

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3–4, 2008 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6.183+18.128+547.362

ГАЗОФАЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

О. А. КАМАЛЯН¹, Т. О. КАМАЛЯН¹, А. В. СТЕПАНЯН² и А. С. САГИЯН¹

¹Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: kamalyan@ysu.am
Факс: (374-10) 559355 E-mail: sagysu@netsys.am

²Арцахский государственный университет
Нагорно-Карабахская Республика
Степанакерт, ул. М.Гоша, 5

Поступило 8 IX 2008

Разработан новый метод газофазной активации поверхности кремнеземов за счет замены свободных гидроксильных групп поверхности частично дегидроксилированных кремнеземов атомами хлора с использованием хлористого тионила. Показано, что предварительное термовакuumирование исходных кремнеземов при 500°C и применение газофазного варианта реакции позволяют замещать около 95% поверхностных гидроксильных групп кремнеземов атомами хлора.

Рис. 4, библи. ссылок 6.

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК), имеющие привитые к поверхности различные органические функциональные группы, широко используются не только в таких традиционных областях, как хроматография, сорбция, гетерогенный катализ, биотехнология и другие, но и как основа для синтеза наночастиц методом молекулярного наслаивания. Обычно для увеличения реакционной способности кремнеземов, поверхность которых покрыта гидроксильными группами различной химической активности, перед модифицированием они предварительно обрабатываются различными органическими или неорганическими веществами, способными легко взаимодействовать с гидроксильной оболочкой кремнезема с образованием более реакционноспособных поверхностных групп.

Несмотря на то, что полученный новый носитель также является ХМК, т. к. на его поверхности находятся функциональные группы, отличные от гидроксильных, он обычно используется как исходное вещество для дальнейшего химического модифицирования его поверхности различными функциональными группами. В этом отношении наибольшими синтетическими возможностями обладают кремнеземы, полученные заменой поверхностных гидроксильных групп атомами хлора. Это обычно осуществляют с применением веществ, способных взаимодействовать с поверхностными ОН-группами, заменяя их на хлор, а в качестве побочных продуктов образуются легко удаляющиеся газообразные вещества. Этим условиям в наибольшей степени удовлетворяет хлористый тионил, а наибольшая степень хлорирования обеспечивается, если реакцию проводить в абсолютном бензоле или толуоле при кипячении, т. е. при температуре выше температуры кипения SOCl_2 [1]. Показано, что применение этой реакции позволяет достичь плотности поверхностных Si-Cl-групп 7 мкмоль/м^2 , что соответствует почти 80% замещению исходных Si-OH-групп атомами хлора. По мнению авторов [1], это наибольшая степень, которую можно достичь при использовании полностью гидроксированных кремнезёмов. Были попытки использовать в качестве хлорирующих агентов S_2Cl_2 , COCl_2 , CCl_4 , CH_3COCl и другие. На первый взгляд кажется, что с использованием сухого HCl также можно получить поверхностные Si-Cl-группы, однако, как показано в работе [2], с поверхностью SiO_2 HCl не взаимодействует даже при 700°C . Другими авторами [3] показано, что при 360°C в результате взаимодействия HCl с поверхностью SiO_2 поверхностные гидроксилы кремнезёма замещаются на хлор, а при 500°C и более температурах происходит взаимодействие хлороводорода с силоксановыми группами поверхности с образованием дополнительного количества Si-Cl-групп. По нашему мнению, причина противоречий между выводами этих исследователей кроется в использовании кремнезёмов различного генезиса, поверхностные свойства которых, как было показано нами в [4], могут сильно отличаться.

Таким образом, как следует из вышесказанного, в настоящее время нет единого мнения как по вопросам оптимальных условий хлорирования поверхности SiO_2 различного генезиса, так и по выбору хлорирующего агента.

В статье представлены результаты исследований газофазного хлорирования хлористым тионилем поверхности частично дегидроксированных коммерческих кремнезёмов с различными текстурными параметрами.

Экспериментальная часть

В качестве исходных носителей были использованы коммерческий SiO_2 (ГОСТ 9428-73) и особо чистый кремнезем, которые отличались как величинами удельных поверхностей (300 и 400 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно), так и средними размерами пор (200-400 и 80-100Е, соответственно). Выбор образцов обусловлен необходимостью выяснения влияния текстурных параметров на процесс хлорирования поверхности кремнезёмов.

После предварительного измельчения в ступке образцы кремнезёмов были фракционированы из водной суспензии и взяты частицы с размерами 10-40 мкм , т. к. частицы такого размера наиболее часто используются в тонкослойной хроматографии. После сушки образцов на воздухе для жидкофазного хлорирования они были перенесены в кварцевый реактор, где их подвергали частичному дегидроксилированию термовакуумированием при 500°C в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры кремнезем был перенесен в предварительно дегазированный толуольный раствор хлористого тионила, исключая его контакт с воздухом. Затем колбу с кремнеземом в толуольном растворе SOCl_2 подключали к роторному испарителю и в присутствии обратного холодильника реакционную смесь обрабатывали при разных температурах. По завершении реакции, что фиксировали прекращением выделения SO_2 и HCl , растворитель и непрореагировавший SOCl_2 удалили вакуумированием.

Для газофазного хлорирования кремнезёмов хлористым тионилем была применена специально сконструированная установка (рис. 1). Предварительно высушенный кремнезем подвергали термовакуумной обработке в реакторе (3) при 500°C в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры поворотом реактора (3) сорбент переносили в реактор газофазного хлорирования (5), присоединенный к вакуумной установке через ловушку (6). Пары хлористого тионила пропускали через слой кремнезёма (5) при помощи крана (7), регулирующего скорость потока. Степень хлорирования образцов кремнезёмов была определена комбинированием ИК-спектроскопического и гравиметрического методов с использованием установки, описанной в [5]. Количественные расчеты были проведены как по интенсивности полос поглощения (п.п.) при 3750 см^{-1} (валентные колебания поверхностных свободных ОН-групп) и 800-850 см^{-1} (валентные колебания Si-Cl-групп), так и по изменению массы образца кремнезёма после хлорирования. ИК-спектры были измерены на спектрофотометре «UR-20», а образцы были препарированы в прозрачные для ИК-излучения таблетки толщиной 10-20 $\text{мг}/\text{см}^2$ без связующего. Гравиметрические измерения проводили на вакуумных весах Мак-Бена с использованием кварцевой спирали с чувствительностью 0,45 $\text{мг}/\text{мм}$.

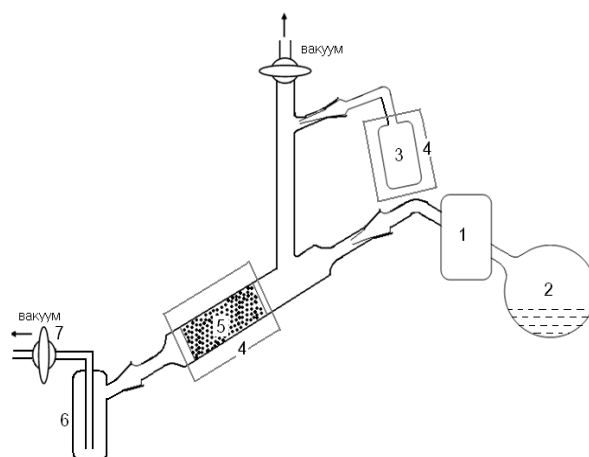


Рис. 1. Схема установки для газофазного хлорирования кремнезёмов хлористым тионилом: 1 – роторный испаритель, 2 – колба с хлористым тионилом, 3 – кварцевый реактор для термовакuumной обработки кремнезёма, 4 – нагреватель с терморегулятором, 5 – реактор газофазного хлорирования, 6 – ловушка, 7 – регулятор потока газа.

Обсуждение результатов

Из рис. 2 и 3 видно, что ИК-спектры кремнезёмов почти не отличаются друг от друга, особенно после их термовакuumирования при 500°C : они характеризуются почти симметричными п.п. при 3750 см^{-1} . После обработки толуольным раствором и парами хлористого тионила интенсивность этой п.п. сильно уменьшается и почти исчезает из ИК-спектров после обработки в течение 10 ч. Вместе с этим в ИК-спектрах появляется п.п. при 800 см^{-1} , относящаяся к поверхностным Si-Cl-группам [6].

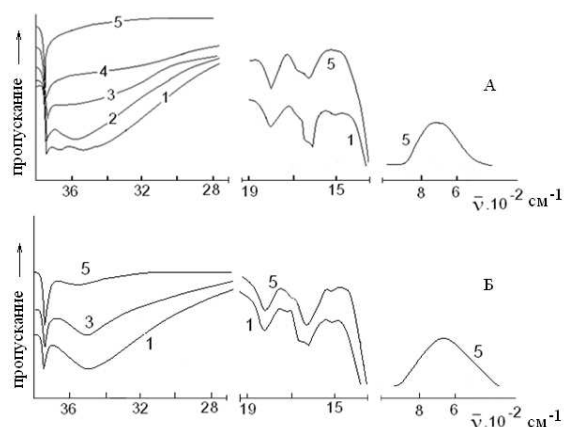


Рис. 2. ИК-спектры исходных кремнезёмов (А – $\text{SiO}_2\text{-300}$, Б – SiO_2 ГОСТ 9428-73) после их предварительного термовакuumирования в течение 1 ч при следующих температурах: 1 – 200 , 2 – 250 , 3 – 300 , 4 – 400 , 5 – 500°C .

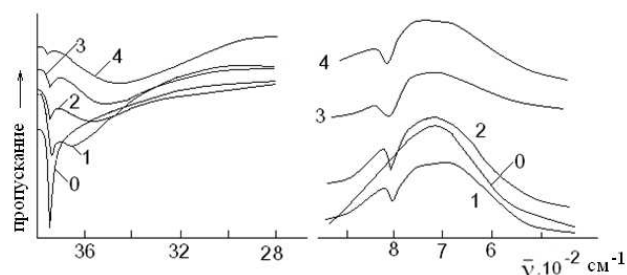


Рис. 3. ИК-спектры кремнезема $\text{SiO}_2\text{-300}$, хлорированного парами хлористого тионила: 0 – исходный термовакuumированный образец, 1 – обработанный в течение 5 ч, 2 – 10 ч, 3 – 24 ч, 4 – 60 ч.

По-видимому, для повышения степени хлорирования поверхности кремнезёмов их предварительное термовакuumирование является обязательным условием, что, как правило, игнорируется исследователями, которые ограничиваются лишь предварительной сушкой при $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Однако частичное дегидроксилирование термовакuumированием при 500°C приводит не только к снижению расхода хлористого тионила, но и к существенному увеличению степени хлорирования поверхности независимо от генезиса применяемых кремнезёмов. Об этом свидетельствует кривая зависимости степени хлорирования поверхности $\text{SiO}_2\text{-300}$ (которая была определена по убыванию интенсивности п.п. при 3750 см^{-1}) от температуры предварительного термовакuumирования образца (рис. 4). Так, если степень замещения поверхностных ОН-групп после предварительной сушки при 200°C составляет всего 30–40%, то после термовакuumирования при 500°C она в случае жидкофазного хлорирования составляет около 60%, а в случае газофазного – почти 95%. Некоторое отличие степени жидкофазного хлорирования от максимально возможной, которая приводится в литературе, по-видимому, можно объяснить отличием текстур использованных кремнезёмов.

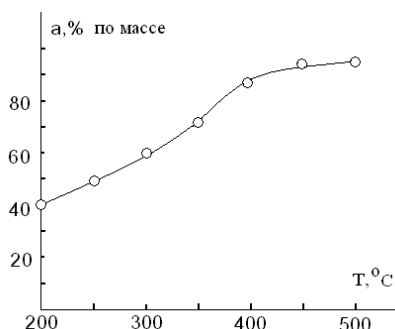


Рис. 4. Зависимость степени газофазного хлорирования от температуры предварительного термовакuumирования $\text{SiO}_2\text{-300}$.

Таким образом, можно заключить, что предварительное частичное дегидроксилирование кремнезёмов термовакuumированием при 500°C и использование газофазного варианта хлорирования поверхности по описанному методу позволяют не только достичь наивысшей степени замены поверхностных гидроксильных групп на атомы хлора (более 95 %), но и обеспечивают хорошую воспроизводимость реакции. При применении этого метода хлорирования отпадает также необходимость

последующей очистки модифицированного кремнезема от побочных продуктов реакции, что почти всегда неизбежно при жидкофазном хлорировании.

ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԹԻՈՆԻԼՔԼՈՐԻՆՈՎ

Օ. Ա. ՔԱՄԱԼՅԱՆ, Տ. Օ. ՔԱՄԱԼՅԱՆ, Ա. Վ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱԴԻՅԱՆ

Մշակված է սիլիկահողերի մակերևույթի գազաֆազ ակտիվացման նոր մեթոդ ի հաշիվ քլորի ատոմներով մասնակի դեհիդրոքսիլացված սիլիկահողերի մակերևութային ազատ հիդրոքսիլային խմբերի փոխարինման : Ցույց է տրված, որ ելային սիլիկահողերի նախնական ջերմավակուումացումը 500°C-ում և ռեակցիայի իրականացումը թիոնիլքլորիդի գոլորշիներով հնարավորություն են տալիս մակերևութային հիդրոքսիլային խմբերի մոտ 95 %-ը փոխարինելու քլորի ատոմներով:

GASEOUS PHASE CHLORINATION OF SILICA SURFACE BY THIONYL CHLORIDE

O. A. KAMALYAN¹, T. O. KAMALYAN¹, A. V. STEPANYAN² and A. S. SAGHIYAN¹

¹ Yerevan State University

Armenia, 0049, Yerevan, A.Manookyan str. 1

E – mail:kamalyan@ysu.am

Fax: (374 – 10) 559355 E – mail:sagysu@netsys.am

² Arcach State University

M.Gosh 5, Stepanakert, Republic of Nagorno – Karabach

Frequently it is necessary to activate the silica surface by replacement superficial hydroxyl groups with more reactive groups at receiving chemically modified silica. In one variants of activation the surface process with toluene solution of thionyl chloride upon which hydroxyl groups of silica surface are replaced with chlorine. Method of liquid phase chlorination allows replacing only 80% of superficial hydroxyl groups according to the analysis of the literary data on the reaction. Moreover it is necessary clear additionally received activated silica from by-product of the reaction which essentially reduces efficiency of chlorination.

The results of IR spectroscopic investigation of gaseous phase chlorination of the surface of commercial samples of silica with various textural parameters are presented in the article. It is shown that the preliminary thermovacuum treatment of initial silica at 500°C and carrying out of process of chlorination with gaseous thionyl chloride not only reduces the reaction duration but also essentially increase degree of replacement superficial hydroxyl groups on atoms of chlorine (up to 95%).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химия привитых поверхностных соединений / под.ред. Г.В. Лисичкина, М., Физмат лит., 2003.
- [2] *Perrin J.B.* // J.Phys.Chem., 1966, v.70, № 9, p.2937.
- [3] *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев, Наукова Думка, 1991, 261 с.
- [4] *Камалян О.А.* Автореф.дисс. «Исследование адсорбции ненасыщенных соединений на поверхности частично дегидроксилированных особо чистых силикагелей» канд.хим.наук, Ереван, ИХФ НАН РА, 1989.
- [5] *Камалян О.А.* // ЖФХ, 2007, т. 81, № 9, с. 692
- [6] *Белами Л.Б.* Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с нем. М., ИЛ, 1963.