

УДК 546:539.216.2

*А.С. БРИЧКОВ, В.Ю. БРИЧКОВА, В.В. КОЗИК***ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА НА ЯДРАХ КРЕМНИЯ  $^{29}\text{Si}$ <sup>1</sup>**

Методом жидкофазной ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{29}\text{Si}$  исследованы процессы, протекающие при поликонденсации тетраэтоксисилана в пленкообразующем растворе. Зафиксированы продукты гидролиза тетраэтоксисилана и продукты конденсации гидроксисиланов. Приведены химические сдвиги в системе ТЭОС– $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HCl}$  по результатам жидкофазного ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  относительно тетраметилсилана и изменения интегральной интенсивности во времени. Показано влияние соли *d*-металла на скорость гидролиза тетраэтоксисилана. Показано, что сигналы тетраэтоксисилана в спектре ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  дольше всего сохраняются в системе, содержащей соль никеля, что объясняется наибольшей устойчивостью его аквакомплексов.

**Ключевые слова:** ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , золь-гель, гидролиз, тетраэтоксисилан, соли *d*-металлов.

**Введение**

Тонкопленочные и дисперсные материалы на основе диоксидов кремния и титана с каждым годом находят все большее применение в химической и электротехнической промышленности. Газочувствительные, фотокаталитические, оптические свойства, магнитная восприимчивость, а также каталитическая активность тонкопленочных материалов зависят от условий созревания пленкообразующих растворов и состава исходных компонентов [1]. Для придания целевых свойств материалов в состав пленкообразующих растворов вводят соли *d*-металлов.

Пленкообразующие растворы представляют собой смеси сложного состава влияющих друг на друга компонентов в процессе его созревания. Тетраэтоксисилан, с точки зрения ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , является тем компонентом, поликонденсация которого является индикатором поведения системы в целом. Актуальным представляется детальное исследование изменения состава при поликонденсации в пленкообразующем растворе на основе тетраэтоксисилана, воды и кислоты.

Целью работы являлось исследование изменения состава пленкообразующего раствора при поликонденсации тетраэтоксисилана методом ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ .

**Экспериментальная часть**

Для приготовления пленкообразующих растворов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), дистиллированную воду, соляную кислоту и хлориды *d*-металлов. В качестве растворителя был выбран этиловый спирт.

Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  пленкообразующих растворов в процессе их созревания снимали на ЯМР-фурье-спектрометре AVANCE AV 300. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана. Количественно содержание фрагментов кремнеземистой матрицы в растворе оценивали по полуширине сигналов в спектре [2].

Кинематическую вязкость пленкообразующих растворов измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2.

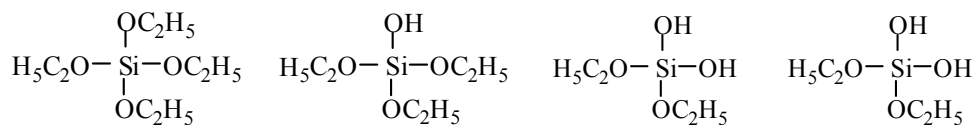
**Результаты и их обсуждение**

По данным ЯМР на ядрах кремния  $^{29}\text{Si}$  (рис. 1, таблица) после смешивания всех компонентов пленкообразующего раствора на основе тетраэтоксисилана, спирта, воды и кислоты уже через 15 мин созревания в растворе наряду с тетраэтоксисиланом фиксируются продукты его гидролиза и продукты конденсации гидроксисиланов.

При замещении этокси-групп в ТЭОС на группы –ОН происходит увеличение положительного эффективного заряда на атоме кремния во фрагменте связей Si–O–H, что приводит к усилению поляризующего действия катиона  $\text{Si}^{4+}$  на атом кислорода по сравнению с протоном и повышению

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (задание № 11.801.2014/К).

полярности связи О–Н. В результате происходит усиление кислотных свойств гидроксисиланов в ряду



Это способствует повышению скорости реакций конденсации. Как результат, в ЯМР-спектрах созревающих растворов очень интенсивны полосы резонансного поглощения фрагмента  $\text{SiOSi}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  через 15 мин и фрагмента  $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$  через 3 ч.

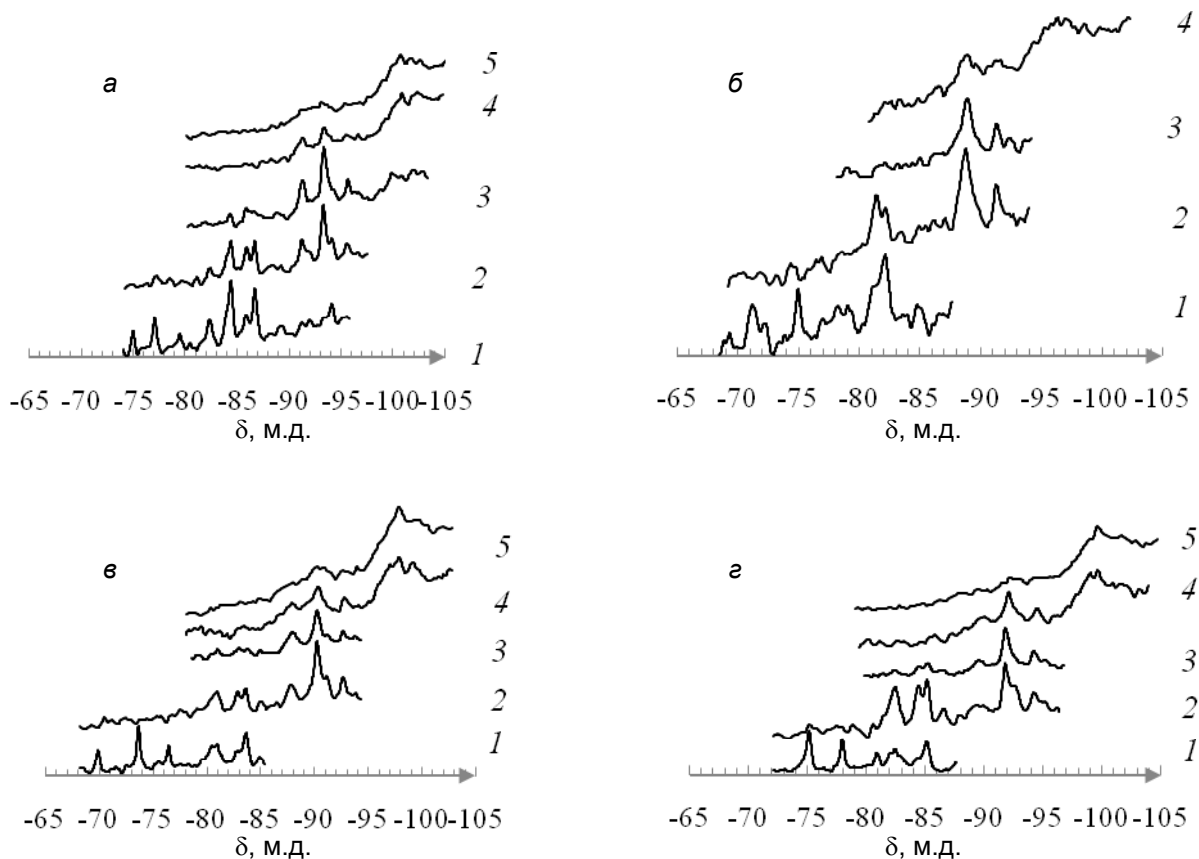


Рис. 1. Изменение сигналов в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  пленкообразующих растворов во времени, часы: кр. 1 – 0.17; кр. 2 – 1.5; кр. 3 – 5; кр. 4 – 48; кр. 5 – 168. Исследования проведены для растворов, содержащих соли *d*-металлов: а – соль отсутствует; б –  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; в –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; г –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

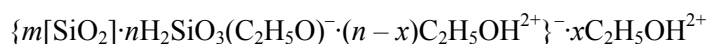
#### Химические сдвиги в системе ТЭОС– $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HCl}$ по результатам жидкофазного ЯМР на ядрах $^{29}\text{Si}$ относительно тетраметилсилана

Структурные единицы	$\delta$ , м.д.	Изменение интегральной интенсивности во времени, м.д.							
		15 мин	1.5 ч	3 ч	5 ч	7 ч	1 сут	2 сут	7 сут
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	-82.4	0.16	0.05	-	-	-	-	-	-
$(\text{HO})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	-79.5	0.07	-	-	-	-	-	-	-
$(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-77	0.17	0.03	-	-	-	-	-	-
$(\text{HO})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	-74.9	0.06	-	-	-	-	-	-	-
$\text{SiOSi}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	-84.5	0.48	0.26	0.12	0.05	0.04	0.03	-	-
$\text{SiOSi}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-85.8	0.1	0.15	0.1	0.05	0.04	-	-	-
$\text{SiOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	-86.7	0.25	0.17	0.07	0.02	-	-	-	-
$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-94.2	0.1	0.08	0.06	-	-	-	-	-
$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	-91.2	-	0.15	0.14	0.18	0.18	0.05	0.03	0.01
$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$	-93.4	-	0.38	0.45	0.38	0.38	0.13	0.07	0.02
$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$	-95.6	-	0.09	0.1	0.15	0.09	0.03	0.02	0.01
$\text{Si}(\text{OSi})_4$	-100.7	-	-	Увеличение интенсивности сигнала					

На протяжении первых суток созревания раствора активно идут процессы гидролиза и конденсации гидроксопроизводных тетраэтоксисилана, в результате которых появляются молекулярно связанные единичные образования с постоянно увеличивающимися размерами.

Через 15 мин созревания раствора в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  присутствуют сигналы (рис. 1) продуктов тримеризации гидроксоосиланов ( $-94.2$  м.д.). Уже на ранних стадиях конденсации возможно образование кольцевых структур (циклических полимеров), в результате связывания которых формируются трехмерные молекулы кремнезема.

Через 5 ч созревания раствора заметными становятся сигналы групп  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , доля которых увеличивается по мере роста силикатного модуля. В зависимости от условий образуются отдельные сферические частицы с возрастающим диаметром или формируются агрегаты (при увеличении количества составляющих их частиц). На образующихся сферических частицах (как на центрах конденсации) растут частицы большего размера. При образовании в системе циклических макромолекул полисилоксанов, свойства которых приближаются к коллоидным частицам, возможно образование мицелл, в которых происходит определенное ориентирование полярных групп и диполей молекул растворителя и других растворенных веществ. Основываясь на данные электрофоретических исследований [4] и результаты ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , возможно предположить следующее строение мицеллы:



Потенциалопределяющие ионы распределяются в диффузной части двойного электрического слоя и за его пределами. В течение первых суток созревания раствора состав потенциалопределяющих ионов изменяется вследствие процессов гидролиза и конденсации гидроксоосиланов. Происходит формирование разных по составу агрегатов.

При введении солей *d*-металлов в пленкообразующие растворы ионы металла могут взаимодействовать с гидроксоосиланами. В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ -растворов (рис. 1), содержащих ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , происходит слабопольное смещение полос резонансного поглощения электромагнитной энергии вследствие возникновения дополнительных локальных магнитных полей, вызывающих сильное изменение в экранировании различных атомов кремния. При этом смещение тем сильнее, чем ближе расположены атомы кремния к атому металла. В присутствии электролитов, а также при низких значениях  $\text{pH} < 7$  сферические зольевые частицы агрегируют с образованием цепочек и сетки геля. Катионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  умеренно подвержены гидролизу. Относительный поляризующий потенциал для  $\text{Ni}^{2+}$  принимает значение 0.95, для  $\text{Co}^{2+}$  – 0.92, а для  $\text{Mn}^{2+}$  – 0.85. Увеличение поляризующего действия иона приводит к уменьшению константы экранирования ядер кремния во фрагментах силоксановых цепочек. Высокая поляризующая активность ионов приводит к более энергичным взаимодействиям, ускоряющим процессы гидролиза и поликонденсации.

Снижение скорости гидролиза ТЭОС в присутствии соли *d*-металла связано с уменьшением концентрации свободно диффундирующих молекул воды из-за их вхождения во внутреннюю координационную сферу комплексов металла. Таким образом, существенное влияние на скорость гидролиза ТЭОС оказывают лабильность и устойчивость аквахлорокомплексов металла. Сигналы ТЭОС в спектре ЯМР дольше всего сохраняются в системе, содержащей соль никеля, что объясняется наибольшей устойчивостью его аквакомплексов. В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  пленкообразующего раствора, содержащего соль марганца(II), сигнал ТЭОС слабо фиксируется уже через 3 ч созревания (рис. 1), что связано с высокой лабильностью и низкой устойчивостью его комплексных соединений.

По второй и третьей ступеням процесс гидролиза ТЭОС в растворе, содержащем соль металла, протекает значительно быстрее, что объясняется нарушением симметрии молекулы гидроксопроизводного тетраэфира и участием гидроксокомплексов металла в процессах замещения этокси-групп на группы  $-\text{OH}$ . Константы гидролиза ионов металлов по первой ступени имеют относительно невысокие значения ( $k_{\text{гн}}(\text{Ni}^{2+}) = 7.4 \cdot 10^{-12}$ ,  $k_{\text{гн}}(\text{Co}^{2+}) = 4.6 \cdot 10^{-12}$ ,  $k_{\text{гн}}(\text{Mn}^{2+}) = 3.7 \cdot 10^{-12}$ ), однако ионы никеля(II) подвержены гидролизу сильнее, чем ионы кобальта(II) и марганца(II). Это приводит к увеличению концентрации в растворе фрагментов  $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ , участвующих в образовании переходного комплекса, в ряду  $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ .

Как результат, в растворе, содержащем ионы никеля(II), уже через 10 мин созревания на спектрах ЯМР фиксируются большие концентрации ди- и тригидроксопроизводных тетраэтоксис-

силана по сравнению с растворами, содержащими ионы кобальта(II) и марганца(II), что способствует не только увеличению концентрации соответствующих продуктов конденсации, но и сшиванию силоксановых цепочек, приводящему к формированию сетчатой структуры растущего полимера и увеличению вязкости раствора.

Данные ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (рис. 1) свидетельствуют о более энергичном протекании процессов конденсации силоксанов в растворах, содержащих ионы металлов. В системе, содержащей ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , продукты ди- и тримеризации силоксанов полностью переходят в тетрамерные структуры  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  через сутки созревания пленкообразующего раствора. В растворе без ионов металла и с ионами кобальта(II) и никеля(II) такой переход происходит на 7–10 сут. Однако вязкость раствора (рис. 2), не содержащего соль металла, минимальна, что объясняется линейной структурой полисилоксанов.

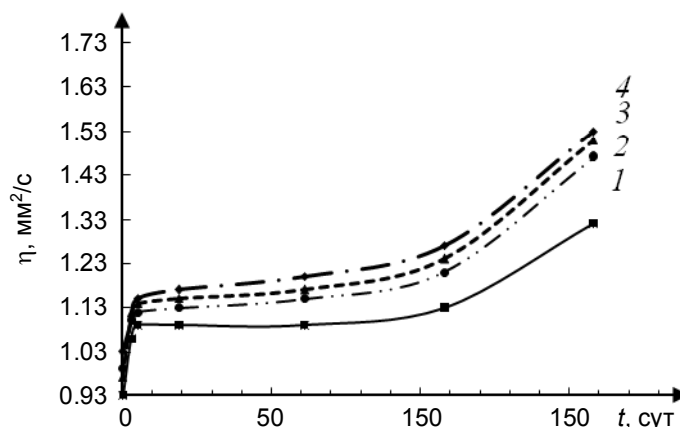


Рис. 2. Изменение во времени вязкости пленкообразующих растворов с концентрацией  $\text{MCl}_2$  0,08 моль/л при температуре 293–295 К: кр. 1 – соль отсутствует; кр. 2 –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; кр. 3 –  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; кр. 4 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, вязкость растворов задается в первые минуты их созревания и определяется активностью формирования ди- и тригидроксопроизводных тетраэтоксисилана, сшивающих силоксановые цепочки. Реологические исследования согласуются с данными ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , вязкость растворов изменяется в ряду: чистая система  $\text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ .

### Заключение

Таким образом, проведенное ЯМР-исследование позволило определить структурные единицы раствора, фиксируемые на спектрах, и сформировать общую картину процессов поликонденсации тетраэтоксисилана. Полученные результаты являются основой для интерпретации процессов созревания комплексных пленкообразующих растворов с тетраэтоксисиланом методом ЯМР-спектроскопии.

Снижение скорости гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии соли *d*-металла объясняется уменьшением концентрации в растворе молекул воды из-за их вхождения во внутреннюю координационную сферу комплексов металла. Таким образом, существенное влияние на скорость гидролиза тетраэтоксисилана оказывают лабильность и устойчивость аквахлорокомплексов металла. Сигналы тетраэтоксисилана в спектре ЯМР дольше всего сохраняются в системе, содержащей соль никеля, что объясняется наибольшей устойчивостью его аквакомплексов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козик В.В., Бричков А.С., Бричкова В.Ю., Иванов В.К., Толбанов О.П., Огородников В.Д., Третьяков Ю.Д. // ДАН. – 2012. – Т. 445. – № 5. – С. 535–538.
2. Casu M., Lai A., Musinu A., Piccaluga G., Solinas S. // J. Materials Sci. – 2001. – V. 36. – P. 3731–3735.
3. Hoebbel D., Wiekер W. // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1974. – V. 405. – No. 2. – P. 163–166.

4. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2003. – 134 с.
5. Thomas I.L., McCordle K.H. // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1971. – V. 36. – P. 110.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия  
E-mail: anton\_br@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.08.14.

Бричков Антон Сергеевич, к.т.н., науч. сотр.;  
Бричкова Виктория Юрьевна, к.т.н., науч. сотр.;  
Козик Владимир Васильевич, д.т.н., профессор.

A.S. BRICHKOV, V.Yu. BRICHKOVA, V.V. KOZIK

### NMR STUDY OF POLYCONDENSATION OF TETRAETHOXY SILANE ON NUCLEI SILICON $^{29}\text{Si}$

The processes occurring during the polycondensation of tetraethoxysilane in the film-forming solution was investigated by liquid-phase NMR spectroscopy nuclei  $^{29}\text{Si}$ . Tetraethoxysilane hydrolysis and condensation products were fixed. Chemical shifts are given for tetraethoxysilane  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$  by liquid-phase NMR spectroscopy nuclei  $^{29}\text{Si}$  relative to tetramethylsilane and integrated intensity changes over time. The effect of tetraethoxysilane hydrolysis rate reduction by addition of *d*-metal salt was shown. It is shown that the spectrum of signals tetraethoxysilane  $^{29}\text{Si}$  NMR are longer stored in a system containing a salt of nickel, due to its aquacomplexes stability.

**Keywords:** NMR  $^{29}\text{Si}$ , sol-gel hydrolysis, tetraethoxysilane, salts of *d*-metals.

#### REFERENCES

1. Kozik V.V., Brichkova V. Yu., Brichkov A.S., et al. *Doklady akademii nauk*, 2012, vol. 445, no. 5, pp. 535–538.
2. Casu M., Lai A., Musinu A., Piccaluga G., Solinas S. *J. Materials Sci.*, 2001, vol. 36, pp. 3731–3735.
3. Hoebbel D., Wieker W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*, 1974, vol. 405, no. 2, pp. 163–166.
4. Borilo L.P. *Tonkoplennochnie neorganicheskie nanosistemy*. Tomsk, Izd. Tom. un-ta, 2003, 134 p.
5. Thomas I.L., McCordle K.H. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1971, vol. 36, p. 110.