

Химия

УДК 541.18+128.183

О. А. КАМАЛЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ГРАВИМЕТРИИ

ИК-спектроскопическим и гравиметрическим методами исследована адсорбция диметилсульфоксида (ДМСО) на поверхности частично дегидроксилированного особолистого кремнезема. Показано, что первичными центрами адсорбции ДМСО являются в основном поверхностные напряженные силосановые группы, образующиеся при термовакуумировании SiO_2 .

В процессе взаимодействия этих групп с енольной формой ДМСО при комнатной температуре происходит хемосорбция последнего с образованием поверхностно-связанных метиленметилсульфоксидных соединений, максимальная поверхностная плотность которых наблюдается на образцах сорбента, предварительно термовакуумированного при температуре около 600°C .

Введение. Сорбенты различной формы и морфологии, наряду с классическими областями применения (как осушители, хроматографические неподвижные фазы, носители активных компонентов катализаторов и др.), в настоящее время широко используются в качестве основы для получения поверхностно-модифицированных сорбентов, область применения которых намного шире.

Силикагели по сравнению с другими оксидными сорбентами имеют наиболее широкое применение благодаря их некоторым уникальным преимуществам (возможность варьирования в широких пределах их структурных характеристик, таких как удельная поверхность, диаметр пор, размер и форма частиц, незначительная химическая активность поверхности, ненабухаемость, термическая и кислотно-основная устойчивость). По различным оценкам в настоящее время 60–80% всех поверхностно-модифицированных материалов получают на основе кремнеземов [1].

Несмотря на то, что изучению сорбционных свойств, а также химическому модифицированию поверхности кремнеземов посвящены очень много исследований, до сих пор вопрос о первичных центрах адсорбции на поверхности силикагелей, особенно частично дегидроксилированных, далеко не исчерпан.

Анализ опубликованных работ по этому вопросу показывает, что некоторые авторы, основываясь главным образом на ИК-спектроскопических

данных, считают, что первичными центрами адсорбции на поверхности дегидратированных силикагелей являются поверхностные гидроксильные группы (как свободные, так и связанные водородной связью). Другие авторы полагают, что такими центрами скорее всего являются поверхностные напряженные силоксановые группы, которые образуются на поверхности SiO_2 в результате ее дегидроксилирования при термовакuumировании. Однако общепринято, что природа первичных сорбционных центров на поверхности SiO_2 зависит как от генезиса сорбента, так и от условий его предварительного термовакuumирования [2–5].

Экспериментальная часть. В настоящей работе приведены данные по изучению адсорбции диметилсульфоксида (ДМСО) на поверхности частично дегидроксилированного осебочистого силикагеля с удельной поверхностью $250\text{ м}^2/\text{г}$ методами ИК-спектроскопии и гравиметрии. Использование этих двух взаимонезависимых методов, по нашему мнению, позволяет более точно истолковать полученные экспериментальные данные и сделать соответствующие выводы.

Выбор ДМСО в качестве молекулы-теста обусловлен тем, что он, в отличие от ацетона (см., напр., [6–8]), может проявить себя также в енольной форме, гидроксильная группа которой может взаимодействовать как с напряженными силоксановыми мостиками, так и с остаточными гидроксильными группами на поверхности частично дегидроксилированного SiO_2 .

После предварительного обезвоживания при помощи LiAlH_4 ДМСО был помещен в специальную ампулу способом, исключающим его соприкосновение с воздухом, так как наличие ничтожного количества воды может сильно исказить результаты исследования, особенно при низких степенях заполнения. ИК-спектры измеряли на спектрофотометре UR-20 в области $1300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. К сожалению, измерение ИК-спектров SiO_2 в области более низких частот, где проявляются характеристические поглощения ДМСО и особенно поглощение деформационных колебаний сульфоксидной группы, не возможно из-за наличия сплошного фона поглощения SiO_2 в этой области. Образцы кремнезема были спрессованы под давлением $1,5\text{ т}/\text{см}^2$ в таблетки толщиной $20\text{--}30\text{ мг}/\text{см}^2$ и помещены в специальную кварцевую вакуумную кювету с окошками из КВг, описанную в [9]. Конструкция кюветы позволяет провести как термовакuumирование образца, так и измерение ИК-спектров исходного и термовакuumированного образцов с адсорбированным ДМСО.

Гравиметрические измерения проводили на вакуумных весах Мак-Бена с высокочувствительной кварцевой спиралью ($0,54\text{ мг}/\text{мм}$).

Обсуждение результатов. На рис. 1 приведены ИК-спектры SiO_2 , предварительно термовакuumированного при 500°C в течение 3 ч (а), спектры образца с адсорбированным на его поверхности ДМСО при комнатной температуре (б–г) и после термовакuumирования при температуре 150°C (д). Как видно из спектров, адсорбция ДМСО приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения (п/п) при 3750 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям поверхностных свободных групп. Кроме этого, на спектре проявляются некоторые п/п в области $3550\text{--}3650\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к новым гидроксильным группам, образующимся в результате взаимодействия ДМСО с поверхностью сорбента. В пользу такого предположения указывает

и увеличение интенсивности этих п/п с увеличением температуры термовакуумирования образца с адсорбированным ДМСО. Учитывая также данные некоторых исследователей по адсорбции ДМСО на поверхности некоторых металлов [8], можно заключить, что причиной возникновения новых гидроксильных групп на поверхности предварительно дегидроксилированного

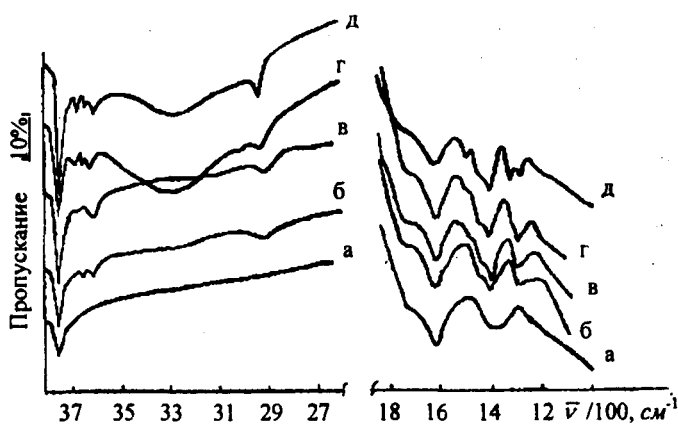


Рис. 1. ИК-спектры образцов SiO_2 : а) исходный термовакуумированный при 500°C SiO_2 ; б)–г) после адсорбции ДМСО с нарастающей степенью заполнения поверхности; д) после дополнительного термовакуумирования при 150°C .

формационным колебаниям поверхностно-сшитых метильных групп, интенсивность которых с повышением температуры образца с адсорбированным ДМСО увеличивается.

В пользу напряженных силоксановых групп на поверхности частично дегидроксилированных силикагелей как первичных центров адсорбции ДМСО указывают также результаты гравиметрических исследований. На рис. 2 приведена зависимость количества хемосорбированного ДМСО от температуры предварительного термовакуумирования SiO_2 . Наблюдаемый максимум хемосорбированного ДМСО ($\sim 2,5$ ммоль/г) при температуре около 600°C предварительного термовакуумирования указывает на приоритет напряженных силоксановых групп как первичных центров хемосорбции ДМСО. Уменьшение количества этих групп при дальнейшем увеличении температуры предварительного термовакуумирования можно объяснить ослаблением напряжения ранее образованных групп за счет релаксации кремнеземного каркаса, о чем было указано также в [10].

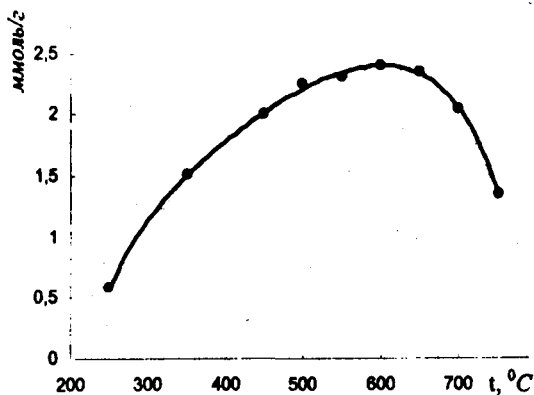


Рис. 2. Зависимость количества хемосорбированного ДМСО от температуры предварительного термовакуумирования SiO_2 .

SiO_2 является реакция между гидроксильными группами енольной формы ДМСО и напряженными силоксановыми группами поверхности. Это приводит к образованию поверхностно-сшитых соединений ДМСО с SiO_2 , о чем свидетельствуют также п/п при 2850 и $1250\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), относящиеся к валентным и де-

Таким образом, можно заключить, что при адсорбции ДМСО на поверхности предварительно термовакuumированного особоочистого SiO₂ при комнатной температуре происходит хемосорбция за счет гидроксильной группы енольной формы ДМСО и поверхностных напряженных силоксановых групп, максимальная поверхностная концентрация которых наблюдается после предварительного термовакuumирования при температуре около 600^oC.

Выражаем благодарность проф. Ш.А. Маркарян за участие в обсуждении полученных результатов.

Кафедра химической физики

Поступила 10.11.2005

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия привитых поверхностных соединений. Под. ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003, 592 с.
2. Тертых В.Ф., Чуйко А.А., Павлов В.В., Огенко В.М. – ДАН СССР, 1972, т. 206, № 4, с. 893–895.
3. Чукин Г.Д., Игнатъева Л.А. – ЖПС, 1968, т. 8, № 8, с. 872–876.
4. Горлов Ю.И., Чуйко А.А., Тропинов А.Г., Назаренко – Теор. и эксп. химия, 1980, т. 16, № 3, с. 405–409.
5. Волков Л.В., Киселев А.В., Лыгин В.И. – ЖФХ, 1974, т. 48, № 5, с. 1214–1218.
6. Сторожева Е.Н., Цыганенко А.А. – ЖФХ, 2003, т. 77, № 3, с. 458.
7. Czelik C., Kim Y.J., Jons J. – J. Chem. Phys., 1999, № 21, p. 9739.
8. Wee-Sun Sim, Ting-Cheng Li, Peng-Xing Yang – JACS, 2002, v. 124, p. 4970.
9. Камалян О.А. Исследование адсорбции ненасыщенных соединений на поверхности частично дегидроксилированных особоочистых силикагелей. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ер., 1989.
10. Камалян О.А., Мушегян А.В. – Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 215–220.

Օ. Ա. ԶԱՄԱԼՅԱՆ

ՄԻԼԻԿԱԿՆՈՂԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻՆ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕԲՄԻԴԻ
ԱԴՍՈՐԲԵՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ
ՍՊԵԿՏՐԱԶՈՒՄԿԱՆ ԵՎ ԿՇՈՒՉԱՓԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Ամփոփում

ԻՎ սպեկտրաչափական և կշռաչափական մեթոդներով ուսումնասիրվել է դիմեթիլսուլֆոքսիդի (ԴՄՍՕ) ադսորբցիան մասնակի դեհիդրոքսիլացված խիստ մաքուր սիլիկահողի մակերևույթին:

Ցույց է տրված, որ ԴՄՍՕ-ի ադսորբցիայի առաջնային կենտրոններ են հանդիսանում հիմնականում մակերևութային լարված սիլոքսանային խմբերը, որոնք առաջանում են սիլիկահողի ջերմավակուումացման արդյունքում:

Այդ խմբերի և ԴՄՍՕ-ի ենթային ձևի միջև փոխազդեցությունը սենյակային ջերմաստիճանում ուղեկցվում է քիմսորբումով, ինչի հետևանքով

SiO₂-ի մակերևույթին առաջանում են կարված մեթիլենմեթիլսուլֆօքսիդային միացություններ, որոնց առավելագույն մակերևութային խտությունը դիտվում է ~600°C-ում նախնական ջերմավակուումացման դեպքում:

O. A. KAMALYAN

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF DIMETHYLSULFOXIDE ON
SURFACE SILICA BY IR SPECTROSCOPIC AND GRAVIMETRIC
METHODS

Summary

Adsorption dimethylsulfoxide (DMSO) on a surface partly dehydroxiled especially pure silica were investigated by infrared spectroscopic and gravimetric methods. It is shown, that the initial centers of adsorption DMSO is basically superficial intense the siloxan groups forming by thermal vacuum of SiO₂. In the process of interactions of these groups with enol form DMSO at room temperature, occurs chemisorption of the last one, with formation superficial-connected methylenmethylsulfoxide compounds, maximal superficial density of which is observed on samples of a sorbent, preliminary termovacuuming at 600°C.