не позволяет ввести их в реакцию гидросилилирования (схема 1). Поэтому для их прививки мы использовали реакцию нуклеофильного замещения силилиодидных групп, образующихся *in situ* в ходе фотоиницированной реакции между ПК и йодоформом [15] (схема 4).



Ранее такая схема использовалась для модифицирования ПК фрагментами насыщенных спиртов, 1-додеканола и 1-октадеканола [15].

Для проведения реакции образец ПК (1–5 мг) помещали в 1 мл 20% толуольного раствора НПАВ, добавляли $2 \cdot 10^{-3}$ моля йодоформа и на расстоянии 15 см подвергали воздействию вольфрамовой лампы накаливания мощностью 100 Вт в течение 24 часов. После модифицирования каждый образец сначала три раза промывали толуолом при небольшом нагревании, а потом – этиловым спиртом. Следует отметить, что с целью достижения мак-

симальной степени функционализации поверхности как НПАВ, так и SiH_3 были взяты в большом избытке по сравнению с количеством SiH_x групп ПК.

ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали в режиме пропускания непосредственно с пластинок ПК с помощью спектрофотометра Nicolet Nexus 470. Синусоидальные осцилляции базовой линии, наблюдавшиеся в спектрах всех образцов ПК, вызваны интерференцией ИК-излучения. Период этих осцилляций, связанный с показателем преломления образца, был использован для расчета концентрации закрепленных групп ($C_L(n)$ – концентрация групп, рассчитанная методом ИК-интерферометрии), согласно методике, описанной в [12]. Расчет концентрации групп также проводился по увеличению массы образца ПК ($C_L(w)$), как было ранее описано в [12].

Исследование образцов модифицированного ПК методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) проводили путем их нагревания в высоком вакууме ($p < 10^{-3}$ Па), скорость нагрева 10 град/мин. Выделяющиеся продукты анализировали с помощью масс-спектрометра МХ-7304А.

Краевые углы смачивания определяли методом "сидячей капли". На образец наносили капилляром каплю воды (≈ 10 мкл), затем фотографировали его цифровым фотоаппаратом "Olympus FE-120". Полученное изображение обрабатывали с помощью программы Paint.NET v.3.31, угол смачивания рассчитывали по формуле $2h/l = \text{tg}(\theta/2)$, где h – высота сегмента, а l – длина хорды [16].

Гидролитическая устойчивость полученных материалов была исследована путем их нагревания до 70°C в водно-этанольной смеси (3:2 по объему) с последующим ИК-спектроскопическим контролем. Добавление этанола обусловлено тем, что чистая вода не смачивает гидрофобные образцы ПК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование исходных и модифицированных образцов ПК методом ИК-спектроскопии позволило проанализировать качественный состав поверхностных групп. В спектре исходного ПК (рис. 1) наблюдается полоса валентных колебаний $\nu(\text{SiH}_x)$ с тремя острыми максимумами при 2137, 2114 и 2088 cm^{-1} , по-

лоса $\delta(\text{SiH}_2)$ при 906 cm^{-1} , а также полосы $\omega(\text{SiH}_2)$ при 660 и $\omega(\text{Si-H})$ при 625 cm^{-1} [12]. Кроме того, в спектре удается выделить малоинтенсивную полосу при 521 cm^{-1} , которая может соответствовать валентным колебаниям связей Si-Si, поляризованных вследствие близкого расположения к поверхности ПК. Следует отметить, что характерная для связей Si-O полоса при 1100 cm^{-1} в спектре исходного ПК имеет очень низкую интенсивность, что указывает на весьма малую концентрацию таких фрагментов на его поверхности.

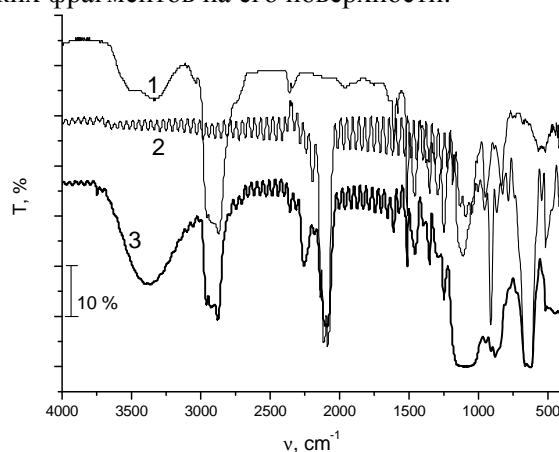


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов: 1 – Неонол АФ9-10; 2 – исходный ПК (образец Si-H); 3 – PS-N

В спектре образца PS-N (рис. 1) наблюдаются полосы $\nu(\text{CH}_x)$ при 2800–3000 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ при 1450 cm^{-1} , $\omega(\text{C-H})$ при 900 cm^{-1} и $\nu(\text{C-O})$ при 1100 cm^{-1} , совпадающие с полосами в спектре чистого неонла АФ9-10. Это указывает на присутствие фрагментов НПАВ в образце PS-N. Интенсивность полос поглощения групп SiH_x в спектре PS-N существенно меньше по сравнению с таковой для исходного ПК (рис. 1), что свидетельствует об их участии в реакции по схеме 4. При этом полоса $\nu(\text{SiH}_x)$ в спектре PS-N теряет свою характерную форму с тремя острыми максимумами, что связано с нахождением остаточных SiH_x групп в очень маленьких фрактальных нанопорах [17] или же с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между Si-H осцилляторами и молекулярным окружением, т.е. закрепленным органическим слоем [18]. Появление в спектре PS-N полос $\nu(\text{O-H})$ при 3500 cm^{-1} , $\nu(\text{O-Si-O})$ при 1100 cm^{-1} , $\delta(\text{O-Si-O})$ при 470 cm^{-1} и $\nu(\text{O}_3\text{Si-H})$ при 2260 cm^{-1} указывает на частичное окисление поверхности ПК в ходе модифицирования.

Необходимыми условиями протекания реакции по схеме 4 являются как наличие в реакционной смеси йодоформа, так и облучение. Так, в спектрах образцов ПК, полученных аналогично PS-N, но при отсутствии йодоформа в растворе или же при его наличии, но в темноте, полосы, характерные для фрагментов неолола, отсутствуют. Таким образом, физическая адсорбция НП АВ на поверхности ПК достаточно слабая, и адсорбированный неолол легко смывается в раствор в ходе промывки. Это является доказательством того, что фрагменты неолола в образце PS-N закреплены именно по ковалентному, а не адсорбционному механизму. В свою очередь, необходимость облучения реакционной смеси подтверждает рассмотренный ранее в работе [15] свободнорадикальный механизм реакции ПК с йодоформом.

Данные ИК-спектроскопического исследования образцов PS-TX и PS-Alm аналогичны таковым для PS-N. В спектрах этих образцов наблюдаются характеристические полосы привитых органических групп и фрагментов Si-O, а полосы поглощения групп SiH_x менее интенсивны, чем в спектре исходного ПК. Следует обратить внимание, что интенсивности полос колебаний связей Si-O, а, следовательно, и концентрация окисленных фрагментов на поверхности, возрастают в ряду PS-Alm < PS-N < PS-TX.

Дополнительным доказательством присутствия и ковалентного закрепления органических групп на поверхности ПК являются данные ТПД МС эксперимента. На рис. 2 в качестве примера представлены профили ТПД МС для образца PS-TX.

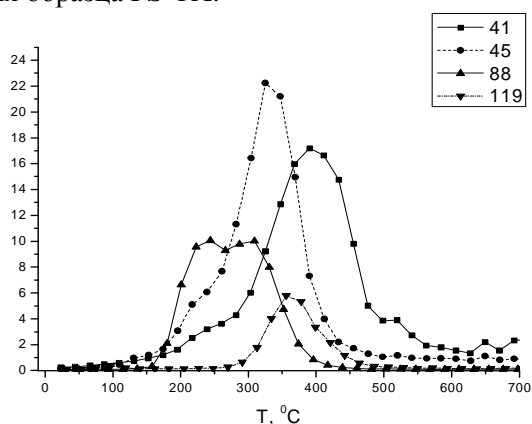


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности сигналов некоторых ионов в масс-спектрах продуктов разложения образца PS-TX

Отсутствие в масс-спектрах молекулярного иона TX-100 или других фрагментов большой молекулярной массы указывает на сильное взаимодействие между TX-100 и поверхностью, что связано, вероятно, с его ковалентным закреплением. Десорбция различных органических фрагментов в широком температурном интервале и изменения в масс-спектрах продуктов десорбции в зависимости от температуры указывают на многостадийность процессов термического разложения закрепленных групп НП АВ. Вероятно, первой стадией этого процесса является расщепление полиоксиэтиленовой цепочки: начиная со 150°C, в масс-спектрах наблюдаются такие продукты ее разложения как окись этилена (характеристические ионы с $m/z = 44$ ($C_2H_4O^+$) и 30 (CH_2O^+)) и 1,4-диоксан ($m/z = 88$ ($C_4H_8O_2^+$) и 58 ($C_3H_6O^+$)). Максимальная интенсивность десорбции этих веществ наблюдается при 220°C. Практически одновременно с фрагментами окиси этилена и диоксана в спектрах появляются ионы ($m/z = 45$ ($C_2H_5O^+$) и 31 (CH_3O^+)), характерные для веществ, содержащих спиртовые группы, однако максимальная интенсивность их десорбции наблюдается при значительно более высокой температуре (340°C). Вероятно, при повышенной температуре разложение полиоксиэтиленовой цепочки происходит, в основном, за счет ее взаимодействия с водой, которая выделяется вследствие конденсации силанольных групп ПК или других термических процессов. Начиная с 300°C, в спектрах появляются и фрагменты, содержащие ароматическое кольцо: ($m/z = 119$ ($C_2H_3OC_6H_4^+$), 135 ($O=CCH_2OC_6H_5^+$) и 161 ($C_2H_3OC_6H_5C(CH_3)_2^+$)). При наиболее высоких температурах (300–600°C) в спектрах, в основном, наблюдаются фрагменты углеводородов ($m/z = 27$ ($C_2H_3^+$), 42 ($C_3H_6^+$) и 56 ($C_4H_8^+$)), появление которых связано с разложением алкильных цепочек групп TX-100 и процессами карбонизации всех недесорбированных органических остатков. Таким образом, термическое разложение иммобилизованных на поверхности ПК фрагментов TX-100 происходит путем многостадийных параллельных химических превращений, которые могут быть проиллюстрированы схемой (5).

Подобная постадийная схема термического разложения характерна и для всех остальных закрепленных НП АВ.

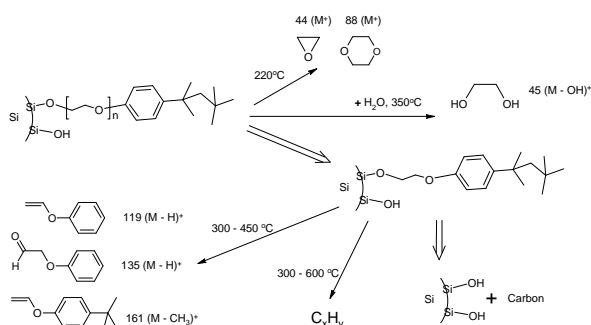


Схема 5

Эта схема существенно отличается от схем, предложенных нами ранее для разложения относительно простых органических фрагментов, привитых на поверхности SiO_2 , для которых ключевой стадией разложения является взаимодействие между привитыми группами и силанольными группами поверхности [19]. Вероятная причина таких отличий – наличие в привитых фрагментах НПАВ "слабого звена" – не очень устойчивой к нагреванию оксиэтильной цепочки, а также невысокая, по сравнению с SiO_2 , концентрация силанольных групп на поверхности ПК.

Результаты определения концентрации закрепленных групп (C_L) в полученных нами образцах модифицированного ПК приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, значения концентраций, полученные разными методами ($C_L(n)$ и $C_L(w)$), хорошо коррелируют между собой, что соответствует ранее полученным данным для модифицированного ПК [12]. Кроме того, оказалось, что для всех изученных НПАВ значения C_L мало зависят от строения закрепленных групп ($C_L(n) = 0,24\text{--}0,26$, $C_L(w) = 0,20\text{--}0,23$, табл. 1).

При этом гидрофобность поверхности образцов модифицированных ПК зависит от структуры закрепленного фрагмента весьма существенно (табл. 1). Так, для образца PS-Alm значение угла смачивания водой максимальное, а для PS-N угол смачивания больше, чем для PS-TX, несмотря на меньшее значение ГЛБ соответствующего НПАВ. Характер изменения гидрофобности в ряду исследованных образцов можно объяснить тем, что неразветвленные алкильные группы могут образовывать на поверхности ПК плотные структуры из упорядоченных углеводородных цепочек (подобные самособирающимся монослоям), которые эффективно блокируют доступ молекул воды к поверхности ПК. Возможность образования таких структур умень-

шается в ряду: неразветвленный радикал – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (АЛМ-10) > фенилалкильная группа с 1 заместителем (неонол) > разветвленный радикал (ТХ-100), что соответствует ряду уменьшения гидрофобности модифицированных образцов ПК.

Возможные области применения полученных нами материалов (активные элементы сенсоров, адсорбенты для микроэкстракции и т.п.) предполагают их использование в водных растворах. Известно, что вода достаточно активно взаимодействует с поверхностью немодифицированного ПК, что приводит к ее окислению по схеме 6 [6]

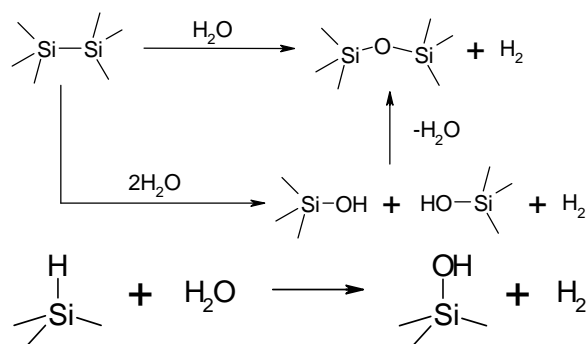


Схема 6

Наличие привитых поверхностных групп может блокировать доступ воды к поверхности и, таким образом, существенно повышать устойчивость материала к гидролитическому окислению [5]. Поэтому нами было проведено исследование гидролитической устойчивости полученных модифицированных образцов ПК.

На рис. 3 приведены ИК спектры образца PS-Alm до и после нагревания в водно-этанольной смеси. Как видно из рисунка, шесть минут такой обработки не приводит к существенным изменениям в спектре, однако 12 минут нагревания приводит к значительному увеличению интенсивности характеристической полосы $\nu(\text{Si-O})$ при 1100 см^{-1} и уменьшению интенсивности полосы $\nu(\text{SiH}_x)$ при 2110 см^{-1} , что указывает на окисление ПК по схеме 6. Кроме того, значительно уменьшается и интенсивность полос $\nu(\text{CH}_x)$ при $2880\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, что указывает на отщепление привитых органических групп в ходе обработки. Это, в первую очередь, может быть связано с гидролизом поверхностных фрагментов Si-O-C с образованием свободных молекул НПАВ.

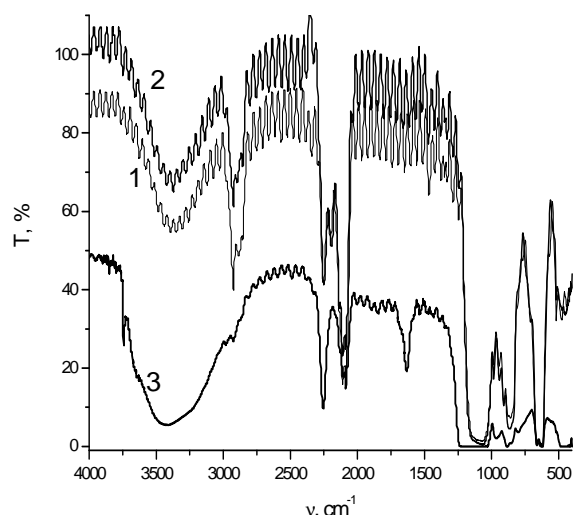


Рис. 3. Изменения в ИК-спектрах PS-Alm при нагревании в водно-этанольном растворе до 78°C; 1 – образец до нагревания; 2 – нагревание 6 мин; 3. – нагревание 12 мин

Количественно степень гидролиза закрепленного органического слоя можно оценить по зависимостям интенсивности характеристической полосы поглощения от времени нагревания (рис. 4).

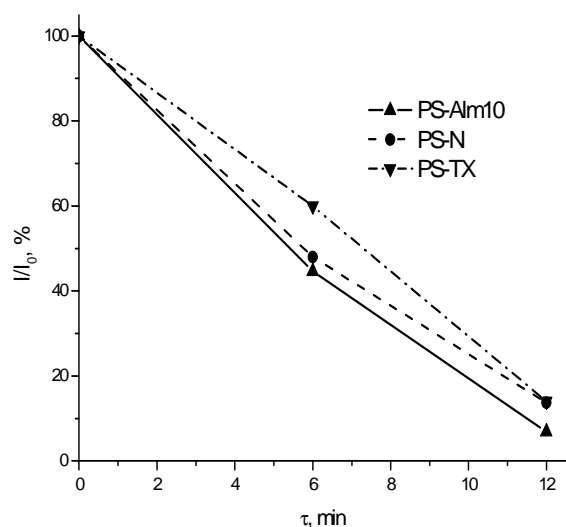


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы поглощения при 2920 см⁻¹, приведенной к интенсивности этой полосы в исходном образце модифицированного ПК, от времени нагревания образца в водно-этанольном растворе

Как видно из рис. 4, устойчивость закрепленного слоя к гидролизу в таких условиях недостаточно велика, а наиболее устойчивым оказался образец с закрепленными группами

Тритон X-100. Анализ ИК-спектров на каждой из стадий позволяет утверждать, что окисление поверхности ПК и отщепление органических групп – взаимосвязанные процессы. Интенсивное окисление происходит только тогда, когда большая часть органических фрагментов уже десорбировалась с поверхности (см. рис. 3).

Следует также отметить, что в результате обработки водно-этанольной смесью значительно уменьшается светопропускание образцов ПК (% T в областях, не содержащих полос поглощения). Такой эффект, ухудшающий применимость ПК в активных элементах оптических сенсоров, может быть связан со светорассеянием на различающихся показателем преломления света микродоменах размером порядка λ, образующихся в пленках ПК за счет их неравномерного окисления.

ВЫВОДЫ

Исследованная в данной работе реакция НПАВ с ПК в присутствии йодоформа позволила достаточно легко привить соответствующие группы на его поверхность. Гидрофобно-гидрофильные свойства полученных материалов контролируются природой закрепленного фрагмента НПАВ, однако, скорее всего, они связаны не с гидрофобностью самой молекулы НПАВ, а с наличием в ней алкильных цепочек, которые могут упаковываться на поверхности ПК в плотные гидрофобные структуры. Термическое разложение привитых фрагментов НПАВ происходит путем многостадийных параллельных химических превращений, первой стадией которых является расщепление полиоксиэтиленовой цепочки, начинающееся со 150°C. Однако термическая устойчивость полученных в работе образцов достаточна, чтобы имело смысл исследовать их в качестве ионизационных матриц для ЛДИ МС или активных элементов сенсоров, работающих в газовой фазе.

Гидролитическая устойчивость привитых по предложенной схеме групп НПАВ оказалась недостаточно высокой, поэтому использование полученных образцов в водных растворах (микроэкстракция, элементы сенсоров) представляется маловероятным. Причины низкой гидролитической устойчи-

ности – возможность доступа воды непосредственно к поверхности кремния (к ней направлена именно гидрофильная оксигидрофильная часть привитого фрагмента НПАВ) и гидролиз связей Si–O–C. Поэтому более перспективной представляется прививка фрагментов НПАВ на поверхности ПК через более устойчивую группировку Si–C, а также изменение направления прививки: "оксигидрофильные группы – в раствор, углеводородный фрагмент – к поверхности". Осуществить это возможно, например, с помощью реакции гидросилилирования, предварительно вводя кратные связи в соответствующие места молекулы НПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Скришевський В.А.* Фізичні основи напівпровідникових хімічних сенсорів. Київ: ВПЦ Київський університет, 2006. – 190 с.
2. *Shmygol I.V., Alekseev S.A., Lavrinenko O.Yu. et al.* Chemically modified porous silicon for laser desorption/ionization mass spectrometry of ionic dyes // *J. Mass Spectrom.* – 2009. – V. 44, N 8. – P. 1234–1240.
3. *De Stefano L., Morett L., Rendina I., Rotiroli L.* Pesticides detection in water and humic solutions using porous silicon technology // *Sens. Actuators B.* – 2005. – V. 111–112, N 11. – P. 522–525.
4. *Go E.P., Uritboonthai W., Apon J.V. et al.* Selective metabolite and peptide capture/mass detection using fluorinated affinity tags // *J. Proteome Res.* – 2007. – V. 6, N 4. – P. 1492–1499.
5. *Buriak J.M.* Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102, N 5. – P. 1271–1306.
6. *Барабаш Р.Н., Алексеев С.А., Зайцев В.Н., Барбье Д.* Устойчивость к окислению и модифицирование винилсиланами пористого кремния // *Укр. хим. журн.* – 2006. – Т. 72, № 10. – С. 78–84.
7. *Lewis W.G., Shen Z., Finn M.G., Siuzdak G.* Desorption/ionization on silicon (DIOS) mass spectrometry: background and application // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2003. – V. 226, N 1. – P. 107–116.
8. *Зайцев В.Н., Халаф В.А., Зайцева Г.Н., Алексеев С.А.* Полиоксиэтилированный кремнезем для концентрирования фенола из водных растворов // *Укр. хим. журн.* – 2005. – Т. 71, № 9. – С. 59–64.
9. *Zaitsev V.N., Khalav V.A., Zaitseva G.N.* Organosilica composite for preconcentration of phenolic compounds from aqueous solutions // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2008. – V. 391, N 4. – P. 1335–1342.
10. *Халаф В.А., Турчин В.О., Зайцев В.Н.* Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водных объектах окружающей среды // *Методы и объекты химического анализа.* – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 67–72.
11. *Халаф В.А., Турчин В.О., Гринько А.П., Зайцев В.Н.* Твердофазно-экстракционное концентрирование 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на кремнеземе с привитыми группами полиоксиэтилированного изооктилфенола // *Журн. аналит. химии.* – 2009. – Т. 64, № 2. – С. 124–129.
12. *Alekseev S.A., Lysenko V., Zaitsev V.N., Barbier D.* Application of infrared interferometry for quantitative analysis of chemical groups grafted onto the internal surface of porous silicon nanostructures // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 42. – P. 15217–15222.
13. *Herino R., Bomchil G., Barla K. et al.* Porosity and pore size distributions of porous silicon layers // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – V. 134, N 4. – P. 1994–2000.
14. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. – Ленинград: Химия, 1981. – 304 с.
15. *Vadakkan T.J., Mandler D.* Surface functionalization of H-terminated silicon surfaces with alcohols using iodoform as an *in situ* iodinating agent // *ChemPhysChem.* – 2002. – V. 3, N 11. – P. 973–975.
16. *Butt H.-J., Graf K., Kappl M.* Physics and Chemistry of Interfaces. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 373 p.
17. *Lysenko V., Vitiello J., Remaki B., Barbier D.* Gas permeability of porous silicon nanostructures // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 70, N 1. – P. 017301 (1–4).

18. Nakamura M., Song M.-B., Ito M. Etching processing of Si(111) and Si(100) surfaces in an ammonium fluoride solution investigated by *in situ* ATR-IR // *Electrochim. Acta.* – 1996. – V. 41, N 5. – P. 681–686.
19. Alekseev S.A., Zaitsev V.N., Fraissard J. Organosilicas with covalently bonded groups under thermochemical treatment // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18, N 7. – P. 1981–1987.

Поступила 27.09.2010, принята 21.01.2011

Хімічне модифікування поверхні поруватого кремнію групами поліоксietильованих спиртів

О.О. Суворова, С.О. Алексеев, В.М. Зайцев

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
вул. Володимирська 62а, Київ 01033, Україна, alex215@ukr.net

За допомогою фотоініційованої реакції в присутності йодоформу проведено закріплення фрагментів неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) Тритону X-100, Неонолу АФ9-10 та Синтанолу АЛМ-10 на поверхні поруватого кремнію. Одержані матеріали досліджено за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Встановлено механізм термічного розкладу закріплених фрагментів ПАР. Він відбувається шляхом багатостадійних паралельних хімічних перетворень. Вивчено гідролітичну стійкість та гідрофільно-гідрофобні властивості одержаних матеріалів. Знайдено, що гідрофобність визначається природою закріплених груп ПАР і пов'язана, вірогідно, з наявністю в них алкільних ланцюжків, які можуть упаковуватися в щільні гідрофобні структури.

Chemical Modification of Porous Silicon Surface with Polyoxyethylene Groups

A.O. Suvorova, S.A. Alekseev, V.N. Zaitsev

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry
62a Volodymyrs'ka Street, Kyiv 01033, Ukraine, alex215@ukr.net

The fragments of nonionic surfactants Triton X-100, Neonol AF9-10, and Synthanol ALM-10 were grafted on the surface of porous silicon by means of the photoinitiated reaction in presence of iodoform. The materials obtained were studied by means of FTIR spectroscopy and temperature programmed desorption mass spectrometry (TPD MS). A mechanism of thermal decomposition of grafted surfactants, consisting in multistage transformations starting from the destruction of polyoxyethylene chain, was evaluated. The hydrophobic properties and the hydrolytic stability of obtained materials were investigated. Their hydrophobicity can be defined by the nature of grafted surfactant groups and likely depends on the presence of alkyl chains, capable to be packed into the dense hydrophobic structures on the surface.