

І.С. Процак, Є.М. Пахлов, В.А. Тьортіх

Особливості хемосорбції диметилкарбонату поверхнею кремнезему

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ, e-mail: iryna_protsak@yahoo.com

Наведено результати досліджень взаємодії диметилкарбонату з центрами поверхні пірогенного кремнезему, проведених у вакуумній кварцовій кюветі із застосуванням методу ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що хімічна взаємодія диметилкарбонату з центрами поверхні дегідратованого кремнезему інтенсивно проходить при підвищенні температури до 200 °С, а процеси хемосорбції відбуваються як по структурним силанольним групам, так і по силосановим місткам поверхні.

Ключові слова: пірогенний кремнезем, диметилкарбонат, хемосорбція, силанольні групи, силосановий зв'язок.

Стаття постуила до редакції 21.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Для модифікації поверхні дисперсних кремнеземів, зокрема пірогенних, все ширше застосовують полідиметилсилоксані олігомери, що дозволяє одержувати гідрофобні наноматеріали із високим вмістом прищеплених органічних груп в поверхневому шарі. Такі продукти знаходять широке застосування як наповнювачі полімерів і загусники дисперсійних середовищ. Проте хемосорбція олігомерних полідиметилсилоксанів на поверхні частинок кремнезему потребує значних енергетичних витрат, а перебіг процесів хімічного модифікування відбувається при досить високих температурах (близько 400 °С) [1]. Для підвищення реакційної здатності полідиметилсилоксанів використовувалися різні підходи, зокрема з використанням лугів [2], кислот [3, 4], тіонілхлориду, аміаку і органічних амінів [1], застосування яких пов'язане з певними технологічними труднощами. При цьому зростає також і ризик наявності в одержаних хімічно модифікованих продуктах потенційних електролітів. Диметилкарбонат, який є ефективним алкілюючим і карбоксилюючим реагентом “зеленої” хімії [5-11], виявився активним і в процесах розщеплення силосанового зв'язку в поліорганосилоксанах [12, 13], що було використано для пом'якшення умов їхньої хемосорбції на поверхні кремнеземів [14, 15]. Становить інтерес дослідити також як особливості взаємодії диметилкарбонату із структурними силанольними групами кремнезему, так і можливості

розриву силосанових зв'язків, розташованих безпосередньо на дегідратованій поверхні.

І. Матеріали і методи дослідження

Для досліджень використовували непористий пірогенний аморфний кремнезем марки А-300 з питомою поверхнею близько 260 м²/г, який було одержано високотемпературним гідролізом прекурсору кремнію у воднево-кисневому полум'ї на державному підприємстві “Калуський дослідно-експериментальний завод” (Калуш, Україна).

Спектральні дослідження адсорбційних і хемосорбційних процесів на поверхні проводили у кварцевій кюветі, яка дозволяє здійснювати термічну обробку зразків в вакуумних умовах та містить ІЧ-прозорі вікна із флюориту. Для реєстрації ІЧ-спектрів поглинання використовували спектрофотометр Спекорд М-80 з діапазоном хвильових чисел 4000 - 200 см⁻¹. Обробку поверхні проводили парами диметилкарбонату (Sigma-Aldrich, молекулярна маса 90 Да, густина 1,107 г/см³, температура кипіння 90 °С). Розміщені в кюветі спресовані пластинки (28×8 мм і масою 25 мг) пірогенного кремнезему прогрівали і відкачували до тиску 10⁻² мм. рт. ст., після чого приводили в контакт з насиченими парами диметилкарбонату при різних температурах, починаючи з кімнатної. Попередню підготовку поверхні кремнезему здійснювали термовакuumуванням при 650 °С протягом 1 год.

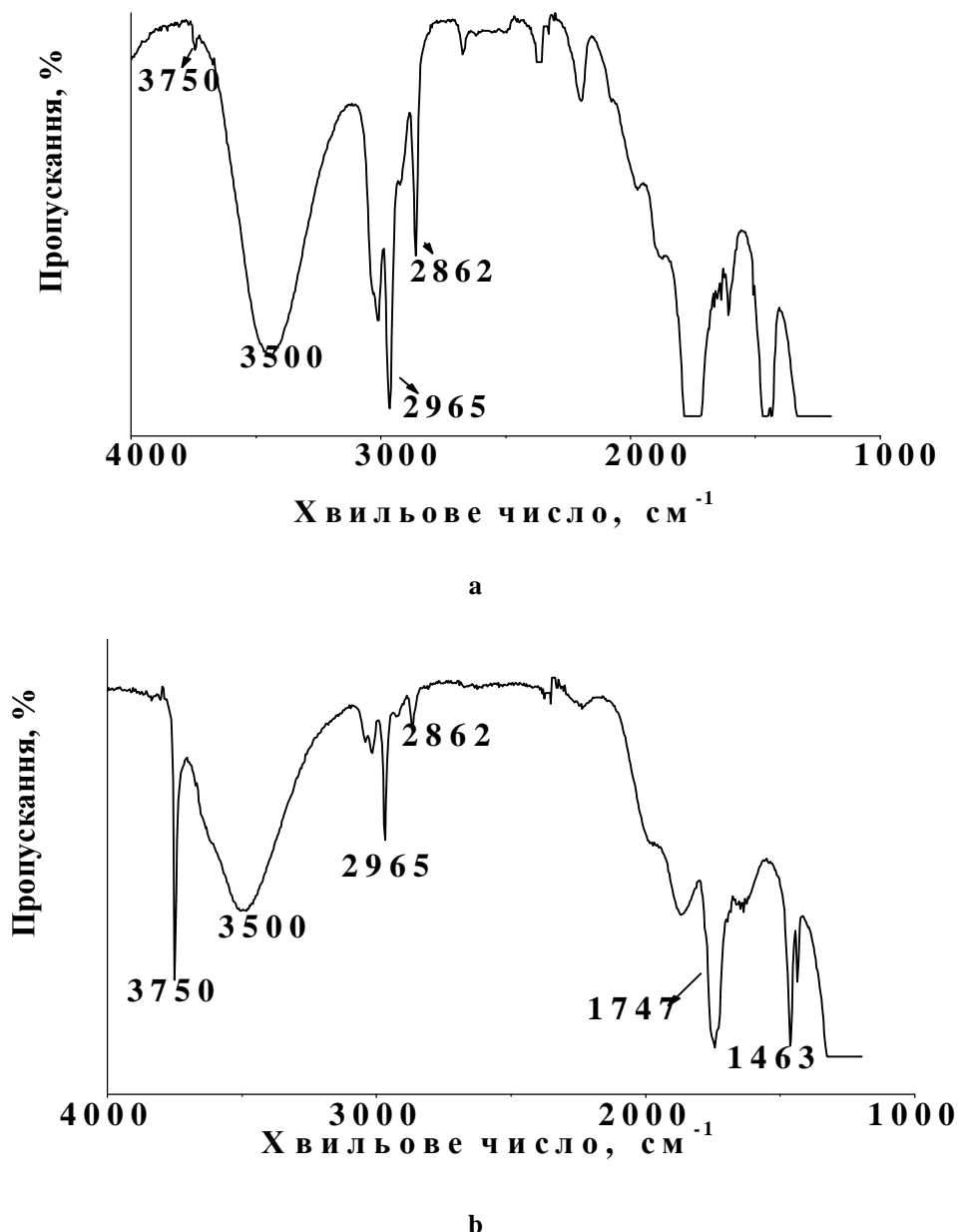


Fig. 1. IR-absorption spectra of pyrogenic silica prepared in vacuum at 650°C after adsorption of the dimethyl carbonate (s) vapor and subsequent evacuation at room temperature (b).

II. Результати та їхнє обговорення

В ІЧ-спектрі кремнезему, після адсорбції при кімнатній температурі насичених парів диметилкарбонату (рис. 1,а) смуга 3750 cm^{-1} валентних коливань О-Н у вільних силанольних групах поверхні зміщується до 3500 cm^{-1} в результаті утворення сорбційних комплексів з молекулами адсорбата. Спостерігаються також інтенсивні смуги поглинання в області валентних коливань С-Н адсорбованого диметилкарбонату (найбільш інтенсивні смуги в області 2965 і 2862 cm^{-1}). Така поведінка силанольних груп поверхні кремнезему характерна для адсорбційних комплексів з водневим зв'язком за участю протонів силанольних груп і

атомів кисню молекул адсорбата.

Після відкачки кремнезему з адсорбованим диметилкарбонатом при кімнатній температурі в спектрі (рис. 1,б) частково відновлюється інтенсивність смуги поглинання при 3750 cm^{-1} , а інтенсивність смуги 3500 cm^{-1} значно зменшується. Суттєво зменшується також і інтенсивність смуг поглинання в області валентних коливань зв'язків С-Н, проте частина молекул адсорбованого диметилкарбонату ще утримується центрами поверхні дегідратованого кремнезему. У спектрах присутня також інтенсивна смуга поглинання в області 1747 cm^{-1} , що відповідає коливанням карбонільної групи С=О адсорбованих молекул диметилкарбонату. При більш високих температурах вакуумування і ці сорбційні комплекси руйнуються (рис. 2). Не виключено, що при адсорбції

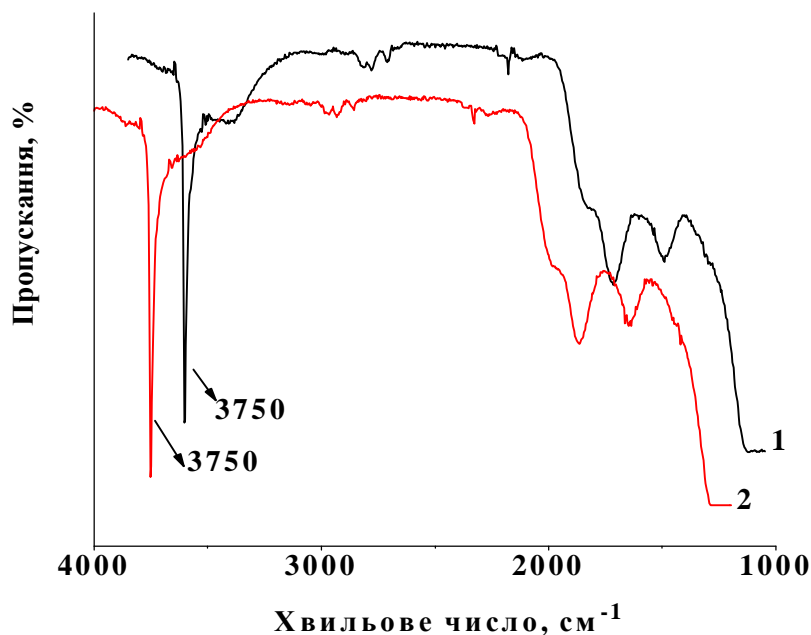
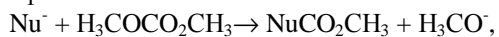


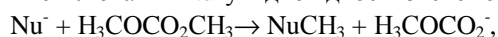
Fig. 2. IR-absorption spectra of pyrogenic silica dimethyl carbonate adsorbed after evacuation at 100°C (1) and 200°C (2).

диметилкарбонату має місце утворення адсорбційних комплексів двох типів, що різняться міцністю зв'язків з центрами поверхні кремнезему.

Як вже відмічалось, диметилкарбонат є неагресивною і нетоксичною речовиною, що відповідає основним вимогам “зеленої хімії” [6]. Тому він широко використовується як метилюючий і карбоксиметилюючий реагент в багатьох хімічних процесах, де з успіхом може замінювати більш агресивні реагенти, наприклад фосген і метилгалогеніди [5, 6]. Диметилкарбонат є амбідентним електрофільним реагентом, в якому присутні як відносно жорсткий електрофіль (атом вуглецю групи С=О), так і м'який електрофіль (атоми вуглецю метоксигруп). При атаці жорстким електрофілом відбувається карбоксиметилювання нуклеофільного реагенту (Nu⁻), а відповідно при взаємодії з м'яким електрофілом процес метилювання. Дуже важливо, що диметилкарбонат одночасно може використовуватися як реагент і розчинник, а в обох процесах, як карбоксиметилювання відповідного нуклеофіла:



так і метилювання Nu⁻ у відповідності зі схемою:



в результаті реакцій не утворюються неорганічні солі. На реакційну здатність диметилкарбонату можна впливати як за рахунок зміни умов реакції, так і шляхом використання каталізаторів, зокрема солей лужних металів [16]. Для пояснення можливих причин такого впливу корисно використати дані квантовохімічних розрахунків комплексів алкілкарбонатів з йонами лужних металів. Так в роботі [17], з використанням методу функціоналу

густини досліджено будову комплексів йонів літію з діетилкарбонатом. З проведених розрахунків випливає, що координація алкілкарбонату з катіоном лужного металу відбувається за участю атому кисню зв'язку С=О. При цьому в результаті такої донорно-акцепторної взаємодії підвищується електронна густина на атомі кисню та зменшується електронна густина на карбоксильному атомі вуглецю.

Дослідження взаємодії насичених парів диметилкарбонату з поверхнею дегідратованого кремнезему (650 °С) при температурах 200, 300 та 350 °С протягом 1 год з наступним вакуумуванням поверхні при обраних температурах впродовж 3 год показали, що в поверхневому шарі відбувається прогресуюча хемосорбція (H₃CO)₂CO (рис. 3).

Було встановлено, що хімічна взаємодія (H₃CO)₂CO з центрами поверхні дегідратованого кремнезему відбувається при підвищенні температури до 200 °С (рис. 3). При подальшому підвищенні температури в спектрах кремнезему відбувається часткове зменшення інтенсивності смуги валентних коливань О-Н ізольованих силанольних груп поверхні при 3750 см⁻¹ із одночасним зростанням інтенсивності смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням С-Н (2965 і 2862 см⁻¹) в прищеплених до поверхні метоксигрупах. При цьому хоча концентрація закріплених -ОСН₃ груп суттєво зростає, повної участі силанольних груп поверхні кремнезему в хімічній реакції з диметилкарбонатом в цих умовах не спостерігається. Тому логічно було припустити, що хемосорбція (H₃CO)₂CO відбувається за участі силосанових зв'язків на поверхні кремнезему.

Для перевірки цього припущення і кращого розуміння процесів, що відбуваються при

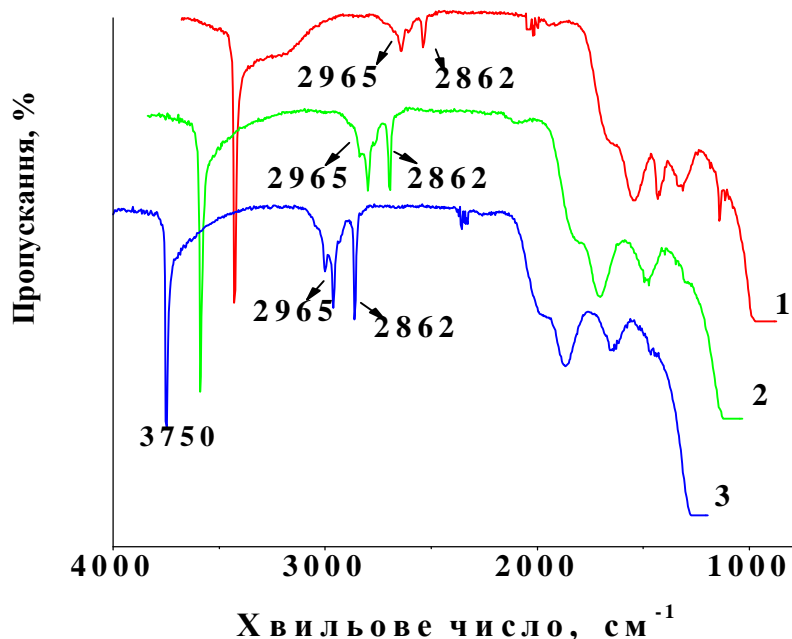


Fig. 3. IR-absorption spectra pyrogenic silica after contact with the saturated vapor of dymethyl carbonate at 200°C (1) 300°C (2) and 350°C (3) and subsequent evacuation of samples at the same temperatures.

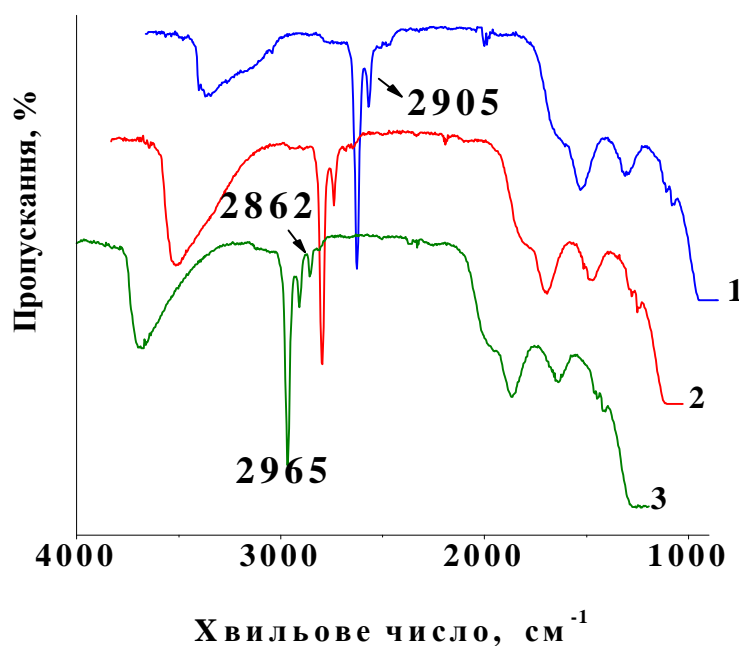


Fig. 4. IR-absorption spectra of pyrogenic silica after reaction with hexamethyldisilazane vapor at 120°C (1), the next evacuation at 300°C (2) of contact of vapor with dimethyl carbonate and pumping at 300°C (3).

хемосорбції диметилкарбонату, з поверхні кремнезему було видалено силанольні групи шляхом їх заміщення на триметилсилільні групи в результаті хімічної реакції з гексаметилдисилазаном (рис. 4). Як відомо [18], хемосорбція гексаметилдисилазану на

поверхні пірогенного кремнезему відбувається за участю ізольованих силанольних груп з прищепленням до поверхні триметилсилільних груп - $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$.

Як видно з ІЧ-спектрів, після проведення реакції

з гексаметилдисилазаном при 120 °С вільні силанольні групи поверхні кремнезему (3750 см⁻¹) вдається повністю замінити на хімічно прищеплені триметилсилільні групи (інтенсивні смуги 2965 і 2905 см⁻¹). Разом із тим після контакту з парами (H₃CO)₂CO при 300 °С і наступного вакуумування в спектрах чітко спостерігається смуга з максимумом поглинання при 2862 см⁻¹ (валентні коливання С-Н в поверхневих метоксигрупах). Ці дані підтверджують можливість розриву силоксанових зв'язків безпосередньо на поверхні кремнезему при взаємодії з алкілкарбонатами згідно із схемою:

що хімічна взаємодія диметилкарбонату з активним центрами поверхні кремнезему інтенсивно проходить при підвищенні температури до 200 °С. При подальшому підвищенні температури відбувається прогресуюча хемосорбція (H₃CO)₂CO як по силанольним групам, так і по силоксановим місткам поверхні.

Acknowledgement. The research leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013/ under REA grant agreement No°PIRSES-GA-2013-612484.

Висновки

Показано, що при адсорбції диметилкарбонату на дегідратованому кремнеземі має місце утворення адсорбційних комплексів двох типів, що різняться міцністю зв'язків з центрами поверхні. Встановлено,

Процак І.С. - провідний інженер;
Тьортих В.А. - доктор хімічних наук, професор;
Пахлов Є.М. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] V.A. Tertykh, L.A. Belyakova, Khymycheskye reaktsyy s uchastyem poverkhnosty kremnezema (Naukova dumka, Kyiv, 1991).
- [2] M.H. Voronkov, Heterolytycheskye reaktsyy rasshcheplenyuya syloksanovykh svyazey (Yzd-vo AN SSSR, Moskva, 1961).
- [3] I.F. Myronyuk, S.A. Kurta, T.V. Herhel', Ye.M. Voronin, V.L. Chelyadin, O.S. Kurta, Fiz. i khim. tv. tila 10(1), 157 (2009).
- [4] O.S. Kurta, V.M. Kyslenko, I.F. Myronyuk, S.A. Kurta, Skhid-Yevrop. Zhurn. Pered. Tekhn. 3(6), 54 (2011).
- [5] P. Tundo, M. Selva, Acc. Chem. Res. 35(9), 707 (2002).
- [6] L.M. Kustov, Y.P. Beletskaya, Ros. khym. zh. 48(6), 3 (2004).
- [7] Y. Ono, Appl. Catal. A, 155(2), 133 (1997).
- [8] G. Lamoureux, C. Aguerro, ARKIVOC (1), 251 (2009).
- [9] Y. Ono, Pure Appl. Chem. 68(2), 367 (1996).
- [10] F. Aryko, P. Tundo, Usp. Khym. 79(6), 532 (2010).
- [11] P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, J. Org. Chem. 70(6), 2219 (2005).
- [12] I.S. Protsak, V.A. T'ortykh, Yu.M. Bol'bukh, R.B. Kozakevych, KhPU (4), 58 (2013).
- [13] M. Okamoto, S. Suzuki, E. Suzuki, Appl. Catal. A 261(2), 239 (2004).
- [14] I.S. Protsak, V.A. T'ortykh, O.V. Honcharuk, Yu.M. Bol'bukh, R.B. Kozakevych Khim., fiz. ta tekhn. pover. 5(2), 226 (2014).
- [15] I.S. Protsak, V.A. Tertykh, Y.M. Bolbukh, D. Sternik, A. Derylo-Marczewska, WJNSE (5), 152 (2015).
- [16] Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, Chem. Mater. (5), 442 (1993).
- [17] S.P. Mushtakova, Yu.B. Monakhova, T.M. Varlamova, Yzv. Sarat. un-ta. 8(1), 12 (2008).
- [18] W. Hertl, M. Hair, J. Phys. Chem. 75(14), 2181 (1971).

I.S. Protsak, E.M. Pakhlov, V.A. Tertykh

Peculiarities of Chemisorption of Dimethyl Carbonate on Silica Surface

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail:iryana_protsak@yahoo.com

This paper presents the results of studies of dimethyl carbonate interaction with sites of the fumed silica surface. The investigations were performed in a vacuum quartz cuvette using IR spectroscopy method. Chemical interaction of dimethyl carbonate with sites of the dehydrated silica surface was shown to occur at temperature of 200 °С and higher, chemisorption processes take place involving both structural silanol groups and siloxane bridges on the surface.

Keywords: fumed silica, dimethyl carbonate, chemisorption, silanol groups, siloxane bond.