

Глава 2.

Глава 2. Силанізація поверхні кремнезему

У цій главі будуть розглянуті методи ковалентного закріплення органічних сполук шляхом Силанізація поверхні кремнезему. Значну увагу буде приділено взаємозв'язку між умовами проведення реакції модифікування та властивостями комплексоутворюючих хімічно модифікованих кремнеземів (КХМК), що утворюються при цьому, геометрії та топографії прищеплених груп. Ми розглядаємо методи Силанізація кремнезему та реакції одержання КХМК за схемою збирання на поверхні (ЗБП), коли прищеплений ліганд синтезується шляхом змінювання хімічної природи раніше закріплених груп, у двох окремих главах. Таке розділення зумовлене низкою факторів. Відсутність одного із ступенів свободи у закріплених молекул призводить до того, що реакції, які проходять на поверхні, відрізняються від аналогічних реакцій у розчині. Тому властивості КХМК, одержаних одностадійним модифікуванням кремнезему, будуть відрізнятися від властивостей кремнезему, який містить ті ж групи, але одержаного методом збирання на поверхні. Крім того, фактори, що найбільш суттєво впливають на властивості зарпкплених лігандів, різні для КХМК, синтезованих в одну стадію та методом ЗБП.

У цій главі основну увагу приділено механізму реакції взаємодії силанів з поверхнею SiO_2 , стехіометрії цієї реакції, впливу повноти модифікування на властивості КХМК, доказу ковалентності закріплення силанів на поверхні, їх геометрії і топографії. У третій главі будуть розглянуті особливості реакцій збирання на поверхні, фактори, що впливають на повноту перетворень закріплених груп в реакціях ЗБП, а також геометричні особливості будови закріплених лігандів.

Ковалентне закріплення органічних сполук на поверхні кремнезему ґрунтується на їх взаємодії із силанольними групами поверхні. Наприклад, поверхня кремнезему може бути модифікована обробкою аміноспиртами, ізоціанатами, металоорганічними сполуками. Крім того, кремнезем можна активувати CCl_4 , SOCl_2 , BrCN і т.п. При цьому на його поверхні утворюються реакційноздатні групи, наприклад, Si-Cl , котрі легко вступають в реакцію з органічними сполуками, які містять активний водень. Подібні реакції досить повно висвітлені в літературі. Однак єдиний розповсюджений на сьогодні метод ковалентного закріплення сполук, що дозволяє одержувати КХМК із термодинамічно стійкими прищепленими групами, - це метод Силанізація поверхні кремнезему, тобто його обробки силанами. Причина цьому проста. При безпосередній обробці SiO_2 органічними або металоорганічними сполуками на його поверхні утворюються гідролітично нестійкі зв'язки Si-O ; Si-N або Si-C (аром). Лише обробка силанами може призвести до утворення ланцюжка зв'язків Si (поверхня)- O-Si (силан)- C , яка вирізняється високою хімічною та термічною стабільністю. Крім того, значний прогрес, досягнутий в хімії кремнійорганічних сполук, сприяє їх широкому використанню в реакціях хімічного модифікування поверхні.

Враховуючи практичну та наукову значимість реакцій Силанізація поверхні кремнезему, у цій главі будуть, переважно, розглянуті методи одержання КХМК, що ґрунтуються на реакції силанів з SiO_2 .

Процес модифікування поверхні кремнезему можна розділити на три етапи:

- 1) термовакуумна обробка кремнезему перед стадією його обробки силаном;
- 2) реакція Силанізація кремнезему;
- 3) термовакуумна обробка кремнезему після його модифікування.

Якщо принципове значення перших двох стадій у формуванні прищепленого шару очевидне, то суттєвість останньої усвідомлюється не завжди. Як випливає з першої глави, умови термовакуумної обробки кремнезему визначають стан гідратного покриву на його поверхні. Це, відповідно, впливає на механізм взаємодії силану з SiO_2 . Нижче буде показано, що термообробка кремнезему після іммобілізації силану має не менше значення. Інколи лише після такої обробки можна говорити про утворення ковалентного зв'язку між прищеплюваною молекулою та поверхнею кремнезему.

2.1 Силани для модифікування кремнезему

Для хімічного модифікування кремнеземів знаходять застосування силани, які містять групи, здатні до хімічної взаємодії з адсорбційними центрами поверхні SiO_2 (за звичай такі групи називають якірними), та функціональні групи (F), заради закріплення яких і проводять модифікування поверхні кремнезему, рис. 2-1.

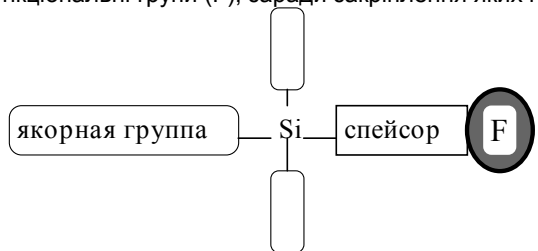


Рис. 2-1.

Звичайно функціональна та якірна групи розділені просторовою групою атомів, які називаються спейсором (рис. 2-1). Найбільш широко використовуються силани, що містять від однієї до трьох алкокси- або хлоридних якірних груп. Функціональна група, як правило, одна. Крім якірних та функціональних груп силан може містити індиферентні групи, що не беруть участі в реакції іммобілізації та в комплексоутворенні. Звичайно це алкільні

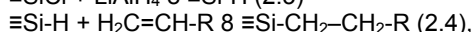
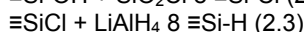
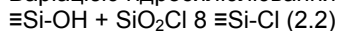
групи, що вводяться до складу силану з метою створення блокувальних ефектів для змінювання стехіометрії реакції силану з кремнеземом.

Із 700 мономерних комерційно доступних силанів менше третини придатні для застосування в реакціях модифікування кремнезему і не більше десяти можна використати для одержання КХМК. Тому часто необхідні силани синтезують безпосередньо перед іммобілізацією. По суті, єдиним придатним для цієї мети методом є метод гідросилювання: приєднання силанів типу X_3Si-H по подійному вуглець-вуглецевому зв'язку:



Вказана реакція має ряд недоліків. По-перше, вона проходить в присутності каталізатора - солей платинових металів, котрі забруднюють силани. По-друге, через низьку леткість продуктів реакції виділення основної речовини, як правило, не проводиться. Тому часто силани, одержані гідросилюванням, являють собою суміш продуктів. Докладно синтез та властивості силанів, що застосовуються для модифікації поверхні, викладені в літературі.

Варіацією гідросилювання можна вважати сукупність реакцій, наведених на схемах (2.2)-(2.4):



де $\equiv Si-OH$ - умовне позначення поверхні кремнезему

В літературі із застосуванням спектроскопії ЯМР та ІЧ детально вивчені умови проходження реакцій (2.3) та (2.4), проаналізовані переваги та недоліки цього методу.

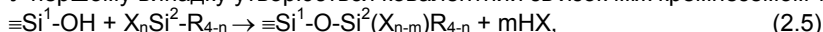
2.2 Схеми силанізації: гетеро- та гомолітична

Можливі дві схеми силанізації:

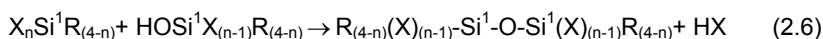
- гетеролітична - коли перший атом кремнію (Si) є фрагментом поверхні кремнезему, а другий - фрагментом силану. Такий процес інколи називають поперечною конденсацією, оскільки реакція проходить перпендикулярно до площі поверхні носія.

- гомолітична - коли обидва атоми кремнію є фрагментами силану.

У першому випадку утворюється ковалентний зв'язок між кремнеземом та силаном за схемою (2.5):



де X - ядрна група силану, R - його функціональна група. В другому випадку відбувається процес поліконденсації силану, наприклад, за схемою (2.6):



Кремнійорганічні полімери, що утворюються в реакції (2.6), - поліорганосилоксани - надзвичайно широкий та важливий клас кремнійорганічних сполук. Вони принципово відрізняються від хімічно модифікованих кремнеземів тим, що функціональні групи в них розподілені по всьому об'єму статистично рівномірно. Цим поліорганосилоксани подібні з органічними іонообмінними смолами.

Можлива і змішана схема силанізації. Якщо реакція поліконденсації силану (2.6) відбувається в присутності кремнезему, то його іммобілізація на поверхні SiO_2 може відбуватися за схемою (2.7). З іншого боку, можлива олігомеризація груп, ковалентно зв'язаних із поверхнею кремнезему, за схемою (2.8).

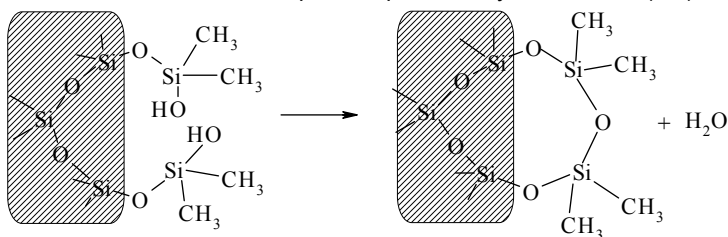


Схема (2.7)

Для того щоб підкреслити відмінності в КХМК, одержаних за схемами (2.5), (2.6) та (2.8), останні два процеси звичайно називають подовжньою конденсацією силану на кремнеземі.

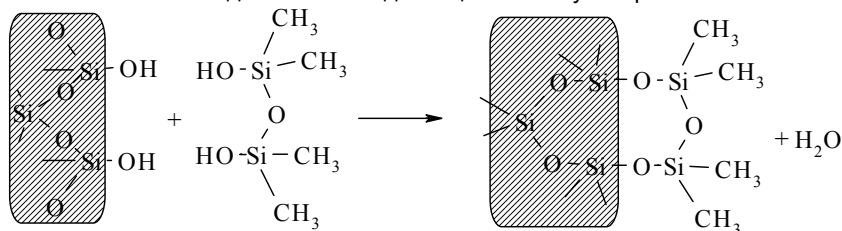


Схема (2.8)

Із співставлення рівнянь (2.5) та (2.7) видно, що різні схеми іммобілізації силанів призводять до КХМК, що мають різний характер розподілу закріплених груп: при уздовжній олігомеризації силану (схема 2.7) функціональні групи прищеплених молекул розділені лише системою зв'язків Si-O-Si і тому просторово зближені на поверхні. Відстань між прищепленими групами при поперечній іммобілізації (схема 2.5) визначається відстанню між ізольованими силанольними групами кремнезему, з якими прореагував силан. Безсумнівно, така відмінність в розподілі закріплених груп буде позначатися на властивостях КХМК. Тому коротко розглянемо умови, що сприяють тій чи іншій схемі силанізації кремнезему.

Для хімічного модифікування кремнезему звичайно застосовують силани, якірною групою яких є галогенідна або алкокси-група. Ці групи легко гідролізують з утворенням силанольних груп, здатних до гомолітичної поліконденсації, внаслідок чого реакція (2.6) можливе лише в присутності води. Вода може міститися або в розчиннику, що використовується при проведенні реакції модифікування кремнезему, або на поверхні самого кремнезему. Як вказувалося в першій главі, що модифікуванню піддаються кремнеземи, що мають лише частково гідратовану поверхню. Тому при аналізі властивостей КХМК, одержаних із таких кремнеземів, необхідно враховувати можливість протікання уздовжньої конденсації прищеплених груп. Вода практично завжди в тій чи іншій мірі присутня в розчиннику. Отже, при рідкофазному модифікуванні кремнезему можна говорити лише про переважання уздовжньої або поперечної конденсації силанів на поверхні.

Другий аспект, який тут слід розглянути, - умови реакції іммобілізації, що сприяють утворенню моношару або полішару прищеплених груп. Як видно з аналізу схеми (2.5), при поперечній конденсації силанів можливе утворення лише моношару прищеплених груп, тому, якщо реакція іммобілізації має гетеролітичний характер, це гарантує мономолекулярність прищепленого шару. Очевидно, що умовами, які сприяють протіканню реакції поперечної конденсації, будуть ті, які перешкоджають гідролізу якірних угруповань силанів, що іммобілізуються. Такими є дегідратований кремнезем та безводний розчинник. Однак, зворотнє твердження в загальному випадку невірне: наявність вологи при проведенні реакції Силанізація кремнезему не обов'язково призводить до формування багатшарового полімерного покриття. Інколи волога може лише сприяти уздовжній конденсації прищеплених груп, як на схемі (2.8). Очевидно, що в умовах, які сприяють гідролізу якірних груп, характер прищепленого шару буде визначатися співвідношенням швидкостей уздовжньої та поперечної конденсації силанів. Для доказу розглянемо реакції закріплення двох силанів, із загальною формулою $X-SiR$, які відрізняються природою функціональної групи, в умовах, що сприяють протіканню процесу гомолітичної поліконденсації.

В літературі показано, що швидкість хемосорбції амінопропілтриетоксисилану дуже висока: менше ніж за 18 сек після введення силану в розчин він повністю адсорбується кремнеземом. Очевидно, що протягом такого короткого часу гомолітична конденсація силану, скоріше за все, незначна, і тому вклад реакції (2.6) у формування прищепленого шару буде невеликий. Якщо наше припущення правильне, то, незалежно від ступеня гідратації кремнезему, на його поверхні буде формуватися моношар амінопропільних груп. Дійсно, було встановлено, що конденсація закріплених аміногруп не залежить від загальної концентрації силану в розчині (при його надлишку) і часу реакції Силанізація, на основі чого зроблено висновок про формування моношару прищеплених груп на гідратованому кремнеземі.

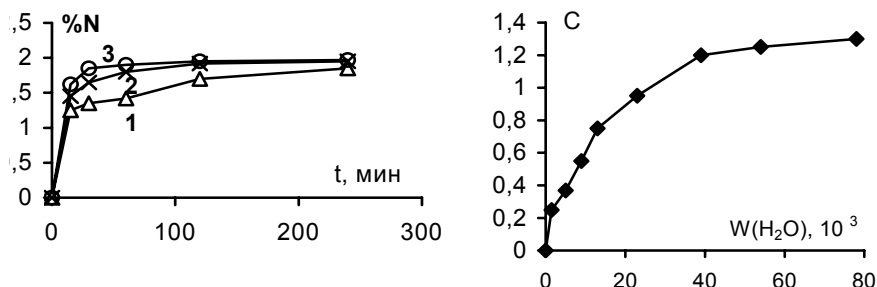


Рис. 2-1. Зависимость содержания азота (N,%) на кремнеземе, модифицированного аминопропильными группами, от длительности синтеза. Условия эксперимента: синтез - в толуоле, содержащем воду, %: 1) 0.0015, 2) 0.015 и 3) 0.078, соответственно

Рис. 2-2. Зависимость концентрации привитых октильных групп (CL, μмоль/м²) от процентного содержания воды в толуоле (Ω).

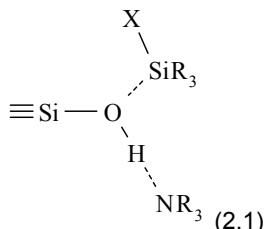
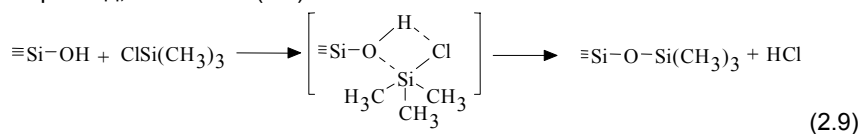
Цей висновок підтверджується іншими дослідженнями. Наприклад, вивчено вплив вмісту води в розчиннику, що використовується при силанізуванні кремнезему, на склад прищепленого шару. Відзначається, що при іммобілізації амінопропілтриетоксисилану максимальна концентрація прищеплених груп практично не залежить від концентрації води в толуолі (рис. 2.2).

На відміну від іммобілізації аміносиланів гомолітична конденсація алкілсиланів, очевидно, проходить швидше, ніж їх ковалентне закріплення на кремнеземі. У всякому разі, введення незначної кількості води в розчинник призводило до п'ятикратного збільшення концентрації прищеплених груп (рис. 2-3). Низька швидкість реакції (2.5) при іммобілізації силанів підтверджена і результатами дослідження, в якому доводиться відсутність помітної взаємодії між кремнеземом та $(CH_3)_3SiOCH_3$ у відсутності води та каталізаторів.

Утворення багатшарового полімерного покриття з гідролізованих алкілсиланів також підтверджене дослідженням, де методом фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням встановлено, що його товщина становить 6 нм.

2.3. Механізм реакції Силанізація

Як вказувалося в розділі 2.1, схеми реакцій модифікування поверхні кремнезему можуть бути різними, відповідно розрізняються і механізми реакцій силоанізування. Механізм гетеролітичної реакції Силанізація поверхні кремнезему детально обговорюється в літературі, де розглянуті реакції модифікування кремнеземів різного ступеня гідратації силанами різної природи. Вважається, що Силанізація відбувається за механізмом, близьким до внутрішньомолекулярного заміщення, з утворенням квазіциклічних перехідних комплексів, наприклад, за схемою (2.9):



Як видно із схеми, на процес іммобілізації впливає наявність в реакційній суміші нуклеofilів, які сприяють зв'язуванню продуктів реакції. Дійсно, в літературі показано, що енергія Si(2p) зв'язуючої орбіталі атома кремнію на поверхні кремнезему, модифікованого дихлорметилсиланом або амінопропілтриетоксисиланом у присутності триетиламіну, на 0.5 eV вища, ніж на аналогічних ХМК, одержаних у відсутності третинного аміну. Вплив основного каталізатора на механізм рідкофазного та газофазного модифікування кремнезему силанами вивчався також методом ІЧ спектроскопії дифузного відбиття з Фур'є перетворенням; показано, що у відсутності бутиламіну ковалентне закріплення триметилметоксисилану не відбувається. В присутності аміну порядок реакції силанізації кремнезему триметилметоксисиланом співпадає з таким для реакції кремнезему з гексаметилдисилазаном, молекула якого містить донорні атоми азоту і тому виступає як автокаталізатор. Очевидно, аналогічні властивості має й аміногрупа, що входить до складу молекули - амінопропілтриетоксисилану, - адсорбція цього силану кремнеземом значно перевищує швидкість утворення ковалентного силоксанового зв'язку (див. розділ 2.1). Каталітичний ефект основ на реакцію Силанізація звичайно пояснюється утворенням активного комплексу аміну з кислотними силанольними групами за схемою (2.10). Цей комплекс, збільшуючи полярність зв'язку Si-O-H, сприяє зростанню електронної густини на атомі кисню силанольної групи.

Механізм подовжньої поліконденсації силанів вивчений недостатньо. Як показано вище, він залежить від багатьох факторів: стану гідратного покриву кремнезему, наявності води в реакційній суміші, природи силану. Тому імовірний механізм реакції іммобілізації силанів в умовах, де поперечне зшивання не є єдиною можливою реакцією, буде розглядатися у розділах монографії, присвячених впливу перелічених факторів на властивості КХМК. У загальному випадку припускається, що присутність води в розчиннику спричиняє швидкий гідроліз якірних груп силану з утворенням олігомера, його адсорбцію на SiO₂ та наступну конденсацію з силанольними групами поверхні. Суттєво, що визначальну роль в утворенні ковалентного силоксанового зв'язку в цьому випадку відіграє термовакуумна обробка кремнезему після синтезу.

Енергетична неоднорідність атомів кремнію на поверхні кремнеземів указує на вагомий внесок в реакцію Силанізація додаткового, не характерного для хімії розчинів фактору - топографії закріплених груп, тобто свідчить про необхідність врахування характеру заповнення поверхні молекулами по мірі протікання реакції модифікування.

2.4 Кінетичні параметри реакції Силанізація

Швидкість реакції Силанізація поверхні кремнезему (2.5) залежить від температури, природи силану та розчинника. У більшості випадків на гідратованих кремнеземах реакція газофазного модифікування закінчується за десятьох хвилин. Однак реакцію при цьому необхідно проводити при температурах вищих 200⁰ С. У протилежному випадку може спостерігатися лише фізична адсорбція силану на поверхні. Шляхом вимірювання інтегральної інтенсивності смуг поглинання в ІЧ спектрах кремнезему при його газофазному модифікуванні гексаметилдисилазаном було визначено кінетичний порядок реакції Силанізація. Він виявився рівним двом по відношенню до ізольованих силанольних груп.

Реакцію рідкофазного Силанізація кремнезему проводять звичайно протягом декількох годин при температурі 25-100⁰ С, застосовуючи як розчинник ароматичні вуглеводні, ефіри, рідше - кетони або спирти. Швидкість рідкофазного модифікування силанами з гідрофобними функціональними групами можна значно підвищити шляхом використання підходящого розчинника та каталізатора. Наприклад, було показано, що алкілхлорсилани реагують з кремнеземом значно швидше в присутності третинного аміну (рис.2-4). Однак як у присутності, так і у відсутності каталізатора реакція модифікування практично закінчується за 4 години (рис.2-4). Варіювання природи аміну дозволяє лише незначно впливати на повноту протікання реакції іммобілізації. Так, ступінь перетворення в реакції алкілхлорсилану з силікагелем у хлористому метиліні після закінчення 4 годин досягає величин від 0.87 до 0.94 в залежності від природи третинних амінів, що застосовуються для каталізу. Вивчено вплив природи розчинника на кінетику та ступінь проходження реакції модифікування, результати представлено на рис. 2-5. Як видно з рисунка, правильний вибір розчинника дозволяє суттєво скоротити тривалість експерименту і підвищити щільність прищепленого шару.

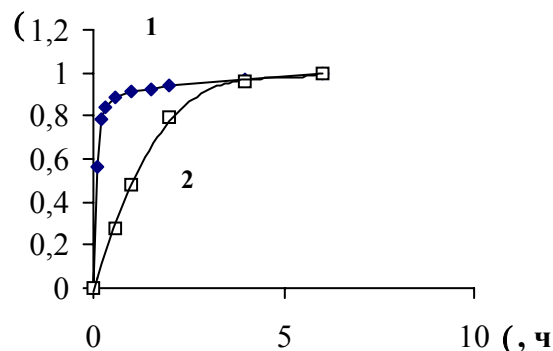


Рис. 2-4. Залежність ступеню проходження реакції модифікування силікагелю октилдиметилхлорсиланом (α) від часу синтезу (τ) в присутності (1) і відсутності (2) 2,6-диметилпіридину

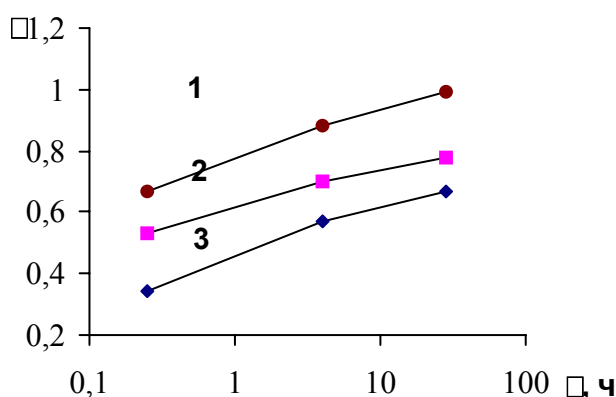


Рис.2-5. Залежність ступеню проходження реакції взаємодії октадецилдиметилхлорсилану з силікагелем в присутності каталізатора 2,6-диметилпіридину (α) від часу синтезу (τ) в ацетонітрилі (1), діетиловому ефірі (2), бензолі (3)

З наведених на рис. 2-5 даних випливає, що найнепридатнішим розчинником для іммобілізації алкілхлорсиланів є бензол (на жаль, один з найчастіше вживаних для Силанізація розчинник), а найкращі результати одержані при проведенні реакції в ацетонітрилі.

Кінетичний порядок реакції рідкофазної іммобілізації силанів (3.3) виявився значно більшим, ніж порядок газофазного модифікування кремнезему гексаметилдисалазаном (2.0), однак, швидкість газофазного модифікування вища.

Кінетичні параметри реакції модифікування можуть дати інформацію про характер розподілу активних груп на поверхні. Так, було виявлено, що взаємодія гексаметилдисалазану з силікагелем іде швидко до моменту досягнення концентрації 1,5 триметилсилільних груп на nm^2 поверхні. Потім швидкість реакції значно падає. Такі особливості дозволили зробити припущення, що гексаметилдисалазан реагує з активними групами, розміщуючись на поверхні випадковим чином (статистично).

2.5. Доказ ковалентності закріплення органічних сполук на поверхні

Доказ ковалентності закріплення функціональних груп на поверхні кремнезему завжди був суттєвим і складним питанням. Для силанізованих кремнеземів довести ковалентність закріплення - означає довести наявність ланцюжка зв'язків $\text{Si(кремнезем)}-\text{O}-\text{Si(силан)}$. Для цієї мети залучаються методи ЯМР та ІЧ спектроскопії, мас-спектроскопії вторинних іонів та інші методи.

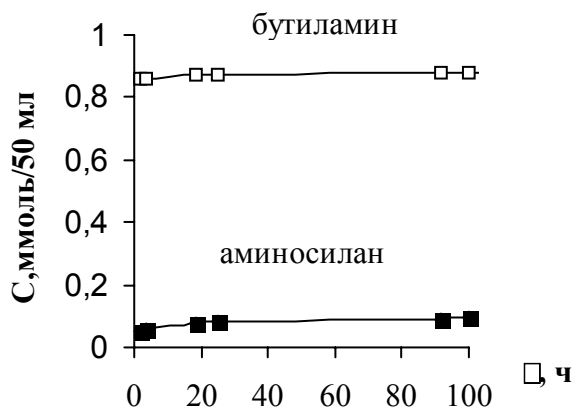


Рис. 2.6. Залежність десорбції амінопропілтриетоксисилану і бутиламіну з поверхні кремнезему від часу (τ) його промивки етанолом

Розрізнити фізично та хімічно сорбовані силани можна, використовуючи різну міцність їх утримування на поверхні. Так, наприклад, обробка модифікованого кремнезему етанолом спричиняє десорбцію фізично зв'язаних молекул із швидкістю, що перевищує десорбцію хімічно зв'язаних. Визначаючи концентрацію силанів в етанолі та аналізуючи характер її змінювання, можна зробити висновок про частку фізично та хімічно зв'язаних з кремнеземом силанів. На рис.2-6 проілюстровані результати експерименту по елююванню в розчин амінопропілтриетоксисилану (можливе ковалентне закріплення) та бутиламіну (ковалентне закріплення неможливе) з кремнезему, обробленого цими реактивами. Очевидна різна міцність утримування аміносилану та аміну без якірної групи на поверхні SiO_2 .

Досить часто на поверхні кремнезему присутні як ковалентно закріплені, так і адсорбовані молекули однієї й тієї ж речовини. Це трапляється, коли експеримент по іммобілізації проводять без контролю за повнотою відмивання надлишку модифікатора. Наочним прикладом можуть слугувати дані дослідження, де проведено модифікування кремнезему різними силанами та вивчена їх хімічна поведінка. Зокрема, автори цього дослідження виявили значну (до 50%) десорбцію 'іммобілізованих силанів' у розчин ДМФА. Однак побіжний аналіз наведених даних показує різку зміну швидкості десорбції силану з часом. За перші дві хвилини експерименту десорбується 49% від загальної кількості силану, за наступні 300 хвилин - ще 2%. Навіть в диетиловому ефірі автори виявили 30%-ну десорбцію силанів. Нам здається очевидним, що кремнеземи, синтезовані у згаданому дослідженні, містили на поверхні як хімічно зв'язані, так і адсорбовані силани. Десорбцію останніх автори помилково й інтерпретували як руйнування прищепленого шару. Підтвердженням нашої позиції є не лише дані по кінетиці десорбції силанів, але й наведені в дослідженні умови синтезу КХМК. Тут не проводилась термообробка кремнезему після Силанізації і був відсутнім контроль за відмиванням КХМК від надлишку модифікатора.

2.5.1 ІЧ методи

Найпростіше доводиться ковалентність закріплення модифікатора для хімічно модифікованих кремнеземів, одержаних за схемою поперечного зшивання (2.5). Як випливає з розділу 2.1, для проведення реакції модифікування за вказаною схемою необхідно використовувати дегідратований кремнезем. ІЧ спектр такого кремнезему має характеристичну смугу поглинання ізольованих силанольних груп при 3750 см^{-1} . По зникненню або послабленню даної смуги міркують про проходження реакції іммобілізації силанів. Так, наприклад, методом Фур'є ІЧ спектроскопії показано, що модифікування дегідратованого аеросилу метилтрихлорсиланом призводить до утворення зв'язку $\text{Si}_{(\text{кремнезем})}-\text{O}-\text{Si}_{(\text{силан})}$ уже при кімнатній температурі, тоді як на гідратованому - відбувається гомолітична поліконденсація силану. Однак використання ІЧ спектроскопії для моніторингу іммобілізації силанів придатне лише у випадку застосування газозфазної схеми модифікування.

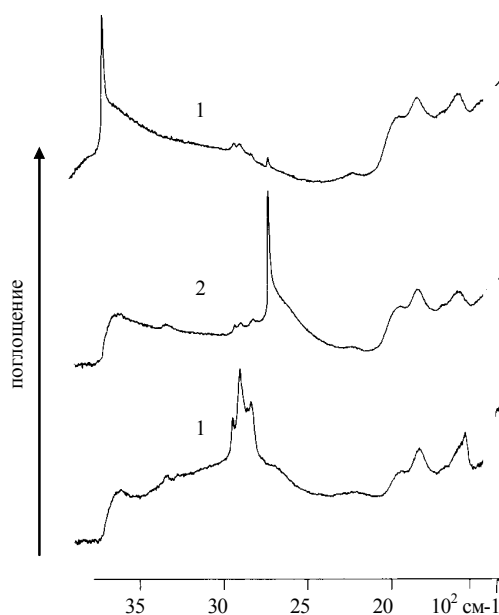


Рис. 2-7. ІЧ спектри дегідратованого аеросилу (1), обробленого D₂O, а потім амінопропілтриетоксисиланом (3)

У випадку рідкофазного модифікування дегідратованого або частково дегідратованого кремнезему смуга ізольованих силанольних груп перекривається поглинанням хімічно неактивних парних силанолів і води, адсорбованої з розчинника. В цьому випадку ковалентність іммобілізації можна контролювати по смузі з максимумом 1068 см^{-1} , що відповідає поглинанню зв'язку $\text{Si}_{(\text{силан})}\text{-O-Si}_{(\text{кремнезем})}$. Слід відзначити, що спостереження за зміною інтенсивності цієї смуги значно ускладнене тим, що кремнеземна матриця дуже поглинає в області нижче 1200 см^{-1} . Тому необхідне застосування сучасних приладів ІЧ, що використовують метод перетворення Фур'є для накопичення спектрів і знаходження диференційного спектру кремнезему до та після модифікування. Просте та оригінальне доведення ковалентності закріплення виконане в літературі. Кремнезем перед стадією модифікування піддавали дейтерообміну, а потім обробляли силаном. Якщо іммобілізація силану відбувається за рахунок сорбції, то дейтеровані силанольні групи на поверхні кремнезему зберігаються. Якщо відбувається ковалентне зв'язування силану, то більшість силанольних груп кремнезему утворюють силосановий зв'язок із силаном і відщеплюють дейтерований етанол. Відмінності в хімічній поведінці силанів будуть, очевидно, проявлятися в ІЧ спектрах модифікованих кремнеземів, рис. 2-7.

2.5.2 Метод ЯМР

Для доведення ковалентності закріплення силанів застосовують ЯМР спектроскопію високого розділення. В спектрах ЯМР ^{29}Si хімічно модифікованих кремнеземів легко ідентифікуються атоми кремнію, безпосередньо зв'язані з вуглецем, оскільки вони суттєво відрізняються від атомів кремнеземної матриці величинами хімічних зсувів. Наприклад, атом кремнію у фрагменті $\text{-O-Si(CH}_3)_3$ проявляється у вигляді піку при 13 м.д., тоді як поглинання атома кремнію матриці спостерігається при $-(90\text{-}120)$ м.д.

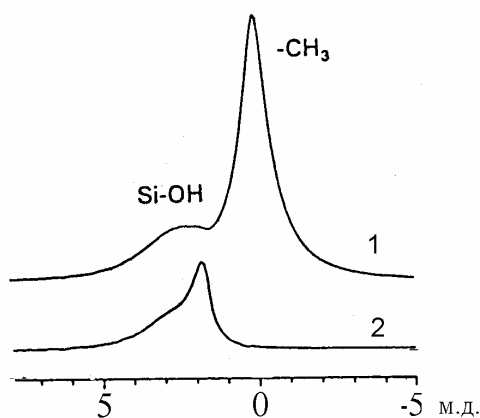


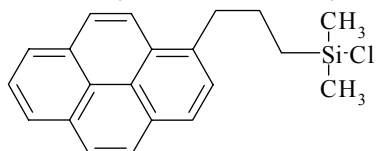
Рис. 2-8. ^1H ЯМР спектр кремнезему прогрітого при 2000°C , і після його реакції з гексаметилдисилазаном (2)

Спектроскопія ПМР недостатньо інформативна для доведення ковалентності закріплення лігандів, оскільки мала шкала хімічних зсувів та велика напівширина сигналів призводять до часткового накладення поглинання модифікованого і немодифікованого кремнеземів (рис. 2-8).

Підсумовуючи вищесказане, можна зробити висновок, що весь комплекс робіт по вивченню характеру взаємодії силанів різної природи з кремнеземом вказує на те, що після термовакuumної обробки ХМК переважна більшість іммобілізованих груп зв'язані з його поверхню ковалентно за рахунок силосанових зв'язків $\text{Si}_{(\text{силан})}-\text{O}-\text{Si}_{(\text{кремнезем})}$.

2.6 Аналіз товщини прищепленого шару

Питання про стан прищепленого шару, його моно- або полішаровий характер є одним з найбільш складних, оскільки не вирішується звичайними спектроскопічними методами. Особливо проблематичне дослідження аморфних матеріалів, тому для вивчення будови прищепленого шару часто використовуються непрямі методи. Наприклад, кремнезем, модифікований алкільними групами різної довжини, можна обробляти піренілхлорсиланом (2.11), який реагує з силанольними групами і закріплюється на поверхні. Одержаний таким чином кремнезем обробляли розчином хлориду ртуті, що спричиняє гасіння люмінесценції прищеплених піренільних груп, якщо вони доступні для такої взаємодії.



(2.2)

Знайдено, що на поверхні кремнезему, модифікованого метильними групами, люмінесценція пірену повністю гаситься розчином хлориду ртуті HgCl_2 , модифікованого октильними групами - на 50%, а октадецильними групами - повністю зберігається. Така поведінка іммобілізованого пірену свідчить про зменшення його доступності для взаємодії з хлоридом ртуті по мірі подовження алкільних груп, що є наслідком потовщення прищепленого гідрофобного шару, який блокує таку взаємодію. Крім того, кореляція між рівнем гасіння люмінесценції та зменшенням довжини алкільного радикалу іммобілізованих силанів свідчить про мономолекулярний характер прищепленого шару.

За звичай вважається, що газофазне модифікування кремнезему або модифікування в абсолютизованих розчинниках мінімізує вклад гомолітичної поліконденсації і призводить до утворення моношару ковалентно закріплених груп. Така думка ґрунтується на хімізмі реакції модифікування - у відсутності молекул води силані здатні реагувати лише з силанольними групами кремнезему. Дійсно, просте порівняння ефективного перетину прищеплюваного силану, площі поверхні носія та концентрації прищеплених груп показує, що в умовах, які виключають участь води в реакції, на поверхні кремнезему утворюється не більше одного шару прищеплених груп. Наприклад, при модифікуванні силкагелю триметилхлорсиланом на його поверхні вдається закріпити не більше 2,5 ммоль/г груп, тоді як максимально щільний мономолекулярний шар триметилсилильних груп буде містити 3,7 ммоль/г цих груп.

При неповній дегідратації кремнезему або в присутності слідів води в розчиннику концентрація прищеплених груп не може бути критерієм моношаровості, особливо коли модифікування проводять з використанням ди- і трифункціональних силанів. Навіть при низькому ступені заповнення поверхні можливе утворення дво- і тримерних олігомерів у відповідності зі схемою (2.6). Навпаки, високі концентрації прищеплених груп, що перевищують значення, характерні для максимально щільного моношару, вказують на багатошаровий характер покриття поверхні носія. Наприклад, при іммобілізації амінопропілтриетоксисилану на непористому кремнеземі була досягнута концентрація 15,4 $\mu\text{моль}/\text{м}^2$, що відповідає середньостатистичній щільності 9,5 груп/ нм^2 .

Максимальна ж концентрація силанольних груп на кремнеземі не перевищує 5 груп/ нм^2 . Двократний надлишок закріплених груп у порівнянні з концентрацією силанольних свідчить про утворення полімерного прищепленого шару.

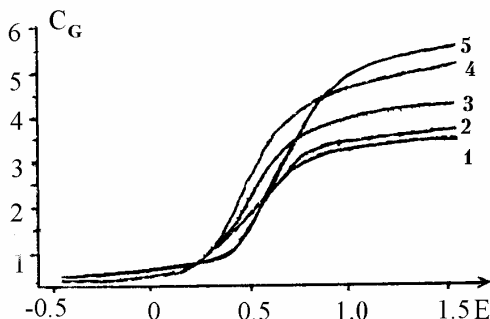


Рис. 2-9. Залежність електричної ємності (C_G , Ф/см². 108) прищепленого шару від потенціалу кремнієвої пластини (E, мВ): немодифікованої (1), модифікованої амінопропілсиланом (2), силаном і альбуміном (3), силаном і анти-фетопротейном (4), силаном, анти-фетопротейном і фетопротейном (5)

Товщину шару прищеплених груп можна визначити з електрохімічних властивостей модифікованого матеріалу. На рис. 2-9 наведені криві, які характеризують залежність електричної ємності прищепленого шару

від потенціалу кремнієвої пластини, що містить тонкий (до 100 нм) шар SiO_2 , який модифікований амінопропілними групами, альбуміном та анти- α -фетопротейном. Із аналізу кривих випливає, що товщина прищепленого шару оберненопропорційна електричній ємкості. Закріплення амінопропілних груп мало змінює ємкість поверхневого шару SiO_2 , оскільки лінійний розмір прищеплюваної молекули невеликий. При іммобілізації біологічних молекул зміни значно суттєвіші.

Інший приклад застосування електрохімічних вимірювань для аналізу товщини прищепленого шару - вивчення властивостей кремнезему, модифікованого додецильними групами. Згідно вимірюванням товщина прищепленого шару на такому кремнеземі становить 3.5 нм, що добре узгоджується з розміром прищеплених додецильних груп і вказує на моношаровий характер їх іммобілізації.

Можливо, єдиним методом, який дозволяє одержати пряму інформацію про товщину прищепленого шару, є метод еліпсометрії. Цей метод придатний для дослідження шарів, сформованих, наприклад, на окисненому металічному кремнії. Еліпсометрія, з одного боку, має хорошу роздільну здатність, дозволяє визначити товщину плівки з точністю до ± 0.1 нм, з другого - є інтегральним методом, оскільки аналітичний сигнал отримують з площадки порядку 1 нм^2 . Застосування еліпсометрії для вивчення реакції октилтрихлорсилану з кремнеземом описане в літературі. Показано, що із збільшенням ступеня гідратації поверхні щільність прищеплених груп зростає. При цьому товщина шару модифікатора не змінюється. Це вказує на іммобілізацію силану за схемою уздовжньої конденсації із збереженням моношаровості прищеплених груп. Аналогічна двомерна олігомеризація силанів різної природи зафіксована і на поверхні окисненого алюмінію. Застосування еліпсометрії дозволило показати мономолекулярність шару прищепленої гексадеканової кислоти, причому одержане значення (2.8 нм) співпадає з теоретичною величиною, розрахованою для прищепленої молекули за методом молекулярної механіки для максимально витягнутого алкільного ланцюга.

В деяких випадках застосування еліпсометрії дає можливість спостерігати за збільшенням товщини прищепленого шару по мірі його ускладнення. Наприклад, описане сумісне застосування фотоелектронної спектроскопії та еліпсометрії для вивчення реакції іммобілізації імуноглобуліну на кремнеземі з прищепленими піридиндисульфідними групами. Показано, що метод дозволяє визначити орієнтацію молекул імуноглобуліну на кремнеземі. Вивчення реакції іммобілізації уреаз на кремнієвій пластинці, модифікованій ефіром гексадеканової кислоти, дозволило показати, що товщина прищепленого шару в результаті цієї реакції зростає на 5.7 нм. Оскільки мономолекулярний шар уреаз має товщину 12.3 нм, зроблено висновок, що уреаз лише на 50% покриває поверхню модифікованої пластинки.

Для оцінки товщини шару прищеплених груп застосовується фотоелектронна спектроскопія, оскільки співвідношення інтенсивностей сигналів від однакових піків моношару (I_M) та вимірюваного шару (I_S) визначається рівнянням (2.12):

$$\frac{I_M}{I_S} = \frac{\lambda_M \{1 - \exp[-t_M / (\lambda_M \sin \theta)]\}}{\lambda_S [\exp(-t_S / \lambda_S \sin \theta)]} \quad (2.12)$$

де t_M та t_S - товщина мономерного та вимірюваного шарів, та λ_M , λ_S - довжина пробігу електрона в плівці моношару та вимірюваній, відповідно; θ - кут емісії електронів із зразка. Розрахунок товщини прищепленого шару гексадеканової кислоти за формулою (2.12) дав значення 5.3 нм, що в 1.5 раза більше величини, знайденої методом еліпсометрії.

При використанні різних методів визначення товщини прищепленого шару необхідно враховувати умови проведення таких вимірювань. Наприклад, фотоелектронні спектри записуються у високому вакуумі, ІЧ спектри - у відсутності розчинника, а еліпсометричні вимірювання найбільш наближені до умов *in situ*. Тому результати, одержані з використанням різних методів, можуть не співпадати.

2.7 Параметри, які впливають на повноту проходження реакції модифікування поверхні

Повнота проходження реакції Силанізація визначає ступінь зміни властивостей модифікованого кремнезему в порівнянні з вихідним, концентрацію прищеплених функціональних груп, а також концентрацію залишкових силанольних груп. Кожен з цих факторів суттєво і нелінійно впливає на властивості КХМК. На рис.2-10 продемонстровано характер впливу залишкових силанольних груп на хроматографічні властивості ХМК.

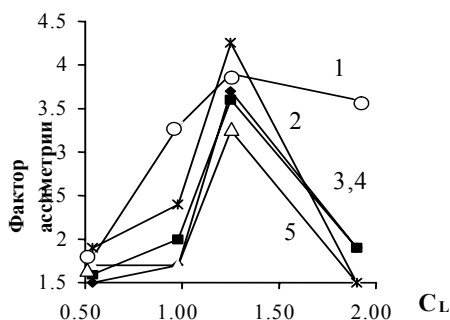


Рис. 2-10. Залежність фактора асиметрії хроматографічного піка аніліну (1), толуолу (2), м-толуїдину (3), р-толуїдину (4) і диметиланіліну (5) від концентрації прищеплених алкільних груп

Як видно з рисунка, збільшення концентрації прищеплених груп по-різному впливає на асиметрію хроматографічних піків речовин. При цьому відсутня кореляція між ступенем модифікування поверхні та неспецифічною взаємодією силанольних груп з речовинами, що розділюються, яка і вносить основний вклад в асиметрію піків.

Нижче будуть проаналізовані основні параметри, які впливають на проходження реакції Силанізація, а саме:

- стан гідратного покриву кремнезему;
- природа силану, що модифікує: активність якірної групи, її розмір;
- ефективний перетин функціональної групи та її природа;
- природа розчинника.

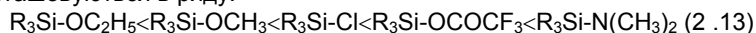
2.7.1 Стан гідратного покриву кремнезему

Для максимально гідроксильованого кремнезему (мається на увазі для термовакуумованого при 120° С) лише 44% силанольних груп (тобто 2.5 ммоль/г) вступають в реакцію з $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$. Найбільш же повне заміщення силанольних груп на триметилсилільні (до 80%) спостерігається на кремнеземі, попередньо прогрітому при 500-600° С.

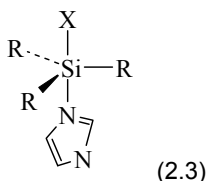
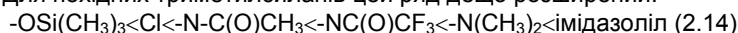
Як випливає з першої глави, така поведінка кремнезему в реакції Силанізація пояснюється накладенням двох процесів: збільшенням частки хімічно активних ізольованих силанольних груп при його термообробці та зменшенням концентрації хімічно інертних парних силанів. Однак загальна концентрація прищеплених груп все ж вища для кремнеземів, що не пройшли термовакуумну підготовку перед стадією модифікування. Хімічно та фізично зв'язана вода, що присутня на поверхні таких кремнеземів, сприяє гідролізу якірних груп силанів, їх наступній уздовжній конденсації та утворенню на поверхні дво- або тримірної сітки груп. Очевидно, що за таких умов концентрація ізольованих силанольних груп несуттєва.

2.7.2 Хімічна активність силанів

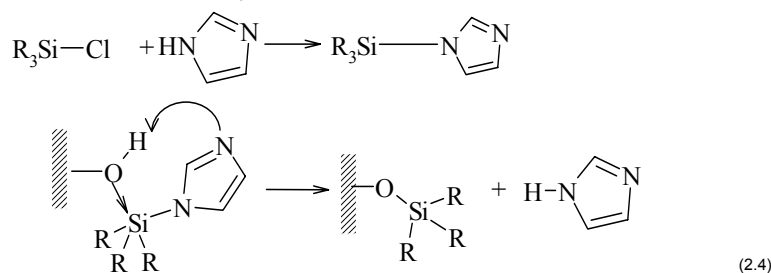
Вважається, що за своєю активністю в реакціях взаємодії з силанольними групами кремнеземів силани розташовуються в ряду:



Для похідних триметилсиланів цей ряд дещо розширений:



Знайдені ряди активності силанів цілком логічні і співпадають з рядом зростання ступеня іонності зв'язку кремній - якірне угруповання(угруповання). Привертає увагу незвичайно висока активність імідазольної групи, яку пояснюють накладенням двох факторів: автокаталізом реакції іммобілізації (2.15) і можливістю утворення п'ятикоординаного інтермедіату між силаном та імідазолом за схемою (2.16). Однак найбільш суттєвим є те, що силани, які містять будь-яку з якірних груп - $\text{CH}_3\text{O}-$, C_1- , $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ або імідазолільну, кількісно реагують з ізольованими силанольними групами кремнезему. Так було показано, що максимально високу концентрацію прищеплених триметилсилільних груп (3 $\mu\text{моль}/\text{м}^2$) можна одержати як при обробці кремнезему силаном з ацетамідною якірною групою, так і з імідазольною, хоч тривалість процесу модифікування буде різна.



Показано також, що силани, які містять одну з найбільш хімічно активних якірних груп - трифторацетатну, дозволяють одержати на поверхні прищеплений шар такої ж щільності, як і при використанні звичайного якірного угруповання. Тому в загальному випадку хімічна активність якірної групи - один із найменш суттєвих параметрів, які впливають на повноту реакції Силанізація.

2.7.3 Розмір якірної та функціональної груп

Очевидно, що якщо ефективний переріз якірної групи силану після його адсорбції на поверхні більший 0.5-0.7 нм (середня відстань між сусідніми силанольними групами), то повного заміщення силанольних груп не відбувається.

Табл. 2-1. Концентрація закріплених груп на поверхні кремнеземів

Модифікатор	C_L , ммоль/г
$-\text{C}_6\text{H}_5$	0.91
$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0.97
$-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5$	0.90
$>\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0.96

-Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ CN	1.0
-(CH ₂) ₃ SH	1.23
-(CH ₂) ₂ P(Ph) ₂	0.9
-CH ₂ NH ₂	0.9
-CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	0.8
-(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	0.8

Те ж стосується розміру функціональної групи силану. В табл.2-1 зведені дані аналізу ХМК різної природи. Як видно з таблиці, концентрація закріплених груп мало залежить від розміру радикала до тих пір, поки його ефективний переріз менший за відстань між найближчими силанолами.

2.7.4 Геометрія поверхні кремнезему

У ряді випадків повнота заміщення силанольних груп залежить і від геометрії поверхні. Це проявляється, наприклад, у зниженні концентрації прищеплених груп із зменшенням діаметра пор. Так, після тристадійної реакції модифікування макропористого силікагелю було одержано ХМК із концентрацією закріплених груп 2.1 $\mu\text{моль/м}^2$. При використанні дрібнопористого силікагелю концентрація цих груп знизилась більше, ніж у 5 разів і становила 0.39 $\mu\text{моль/м}^2$. Вважається, що зниження концентрації прищеплених груп в таких випадках зумовлене стеричними причинами. Із зменшенням діаметра пори росте її кривизна. Це призводить до зближення фрагментів прищеплених груп по мірі їх віддалення від поверхні. Таке зближення викликає зміну оптимальної конформації прищепленої молекули і тим самим збільшує її ефективний переріз. Тепер прищеплена молекула блокує більше силанольних груп, що й проявляється у зниженні щільності прищепленого шару. Взаємозв'язок між діаметром пор носія, концентрацією прищеплених груп та їх геометрією добре вивчений для кремнезему, модифікованого алкілсиланами.

2.7.5 Площа поверхні кремнезему

Із збільшенням площі поверхні кремнезему концентрація прищеплених груп, віднесена до одиниці площі ($\mu\text{моль/м}^2$), знижується. В першу чергу, це, очевидно, пов'язане з описаним вище ефектом зниження щільності прищеплення при зменшенні радіуса пор, однак свій вклад в ефект вносить і зниження концентрації ізолюваних силанольних груп, яке відбувається із зростанням площі поверхні кремнезему. Таке зниження суттєве для кремнеземів із площею поверхні більше 500 $\text{м}^2/\text{г}$.

2.7.6 Природа функціональної групи закріплюваного силану, розчинник

Вплив природи функціональної групи прищеплюваного силану на повноту проходження реакції модифікування звичайно не розглядається в літературі, хоч він безсумнівно і суттєвий. Нижче наведені деякі міркування (умозаключення), зроблені нами з аналізу літератури, які показують необхідність такого врахування.

Можливі чотири основних варіанти модифікування:

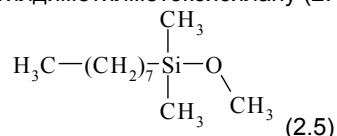
силаном, що містить гідрофобну функціональну групу в гідрофобному розчиннику;

- гідрофільну функціональну групу в гідрофобному розчиннику;
- гідрофобну функціональну групу в гідрофільному розчиннику і, нарешті,
- гідрофільну функціональну групу в гідрофільному розчиннику

На наш погляд, характер сольватації силану розчинником у значній мірі буде визначати хімічну активність силану та механізм його взаємодії з кремнеземом*. Розберемо це докладніше.

2.7.6.1. Закріплення гідрофобного ліганда

Розглянемо випадок іммобілізації силану, що має алкільну функціональну групу, наприклад, октилдиметилметоксисилану (2.17).

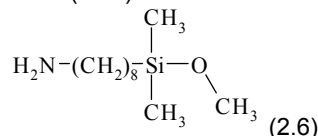


Якщо реакція силанізації цієї речовиною проводиться в ліпофільному розчиннику (наприклад, толуолі), то гідрофобний фрагмент закріплюваного силану ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-$) в такому розчиннику добре сольватований і, скоріше за все, має найбільш енергетично вигідну конформацію у вигляді витягнутого ланцюга, максимально віддалившись від гідрофобної поверхні кремнезему. В такій конформації ефективний переріз силану буде визначатися розміром його ядрної групи. Для силану, наведеного на схемі (2.17), ця величина буде нижчою 0.7 нм, тобто меншою від середньої відстані між найближчими силанольними групами поверхні кремнезему. Тому при модифікуванні кремнезему алкілсиланами в ліпофільних розчинниках слід очікувати формування максимально щільного прищепленого шару. Дійсно, в описаних вище умовах модифікування силікагелю алкілсиланами дозволяє одержати прищеплені шари високої щільності ($C_L=3.58 \mu\text{моль/м}^2$), в яких концентрація груп не змінюється з ростом довжини алкільного радикала. Аналогічні результати одержані для іммобілізації груп алкілпентадієну. Розрахунок молекулярно-динамічних характеристик закріплених сполук підтвердив високу щільність прищепленого шару.

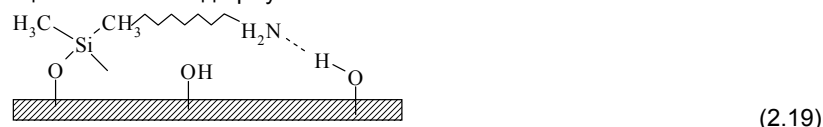
При іммобілізації алкілсиланів з полярних розчинників, наприклад, метанолу, можна очікувати, що функціональна група набуде скрученої конформації, оскільки вона погано сольватується. Це збільшить розміри адсорбційної площадки силану і може призвести до зниження щільності прищепленого шару.

2.7.6.2 Закріплення силану з полярною функціональною групою

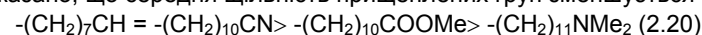
Якщо в неполярному розчиннику проводити іммобілізацію силану, який має гідрофільну функціональну групу і спейсор великої довжини, наприклад, ω -амінооктилдиметилметоксисилану (2.18), то низькі донорні властивості такого розчинника будуть сприяти утворенню міцного водневого зв'язку аміногрупи силану з силанольними групами поверхні. В результаті такої взаємодії силан може мати так звану 'арочну' структуру, як на схемі (2.19).



Така геометрія функціональної групи різко збільшує розмір адсорбційної площадки силану у порівнянні з аналогічним силаном, який містить гідрофобну функціональну групу. Тому в описаних умовах реакції Силанізація частина потенційно активних силанольних груп може опинитися заблокованою і не вступати в реакцію хімічного модифікування.



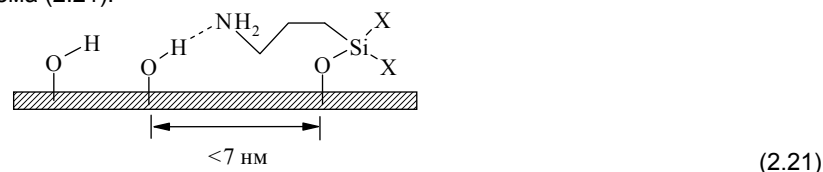
Експериментальні дані підтверджують запропоновану схему. Наприклад, при модифікуванні крупнопористого силкагелю аminosиланами з різною довжиною спейсора були досягнуті наступні концентрації закріплених груп: 1.01 ммоль/г для $-\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ і лише 0.66 ммоль/г для $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NH}_2$. В іншому дослідженні показано, що середня щільність прищеплених груп зменшується в ряду:



Легко бачити, що він співпадає з рядом збільшення полярності функціональних груп прищеплених лігандів. Очевидно, саме блокувальний ефект, суть якого описана вище, і є основною причиною зниження концентрації прищеплених груп.

2.7.6.3. Закріплення гідрофільного ліганда з коротким спейсором

Протилежний ефект може давати неполярний розчинник при закріпленні силану з гідрофільною групою та коротким спейсором. Для амінопропілсилану довжина функціональної групи в 'арочній' конфігурації (схема 2.19) становить менше 0.7 нм, тому вона не може блокувати сусідні силанольні групи. Навпаки, водневий зв'язок аміногрупи з найближчою ізольованою силанольною групою буде сприяти її активуванню, підвищуючи імовірність проходження реакції іммобілізації наступної молекул силану саме на сусідній силанольній групі, схема (2.21):



Імовірно, завдяки описаному ефекту модифікування кремнезему амінопропілтриетоксисиланом призводить до КХМК високої щільності.

Наведені вище схеми є лише наближенням. Вони показують необхідність врахування природи розчинника і силану при проведенні реакцій модифікування. Насправді, вплив природи розчинника на реакцію Силанізація більш складний.

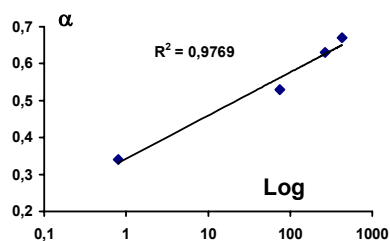


Рис. 2.11. Кореляція між ступенем проходження реакції модифікування кремнезему алкілхлорсиланом і властивостями розчинників - їх донорним (DN) і акцепторним (A) числами

Різна сольватація функціональних груп - це лише один аспект, другий - утворення адсорбційного шару розчинника на поверхні кремнезему. Наприклад, лише при комплексному врахуванні донорних та акцепторних властивостей розчинників нам вдалося знайти кореляцію із ступенем проходження реакції модифікування (рис. 2-11).

2.8 Оптимізація умов модифікування поверхні кремнезему

Підводячи підсумок сказаному в розділі 2.7, можна виділити наступні умови проведення реакції Силанізація кремнезему.

1. Стан гідратного покриття кремнезему є найбільш сутєвим фактором, який впливає на проходження реакції Силанізація. Найбільша концентрація прищеплених груп може бути досягнута при модифікуванні

максимально гідратованого кремнезему. Однак, і концентрація силанольних груп, що не прореагували в цих умовах, також буде найбільшою.

2. Максимально повного заміщення силанольних груп можна добитися, якщо реакцію Силанізація проводити на кремнеземі, попередньо прогрітому при 400-600⁰ С. Наприклад, обробляючи аеросил, попередньо прокалений при 600⁰ С, триметилсилілсульфатом, уже при 20⁰ С вдається добитися повного заміщення силанолів.
3. Для модифікування найкраще використовувати кремнеземи з питомою площею поверхні нижче 600 м², які не мають мікропор.
4. Розмір та хімічна активність якірної групи силану мало позначаються на щільності прищепленого шару, і тому можна застосовувати будь-які із силанів, які містять імідазольні, метокси-, етокси-, диметиламіно-, галогенідні або інші якірні групи близької активності. Значно більше уваги слід приділяти узгодженню полярності розчинника та функціональної групи силану, особливо при іммобілізації довголанцюгових силанів.
5. Час синтезу КХМК залежить від властивостей розчинника та природи функціональної групи силану. В загальному випадку, застосування біполярних апротонних розчинників (ацетонітрил, ДМФА) дозволяє закінчити реакцію за 4-6 годин, не використовуючи при цьому великих надлишків силану.
6. Введення органічної основи прискорює реакцію силанізації, особливо при використанні хлорсиланів. Для досягнення максимальної активності прищепленої фази необхідно проводити її термовакуумну обробку. Це підвищує дентатність зв'язування силану з кремнеземом.

2.9 Стехіометрія взаємодії силанів із кремнеземом

Незважаючи на те, що хімічне модифікування поверхні різних матеріалів вивчається вже більше 30 років, питанням стехіометрії взаємодії почали приділяти увагу лише з середини 80-х років. Останнім часом інтерес до процесів, які проходять при іммобілізації силанів, різко посилюється, що, певно, пов'язано з появою відповідного обладнання та з розумінням того, що властивості ХМК у значній мірі залежать від стехіометрії реакції модифікування.

Комп'ютерне модифікування поверхні кремнезему показує, що середня відстань між ізольованими силанольними групами знаходиться в межах 0.378-0.547 нм. Це узгоджується з оцінками, зробленими раніше. Відстань же між двома атомами хлору в дихлорсилані менша і становить 0.343 нм. Якщо моделювання кремнезему як матриці з рівномірним розподілом ізольованих силанольних груп справедливе, то реакція модифікування дегідратованого кремнезему повинна проходити лише за схемою (2.5) з утворенням одиночного зв'язку силану з кремнеземом, незалежно від кількості якірних груп у молекулі силану. Однак, одержано багато експериментальних свідчень того, що при іммобілізації на кремнеземі силани можуть замішувати одну, дві і навіть три якірні групи з утворенням силоксанових зв'язків. Це, наприклад, легко показати із застосуванням спектроскопії ЯМР на атомах ²⁹Si, оскільки монодентатно зв'язаному силану в спектрі відповідає вузький пік при 12.3 м.д., а силанам, зв'язаним з поверхнею багатоцентрово, - серія смуг в області -30-0 м.д. Цікаво, що при дослідженні реакції іммобілізації однієї й тієї ж сполуки різні автори одержують різні результати. Наприклад, у двох практично одночасно проведених дослідженнях було проведено однаковий експеримент по хемосорбції BBr₃ на SiO₂, але одержані результати були взаємовиключаючими (виключали один одного). В одному експерименті знайдено до 60% біс-зв'язаного броміду бору, а в другому - лише монозв'язаний.

Нижче ми спробуємо вирішити протиріччя між експериментально знайденими фактами багатоцентрового зв'язування силанів із поверхнею кремнезему і занадто великою відстанню між силанольними групами на ньому, між різною стехіометрією взаємодії силанів близької природи з кремнеземом.

Основними причинами таких протиріччя, найімовірніше, є:

- різна підготовка SiO₂ перед синтезом;
- розгляд біс-зв'язування силану як реакції поперечного зшивання, без урахування можливості його уздовжньої олігомеризації за схемою (2.7);
- нехтування реакційною здатністю силандіольних груп.

2.9.1 Модифікування дегідратованого кремнезему

Методами ЯМР спектроскопії була вивчена стехіометрія реакції триетокси- та триметоксисиланів з пористим (силікагель, 600 м²/г) і непористим (аеросил, 400 м²/г) кремнеземами, попередньо прогрітими при 190⁰ С протягом 48 год. Як впливає з даних першої глави, такі умови обробки призводять до повної десорбції фізично зв'язаної води і води, що утворює зовнішньомолекулярний водневий зв'язок із силанольними групами. Умови експерименту виключали також доступ вологи під час модифікування іззовні.

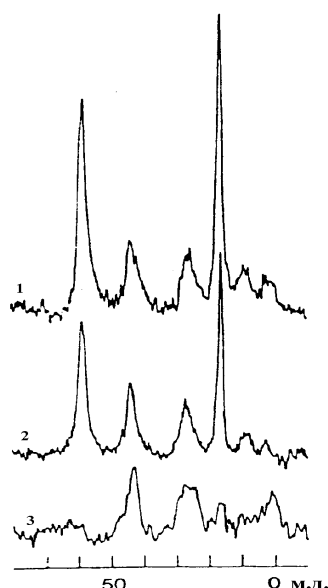


Рис.2-12. ^{13}C ЯМР спектр силікагелю, модифікованого амінопропілтриетоксисиланом в толуолі (1), після термообробки (2) або обробки водою (3).

На рис. 2-12 наведений ^{13}C ЯМР спектр кремнезему, одержаного дослідниками, в якому легко ідентифікуються смуги етоксигруп прищепленого силану при 16 та 50 м.д., відповідно. Таким чином було доведено збереження частини етоксигруп силану при модифікуванні кремнеземів у безводних умовах.

Після термічної обробки такого КХМК при 200°C частина етоксигруп залишається. Однак, вони легко видаляються при обробці ХМК водою (рис.2-12). Оскільки крос-поляризаційні характеристики етоксигруп суттєво відрізняються від амінопропільних, оцінити співвідношення між ними по ^{13}C спектрах неможливо.

Відповідно не можна й оцінити вклад структур 1 та 2 (рис.2-13) у стехіометрію реакції іммобілізації. Тому додатково були вивчені спектри ^{29}Si та проведено елементний аналіз амінокремнеземів. Їх сумісне застосування дозволило показати, що дегідратований силікагель реагує в толуолі з амінопропілтриетоксисиланом, утворюючи біля 40% монодентатно зв'язаного (рис.2-13, тип 1) та біля 55% бідентатно зв'язаного силану (рис. 2-13, тип 2 або 3б):

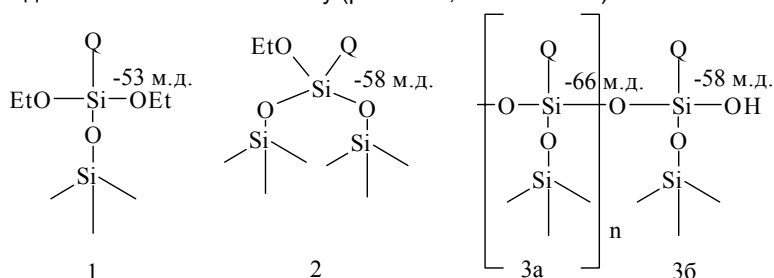


Рис. 2-13. Можливі типи структур, які утворюються на поверхні кремнезема після реакції з триетоксисиланами, і хімічні зсуви атомів кремнію в ЯМР спектрах монодентатно (1); бідентатно (2 і 3б); тридентатно (3а) зв'язаних силанів

Необхідно відзначити, що схеми іммобілізації силанів 2 та 3б спектроскопічно не розрізнявані. Нагрівання ХМК до 200°C призводить до відщеплення частини етоксигруп і зростання вкладу продукту типу 2 або 3б (рис. 2-13). При обробці водою монодентатно зв'язаний аminosилан стає не бідентатно, а, скоріше, тридентатно зв'язаним, олігомеризуючись уздовж поверхні з утворенням структури типу 3а. Пізніше стехіометрія взаємодії амінопропілтриетоксисилану з силікагелем була вивчена із застосуванням мультиядерної спектроскопії ЯМР і було показано, що для силікагелю, вакуумованого при $110\text{--}200^{\circ}\text{C}$, відносна інтенсивність сигналу в спектрі ЯМР ^{29}Si , що відповідає монодентатно зв'язаному силану, становить 73-76%, а бідентатно зв'язаному - 24-27%. ЯМР спектри ХМК на ядрах ^{13}C підтверджують відсутність гідролізу етоксигруп, які не прореагували. Тридентатного зв'язування силанів не знайдено.

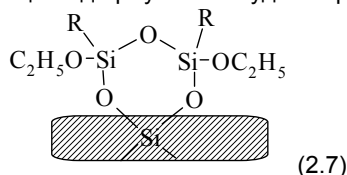
На основі аналізу даних, наведених в літературі, можна запропонувати наступну схему іммобілізації силанів, які містять дві та три якірні групи.

- На повністю дегідратованому кремнеземі силани реагують з ізольованими силанольними групами кремнезему, зв'язуючись монодентатно, за схемою 1, рис. 2-13.

- Присутність нуклеофілів значно прискорює цей процес.

- Якірні групи силану, які не прореагували, зберігаються на модифікованому силані без змін або ж поступово гідролізують до силанольних. Термообробка або зберігання модифікованого кремнезему на повітрі призводить до бідентатного зв'язування частини прищеплених молекул (до 23%), яке може відбуватися за схемою 3б, рис. 2-13.

Можливе і альтернативне пояснення бідентатного зв'язування частини силану з поверхнею дегідратованого кремнезему. Це пояснення ґрунтується на припущенні про участь силандіольних груп у реакції модифікування. Будова прищепленого шару в цьому випадку може бути представлена схемою (2.22).



Аргументом на користь такої схеми слугує співпадання частки бідентатно зв'язаного силану та силандіольних груп на поверхні дегідратованого кремнезему (біля 20%).

2.9.2 Модифікування гідратованих кремнеземів

На поверхні гідратованого або не повністю дегідратованого кремнезему багато авторів допускають бідентатне зв'язування силану за схемою 2 або 3б і навіть тридентатне - за схемою 3а, рис. 2-13. Наприклад, при вивченні кінетичних характеристик реакції іммобілізації ди- і трифункціональних силанів знайдено, що біля 50% силану реагує бідентатно, а 50% - тридентатно. Виходячи із спектрів ЯМР ^{29}Si , знайдено, що при модифікуванні гідратованого кремнезему основний вклад вносять структури типу 3а (рис. 2-13): інтенсивність сигналу від бідентатно зв'язаного силану становить 60%, а тридентатно - 40%. Аналогічна картина спостерігається і при проведенні реакції модифікування у водному толуолі.

Мало хто допускає іммобілізацію силану лише за рахунок його поперечного зв'язування з кремнеземом. Більшість дослідників схильні до визнання змішаної схеми іммобілізації, яка включає подовжню та поперечну зшивку силану (див. розділ 2.2). Вода, необхідна для гідролізу частини якірних груп силану, в достатній кількості є на поверхні гідратованого кремнезему. Як і у випадку модифікування дегідратованого кремнезему, прогрівання КХМК після стадії синтезу призводить до зростання дентатності зв'язування, але не за рахунок поперечної (силан-кремнезем), а, скоріше, за рахунок подовжньої (силан-силан) конденсації.

Суттєві відмінності в стехіометрії реакції Силанізація гідратованого і дегідратованого кремнеземів можуть пояснюватися різницею в механізмі іммобілізації. Можна припустити, що й у випадку Силанізація гідратованих кремнеземів ковалентне зв'язування силанів із поверхнею кремнезему відбувається за рахунок реакції однієї з якірних груп силану з ізольованою силанольною групою за схемою 1, рис. 2-13. Але, на відміну від модифікування дегідратованих кремнеземів, такою якірною групою може бути і група Si-OH , що виникла в результаті гідролізу етоксигруп, галогенідної або іншої групи силану. Ковалентна іммобілізація силану за рахунок його поперечної зшивки з кремнеземом конкурує з реакцією подовжньої олігомеризації силану (див. розділ 2.2). Отже, на поверхні такого КХМК присутні полідентатно зв'язані силани. Співвідношення кінетики іммобілізації та подовжньої поліконденсації буде визначати співвідношення зв'язків силан-силан та силан-кремнезем. Оскільки концентрація води на поверхні значно вища від концентрації ізольованих силанолів, то швидкість гідролізу етоксигруп та подовжньої конденсації силанолів може перевищувати швидкість поперечного зв'язування. Тому на поверхні кремнезему, непрогрітого перед модифікуванням, не вдається виявити монодентатно зв'язані силаноли.

2.9.3 Роль термообробки ХМК

Як вказувалося раніше, багато авторів виявили значний вплив умов термообробки КХМК на його властивості, в тому числі на гідролітичну стійкість прищепленого шару. Тому стадію термообробки виділяють як етап синтезу КХМК.

У всіх дослідженнях автори сходяться в думці про причини впливу термообробки на властивості КХМК. Вважається, що така обробка призводить до збільшення ступеня конденсації силану на поверхні та дентатності його зв'язування. Наприклад, виявлено зменшення інтенсивності сигналу етоксигруп прищепленого силану в ^{13}C спектрі ХМК після його термічної обробки. Одночасно спостерігався ріст інтенсивності сигналів у спектрах ^{29}Si ЯМР, які відповідають за поглинання бідентатно зв'язаного силану. Виявлено зростання гідролітичної стійкості ХМК після їх термообробки, викликане збільшенням дентатності зв'язування силану. Вона може зростати як за рахунок його подовжньої (1), так і поперечної (2) конденсації (рис. 2-14). Обидва процеси будуть призводити до близьких результатів, якщо йдеться про реакції в прищепленому шарі. Однак, деякі дослідники вважають, що ковалентне закріплення силану на кремнеземі виникає лише після термообробки КХМК, у відсутності її має місце лише фізична адсорбція силану.

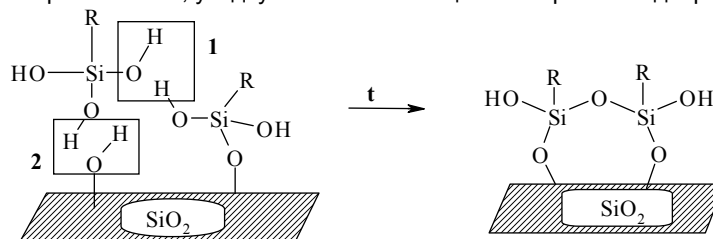


Рис.2-14. Схема подовжньої (1) і поперечної (2) конденсації гідролізованого силану на поверхні силікагеля.

Дійсно, для термообробленого ХМК продемонстроване суттєве зростання стабільності прищеплених груп. Причому таку термообробку краще проводити на повітрі, оскільки це сприяє гідролізу якірних груп силану та їх

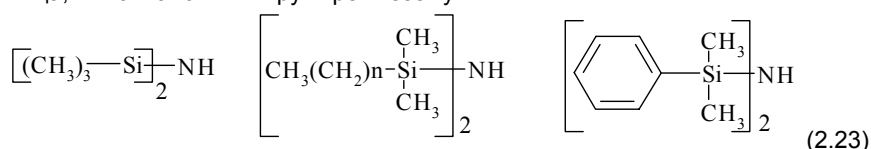
участі в процесі іммобілізації. Наприклад, стійкість амінопропільних груп елювання етанолом зростає в 4.5 рази, якщо КХМК прогріти на повітрі при 100⁰ С, і в 2 рази - якщо прогріти у вакуумі при 200⁰ С.

Враховуючи вищесказане, можна зробити висновок, що при модифікуванні дегідратованого та гідратованого кремнезему силанами, які мають дві або три якірні групи, термообробка КХМК при температурі 80-100⁰ С підвищує денатність зв'язування силанів, збільшує стабільність прищепленого шару та зменшує концентрацію залишкових силанольних груп.

2.10 Силанольні групи на поверхні модифікованих кремнеземів

Був час, коли вважалося, що шляхом модифікування поверхні оксиду кремнію можна одержати матеріал, властивості якого будуть повністю визначатися природою прищеплених груп. Такі висновки ґрунтувалися на можливості одержання прищеплених фаз високої щільності (2.3-2.5 груп/м²), які здатні до структурування в потоці елюенту і проявляють фазові переходи другого порядку. Наявність вказаних кооперативних ефектів у прищепленому шарі послужила причиною розгляду шару прищеплених груп як самостійної двомерної фази, здатної повністю блокувати фазу носія - кремнезем.

Однак, присутність силанольних груп все ж позначається на хімічних, хроматографічних, адсорбційних та кінетичних властивостях модифікованих кремнеземів, знижуючи їх стабільність. Вважається, що основною причиною тому є динамічний характер прищепленої фази. Показано, що навіть в ідеальному випадку, при повній гідрофобізації поверхні кремнезему, в прищепленому шарі постійно виникають кавітаційні порожнини, які роблять кремнеземну матрицю доступною для взаємодії з рухомою фазою. Виявлено і додатковий фактор, який посилює роль залишкових силанольних груп на КХМК. Показано, що кислотність силанольних груп, а отже, і їх вплив на властивості КХМК, зростає пропорційно росту концентрації прищеплених груп. Встановлено також, що адсорбційна активність силанольних груп, що виникають в результаті гідролізу якірних груп силану, вища, ніж силанольних груп кремнезему.



У більшості випадків реакція хімічного модифікування поверхні проводиться в умовах, що сприяють неповному заміщенню силанольних груп: модифікуванню піддаються частково дегідратовані кремнеземи; реакція проводиться з ди- та трифункціональними силанами або в розчинниках, котрі можуть містити вологу. Все це призводить до того, що більшість КХМК містять силанольні групи, які впливають на властивості КХМК. Наприклад, силкагель LiChrosorb Si100, термовакуумований в інтервалі температур від 20 до 400⁰ С, обробляли силанами (2.23) з різним ефективним перерізом та довжиною функціональної групи, а потім аналізували вміст силанольних груп з метиллітєм. Було показано, що навіть у випадку досягнення максимальної концентрації прищеплених груп (4,8 μМ/м²) залишається біля 1 μМ/м² силанольних груп, що не прореагували, незалежно від будови функціональної групи.

2.10.1 Модифікування частково дегідратованого кремнезему

Найчастішою причиною існування силанольних груп на поверхні КХМК є модифікування гідратованих кремнеземів. При проведенні реакції в таких умовах ставиться мета одержання модифікованого кремнезему з високою концентрацією закріплених груп. Дійсно, на поверхні гідратованих кремнеземів концентрація прищеплених груп може бути навіть вищою від концентрації ізольованих силанольних груп. Це свідчить про участь в реакції іммобілізації силанів воднево-зв'язаних силанольних груп кремнезему або адсорбованої води. Як вказувалося в першій главі, щільність таких груп значно вища (4,6 гр/нм²), ніж ізольованих силанольних (1.8 гр/нм²). Тому при модифікуванні гідратованого кремнезему максимальна концентрація прищеплених груп буде визначатися не щільністю ізольованих силанолів, а ефективним перерізом прищеплюваної групи. Наприклад, показано, що максимальна щільність прищепленого шару триметилсилильних груп не може бути вищою 2.3 гр/нм². Однак ця величина у 2 рази нижча від щільності гідроксильного покриття на гідратованому кремнеземі. Отже, на поверхні КХМК з максимально щільним прищепленим шаром будуть присутні і функціональні групи модифікатора, і силанольні групи кремнеземної матриці.

2.10.2 Використання три- та дифункціональних силанів

Як випливає з першої глави, повне заміщення силанольних груп поверхні кремнезему на функціональні - скоріше виняток, ніж правило. Але навіть при повному їх заміщенні силанольні групи на КХМК можуть виникати в результаті гідролізу якірних груп силану, які не прореагували (див. розділ 2.9). Були проведені кількісні вимірювання ЯМР спектрів розчинів дейтерованої трифтороцтової кислоти після її контакту з різними КХМК. Це дало змогу визначити концентрацію силанольних груп на таких кремнеземах. Частина з них наведені в табл. 2-2. Як видно з таблиці, обробка кремнеземів трифункціональними силанами часто не зменшує, а, навпаки, навіть збільшує вміст силанольних груп.* Не допомагає і додаткова обробка кремнезему силанами з невеликим розміром функціональної групи, табл. 2-2.

Табл. 2-2. Вміст силанольних груп на різних ХМК: 1-немодифікований силкагель, Лахема, Чехія; 2-4 -ХМК, одержані на його основі: 2- містить фенільні групи; 3- одержаний з 2 обробкою (CH₃)₃SiCl, 4- одержаний з 1 обробкою C₁₈H₃₇SiCl₃, з наступним гідролізом і додатковою обробкою гексаметилдисилазаном; 5- немодифікований комерційний силкагель.

№	Зразок	Площа поверхні, м ² /г	Концентрація силанолів, μмоль/м ²
---	--------	-----------------------------------	--

1	Силасорб-300	248	9.9
2	Ph-SiO ₂	248	10.5
3	Ph-SiO ₂ /CH ₃	248	6.8
4	C ₁₈ /CH ₃	288	6.5
5	Porasil-60	513	4.2

Таким чином, спроби усунути вплив залишкових силанольних груп кремнезему на властивості ХМК шляхом одержання прищепленого шару з максимальною концентрацією закріплених груп не призводить до бажаного результату. Навіть прищепленням довголанцюгових алканів не вдається блокувати силанольні групи. Незважаючи на високу гідрофобність поверхні таких ХМК і щільну упаковку молекул октадецилтрихлорсилану в адсорбційному шарі, вода проникає на поверхню розділу фаз і взаємодіє з силанольними групами октадецилтрихлорсилану і поверхні.

2.11 Методи зменшення концентрації силанольних груп на поверхні модифікованих кремнеземів та ступеня їх впливу на властивості прищеплених фаз

При синтезі хімічно модифікованих кремнеземів завжди виникає дилема: використати силан, який містить одну якрну групу, і одержати прищеплену фазу з низькою гідролітичною стійкістю чи взяти силан з трьома якрними групами і одержати прищеплений шар високої щільності і стійкості, але який містить багато силанольних груп. Сучасним вирішенням цієї дилеми є другий шлях, оскільки розроблені методи, що дозволяють знизити ступінь негативного впливу залишкових силанольних груп, зменшити їх концентрацію. Про термообробку КХМК після його синтезу та про вплив цього процесу на концентрацію силанольних груп говорилося вище (2.9.3). Тут ми розглянемо інші методи.

2.11.1 Одномодальні мультифази

Послідовна або одночасна обробка кремнезему силанами різної природи дозволяє одержувати так звані 'мультифази', тобто кремнеземи, на поверхні яких прищеплені різні групи. Якщо функціональні групи силанів мають близьку природу (наприклад, гідрофобну), то говорять про одномодальні мультифази. Ідея одержання мультифаз полягає в досягненні максимального ступеня блокування силанольних груп кремнезему шляхом одержання прищепленої фази високої щільності. Як випливає з розділу 2.7.4, через стеричні перешкоди цього неможливо досягти для монофаз із довголанцюговими функціональними групами, але можна - для одномодальних мультифаз із прищепленими групами різної довжини, рис. 2-15. Підкреслимо, що цей метод направлений не на зниження концентрації силанольних груп, а на їх блокування. Такі мультифази мають кращі властивості, ніж 'монофази' або суміш двох модифікованих кремнеземів в одній колонці.

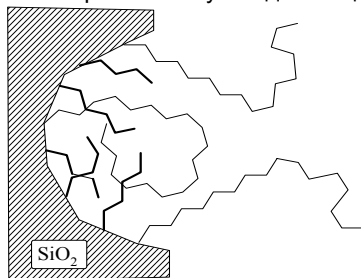


Рис. 2-15. Схематична будова поверхні хімічно модифікованого кремнезему з прищепленими алкільними групами різної довжини

2.11.2 Мультимодальні фази

Запропоновано цікавий шлях для покращення властивостей зворотнофазного модифікованого кремнезему. Замість блокування силанольних груп шляхом створення максимально щільного прищепленого шару автори домагалися їх максимальної гідратації.

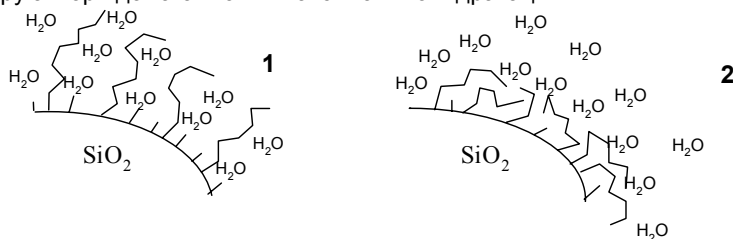


Рис. 2-16. Схематична будова поверхні прищепленого шару кремнезема з максимальною гідратованою поверхнею (1) і гідрофобною мультифази (2) в середовищі незмочуючого розчинника

При цьому між алкільними ланцюгами модифікатора упродовжувались гідрофільні молекули води. Це призводило до розриву прищепленої фази, переводячи її з колапсованого в щітчастий (збуджений) тип (рис. 2-16).

Такий тип фази можна віднести до бімодальної, де на поверхні закріплені групи двох типів - гідрофобні та гідрофільні. Хроматографічні дослідження показали перевагу такого матеріалу над мономодальним.

2.11.3 Енд-кепінг

Одним із варіантів однофазних мультифаз є кремнеземи, оброблені після синтезу так званими малими силанізуючими реагентами, наприклад: $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$; $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$; $\text{ImZ-Si}(\text{CH}_3)_3$ або їх сумішшю. Така обробка одержала назву енд-кепінга. Вважається, що енд-кепінг дозволяє знизити концентрацію залишкових силанольних груп і підвищити ступінь гідрофобності поверхні. Встановлено, наприклад, що енд-кепінг покращує енантіоселективність розділення на хіральних фазах. В табл.2-3 наведені дані результатів аналізу силанольних груп на КХМК після їх обробки триметилхлорсиланом (зразок 3) та гексаметилдисалазаном (зразок 4), які дійсно вказують на зниження концентрації силанольних груп після відповідної обробки, однак, не більше, ніж у 2 рази. Тому, незважаючи на розповсюдженість думки про користь енд-кепінгу, є багато робіт, що заперечують суттєвість такої обробки.

Неефективність захисту кремнезему шляхом енд-кепінгу продемонстрована при дослідженні десорбції води з поверхні гідрофобізованого та немодифікованого кремнеземів методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним контролем. Показано, що умови термодесорбції на обох кремнеземах ідентичні. Отже, ідентична і енергія зв'язування молекул води матрицями.

Табл. 2-3. Концентрація функціональних і силанольних груп на поверхні кремнезема, модифікованого $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x(\text{CH}_3)_{3-x}\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_5\text{H}_5$ (R)

Прищеплена група	Концентрація закріплених груп, ммоль/г	Концентрація силанольних груп, ммоль/г	
		до енд-кепінгу	після енд-кепінгу
-OH	0	2.25	-
-R, x=1, n=0	0.41	1.42	0.86
-R, x=2, n=0	0.57	1.38	0.74
-R, x=3, n=0	0.63	1.27	0.61
-R, x=3, n=1	0.61	1.22	0.54
-R, x=3, n=3	0.66	1.32	0.65

Причини протиріч між прибічниками та супротивниками енд-кепінгу пов'язані, очевидно, із застосуванням кремнеземів, які мають різний ступінь дегідратації. При використанні максимально дегідратованого кремнезему ізольовані силанольні групи, що не прореагували з модифікатором, можуть брати участь в реакції енд-кепінгу або в будь-якій іншій реакції. На цьому принципі, зокрема, ґрунтується метод одержання мультифаз. Для таких кремнеземів енд-кепінг є суттєвим. Якщо ж Силанізація проводиться на поверхні частково дегідратованого кремнезему, що містить парні або інші воднево-зв'язані силанолі, домогтися видалення цих груп шляхом енд-кепінгу значно проблематичніше. По-перше, тому, що силани, які звичайно використовуються для енд-кепінгу, реагують з ізольованими силанольними групами (див. главу 1). По-друге, тому, що щільність гідратного покриву на таких кремнеземах значно вища тієї максимальної щільності прищепленого шару, якої можна досягти шляхом енд-кепінгу (див. розділ 2.10.1).

2.11.4 Гідрофобні пори, гідрофільна поверхня

Варіантом бімодальних мультифаз є кремнеземи, що мають групи різної полярності в порах і на поверхні. Для синтезу таких матеріалів використані особливості будови кремнезему. Наприклад, було одержано кремнезем, який містить прищеплені гідрофільні аміногрупи на поверхні і гідрофобні, ацетамідні - в порах. Цього було досягнуто шляхом обробки КХМК з прищепленими ацетамідними групами трипсином. Значні розміри ферменту не дозволяли каталізувати гідроліз амідного зв'язку в порах, тому реакція проходила лише на зовнішній поверхні кремнезему. Замість ферменту може бути використана плазма. Знайдено, що при плазменній обробці гідрофобізованого силікагелю термодеструкція прищеплених груп та регенерація силанольного покриву відбуваються на його зовнішній поверхні.

2.12 Топографія заміщення силанольних груп

Характер заповнення поверхні прищепленими молекулами, їх розподілу - топографія є одним із ключових факторів, що визначають відмінності у властивостях прищеплених та нативних молекул. Відстань між прищепленими молекулами визначає склад комплексів, що утворюються на поверхні, їх стійкість, впливає на протолітичні властивості прищеплених лігандів. Як вказувалося в першій главі, звичайно виділяють три топографічні моделі (рис.1-19):

- 1) острівкового або кластерного заповнення;
- 2) статистичного або випадкового заповнення;
- 3) решіткового або рівномірного заповнення.

Для того щоб вивчити топографію, недостатньо визначити характер розподілу груп на поверхні КХМК з високою щільністю прищепленого шару. Необхідно прослідкувати за зміною характеру по мірі заповнення поверхні кремнезему прищепленими групами. Для статистичної та решіткової моделей щільність прищеплених груп буде зростати пропорційно їх концентрації, а для острівкової - вона не буде залежати від концентрації. Тому середньостатистична щільність, визначена із загальної концентрації прищеплених груп шляхом її ділення на площу поверхні кремнезему, для моделі острівкового заповнення поверхні буде суттєво відрізнятися від реальної. Ця відмінність буде тим більшою, чим нижча концентрація прищеплених груп.

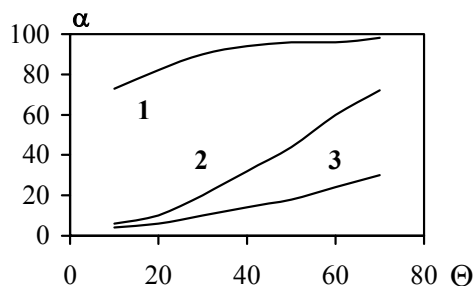


Рис.2-17. Залежність між часткою прищеплених молекул, асоційованих в кластер (α), і ступенем заповнення поверхні кремнезема прищепленою фазою (θ) для різних топографічних моделей: 1) острівкової, 2) статистичної, 3) решіт очної

З даним ефектом, зокрема, пов'язана суттєва особливість КХМК з кластерним розподілом прищеплених груп: їх хімічні властивості виявляються близькими незалежно від концентрації прищеплених груп.

2.12.1 Методи вивчення топографії закріплених груп

Топографію закріплених груп звичайно вивчають методом хімічного зондування. Для цього модифікований кремнезем обробляють реагентом, чутливим до мікрооточення. У якості зондів знайшли застосування тетраціанхінодиметан, який утворює іон-радикали при взаємодії з амінами; стабільні радикали - похідні тетраметилпіперидин N-оксиду; похідні пірену; солі міді, які утворюють парамагнітні комплекси із закріпленими лігандами. Характер розподілу вказаних сполук на поверхні вивчають методом ЕПР, особливістю якого є суттєва залежність виду сигналу від відстані між парамагнітними центрами. Наприклад, для одержання високо розділеного сигналу ЕПР від закріплених нітросильних радикалів відстань між ними повинна бути більше 2 нм. Хорошу перспективу для визначення топографії закріплених груп має застосування методу ЕПР після обробки модифікованого кремнезему розчином солі міді. Чутливість сигналу ЕПР до мікрооточення та геометрії комплексу, що утворюється на поверхні, дозволяє аналізувати не лише топографію закріплених груп, але й їх геометрію.

Описане застосування фотоелектронної спектроскопії для вивчення топографії. Цим методом, наприклад, показано, що додавання триетиламіну в розчин силану може призводити до його гомолітичної полікондексанції і, отже, сприяти утворенню кластерних структур на поверхні.

Аналіз літератури показує, що механізм заповнення поверхні кремнезему молекулами модифікатора дуже чутливий до умов проведення процесу іммобілізації, типу якірної та функціональної груп силану, природи розчинника. Обмежена кількість публікацій, присвячених вивченню топографії прищеплених груп, і залежність цього процесу від багатьох параметрів не дозволяють виявити всі його закономірності. Ми зробили спробу знайти найбільш суттєві фактори, які впливають на характер заповнення поверхні кремнезему прищепленими групами.

2.12.2 Кластерна топографія

Експериментально показано і підтверджено розрахунками, що утворення прищеплених фаз проходить, як правило, по кластерному механізму (рис.1-19). Цей механізм заповнення встановлений і при модифікації кремнезему алкілсиланами. Показано, що на таких КХМК пірен утворює ексимери незалежно від ступеня модифікування поверхні. Як видно з рис. 2-17, вказаний ефект реалізується лише при кластерній топографії прищеплених груп.

Одержано інше підтвердження острівкового характеру заміщення силанольних груп молекулами неполярного модифікатора. Встановлено, що кооперативний характер зміни орієнтації силанів на поверхні кремнезему зберігається навіть при заміщенні частини силанольних груп на Si-Cl.

Кластерний розподіл прищеплених груп виявлений і при безпосередній іммобілізації піренвмісного силану з однією якірною групою на SiO₂ в присутності піридину. Зазначимо, що вплив третинних амінів на топографію прищеплення відмічається в багатьох дослідженнях. Наприклад, методом фотоелектронної спектроскопії показано, що приисутність триетиламіну впливає на процес іммобілізації амінопропілтриетоксисилану. Знайдено, що енергія зв'язуючої 2p-орбіталі Si атомів кремнію на поверхні SiO₂ при його модифікуванні силаном на 0,5 еВ вища, ніж при реакції кремнезему з силаном в присутності триетиламіну. Єдине розумне пояснення цьому - різна топографія прищепленого шару в присутності та у відсутності триетиламіну. Аналогічний ефект спостерігається і при іммобілізації триметилхлорсилану. Показано, що однією з причин впливу основ на топографію може бути горизонтальна олігомеризація силанів, яка каталізується цими речовинами.

Характер розподілу прищеплених груп із потенційно комплексоутворюючими властивостями досліджений в ряді робіт методами ЕПР та електронної спектроскопії, фізико-хімічного аналізу прищеплених фаз. У всіх випадках спостерігається кластерний механізм заповнення поверхні прищепленими групами. Зокрема, встановлено, що незалежно від концентрації амінопропільних груп на поверхні кремнезему сусідні прищеплені молекули утворюють асоціати. Показано, що на поверхні амінопропіл-, метиламінопропіл- та етилєндіамін, амінометилхінолін-, оксихінолін-, дїпіридил- та фенантролінвмісних кремнеземів навіть при великих надлишках іонів металів у розчині та низькій концентрації закріплених груп утворюються переважно

комплекси за участю двох прищеплених лігандів в одній комплексній частинці. Незалежно від концентрації прищеплених амінопропільних груп спектри ЕПР закріплених комплексів міді з цим лігандом мають ізотропний сигнал, в якому відсутнє надтонке розділення. Всі перераховані ефекти автори досліджень пов'язують з високою локальною щільністю прищеплених груп, викликану острівковою топографією заповнення поверхні, обмінними взаємодіями між близько розташованими парамагнітними центрами.

Для полідентатних амінів, щільність прищеплення яких нижча, ніж монодентатних (рис. 2-18), відстань між сусідніми атомами міді в закріпленому комплексі більша, ніж на кремнеземі, модифікованому амінопропільними групами. Тому обмінні взаємодії між парамагнітними центрами на таких КХМК відсутні, і їх спектри ЕПР мають добре виражену надтонку структуру. Однак, таке спостереження не свідчить про зміну топографії закріплених груп, а є лише доказом зменшення щільності їх прищеплення.

Вивчено вплив дентатності силану на топографію закріплених груп. Зокрема, по зміні хроматографічних властивостей алкільних фаз визначені температури фазових переходів (плавлення) у прищепленому шарі і встановлено, що вони не залежать від дентатності зв'язування силану з кремнеземом.

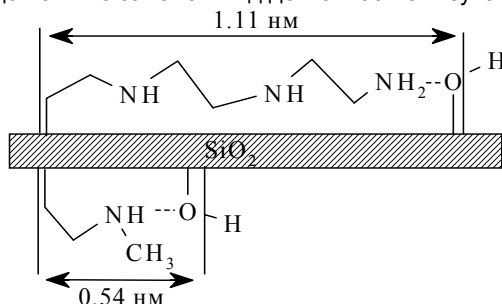


Рис. 2-18. Схематична будова прищепленого шару метиламінопропільних і диетилентриамінових груп

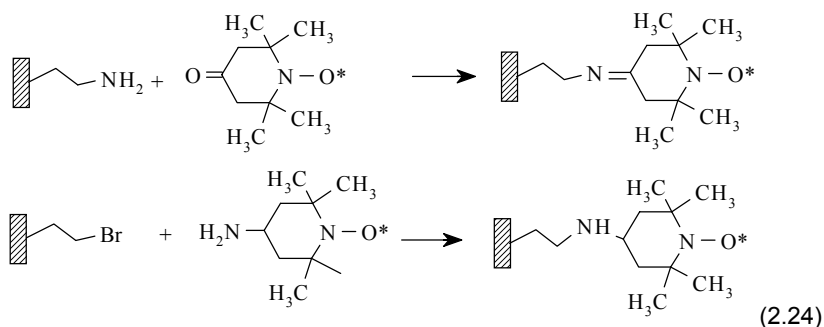
Нагадаємо, що плавлення речовини є кооперативним ефектом, тому сталість температури такого переходу свідчить про незмінність мікрооточення прищеплених груп. З іншого боку, методами ЯМР та хімічного аналізу показано, що силани з трьома якірними групами схильні до горизонтальної (силан-силан) олігомеризації на поверхні (рис. 2-14). Очевидно, що така конденсація силанів можлива лише при кластерній топографії прищепленого шару. Співставлення результатів цих досліджень вказує на загальний характер кластерної топографії для прищеплених алкільних фаз, принаймні, одержаних із силанів з двома або трьома якірними групами або в присутності третинного аміну.

2.12.3 Статистичний та решітотний механізми

Статистичний та близький до нього решітотний механізм заповнення поверхні кремнезему молекулами модифікатора вважався, без достатніх на те підстав, основним механізмом, принаймні, при модифікуванні кремнеземів силанами з гідрофобними функціональними групами. Як доказ наводилась можливість одержання на поверхні прищеплених шарів високої щільності (до $8 \text{ } \mu\text{моль/м}^2$) так званих моношарів, що самоорганізуються, для яких характерна висока однорідність. Однак комп'ютерне моделювання дозволило показати, що при статичному, а тим більше при решітотному механізмі заповнення поверхні одержати шари високої щільності неможливо (рис.2-17). Суттєво, що такі шари утворюються лише в умовах, що сприяють горизонтальній олігомеризації закріплюваного силану. Вказане обмеження свідчить на користь острівкової топографії фаз високої щільності (див. розділи 2.9 та 2.12.2). Саме при такому механізмі можна одержати прищеплений шар максимальної щільності.

В деяких роботах постулюється рівномірний розподіл прищеплених триметилсилільних груп, що утворюються на поверхні кремнезему при його обробці триметилхлорсиланом або гексаметилдисилазаном. Однак висновки були зроблені не на основі дослідження характеру заповнення поверхні кремнезему із збільшенням ступеня модифікації його поверхні, в шляхом оцінки відстані між закріпленими групами на ХМК з максимальною щільним прищепленим шаром. Як показано вище, це може призвести до помилки. Наприклад, в літературі запропоновано витончений метод дослідження щільності прищепленого шару: кремнезем після дейтерообміну модифікують триметилхлорсиланом і аналізують спектр ПМР продукту. Застосування методу мультіквантового резонансу дозволило авторам показати, що ЯМР сигнал генеруються десятками протонами, котрі зв'язані в один молекулярний вузол. Міжмолекулярна диполь-дипольна взаємодія цих протонів мінімальна, тому групи, з якими зв'язані триметилсилільні протони, можна вважати ізольованими. Висновки цих авторів не викликають сумнівів, однак в дослідженні не було вивчено характер змінювання протонного спектра по мірі заповнення кремнезему прищепленими групами. Тому висновок про топографію прищеплених груп зробити вельми важко.

Для вивчення топографії прищеплених груп ряд авторів застосовують хімічні методи: КХМК обробляють речовинами, які, маючи неспарені електрони, взаємодіють з прищепленими молекулами. По характеру змінювання(зміни) спектра ЕПР міркують про топографію прищеплених груп.



Зокрема, такий підхід застосований для вивчення розподілу прищеплених амінопропільних та бромпропільних груп (схема 2.24). Вимірюючи диполь-дипольне уширення сигналу від прищепленого N-оксиду, автори показали, що розподіл вказаних груп близький до статистичного. Слід зауважити, що, не заперечуючи висновки авторів про топографію закріплених N-оксидів, ми вважаємо некоректним її перенесення на характер розподілу амінопропільних та бромпропільних груп. Як буде показано далі (глава 3), реакції на поверхні модифікованих кремнеземів мають свої особливості, головна з яких та, що ступінь проходження реакції на поверхні завжди нижчий такого для аналогічної реакції в розчині. Якщо припустити, що амінопропільні та бромпропільні групи мають не статистичну, як вважають згадані автори, а кластерну топографію, то через високу щільність прищеплених груп у кластері лише частина з них буде доступна для реакції з об'ємною молекулою N-оксиду за схемою (2.24). Топографія останньої реакції цілком може бути статистичною.

2.12.4 Загальні висновки

Підсумовуючи дані, наведені вище, ми вважаємо можливим зробити наступні висновки про топографію прищеплених груп.

1) Кластерний (острівковий) механізм заповнення поверхні є основним механізмом при взаємодії силанів із кремнеземом. Він реалізується:

- при іммобілізації силанів, що містять дві і більше якірні групи;
- у умовах, що сприяють олігомеризації силанів неповністю дегідратован,
- у присутності води в розчиннику;
- у присутності органічних основ;
- при іммобілізації силану, що містить електрофільну функціональну групу.

2) Статистичний та решітчастий механізми можуть мати місце, якщо:

- модифікування протікає за схемою поперечної зшивки (дегідратований кремнезем, реакція в газовій фазі або в безводному розчиннику);
- силан містить одну якірну групу;
- функціональна група силану хімічно неактивна.

Якщо для реалізації кластерного механізму достатньо однієї з перерахованих умов, то для решітчастого та статистичного - вимагається дотримання всіх умов.

Широка розповсюдженість кластерного механізму заповнення поверхні прищепленими групами різної природи, найімовірніше, пояснюється накладенням декількох факторів. Основним, на нашу думку, є розповсюдженість змішаної схеми іммобілізації силанів, яка включає їх подовжню та поперечну конденсацію (див. розділ 2.2). Для реакції такого типу взаємодія адсорбат-адсорбат сильніша від взаємодії адсорбат-адсорбент, тому хемосорбцію силану в цих умовах можна розглядати як процес затравки та її розростання. Топографія прищепленого шару в цьому випадку не буде визначатися топографією силанолльних груп кремнеземів. Додатковий ефект, що призводить до кластерного механізму при закріпленні силанів із нуклеофільними групами, - автокаталіз реакції іммобілізації (див. розділ 2.7.6.2, схема (2.21)).

2.13 Геометрія груп у прищепленому шарі

Геометрія прищеплених функціональних груп є одним із факторів, що суттєво впливають на властивості ХМК. Наприклад, хімічна активність функціональної групи прищепленого силану буде залежати від стеричної доступності цієї групи. Досить очевидно, що така доступність буде значно вищою, якщо функціональна група силану максимально віддалена від поверхні. В цьому випадку блокувальний ефект поверхністю носія та гідрофобними групами спейсера буде зведений до мінімуму.

Геометрія прищеплених груп визначається низкою факторів: природою функціональної групи силану, наявністю та концентрацією інших груп на поверхні, довжиною спейсера ступенем гідратації носія і т.д.

Для кремнеземів, що містять моношар прищеплених груп, можна запропонувати два крайні типи структур (рис.2-19):

- а) щільний або збуджений - коли функціональна група максимально віддалена від поверхні носія;
- б) аромний або колапсований - коли функціональна група знаходиться безпосередньо біля поверхні.

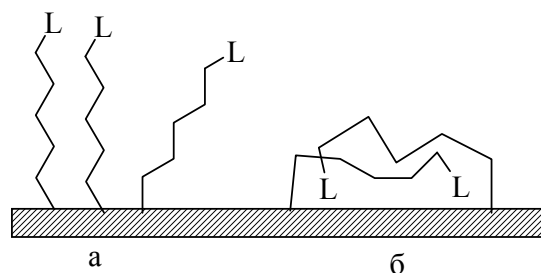


Рис. 2-19.

Із загальних міркувань можна припустити, що гідрофобні функціональні групи будуть мати збуджену геометрію на гідрофільній поверхні кремнезему. Для гідрофільних молекул більш переважаним буде колапсований стан. Багаточисленні дослідження, взагалі, підтверджують цю тезу, хоч і гідрофобні закріплені групи можуть знаходитися в колапсованому стані, а гідрофільні - у збудженому.

Для вивчення геометрії прищеплених фаз залучають методи флуоресцентної, ЯМР, ІК та КР спектроскопії, рідинної хроматографії. Ранні роботи по вивченню геометрії прищеплених груп узагальнені в оглядах та статтях.

2.13.1 Гідрофобні групи

Найбільш повно досліджена геометрія прищеплених алкільних груп, що зумовлено широким застосуванням гідрофобізованих кремнеземів у хроматографії та суттєвою залежністю властивостей цих фаз від геометрії прищеплених груп.

Погляди на будову алкільних фаз змінювались. На початкових етапах вважалося, що прищеплену фазу можна подати (уявити) як гідрофобну плівку, що повністю покриває поверхню кремнезему. В більш пізніх моделях її моделювали щітчним типом, коли прищеплені групи проникають в рухому фазу, повністю сольватуючись розчинником. Для того щоб пояснити зміну властивостей прищеплених фаз у полярних розчинниках, було введено різновид щітчної моделі - модель мікрочаплі, де прищеплену фазу розглядали як острівки асоційованих одна з одною вуглеводневих молекул. Хоч остання модель піддавалась критиці з позиції невідповідності характеру розподілу закріплених алкільних груп (острівки) та топографії ізольованих силанолів (решіточна), вона найповніше узгоджується із сучасними поглядами на топографію закріплених груп (див. розділ 2.12).

Сучасний підхід до опису гідрофільних прищеплених фаз полягає у визнанні динамічної рухливості прищепленого шару, геометрія якого залежить від температури, природи розчинника, геометрії кремнеземної матриці і навіть щільності прищеплених груп. При цьому змінюються властивості фази.

Певне, найлегше спостерігати за зміною геометрії прищепленого шару методом спектроскопії ЯМР ^{13}C , вимірюючи час релаксації. Саме таким чином була визначена температура фазового переходу прищепленого шару.

Умови динамічних змін геометрії прищеплених алкільних фаз залежать від концентрації прищеплених груп, їх довжини, наявності інших молекул на поверхні. Наприклад, енд-кеппінг знижує рухливість довгих ланцюгів, тобто сприяє переходу щітчний тип - мікрочапля. Те ж відбувається і з ростом концентрації прищеплених груп. Дуже низька рухливість прищеплених октадецильних груп на поверхні сухого кремнезему зафіксована шляхом вимірювання напівширин у спектрі ЯМР. Вона навіть нижча, ніж на цьому ж кремнеземі, обробленому незмочуючою рідиною - водою.

Витончене дослідження проведено по виясненню впливу природи розчинника на геометрію прищеплених алкільних груп різної довжини. Найбільш суттєві висновки цього дослідження полягають в тому, що гасіння люмінесценції пірену, прищепленого на поверхню кремнезему разом із алкілсиланами, залежить від природи розчинника та довжини прищеплених функціональних груп. У метанолі повне гасіння люмінесценції відбувається для алкільних фаз з довжиною менше восьми метиленових кілець. На 50% гаситься люмінесценція октильної фази, і лише на октадецильній - досягається повне блокування пірену від реактиву, що гасить. У воді гасіння люмінесценції повне, незалежно від довжини прищеплених алкільних груп. Співставлення результатів цього дослідження з розмірами прищепленої молекули пірену однозначно свідчить про колапсовану геометрію прищепленої фази у воді і більш розрізнену - в метанолі.

Для того щоб підвищити стабільність щітчної геометрії прищеплених груп, запропоновано закріплювати ненасичені полієни, що мають більш жорсткий каркас. Однак, подальшого розвитку такий підхід не одержав. Інший підхід до стабілізації щітчної геометрії - одержання прищеплених фаз великої довжини. Здавалося очевидним, що подовження спейсера, який зв'язує функціональну групу з поверхню, повинне призводити до зростання ступеня свободи і наближення її властивостей до властивостей нативних молекул у розчині. Звідси багаторазові спроби синтезу ХМК з прищепленими групами, що містять 16, 18 і навіть 30 вуглецевих атомів. Однак, і такий підхід виявився неефективним. Причин декілька. Основна - з ростом довжини прищепленої молекули збільшується ступінь впливу кривизни поверхні носія на її геометрію. Вперше на таку можливість звернено увагу в 1980 році. Так, було показано, що стеричні обмеження, що виникають через кривизну поверхні, навіть в оптимальних умовах, коли прищеплені алкільні молекули максимально сольватовані і мають щітчну структуру, призводять до часткового колапсування довголанцюгових молекул. Ця ідея була розвинута в пізніших дослідженнях, одним із результатів яких є рекомендація використовувати для одержання прищепленої фази з максимальною динамічною рухливістю крупнопористі силікагелі та гексадецилсилани замість широко застосовуваних октадецильних.

У недавніх дослідженнях проведено моделювання динаміки прищеплених алкільних груп в залежності від їх концентрації на поверхні. Показано, що при високій щільності прищеплених груп вони орієнтовані, в основному, перпендикулярно поверхні, при низькій - переважає колапсована геометрія прищепленого шару. Висновки авторів підтверджені спектроскопічно.

Підсумовуючи вищесказане, можна зробити висновок, що у повітряносухому стані або у незмочуючому розчиннику (метанол, вода) прищеплені алкільні групи асоційовані і мають вигляд мікрокраплі (рис.2-16). У неполярному розчиннику відбувається змінювання геометрії прищеплених груп до щітчастої. Перехід між щітчастою та каплеподібною структурами спостерігається також і при підвищенні температури.

2.13.2 Гідрофільні групи

2.13.2.1 Колапсовані структури

В ранніх роботах, на основі здатності алкоксисполук кремнію утворювати силатрани, стверджувалось, що прищеплені амінопропільні групи знаходяться в колапсованому стані і при цьому аміногрупа координувана до атома кремнію. Однак, у більш пізніх дослідженнях в спектрах ^{29}Si ЯМР амінокремнезему не було виявлено поглинання, характерного для силатранів. Тому існування колапсованих структур на поверхні стали пов'язувати з наявністю водневого зв'язку між силанольними групами кремнезему та прищепленими аміногрупами.

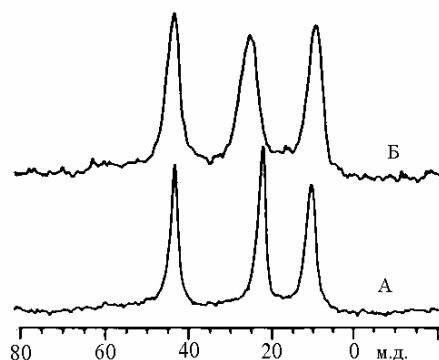


Рис. 2-20. ^{13}C ЯМР спектр аміносилікагеля: А- після висушування у вакуумі при 2000 С; Б- після витримання в атмосфері, насиченої парами води.

Методом мультіядерної спектроскопії ЯМР було вивчено вплив протонізації, умов синтезу та наступної термовакuumної обробки на геометрію прищеплених амінопропільних груп. Встановлено, що найбільш чутливим до зміни хімічного стану закріплених груп є сигнал від другого метиленового атома вуглецю. Тому аналіз положення та ширини цієї смуги є інструментом для вивчення характеру взаємодії аміногруп з поверхнею кремнезему.

Було також виявлено, що рухливість атома вуглецю, безпосередньо зв'язаного з аміногрупою, низька як для вакуумованого, так і для гідратованого амінокремнезему. На цій основі було зроблено висновок про колапсовану будову прищеплених амінопропільних груп в обох випадках.

При термовакuumуванні амінокремнезему відбувається деяке звуження сигналу другої метиленової групи амінопропільного радикала, що може свідчити про зміну геометрії прищеплених аміногруп від колапсованої до збудженої. Однак, дані іншого дослідження суперечать такому висновку. Зокрема, показано, що уширення сигналу від другої метиленової групи є накладенням поглинання прищеплених амінопропільних груп, що мають різний характер зв'язку з поверхнею: протонованих - з максимумом смуги поглинання при 21-22 м.д. та воднево-зв'язаних - з максимумом при 25-27 м.д. (рис.2-20). Тому звуження сигналу в спектрі ЯМР при нагріванні амінокремнезему пояснюється не розривом водневого зв'язку з відповідною зміною структури прищепленого шару, а зникненням смуги поглинання протонованих аміногруп. На жаль, висновки авторів не підтверджені іншими методами дослідження і тому не однозначні.

Цікаво, що за даними цього дослідження, протонування аміногруп сильною кислотою не збільшує, а, навпаки, знижує їх рухливість на поверхні. Отже, колапсована структура прищепленого шару зберігається і після протонування амінопропільних груп.

Припущення про наявність колапсованої структури прищепленого амінопропільного шару було висловлене і в інших дослідженнях.

2.13.2.2 Збуджені структури

В літературі є дані, що вказують на можливе існування щітчастої геометрії прищепленого шару і для лігандів з гідрофільною функціональною групою. Один із прикладів - дослідження спектрів ЯМР амінокремнезему, прогрітого у вакуумі при 130⁰ С, про яке згадувалося вище. Передбачається, що розрив водневих зв'язків між функціональною аміногрупою та силанольними групами кремнезему відбувається через конденсацію останніх із збільшенням дентатності зв'язування силану, як описано в розділі 2.9.2.

Розрив водневого зв'язку аміногрупи з силанольними групами поверхні в результаті термообробки виявлено і при аналізі ІЧ спектрів ХМК.

2.13.2.3 Модифікований кремнезем у рідкій фазі

Не слід забувати, що застосування матеріалів на основі КХМК, як правило, проходить в присутності розчинника. Тому дані про будову прищепленого шару, одержані для кремнезему, що знаходиться у вакуумі або на повітрі, можуть не відповідати геометрії прищеплених груп при контакті КХМК з рідкою фазою. Дослідження, присвячені цій проблемі, небагаточисленні. Найповніше вивчена геометрія прищеплених аміногруп в дослідженнях, де методами рН потенціометрії та іонного зондування показано, що при тривалому витриманні амінокремнезему у воді або після нагрівання його суспензії відбувається суттєве змінювання властивостей прищеплених груп - зростають їх константи протонізації, зникає латеральна взаємодія. Такі перетворення автори зв'язують з переходом геометрії прищеплених груп від колапсованої до щіточної.

Про деяке розрихлення колапсованої геометрії прищеплених амінопропільних груп в етанолі можна міркувати і по результатах дослідження, в якому показано, що реакція конденсації аміну з ароматичним альдегідом проходить повніше в цьому розчиннику, ніж у толуолі.

Цікавий ефект виявлено при вимірюванні теплоти адсорбції полярних функціональних груп із різною довжиною спейсора. Знайдено чергування величин ентальпії адсорбції: для молекул з парним числом атомів у каркасі значення ΔH постійно були вищими, ніж для непарних. Це дозволило зробити припущення, що прищеплені молекули, що мають парне число атомів, взаємодіють із залишковими силанольними групами поверхні ефективніше, ніж молекули з непарним числом атомів, у зв'язку з більш вигідною орієнтацією функціональної групи для утворення водневого зв'язку (рис. 2-21).

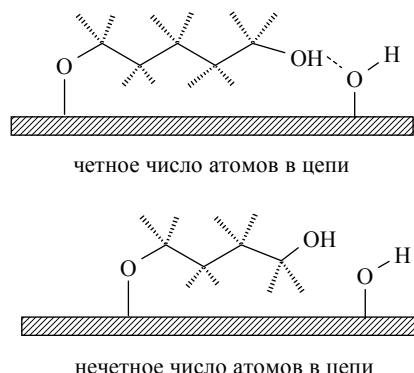


Рис. 2-21. Оптимальна конформація прищеплених груп з гідрофільною функціональною групою і різною довжиною вуглеводневого ланцюгу

2.13.3 Кремнеземи із змішаною геометрією прищеплених груп

При дослідженні КХМК із прищепленими складноєфірними групами було знайдено, що в їх ІЧ спектрах присутні дві смуги поглинання карбонільних груп при 1720 та 1749 см^{-1} . Таке розщеплення характеристичної смуги автори пояснили наявністю на поверхні кремнезему прищеплених груп із різною геометрією. Частина з них мала колапсовану геометрію, утворюючи водневий зв'язок із силанольними групами кремнезему. Дана взаємодія спричиняла зміщення поглинання карбонільних груп у довгохвильову область ІЧ спектра. Друга(інша) частина прищеплених груп водневих зв'язків не утворювала, оскільки мала щітчну будову. Порівнюючи відносні інтенсивності смуг при 1720 та 1749 см^{-1} , автори дослідження прослідкували за змінюванням співвідношення між часткою прищеплених молекул, що мають колапсовану та щітчну геометрію. Було показано, що з ростом довжини алкільного спейсора кількість груп із щітчною геометрією зростає. Для КХМК, функціональні групи яких відділені від кремнезему спейсором з трьома метиленовими кільцями, лише одна група з трьох мала щітчну геометрію. На 50 прищеплених молекул припадала лише одна з колапсованою будовою, якщо її спейсор складався з десяти метиленових груп.

Імовірно, що виявлений ефект є загальним для прищеплених сполук з проміжною полярністю функціональних груп. Наприклад, можливість одночасного існування на поверхні одного й того ж КХМК груп із різною геометрією продемонстрована для амідних та алкїлнітрильних прищеплених молекул. Взаємоперехід між різними типами структур може відбуватися под впливом зовнішніх умов - ступеня гідрофільності поверхні кремнезему, температури, природи розчинника. Зміну геометрії прищепленої фази легко контролювати хроматографічно.

2.14. Деякі властивості КХМК

Очевидно, що хімічні властивості прищеплених груп будуть відрізнятися від властивостей аналогічних молекул у розчині. Наприклад, показано, що іммобілізація біологічно активних молекул призводить до їх значної стабілізації. Відмінності проявляються також у зміні констант протонізації прищеплених груп, складу та будови комплексів на поверхні у порівнянні з аналогічними комплексами в розчині; в неступінчастості процесу комплексоутворення на поверхні КХМК і т.д. Відмінності у властивостях прищеплених та індивідуальних сполук можуть бути навіть значнішими. Наприклад, було знайдено, що реакція відновлення подвійного зв'язку вуглець-азот, яка легко і селективно проходить у розчині під дією ціаноборогідриду натрію, не відбувається на поверхні хімічно модифікованого SiO_2 . Класична реакція окиснення спиртових груп в альдегідні триоксидом хрому проблематична для закріплених лігандів. Тому хімічні перетворення

прищеплених груп потребують спеціального вивчення. Накоплений до цього часу досвід буде узагальнений в наступній главі, а тут ми зупинимося на гідролітичних та термохімічних властивостях КХМК.

2.14.1 Гідролітична стабільність хімічно модифікованих кремнеземів

Відомо, що силосанові зв'язки стійкі в межах рН 1-9, тому КХМК, одержані Силанізаціям кремнезему, також міцні в цьому інтервалі рН. Більше того, гідрофобізовані КХМК навіть стабільніші, ніж немодифікований кремнезем. Наприклад, показано, що силікагель, модифікований алкільними групами, витримує дію розчину хлорсульфонової кислоти, 5М НС1 і навіть 35% олеуму. Стійкість КХМК з гідрофільною поверхнею також досить висока. Наприклад, десятикратна регенерація сульфокатіоніту на основі кремнезему шляхом його промивки кислотою не призводить до втрати ємності КХМК. Стверджується також, що нагрівання адсорбентів із прищепленими групами тіосечовини в 2М розчині НС1 протягом 3 годин призводить до втрати ні більше 5% прищеплених груп*. Природньо, що стійкість прищепленої фази неможна абсолютизувати. Наприклад, загальновідомо, що хроматографічна колонка, заповнена КХМК, змінює свої властивості в процесі експлуатації. Особливо швидко це відбувається в присутності кислоти або сильної основи. Зустрічаються дослідження, в яких гідролітична стійкість прищепленого шару взагалі ставиться під сумнів. Стверджується, наприклад, що амінопропілкремнеземі втрачають сорбційну ємність уже після 2-3 циклів експлуатації. Якщо процес поступової зміни властивостей КХМК трактувати з позиції латеральної дифузії прищеплених лігандів, то згадані твердження, які суперечать іншим дослідженням по гідролітичній стабільності амінокремнезему, можна пояснити лише некоректно поставленим експериментом. Зокрема, висновок про гідролітичну стабільність амінокремнезему в цьому дослідженні був зроблений на основі вивчення змінювання сорбційної ємності КХМК до іонів міді після циклу його обробки кислотою та аміаком. Однак, умови дослідження адсорбції були вибрані далеко не оптимальні як по концентрації металу, так і по рН.

Підвищення гідролітичної стійкості КХМК з прищепленими гідрофобними групами можна пояснити особливістю кінетики процесу їх гідролізу. Гідрофобізація поверхні зменшує константу швидкості дифузії NaOH крізь прищеплену фазу, однак не може вплинути на константу реакції взаємодії силанольних груп із лугом. Тому розчинення КХМК починається при тих же значеннях рН, що й немодифікованого SiO₂, але відбувається значно повільніше.

Для КХМК з колапсованою будовою прищепленого шару підвищення гідростабільності не повинне спостерігатися, оскільки при такій геометрії закріплених лігандів силосановий зв'язок між силаном та поверхнею кремнезему стає доступним для атаки електрофільного реагенту. Експеримент повністю підтверджує це. В діапазоні рН 1-11 відмінності в гідролітичній стійкості такого КХМК та SiO₂ несуттєві. Логічно припустити, що зниження електронної густини на прищепленій функціональній групі повинне призводити до збільшення гідролітичної стабільності КХМК. Справді, доведено, що для ацильованого амінопропілкремнезему гідролітична стабільність вища, ніж для неацильованого.

2.14.2 Методи підвищення стабільності КХМК

Спроби підвищення гідролітичної стабільності хімічно модифікованих кремнеземів в кислих та лужних середовищах продовжуються і сконцентровані на наступних напрямках:

- підвищення стійкості матриці;
- збільшення дентатності зв'язування силану з кремнеземом;
- блокування силосанового зв'язку між силаном і кремнеземом;
- застосування особливо чистого кремнезему.

2.14.2.1 Підвищення стійкості матриці

Існує думка, що гідролітичну стійкість модифікованого кремнезему в лужному середовищі можна підвищити шляхом введення в його структуру іонів алюмінію або цирконію. З наведених в літературі даних випливає, що при рН близько 1% оксиду кремнію переходить у розчин, тоді як його імпрегнування солями алюмінію знижує цю величину в 5 разів. Однак, у кислому середовищі введення іонів алюмінію дає зворотний ефект. Якщо до цього додати негативний вплив домішок на хроматографічні властивості кремнезему, то метод підвищення стабільності КХМК шляхом введення в кремнеземну матрицю іонів металів неможна визнати ефективним.

Більш ефективним виявився підхід, що став особливо популярним останнім часом, який полягає у використанні особливо чистого оксиду кремнію. Показано, що силанольні групи на такому кремнеземі мають кислотність, яка нижча, ніж на звичайному кремнеземі, і тому гірше взаємодіють з нуклеофілами. На рис. 2-22 наведені характеристики колонки, заповненої ХМК на основі особливо чистого силікагелю.

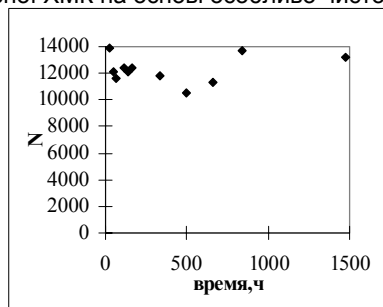
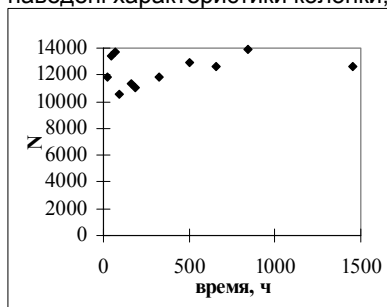


Рис. 2-22. Характер зміни кількості теоретичних тарілок (N) хроматографічної колонки з фазою на основі особливо чистого силікагелю в кислому (ліворуч) і лужному (праворуч) середовищах залежно від часу експлуатації.

Як видно з рисунка, експлуатація колонки протягом двох тисяч годин в кислому та лужному середовищах не призводить до погіршення її властивостей - число теоретичних тарілок і час утримування аналіту не змінюються.

Другий ефект, що дозволяє підвищити стійкість КХМК до розчинення, полягає у використанні розчинів із високою іонною силою. На рис. 2-23 наведені криві розчинення аморфного оксиду кремнію в залежності від кислотності розчину та його іонної сили.

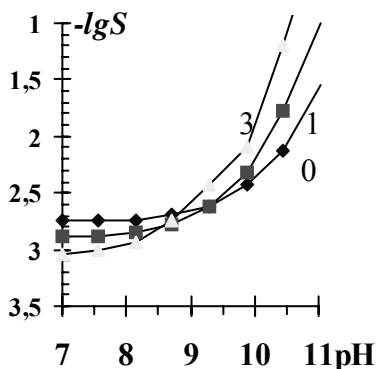
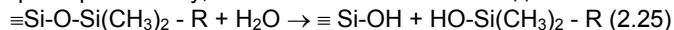


Рис. 2-23. Криві розчинення аморфного оксиду кремнію в лужних розчинах з іонною силою 0,1 і 3 моль/л

Як видно з рисунка, розчинність кремнезему при $\text{pH} < 9$ з підвищенням іонної сили розчину зменшується, а при $\text{pH} > 9$ збільшується.

2.14.2.2 Підвищення денатності якірної групи силану

Досить докладно вивчена гідролітична стійкість різних ХМК в залежності від денатності якірної групи іммобілізованого силану. Диметилхлорсилани здатні утворювати лише один силосановий зв'язок і тому формують найбільш гомогенний прищеплений шар. У той же час, вони найменш міцно утримуються на поверхні кремнезему, оскільки найбільш схильні до кислотного гідролізу за схемою:



Поліфункціональні силани (X_2SiR_2 , X_3SiR) проявляють тенденцію до утворення олігомерів і в той же час можуть мати багатоточкову взаємодію з поверхнею, що суттєво підвищує гідролітичну стабільність ХМК. Як варіант поліденатно-зв'язаної прищепленої фази можна розглядати так звані горизонтально полімеризовані КХМК високої щільності, що являють собою одноmodalьну мультифазу, зображену на рис. 2-24. Такі фази мають хороші хроматографічні характеристики та високу гідролітичну стабільність.

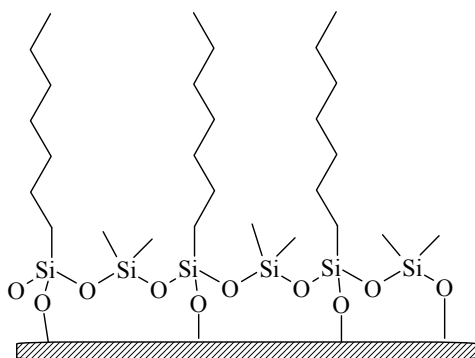
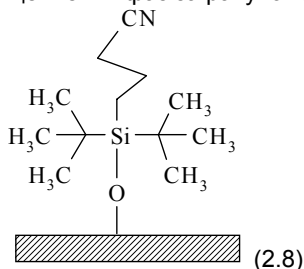


Рис.2-24. Схема будови горизонтально полімеризованої фази високої щільності

Як показано в розділі 2.9, термообробка КХМК є додатковим фактором, який підвищує стабільність прищеплених фаз за рахунок зростання денатності зв'язування силану з поверхнею.



2.14.2.3 Блокування силоксанового зв'язку

Інший метод підвищення гідролітичної стійкості ХМК полягає в максимальному зниженні швидкості дифузії протонів до поверхні кремнезему. Це досягається декількома способами.

2.14.2.3.1 Імобілізація об'ємних силанів

Один із підходів, що дозволяють підвищити стійкість ХМК до гідролізу, полягає в імобілізації силанів із розгалуженою структурою вуглецевого каркасу, наприклад (2.26).

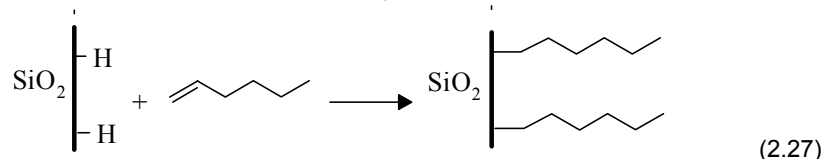
При низьких значеннях рН такі ХМК значно стійкіші від інших. Вважається, що це зумовлене блокувальним ефектом метильних груп на силанольний та силоксановий зв'язки. Принаймні, імобілізація діізобутил-н-октилсилану, за даними спектроскопії ЯМР, суттєво знижує адсорбцію донорних молекул, підвищуючи гідролітичну стійкість фаз у лужному середовищі.

2.14.2.3.2 Енд-кепінг

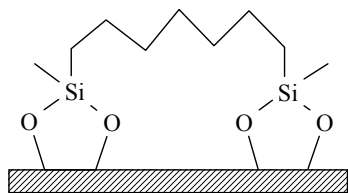
Оскільки одержати високу щільність прищеплених груп для силанів з великим ефективним перерізом молекули складніше, ніж з малим, запропоновано проводити модифікування кремнезему сумішшю силанів, один з яких буде реагувати з силанольними групами, недоступними для іншого за стеричними міркуваннями. Таким шляхом вдається

підвищити гідролітичну стійкість ХМК в кислому середовищі.

Реакцією, аналогічною енд-кепінгу, можна вважати метод гідрофобізації поверхні за схемою (2.27):



2.14.2.3.3 Імобілізація α, ω -бідентатних силанів



Недавно з'явилися роботи по імобілізації α, ω -бідентатних силанів, метою яких було формування прищепленого шару, зв'язаного з поверхнею кремнезему не одним-двома, а трьома-чотирма силоксановими зв'язками, як на схемі (2.28).

Незважаючи на сумнівну перспективність даного напрямку (імобілізація таких силанів може призводити до бі- та монодентатного зв'язування; колапсована геометрія молекули перешкоджає утворенню високощільних гідрофобних покриттів), дослідження у цій галузі продовжуються.

2.14.3 Термохімічні властивості ХМК

Схоже, що закріплення функціональних груп на поверхні кремнезему значно стабілізує молекули. Так, показано, що закріплені алкільні групи не зазнають термодеструкції аж до 400°C (рис. 2-25).

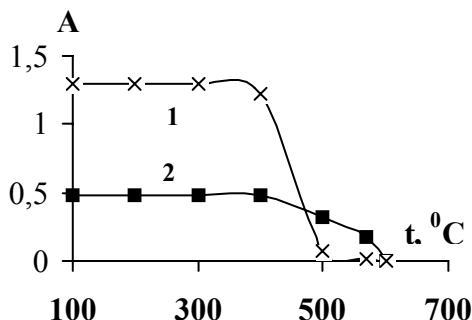


Рис. 2-25. Зависимість адсорбції метильних груп в ІК спектрі кремнезему (2970см⁻¹) с привитими диметилсилильными (1) и триметилсилильными (2) группами

Кремнезем, модифікований фенолсульфокислотою, стійкий до 300°C, а аналогічний органічний полімер - лише до 130°C. Хлорпропілкремнезем також руйнується лише при температурах вищих 300°C. Діаза-17-краун-5 після імобілізації на SiO₂ розкладається при температурі вищій 230°C. На рис.2-26 наведені

термограми деяких азотвмісних КХМК та немодифікованого кремнезему. Як випливає з рисунка, руйнування прищепленого шару починається при температурах вищих 250°C . Амінопропілкремнезем ще стійкіший.

На термограмах КХМК при температурах нижче 200°C вдається спостерігати чіткий ендотермічний ефект (рис.2-27), пов'язаний з термодесорбцією води.

Часто цей ефект нівелюється екзоэффектом (рис.2-26, АП-СГ), який інколи помилково відносять до термодесорбції води. Ми вважаємо, що низькотемпературний екзоэффект, який спостерігається, може бути зв'язаний з реакцією конденсації етоксигруп прищепленого силану з силанольними групами поверхні або сусідніми прищепленими групами за схемою 3, наведеною на рис.2-13.

Дійсно, при вивченні стехіометрії взаємодії аminosиланів із кремнеземом знайдено, що така реакція має місце і проходить при термообробці КХМК (див. розділ 2.9). Вона необоротна, і тому КХМК, який один раз був підданий термовакуумній обробці, не повинен мати низькотемпературний екзоэффект при повторному дослідженні. Дійсно, як видно з рис.2-26, для КХМК, прогрітих при 100°C , низькотемпературний екзоэффект практично не проявляється (див. криві 2 і 3 на рис. 2-26).

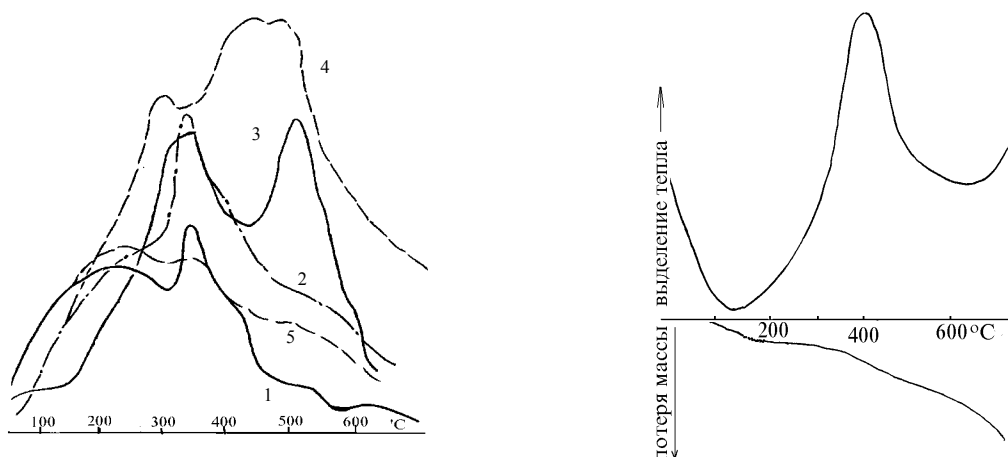
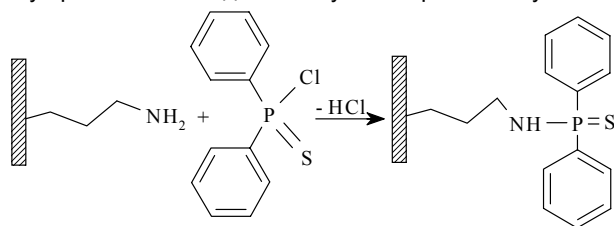


Рис. 2-26. Термограми хімічно модифікованих кремнеземів: АП-СГ (1), АП-А (2), (8-амінометилхінолін)-пропіл- (3) і (2-амінометилхінолін)-пропіл- (4) аеросилів та аеросилу, обробленого триетиламіном (5)

Рис. 2-27. Термогравіметричний аналіз кремнезема, модифікованого амідом дифенілтіофосфорної кислоти

Кремнезем, модифікований дифенілфосфінсульфідом, диференційний термічний аналіз якого наведений на рис. 2-27, одержано за реакцією (2.29) із амінопропілсилікагелю, прогрітого при 110°C у вакуумі. Тому низькотемпературний екзоэффект і в цьому випадку не спостерігається, оскільки реакція конденсації етоксигруп силану пройшла на стадії синтезу амінокремнезему.



(2.29)

У ряді досліджень вивчені особливості термічного розкладу КХМК, одержаних шляхом проведення низки послідовних реакцій на поверхні. Порівняння умов руйнування різних кремнеземів дозволило знайти загальні закономірності цього процесу. Виявилось, що для багатьох КХМК термодеструкція протікає ступінчасто, табл. 2-4. Показано, що при температурах нижчих 200°C відбувається десорбція води, а при $230-250^{\circ}\text{C}$ - деструкція ефірних груп прищепленого силану, що непрореагували з кремнеземом.

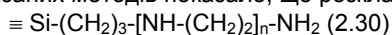
Табл. 2-4. Умови термодеструкції КХМК, одержаних методом з амінопропілкремнезема (АП-SiO₂)

КХМК	Температура ($^{\circ}\text{C}$) видалення групи фрагмента прищепленої групи				
	Води	Ефірної	Тіоамідної	Триазинової	Аміно-пропільної
АП-SiO ₂	80	275	-	-	510
ЦХ-А*	100	270	-	385	540
ТМ-А*	85-155	240	335	-	480
ТМ-ЦХ-А*	80-195	230	300	350	565

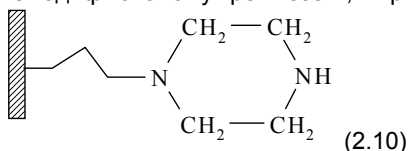
* ЦХ-А - амінокремнезем, оброблений ціанурхлоридом, ТМ-ЦХ-А - ЦХ-А + тіосечовина, ТМ-А - тіосечовина, іммобілізована безпосередньо на амінопропільному кремнеземі.

До температури 350⁰ С руйнуються аміді тіовугільної кислоти, а термоліз триазинового циклу проходить при 350-380⁰ С. Найстабільнішими виявилися амінопропільні групи. Їх руйнування відбувається при температурах вищих 480⁰ С. Висока термостабільність модифікованих амінопропільних груп призводить до того, що процес термічного руйнування КХМК проходить у порядку, зворотному процесу модифікування - спочатку відщеплюються ліганди, найбільш віддалені від поверхні, а останніми - безпосередньо зв'язані з нею.

Найбільш вірогідні дані про процес термодеструкції ХМК можуть бути одержані шляхом спільного застосування методів диференційного термічного аналізу та мас-спектрометрії. Спільне застосування вказаних методів показало, що розклад поліамінокремнеземів:

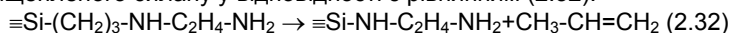


у вакуумі починається при температурі 367⁰С з елімінуванням аміаку. Молекули води відщиплюються, як і на немодифікованому кремнеземі, в три стадії: при 352, 477 та 626⁰ С.

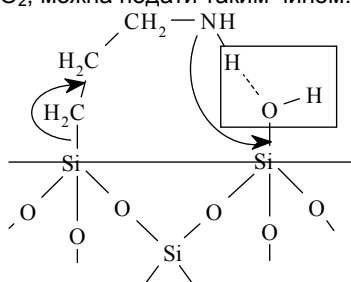


Співпадання другого максимуму термодесорбції води та аміаку (487⁰С) дозволило зробити припущення, що ці процеси зв'язані і молекули води утворюються на поверхні в результаті переносу протона аміногрупи на силанольну групу поверхні. Одночасно елімінує молекула аміаку і відбувається циклізація діаміну з утворенням прищепленої молекули (2.31).

Суттєве значення має запропонована схема відщеплення пропілену, який знаходять при термічному розкладі всіх амінокремнеземів при 597⁰ С. Ця схема передбачає міграцію аміногрупи до атома кремнію прищепленого силану у відповідності з рівнянням (2.32):



Очевидно, що така міграція можлива лише у випадку, якщо аміногрупа локалізована у безпосередній близькості від атома кремнію. Як показано в розділі 2.13.1, амінокремнеземи мають колапсовану будову прищепленого шару, в якому аміногрупа з'єднана водневим зв'язком із силанольною групою поверхні. Виявлені особливості термохімічної поведінки амінокремнеземів, з одного боку, підтверджують колапсовану будову прищепленого шару амінокремнезему, а з другого, - схему термодеструкції амінокремнезему, яку, з урахуванням особливостей будови АП-SiO₂, можна подати таким чином:



2.14.4 Спектроскопічні характеристики КХМК

Застосування сучасних методів дослідження дозволило одержати досить повну інформацію про склад та будову хімічно модифікованих кремнеземів. Основними спектроскопічними методами вивчення КХМК є Фур'є ІЧ, ЯМР спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія.

Фотоелектронна спектроскопія дає змогу міркувати про кількісний склад КХМК, геометрію прищеплених груп, їх топографію та енергію. Так, аналіз величини енергії 1s рівня атома азоту дозволяє визначити характер взаємодії силанольних груп поверхні з функціональною групою закріпленого аміносилану, а концентрація закріплених груп може бути розрахована шляхом інтегрування інтенсивності піків C(1s), Si(2p) та O(1s). Більш того, з аналізу кутової залежності інтенсивності фотоелектронного спектра в області N(1s) енергії можна визначити характер розподілу груп на поверхні. Цим методом було одержано прямий доказ існування двох типів аміногруп на поверхні амінопропілкремнезему у вакуумі.

Застосування спектроскопії ЯМР, в основному, сконцентровано на дослідженні резонансу на ядрах ²⁹Si та ¹³C. Однак, декілька останніх досліджень присвячено також вивченню спектрів ЯМР хімічно модифікованих кремнеземів на ядрах ²H та ¹⁵N, ³¹P. Знайдена лінійна залежність хімічного зсуву ядра кремнію від величини заряду на ньому. Із збільшенням довжини спейсора спостерігається різке послаблення впливу природи функціональних груп прищепленого ліганду на спектроскопічні властивості атома кремнію. Це обмежує застосування даного виду спектроскопії для дослідження ХМК, в яких функціональна група зв'язана з атомом кремнію або безпосередньо, або через один проміжний атом. Тому ²⁹Si ЯМР знаходить застосування, в основному, при встановленні хімізму взаємодії силанів з поверхнею кремнезему.

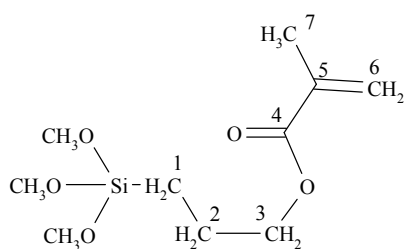


Рис. 2-28. 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан. Цифрами позначені атоми вуглецю, хімічні зсуви яких наведені в табл.2-5.

Більш інформативна, хоч менш чутлива, спектроскопія ЯМР на ядрах ^{13}C . Вузькі сигнали та широкий спектр хімічних зсувів дозволяють ідентифікувати сигнали кожного атома вуглецю в прищепленій молекулі. В табл. 2-5, як приклад, наведені параметри ^{13}C ЯМР спектра кремнезему, хімічно модифікованого силаном, що містить ефір метакрилової кислоти (рис. 2-28).

Табл.2-5 Параметри ^{13}C ЯМР спектра силікагелю, модифікованого 3-метакрилоксипропілтриметоксисиланом

№ атома вуглецю в молекулі	1	2	3	4	5	6	7	OCH_3
хімічний зсув, м.д.	6.9	21.8	66.1	168	136.8	125.5	164.4	50.0

Як видно з таблиці, в результаті дослідження вдалося не лише ідентифікувати хімічні зсуви кожного атома вуглецю в прищепленій молекулі, але й показати наявність метоксигрупи, яка не прореагувала.

Сучасне обладнання та правильний вибір умов експерименту дозволили ідентифікувати хімічні зсуви в спектрі ЯМР кремнезему з ковалентно закріпленим вуглеводнем, що містить тридцять вуглецевих атомів.