

**УДК 530-414:547**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

*Морозкина Е.В.*

*Крымский государственный медицинский университет им. С.И. Георгиевского,  
Симферополь, Украина  
E-mail: emorozkina@mail.ru*

Предложен способ химического модифицирования кремнеземистых пород различными классами органических соединений. Имобилизация функциональных групп осуществлена путем активации силанольных группировок на поверхности носителя.

**Ключевые слова:** кремнеземистые породы, химическое модифицирование, силанольные группировки.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Химически модифицированные кремнеземы находят в последнее время все большее применение в качестве стационарных фаз в газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии, гетерогенизации металлокомплексных катализаторов, неорганическом анализе, медицине [1, 2]. Как основа сорбентов природные кремнеземы (опоки, диатомиты) обладают рядом ценных свойств, такими как термическая и радиационная стабильность, высокие кинетические характеристики, низкая набухаемость и даже в естественном виде являются конкурентоспособными искусственным кремнеземам.

В настоящей работе изучена реакционная способность силанольных групп поверхности природного кремнезема (желтой опоки) по отношению к различным классам органических веществ. Нами были использованы кремнийорганические соединения и ряд аминов для придания его поверхности заданных свойств (гидрофобизация, модификация веществами, содержащими комплексообразующие группы, и др.).

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Перед обработкой органическими реагентами все образцы опоки высушивались при температуре 250 °С для полного удаления физически адсорбированной воды, присутствие которой недопустимо при проведении некоторых химических реакций на поверхности. Кроме того, ковалентное закрепление на кремнеземе органических соединений обусловлено преимущественно наличием на его поверхности силанольных групп Si-OH, реакционная способность которых увеличивается после прокаливании при данной температуре. Расчет необходимого количества вещества для модификации образцов проводился на основании имеющихся данных по удельной поверхности

опоки (150 м<sup>2</sup>/г) [3] и положению, при котором на 1 нм<sup>2</sup> находятся 4 ОН-группы [4]. Снятие ИК-спектров проводили на приборе «Specord-M 80» в специальной термической водоохлаждаемой кювете с контролируемой газовой атмосферой.

Синтез образцов №1 и 2 (табл. 1) осуществлялся по известной методике гидрофобизации синтетических кремнезёмов [5, 6].

Таблица 1.

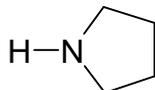
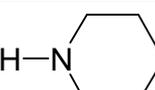
Приготовление образцов № 1, 2

№ образца	Способ модификации	Формула модификатора
1	Гидрофобизацию опоки проводили посредством кипячения образца в колбе с обратным холодильником в течении 3-5 часов в растворе триметилхлорсилана в толуоле (1:4) [5].	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, Ph- CH <sub>3</sub>
2	Гидрофобизацию осуществляли в присутствии 3-го компонента – триэтиламина [5], взятого в качестве ловушки для удаления из сферы реакции хлороводорода. Обработку вели при температуре 40-50 <sup>0</sup> С в течение 5 часов.	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N

Синтез образцов № 3–5 с химически закрепленными на поверхности функциональными группами проводили в два этапа. Вначале образцы были «активированы», при этом связь ≡Si–ОН была заменена на связь ≡Si–Cl, посредством кипячения в растворе хлористого тионила в абсолютном бензоле (4-5 часов) [1, 6]. После промывания от 3 до 5 раз различными растворителями (ацетонитрилом, бензолом, этиловым спиртом) для удаления остатков хлористого тионила и просушивания в воздушной среде (3-5 часов), образцы обрабатывались рядом циклических и алифатических аминов (табл. 2).

Таблица 2.

Приготовление образцов № 3–5

№ образца	Способ модификации	Формула модификатора
3	Обработка цианамидом в ацетонитриле в течение 72 часов, после чего образец промывался ацетонитрилом и высушивался в воздушной среде	H <sub>2</sub> NCN
4	Обработка пирролидином в течение 24 часов, после чего образец промывался абсолютным бензолом и высушивался в воздушной среде	
5	Обработка пиперидином в течение 24 часов, после чего образец промывался абсолютным бензолом и высушивался в воздушной среде	

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений использования органических производных диатомита и опок надо считать их использование в качестве активных наполнителей в органоминеральных композиционных материалах, инертных носителей в хроматографии, сорбентов для сбора нефтепродуктов. В этом случае наилучшие показатели достигаются при достаточной степени гидрофобизации поверхности. Наиболее эффективными гидрофобизаторами являются кремнийорганические соединения.

Осуществлено электрофильное замещение протона силанольной группы на поверхности желтой опоки. Для этого использовался монофункциональный кремнийорганический агент триметилхлорсилан – ТМХС (табл. 2). Выбор данного силирующего агента был обусловлен тем, что монохлорсиланы при прививке не дают дополнительных силанольных групп (отпадает необходимость их «закрытия» гексаметилдисилазаном или другим подходящим силанизирующим агентом) и существенно эффективней экранируют поверхность, снижая количество доступных для воды силанольных групп. Для закрепления ТМХС на поверхности желтой опоки использовались описанные в литературе методики [6] для гидрофобизации искусственных кремнеземов (образцы №1 и 2).

Анализ ИК-спектров модифицированной ТМХС желтой опоки показывает, что в результате обработки опоки ТМХС полностью не исчезает из спектра полоса поглощения при  $3640\text{ см}^{-1}$ , характерная для связанных слабой водородной связью соседних гидроксильных групп и близких к ним по частоте колебаний, менее доступных для адсорбции молекул, внутримолекулярных ОН-групп (рис. 1).

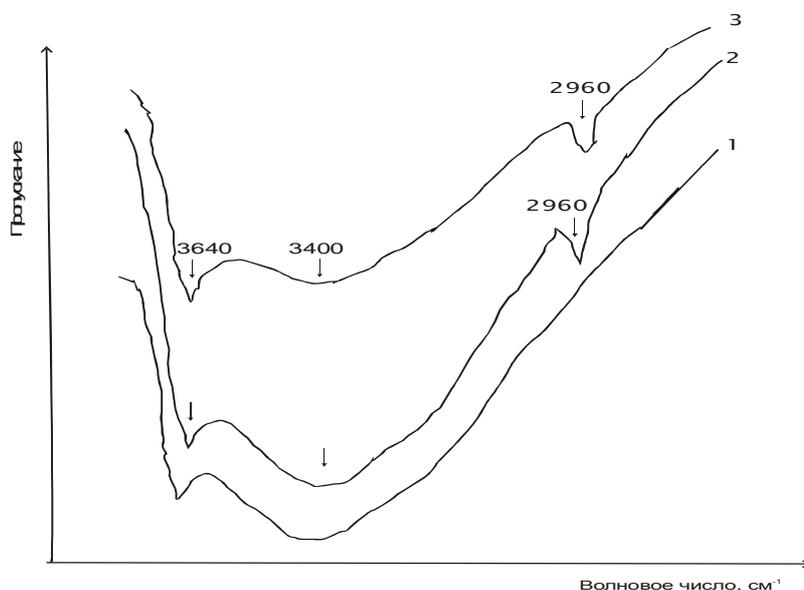
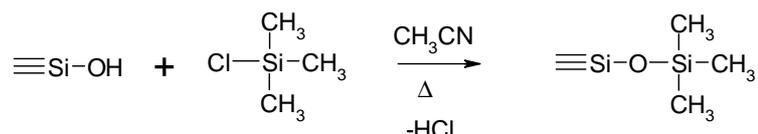
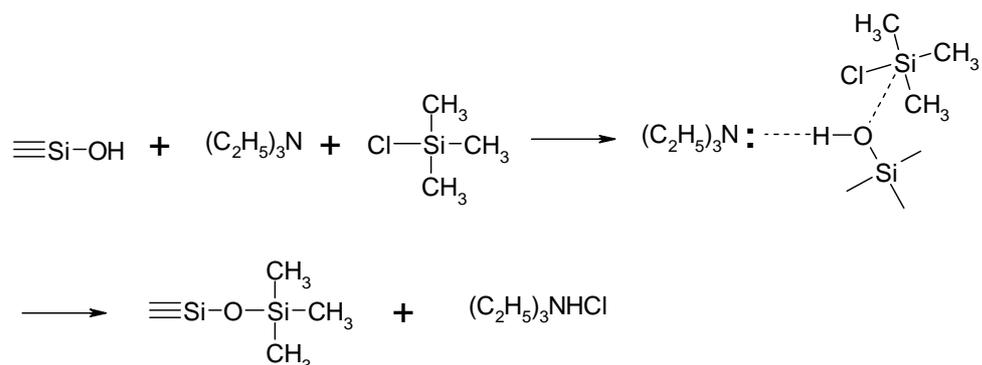


Рис. 1. ИК-спектры исходного образца (1) и образцов №1 (2) и №2 (3).

Это можно объяснить, с одной стороны, экранированием оставшихся на поверхности ОН-групп, а с другой, – присутствием недоступных внутримолекулярных ОН-групп. Установлено [7], что в реакцию с силанами может вступить не более 2,6-2,8 групп/нм<sup>2</sup> ≡Si-OH кремнезема от общего количества 4,8 групп/нм<sup>2</sup>, т.е. около 60 %. Вместе с тем в спектрах образцов №1 и 2 отмечается присутствие новых полос поглощения 2960 и 1450 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям С-Н-связей метильных радикалов [7]. Исходя из этого, можно предположить, что триметилсилирование поверхности опоки в безводных условиях протекает также как и на искусственном кремнеземе (силикагеле) [5]:



Приготовление обр. № 2 осуществляли в присутствии 3-го компонента – триэтиламина (ТЭА), роль которого сводилась не только к удалению хлороводорода из сферы реакции и смещению равновесия процесса. Как и ряд других электронодоноров (диэтиловый эфир, ацетоны и др.) триэтиламин, участвуя в построение промежуточного комплекса, наряду с ослаблением водородной связи с ≡Si-OH, увеличивают нуклеофильность кислорода, по которому осуществляется атака атома кремния молекулы ТМХС, т.е. действуют каталитически:



Молекулы ТЭА оказывают подобный эффект лишь в том случае, если процесс проводится при температуре не выше 100 0С. При повышении температуры водородные связи разрушаются, и взаимодействие протекает так же как и в отсутствие 3-го компонента [6]. Для изучения состава химически модифицированного кремнезема для образца №1 был проведен элементный анализ (табл. 3).

Таблица 3.

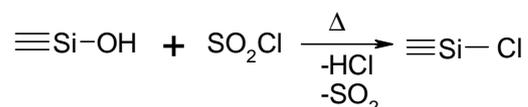
## Элементный анализ образцов исходного и модифицированного ТМХ

Образцы	Содержание, %	
	Углерод	Водород
Исходный	0.65	0.87
Модифицированный ТМХС	0.87	0.69

Представленные данные элементного анализа показали прирост содержания углерода в модифицированном ТМХС образце желтой опоки по сравнению с исходным. Уменьшение содержания водорода в модифицированном образце связано с удалением физически адсорбированной воды.

Таким образом, модифицирование триметилхлорсиланом позволяет связать или экранировать поверхностные  $\equiv\text{Si-OH}$ -группы (но не внутриглобульные, остающиеся недоступными для молекул модификатора). При этом на поверхности образуется слой привитых триметилсилильных групп, обуславливающий гидрофобные свойства поверхности сорбента.

Нуклеофильное замещение гидроксогруппы реализовано посредством взаимодействия  $\equiv\text{Si-OH}$ -групп с хлорирующим агентом (хлористым тионил) согласно реакции:



Хлорирование поверхности желтой опоки сопровождалось замещением гидроксогрупп атомами хлора с образованием реакционноспособных  $\equiv\text{Si-Cl}$ -групп, что подтверждается исчезновением в ИК-спектрах полосы поглощения  $3640\text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Полосу поглощения связи  $\equiv\text{Si-Cl}$  не удалось наблюдать, так как она попадает в область интенсивного поглощения кремний-кислородного остова [4, 5].

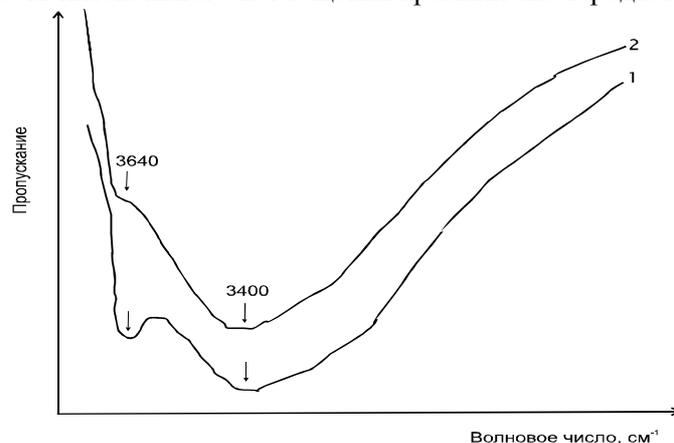
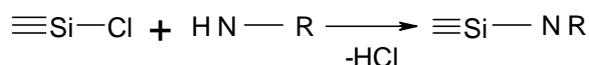


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и хлорированного (2) образцов опоки.

Изучено взаимодействие хлорированных образцов желтой опоки с рядом алифатических и циклических аминов. Общую схему взаимодействий можно проиллюстрировать следующим образом:



Иммобилизацию на поверхности функциональных групп аминов контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Во всех ИК-спектрах образцов наблюдали полосы поглощения при 2940, 2860 и 1450  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3), характерные для валентных колебаний C-H- и C-C-связей, и широкую полосу поглощения в области валентных колебаний связей N-H ( $3240 \text{ cm}^{-1}$ ), что указывает на протекание реакции.

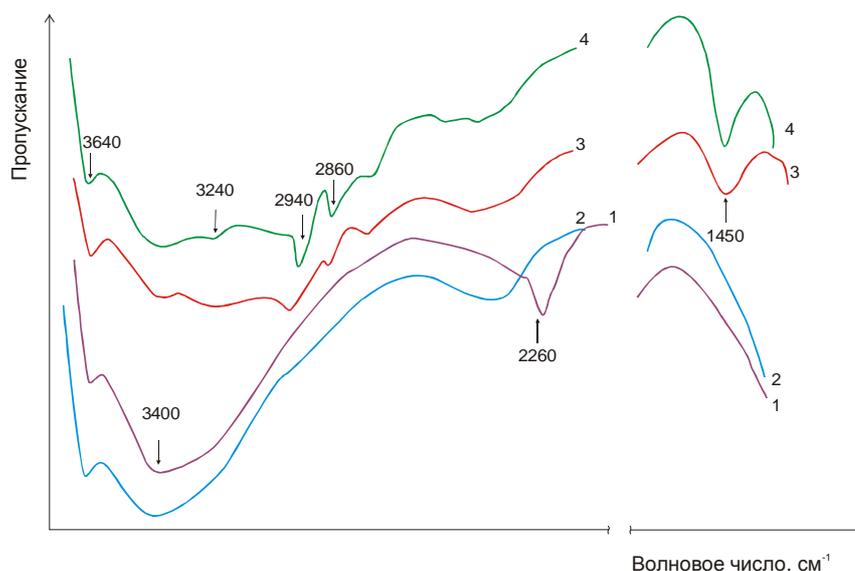
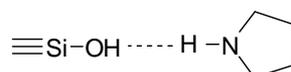


Рис.3. ИК-спектры образцов различных сорбентов: исходного (2); № 3 (1); № 4 (3); № 5 (4).

Данные элементного анализа образцов исходного: %: С 0.65; Н 0.86; N 0.00 и модифицированного пирролидином, %: С 8.37; Н 1.50; N 1.64 показывают увеличение содержания углерода, водорода и азота после химической модификации. Таким образом, обработка аминами приводит к их ковалентному связыванию с хлорированной поверхностью опоки. Следует, однако, отметить, что наряду с хемосорбцией на поверхности и в объеме сорбента имеет место физическая адсорбция, чему может способствовать образование водородной связи между силанольными группами и аминами:



## ВЫВОД

1. Проведенный анализ ИК-спектров силикагеля и желтой опоки позволяет сделать вывод о сходстве строения их силанольного покрова (полосы поглощения в области валентных  $3640$  и  $3400$   $\text{см}^{-1}$  и деформационных  $1600$   $\text{см}^{-1}$  колебаний ОН-групп).
2. Показана возможность модифицирования кремнеземистых пород. Причем, модифицирование осуществляется, как за счет химических реакций, так и за счет физической адсорбции соответствующих аминов.
3. Результаты, полученные при изучении реакционной способности силанольного покрова поверхности опоки, являются основой для создания новых материалов на базе природного кремнезема с заданными физико-химическими свойствами.

## Список литературы

1. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Лисичкин Г.В. – М.: Наука, 1986. – 248 с.
2. Кудрявцев Г.В. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями / Г.В. Кудрявцев, Г.В. Лисичкин, В.М. Иванов // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 39, №1. – С. 22–32.
3. Морозкина Е.В. Исследование текстурных характеристик образцов кремнеземистых пород / Морозкина Е.В., Матерн А.И., Реутова О.А. // Деп. ВИНТИ, 2002. – №19-В2002. – 10 с.
4. Айлер Р.К. Химия кремнезема. / Айлер Р.К. – М.: Мир, 1982. – 1127 с.
5. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. / В.А. Тертых, Л.А. Белякова– Киев: Наукова думка, 1991. – 264 с.
6. Ходж Ф. Органические реакции с использованием реагентов или субстратов, ковалентно закрепленных на функционализированных неорганических носителях / Ф. Ходж // Журн. Всер. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34, №3. – С. 331–340.
7. Фадеев А.Ю., Ерошенко В.А. Гидрофобные и супергидрофобные химически модифицированные пористые кремнеземы: получение и исследование их смачивания водой / А.Ю. Фадеев, В.А. Ерошенко // Росс. Хим. журн. – 1995. – Т. 39. – С. 93-103.

**Морозкина Е.В. Вивчення реакційної здатності поверхні природних кремнеземів / Е.В. Морозкина // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25(64), № 2. – С. 237-243.**

Запропонований засіб хімічного модифікування кремнеземних порід різними класами органічних сполук. Імобілізація функціональних груп здійснена шляхом активації силанольних угруповань на поверхні носія.

**Ключові слова:** кремнеземні породи, хімічне модифікування, силанольні угруповання.

**Morozkina E.V. The study of reactivity of silicium dioxide surface / E.V. Morozkina // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 2. – P. 237-243.**  
A method for chemical modification of siliceous rocks of various classes of organic compounds is proposed. Immobilization of functional groups carried by the activation of silanol groups on the surface of the carrier.

**Keywords:** siliceous rocks, chemical modification, silanol groups.

*Поступила в редакцію 14.05.2012 г.*