

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

УДК 541.183

*На правах рукопису*

ГОМЕНІК Анатолія Ананійович

ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКСОТЕТРАХЛОРИДУ ТА ПЕНТАХЛОРИДУ  
МОЛІБДЕНУ В ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ

02.00.17 - хімія поверхні

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1996

АВ 33.662



дисертацій в рукописі

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні Національної Академії наук України

532.6 + 544.7

Науковий керівник: кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
Плето Дрій Володимирович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Бременко Ганна Михайлівна

кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
Тельбіз Герман Михайлович

Провідна організація: Інститут сорбції та проблем енто-  
екології НАН України

Захист відбудеться "21" зрудня 1996 р. о 14 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01 в  
Інституті хімії поверхні НАН України за адресою: 252022,  
Київ-22, проспект Науки, 31

З дисертацій можна ознайомитись в бібліотеці Інституту  
хімії поверхні НАН України, 252022, Київ, проспект Науки, 31

Автореферат розісланий "20" кестовиця 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

ПРИХОДЬКО Г.П.

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Одним з найбільш перспективних способів отримання металоксидних шарів на поверхні дисперсних носіїв на сьогодні є метод молекулярного нашарування. Він оснований на багаторазовій послідовній обробці поверхні носія модифікатором (найчастіше хлоридами або оксохлоридами металів, що наносяться) та паровою водою. Використання даного методу дозволяє створювати на поверхні дисперсного твердого тіла металоксидний шар із заданою структурою та складом.

Незважаючи на те, що з використанням методу молекулярного нашарування отримано ряд нанесених оксидних систем (титан-, ванадій-, хроммісні кремнеземи, змішані металоксидні системи та ін.), кількість робіт, присвячених синтезу молібденмісних кремнеземів, не дуже велика і обмежена використанням як носія пористої модифікації  $\text{SiO}_2$  - силікагелю, так і модифікатора - пентахлориду молібдену. Механізм формування молібденоксидного шару на поверхні високодисперсного пірогенного кремнезему вивчено недостатньо. Невідомі особливості хемосорбції галогенідів молібдену, зокрема оксотетрахлориду молібдену на поверхні кремнезему різного ступеню дегідратації, термічна стійкість продуктів хемосорбції.

Вивчення особливостей нанесення молібдену на поверхню часток високодисперсного пірогенного кремнезему складає необхідну основу для цілеспрямованого синтезу молібденмісних кремнеземів, технології їх отримання з подальшим застосуванням як перспективних каталізаторів реакцій диспропорціонування олефінів, гідрокрекінгу,

гідрування, селективного окислення різноманітних органічних сполук тощо.

Метою дисертаційної роботи є вивчення хімічних реакцій в процесі отримання молібденвмісного високодисперсного пірогенного кремнезему на всіх стадіях синтезу. Особлива увага приділена з'ясуванню умов і встановленню особливостей хемосорбції оксотетрахлориду та пентахлориду молібдену на поверхні дисперсного кремнезему, вивченню термічної та гідролітичної стійкості привитих молібденхлоридних груп.

Основні завдання роботи:

1. Дослідження термічної стійкості привитих молібденхлоридних груп  $\equiv\text{SiOMoOCl}_3$  та  $\equiv\text{SiOMoCl}_4$  в поверхневому шарі дисперсного пірогенного кремнезему.

2. Вивчення механізму деполімеризації поверхневого шару частинок дисперсного кремнезему при його модифікуванні паром  $\text{MoOCl}_4$  та  $\text{MoCl}_5$ .

3. Дослідження особливостей зміни будови молібденоксидного шару на поверхні пірогенного кремнезему при термовакуумній обробці модифікованих зразків.

Наукова новизна. Встановлено закономірності хемосорбції оксотетрахлориду і пентахлориду молібдену на поверхні високодисперсного пірогенного кремнезему.

Вперше показано, що привиті молібденхлоридні групи  $\equiv\text{SiOMoOCl}_3$  та  $\equiv\text{SiOMoCl}_4$  є термічно нестійкими і розкладаються з утворенням хлорсилільних груп та відповідних оксохлоридів молібдену. Одержано прямі експериментальні докази протікання хімічних реакцій, які об'єднують процеси електрофільного та нуклеофільного заміщення в поверхневому шарі кремнезему.

Виявлено реакцію деполімеризації дисперсного кремнезему при газофазному модифікуванні оксотетрахлоридом та пентахлоридом молібдену, яка протікає за рахунок взаємодії модифікатора з силосановими зв'язками поверхні  $\text{SiO}_2$ . Показано, що деструкція матриці кремнезему супроводжується утворенням тетрахлориду кремнію.

Показано, що привиті молібден(V)хлоридні групи є гідролітично нестійкими і при гідролізі руйнуються з утворенням молібденової сині. Цей процес супроводжується регідратацією та регідроксилюванням поверхні пірогенного кремнезему.

Встановлено закономірності зміни будови поверхневого молібден(VI)оксидного шару при термовакuumній обробці. Показано, що деполімеризація та диспергування нанесеної молібденоксидної фази при термовакuumуванні супроводжується її закріпленням на поверхні веросилу за рахунок взаємодії з силанольними групами. При цьому не відбувається зміни валентного стану іонів молібдену.

Практичне значення та рівень реалізації, впровадження наукових розробок. Отримані експериментальні результати можуть бути використані для синтезу на поверхні пірогенного кремнезему молібденвмісних нанесених систем. Вивчені основні закономірності хемосорбції оксотетрахлориду та пентахлориду молібдену на поверхні дисперсного кремнезему, формування молібденоксидного шару в умовах, які не призводять до зміни дисперсності та структури носія. Вивчені механізм та умови проведення процесів, що супроводжують модифікування поверхні носія - розкладання привитих груп, хлорування поверхні, деполімеризація матриці кремнезему.

Приведені результати суттєво розширюють та доповнюють

традиційні уявлення про процеси формування молибденоксидного шару на поверхні високодисперсного пірогенного кремнезему.

Апробація роботи. Результати роботи були представлені у вигляді тез доповіді на IV-му хімічному конгресі США (New York, USA, 1991).

Публікації. Основні наукові результати викладені у 6 статтях та тезах і доповіді.

Структура та обсяг роботи. Дисертація містить огляд літератури (глава I), опис об'єктів та способи газо- та рідкофазного модифікування кремнезему, обладнання, прилади, методи дослідження та аналізу, що використовувались в дисертаційній роботі (глава 2), результати дослідження хемосорбції оксотетрахлориду та пентахлориду молибдену на поверхні пірогенного кремнезему (глава 3), вивчення термічної стійкості привитих молибден(V та VI)хлоридних груп (глава 4), особливостей газофазного модифікування пірогенного кремнезему оксотетрахлоридом та пентахлоридом молибдену (глава 5), вивчення гідролітичної стійкості привитих молибден(V)хлоридних груп та зміни будови молибденоксидного шару на поверхні пірогенного кремнезему при термовакуумній обробці модифікованих зразків (глава 6).

Робота викладена на 117 сторінках машинописного тексту, містить I таблицю, 24 рисунки та список літератури в 152 найменувань.

Конкретний особистий вклад дисертанта в розробку наукових результатів. Весь обсяг експериментальної роботи, а також обробка та аналіз одержаних результатів виконано дисертантом.

Методологія, методи дослідження. Об'єктом дослідження був високодисперсний пірогенний діоксид кремнію. Для

дослідження хімічних перетворень на поверхні кремнезему в роботі використано інфрачервону, електронну спектроскопію та спектроскопію ЕПР, хімічний аналіз.

### СТИСЛИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

#### Взаємодія хлоридів та оксохлоридів молибдену з пірогенним кремнеземом.

Модифікування дисперсного кремнезему оксотетрахлоридом молибдену ( $\text{MoOCl}_4$ ) проводили із газової фази (сублімація модифікатора в вакуумі при підвищеній температурі).

Відомо, що найбільш реакційно здатними центрами поверхні кремнезему по відношенню до електрофільних реагентів, в тому числі і до  $\text{MoOCl}_4$ , є силанольні групи. Тому висновок про перебіг взаємодії між  $\text{MoOCl}_4$  та поверхнею кремнезему робили за зміною інтенсивності в ІЧ-спектрі смуги поглинання  $3750 \text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням силанольних груп. Як показано на рис. 1, контакт зразка пірогенного кремнезему із оксотетрахлоридом молибдену при 360 К призводить до зникнення смуги поглинання  $3750 \text{ см}^{-1}$  в ІЧ-спектрі  $\text{SiO}_2$ . Такі зміни в спектрі свідчать про повне заміщення поверхневих силанольних груп в результаті реакції з модифікатором в даних умовах.

Враховуючи те, що відстань між сусідніми силанольними групами на поверхні кремнезему, дегідратованого при температурі вище 673 К, дорівнює 0,6 - 0,7 нм, а відстань між атомами хлору в молекулі оксотетрахлориду молибдену не перевищує 0,46 нм, можна запропонувати таку схему перебігу реакції:



В електронному спектрі дифузного відбиття зразка кремнезему після модифікування оксотетрахлоридом молібдену з'явилися асиметричні смуги поглинання з максимумами при 27000, 25000 і 18000  $\text{см}^{-1}$ . Ці смуги не можуть бути віднесені

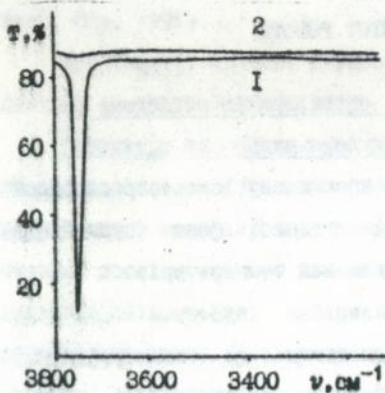


Рис.1. ІЧ-спектри пірогенного кремнезему, дегідратованого при 1073 К (I) і модифікованого  $\text{MoOCl}_4$  або  $\text{MoCl}_5$  (2).

тільки до поглинання оксотетра- чи диоксодихлориду молібдену, тому що для цих сполук, згідно з літературними даними, характерні смуги поглинання впадають в інших областях спектру. Тому можна припустити, що ці смуги поглинання відносяться до поглинання привитих груп  $\equiv\text{Si-O-MoOCl}_3$ .

Таким чином, за допомогою методів ІЧ- та електронної спектроскопії показано, що хемосорбція оксотетрахлориду молібдену на поверхні пірогенного кремнезему при 350 К в вакуумі супроводжується утворенням привитих молібденхлоридних груп  $\equiv\text{Si-O-MoOCl}_3$ .

Для порівняння впливу умов проведення процесу на механізм взаємодії пентахлориду молібдену ( $\text{MoCl}_5$ ) з поверхнею  $\text{SiO}_2$  та будову привитих груп синтез молібденмісного кремнезему проводився двома методами. Перший метод - газофазний, а

другий - рідкофазний, оснований на обробці поверхні носія розчином пентахлориду молібдену в чотирихлористому вуглеці.

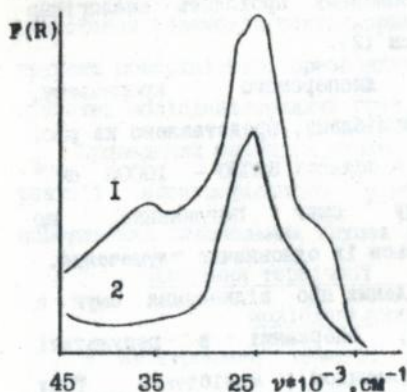


Рис.2. Електронні спектри кремнезему, модифікованого  $\text{MoOCl}_4$  (1) і  $\text{MoCl}_5$  (2).

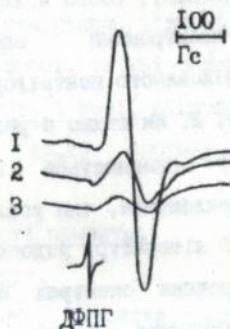
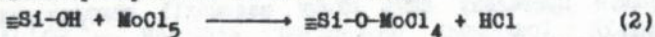


Рис.3. Спектри ЕПР зразків  $\text{SiO}_2$ , модифікованого  $\text{MoCl}_5$  і вакуумованого при 300 К (1), при 523К (2) та при 673К (3)

Отримані результати, як і очікувалось, показали можливість закріплення молібдену на поверхні кремнезему при газо- та рідкофазному модифікуванні. Процес закріплення відбувається завдяки взаємодії модифікатора із силанольними групами поверхні. ІЧ-спектр кремнезему, модифікованого пентахлоридом молібдену, аналогічний ІЧ-спектру кремнезему, модифікованого оксотерахлоридом молібдену, який представлено на рисунку 1.

Враховуючи топографію поверхні носія та геометричні розміри молекули пентахлорида молібдену (відстань  $\text{O1-Mo-O1}$  не перевищує 0,44 нм), можна вважати, що процес закріплення модифікатора протікає за такою схемою:



Пентахлорид молібдену, як розчинений в чотирихлористому

вуглеці, так і сублимований при підвищеній температурі, знаходиться у вигляді мономерних молекул, тому процес рідкофазного модифікування кремнезему проходить аналогічно газофазному, тобто згідно схеми (2).

Електронний спектр дисперсного кремнезему, модифікованого пентахлоридом молібдену, представлено на рис. 2, кр. 2. Як видно з рисунку, в області  $30000 - 10000 \text{ см}^{-1}$  спектр складається з ряду смуг поглинання, що перекриваються, чим ускладнюється їх однозначне тлумачення.

В літературі недостатньо даних про віднесення смуг в електронних спектрах зразків, одержаних в результаті модифікування носія пентахлоридом молібдену. Тому інтерпретація спектру базується на його порівнянні з приведеними в літературі спектральними характеристиками різних індивідуальних молібденхлоридних сполук. Зокрема, виходячи із спектрів сполук п'ятивалентного молібдену, які містять в своєму складі оксоаніон  $[\text{MoOCl}_4]^-$ , смуга поглинання з максимумом  $25500 \text{ см}^{-1}$  може бути віднесена до поглинання привитих груп  $=\text{SiOMoCl}_4$ . Вказана смуга поглинання відсутня в спектрах  $\text{MoCl}_5$ , зареєстрованих в різних умовах, що підтверджує утворення привитих молібденхлоридних груп при хемосорбції пентахлориду молібдену.

Спектри ЕПР зразків кремнезему, модифікованого газо- та рідкофазним методом, співпадають (рис. 3, кр.1). Параметр сигналу ( $g=1,948$ ) вказує на його належність до іону  $\text{Mo}^{5+}$ . Порівняння отриманих даних з літературними даними дозволяє зробити висновок про те, що параметри сигналу ЕПР модифікованого зразка найближчі до іону  $[\text{MoOCl}_4]^-$ , що підтверджує приведену вище схему взаємодії пентахлориду молібдену з кремнеземом.

Таким чином, на основі отриманих даних встановлено, що газофазна взаємодія оксотетрахлориду молібдену та газо- і рідкофазна взаємодія пентахлориду молібдену з силанольними групами поверхні  $\text{SiO}_2$  призводить до утворення відповідних привитих молібденхлоридних груп  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{MoOCl}_3$  та  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{MoCl}_4$ .

Приведений механізм взаємодії  $\text{MoOCl}_4$  і  $\text{MoCl}_5$  відповідає реакції електрофільного заміщення ( $\text{S}_{\text{E}}1$ ) протону в поверхневих силанольних групах  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ .

#### Вивчення термічної стійкості привитих молібденхлоридних груп.

В електронному спектрі дифузного відбиття зразка кремнезему, модифікованого оксотетрахлоридом молібдену і вакуумованого при кімнатній температурі, спостерігається інтенсивні смуги поглинання 27000, 25000, 18000  $\text{cm}^{-1}$  і широка смуга поглинання в області 42000-32000  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4а, кр. 1). Підвищення температури вакуумування до 473 К призводить до значного зменшення інтенсивності всіх смуг поглинання (рис. 4а, кр.2). Зразок при цьому з червоно-коричневого стає практично безбарвним. Подальше підвищення температури призводить до ще більшого зменшення інтенсивності смуг поглинання, і при температурі вакуумування 1073 К спектр модифікованого зразка практично співпадає із спектром вихідного кремнезему (рис. 4а, кр. 4).

В електронному спектрі дифузного відбиття зразка кремнезему, модифікованого пентахлоридом молібдену і вакуумованого при 300 К, спостерігається інтенсивна смуга поглинання 25500  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4б, кр. 1). Дві слабкі смуги поглинання, які проявляються у вигляді плечей біля 27500 і 21200  $\text{cm}^{-1}$ , належать поглинанню незначної кількості адсорбованого  $\text{MoCl}_5$ . Підвищення температури вакуумування

приводить до зменшення інтенсивності червоно-коричневого забарвлення модифікованого зразка. Одночасно в електронному спектрі відбувається значне зменшення інтенсивності всіх смуг поглинання (рис. 4б, кр. 2).

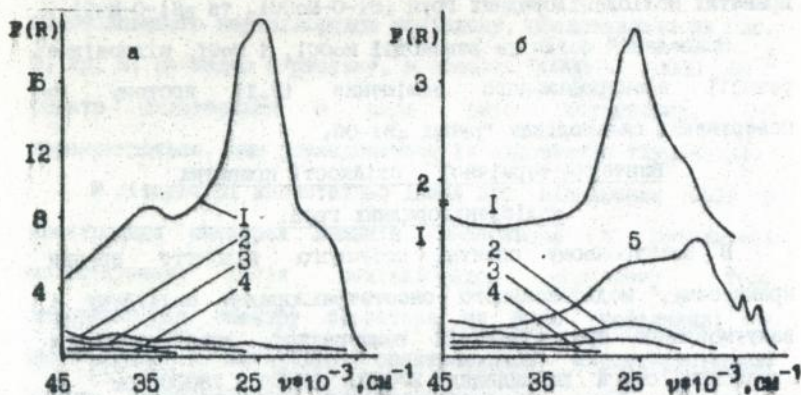


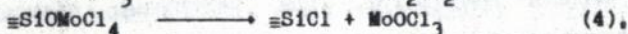
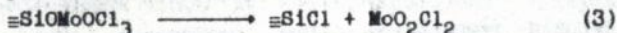
Рис.4. Електронні спектри кремнезему, модифікованого  $\text{MoOCl}_4$  (а) і  $\text{MoOCl}_5$  (б) та вакуумованого при 300 К (1), 473 К (а2), 523 К (б2), 673 К (3), 1073 К (4); (б5) - зразок нагрітий до температури 523 К без вакуумування.

Електронний спектр зразка, вакуумованого при 1073 К, практично співпадає із спектром вихідного кремнезему (рис. 4б кр. 4). Аналогічні зміни спостерігаються також і в спектрах ЕПР (рис. 3, кр. 2,3).

За даними хімічного аналізу встановлено, що підвищення температури вакуумування модифікованих оксотетрахлоридом і пентахлоридом молібдену зразків кремнезему призводить до зменшення концентрації іонів молібдену на поверхні носія (таблиця I).

Отримані результати свідчать про те, що привиті молібденхлоридні групи  $\text{=SiOMoOCl}_3$  і  $\text{=SiOMoCl}_4$  в термічно нестійкими і при підвищенні температури вакуумування

перегрупувуться за схемами:



з утворенням хлорсилільних груп  $\equiv\text{SiCl}$  та відповідних летких оксохлоридів молібдену, які видаляються з поверхні кремнезему.

Таблиця I. Вплив температури вакуумування на вміст молібдену в поверхневому шарі пірогенного кремнезему.

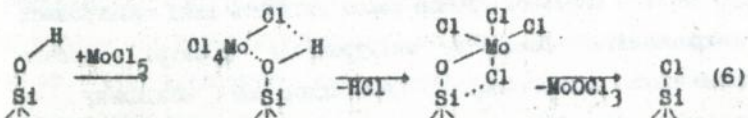
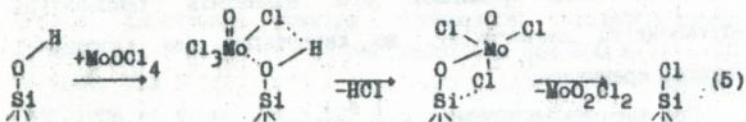
$T_{\text{Вак.}}, \text{ К}$	300	473	523	673	1073
$C_{\text{Mo}^{6+}} \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	0,15	0,05	-	0,04	0,03
$C_{\text{Mo}^{5+}} \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	0,17	-	0,04	0,03	0,01

Утворення хлорсилільних груп  $\equiv\text{SiCl}$  в результаті реакцій 3 і 4 доведено прививкою при кімнатній температурі н-бутанолу та діетиламіну, що характерно для хлорованої поверхні кремнезему.

Про перебіг перегрупування привитих молібденхлоридних груп за вище вказаною схемою також свідчать дані електронної спектроскопії. Так, в електронному спектрі зразка кремнезему, модифікованого пентахлоридом молібдену та нагрітого при 523 К без вакуумування, спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання в області 32000-18000  $\text{см}^{-1}$ . Проте в області 15000-12000  $\text{см}^{-1}$  з'являються малоінтенсивні смуги поглинання 14400 і 12800  $\text{см}^{-1}$ , та більш інтенсивна смуга 18800  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4б, кр. 5) які, згідно з літературними даними, характерні для хлороко-комплексів молібдену (V). Поява в спектрі цих смуг поглинання пов'язана з тим, що при термічній обробці модифікованих зразків кремнезему без вакуумування видалення

продуктів розкладу привитих груп ускладнюється. Це вказує на те, що привиті групи розкладаються не під час реакції, а при більш високій температурі. При наступному підвищенні температури обробки відмінності в спектрах зникають.

Таким чином, встановлено, що взаємодія оксотетра- та пентахлориду молібдену з силанольними групами поверхні кремнезему, яка відбувається шляхом електрофільного заміщення протону (механізм  $S_N1$ ), не завершується утворенням привитих молібденхлоридних груп. Термовакuumна обробка призводить до перегрупування привитих груп з утворенням хлорсилільних груп та летких оксохлоридів молібдену, які видаляються з поверхні кремнезему. Кінцевий результат взаємодії оксотетра- та пентахлориду молібдену з поверхнею кремнезему відповідає реакції нуклеофільного заміщення силанольної групи (механізм  $S_N1$ ):



Травлення поверхневого шару часток дисперсного кремнезему в процесі хемосорбції  $\text{MoOCl}_4$  та  $\text{MoCl}_5$ .

Метод ІЧ-спектроскопії є потужним засобом вивчення процесів, які проходять в поверхневому шарі кремнезему. Проте цей метод не завжди можна використати для вивчення активних центрів поверхні  $\text{SiO}_2$ . Зокрема, участь поверхневих силоксанових зв'язків в хімічних реакціях при модифікуванні

кремнезему неможливо безпосередньо контролювати методом ІЧ-спектроскопії тому, що смуги поглинання поверхневих силоксанових зв'язків лежать в тій самій області ІЧ-спектру, що і смуги поглинання силоксанових зв'язків, які знаходяться в об'ємі глобули  $\text{SiO}_2$ , і їх неможливо ідентифікувати.

Ми зробили висновок про хімічні перетворення з участю силоксанових зв'язків  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  поверхні дисперсного кремнезему на основі непрямих даних - шляхом співставлення з поведінкою привитих до поверхні груп, які також містять силоксанові зв'язки. Для цього був використаний триметилхлорсилан, прививка якого призводить до утворення силоксанових зв'язків

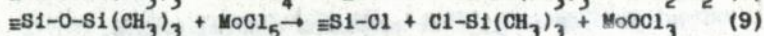
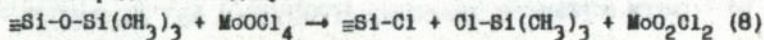


Інтенсивність смуг поглинання привитих метильних груп пропорційна кількості утворених силоксанових зв'язків і повинна зменшуватись при їх розщепленні в привитих групах.

Встановлено, що зразки кремнезему, який містить на поверхні привиті триметилсилільні групи, при газофазному модифікуванні  $\text{MoOCl}_4$  при 393 К або  $\text{MoCl}_5$  при 423 К набувають червоно-коричневого забарвлення. Подальше підвищення температури (423 К і 523 К, відповідно) призводить до знебарвлення модифікованих зразків кремнезему. Це пов'язано з видаленням молібдену з поверхні кремнезему та з відсутністю окислювально-відновних реакцій між привитими триметилсилільними групами і модифікаторами.

В ІЧ-спектрі зразка кремнезему з привитими триметилсилільними групами після обробки  $\text{MoOCl}_4$  та  $\text{MoCl}_5$  повністю зникають смуги поглинання метилсилільних груп (2970 і 2905  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис. 5, кр. 3). Це свідчить про заміщення привитих триметилсилільних груп. Враховуючи те, що піроліз

груп  $\equiv\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  відбувається при температурі вище 673 К, причиною видалення цих груп є їх взаємодія з оксотетра- чи пентахлоридом молібдену:



Утворення хлорсилільних груп підтверджується прививкою н-бутанолу при кімнатній температурі (рис. 5, кр. 4).

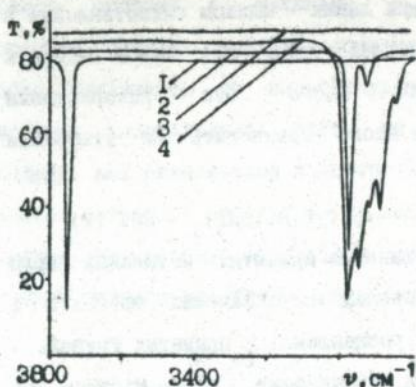
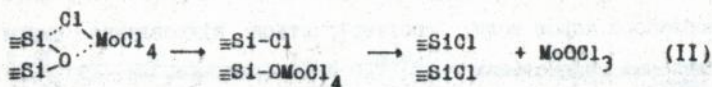
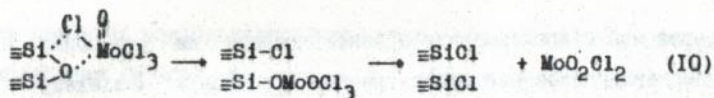


Рис. 5. ІЧ-спектри кремнезему, дегідратованого при 1073 К (1) і послідовно обробленого триметилхлорсиланом (2),  $\text{MoOCl}_4$  або  $\text{MoCl}_5$  в газовій фазі (3) та н-бутанолом (4).

Виходячи з отриманих експериментальних результатів можна припустити, що при газофазному модифікуванні кремнезему молекули  $\text{MoOCl}_4$  та  $\text{MoCl}_5$  можуть реагувати також із силосановими зв'язками поверхні  $\text{SiO}_2$ .

Це можна уявити собі таким чином: спочатку при газофазній взаємодії модифікаторів з силосановими зв'язками відбувається утворення привитих молібденхлоридних і хлорсилільних груп. Підвищення температури призводить до перегрупування молібденхлоридних груп з утворенням хлорсилільних груп і відповідних оксохлоридів молібдену, які видаляються з поверхні  $\text{SiO}_2$ :



Хімічний аналіз продуктів газофазного модифікування кремнезему оксотетра- та пентахлоридом молібдену свідчить про наявність кремнію серед продуктів реакції. Це вказує на те, що газофазна взаємодія молекул  $\text{MoOCl}_4$  та  $\text{MoCl}_5$  з кремнеземом не зупиняється на стадії утворення хлорованої поверхні (схеми I та II), а супроводжується травленням глобул пірогенного діоксиду кремнію з виділенням тетра-хлориду кремнію.

Таким чином, встановлено, що оксотетра- та пентахлорид молібдену можуть реагувати не тільки із силанольними групами поверхні високодисперсного кремнезему, а також із силосановими зв'язками поверхневого шару. В умовах надлишку модифікатора реакція з силосановими зв'язками призводить до утворення тетрахлориду кремнію, в результаті чого відбувається травлення глобул  $\text{SiO}_2$ .

Хімічні та структурні перетворення в поверхневому шарі кремнезему, модифікованого пентахлоридом молібдену.

Як було показано раніше, процес газо- та рідкофазного модифікування поверхні кремнезему пентахлоридом молібдену відбувається за однаковим механізмом. Однак, привертає увагу різне поведінка молібденвмісних зразків, отриманих цими двома методами, при обробці поверхні паром води.

Встановлено, що контакт з паром води зразків модифікованого  $\text{MoCl}_5$  кремнезему змінює забарвлення з червоно-коричневого до темно-синього. Характерне синє

забарвлення гідролізованих зразків вказує на утворення в поверхневому шарі нестехіометричних оксосполук молібдену - молібденових синей. При цьому в ІЧ-спектрі зразка, обробленого паром води, спостерігається відновлення смуги поглинання силанольних груп  $3750 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6а, кр. 3). Це свідчить про те, що гідроліз привитих молібденхлоридних груп супроводжується руйнуванням Si-O-Mo зв'язків з відновленням силанольних груп.

Слід зазначити, що для зразка кремнезему, модифікованого рідкофазним методом, процес відновлення силанольних груп при обробці паром води відбувається набагато швидше, ніж для зразка, одержаного газофазним методом. Так, для зразка кремнезему, модифікованого рідкофазним методом, відновлення силанольних груп при обробці паром води завершується за 15 хвилин (рис. 6а, кр. 3), тоді як для зразка кремнезему, модифікованого паром  $\text{MoCl}_5$ , за цей час не відбувається значного збільшення інтенсивності смуги поглинання  $3750 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6б, кр. 3). Тільки витримування зразка в парі води на протязі 5 діб відновлює інтенсивність смуги поглинання силанольних груп майже до вихідної величини (рис. 6б, кр. 4).

Такі відмінності можна пояснити різною будовою сполук молібдену, одержаних на поверхні кремнезему різними методами. Рідкофазне модифікування відбувається при порівняно низькій температурі, тому на поверхні носія присутні в основному привиті молібденхлоридні групи. Під час газофазної взаємодії, яка відбувається при більш високій температурі, привиті групи можуть частково розкладатись з утворенням хлорсилільних груп та оксотрихлориду молібдену. Тому процес гідролізу таких зразків зводиться до руйнування

як привитих молібденхлоридних груп, так і оксотрихлориду молібдену ( $\text{MoOCl}_3$ ) та груп  $\equiv\text{SiOCl}$ , гідроліз яких відбувається набагато повільніше, ніж гідроліз груп  $\equiv\text{Si-O-MoCl}_4$ .

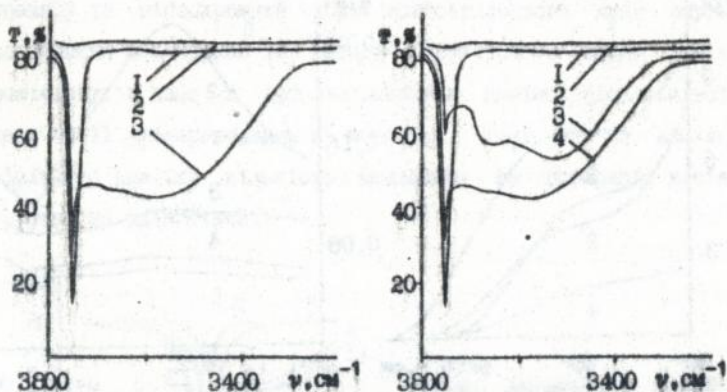


Рис. 6. ІЧ-спектри кремнезему, модифікованого  $\text{MoCl}_5$  із розчину в  $\text{CCl}_4$  (а) та з газової фази (б): 1-дегідратований  $\text{SiO}_2$ , 2- після реакції з  $\text{MoCl}_5$ , 3- напуск парів води (15 хв.), 4- напуск парів води (5 дів).

Таким чином, встановлено, що привиті на поверхні пірогенного кремнезему молібден(V)хлоридні групи є гідролітично настійкими. Обробка модифікованого зразка паровою водою призводить до регідратації та регідроксилювання поверхні носія. Швидкість цих процесів визначається способом прививки пентахлориду молібдену до поверхні кремнезему.

Нагрівання гідролізованих молібденвмісних зразків на повітрі при 723 К призводить до окислення сполук молібдену та утворення на поверхні кремнезему полімолібден(VI)оксидної фази (рис. 7а, 7б, кр. I). За допомогою методу ІЧ-спектроскопії встановлено, що формування цієї фази на супроводжується її закріпленням за рахунок взаємодії з силанольними групами поверхні носія.

В електронних спектрах модифікованих зразків кремнезему після вакуумування при 473 К відбувається незначне зменшення інтенсивності смуг поглинання з їх одночасним зміщенням в

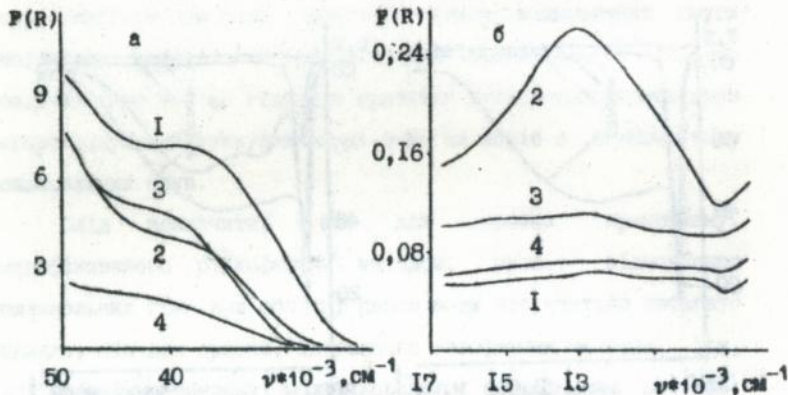


Рис.7. Електронні спектри молібденмісних зразків кремнезему, вакуумованих при 373 К (1), 473 К (2), 673 К (3), 1073 К (4).

сторону зменшення довжин хвиль (рис. 7а, кр. 2). При цьому в області  $14000-12000 \text{ см}^{-1}$  з'являється малоінтенсивна смуга поглинання (рис. 7б, кр. 2), зумовлена появою на поверхні незначної кількості іонів молібдену (V).

Підвищення температури вакуумування призводить до подальшого зменшення інтенсивності та зміщення смуг поглинання в УФ області спектру (рис. 7а, кр. 3). Також спостерігається зникнення смуги поглинання в області  $14000-12000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 7б, кр. 3). Це пов'язано з видаленням з поверхні носія адсорбованих молекул води. При цьому ускладнюється інтервалентний перенос електрону  $\text{Mo(V)} \leftrightarrow \text{Mo(VI)}$  і смуга в спектрі не проявляється.

Термовакuumування при 1073 К не призводить до зміни спектру в видимій області (рис. 7б, кр. 4), що свідчить про

відсутність процесу відновлення іонів молибдену в цих умовах.

Зменшення інтенсивності смуг поглинання в УФ області спектру та гіпсохромний зсув довгохвильового краю смуги поглинання пов'язаний із зміною структурного стану іонів молибдену, а саме з деполімеризацією полімолибденоксидної фази та її диспергуванням на поверхні, тому що за даними хімічного аналізу кількість молибдену на поверхні носія істотно не змінюється.

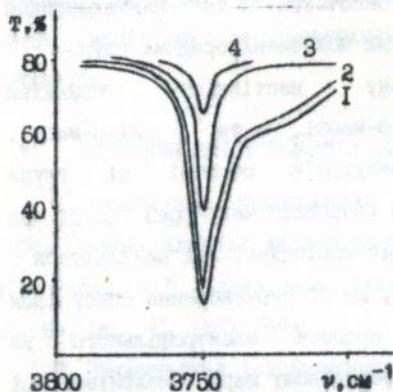


Рис.8. ІЧ-спектри молибденемісних зразків кремнезему, вакуумованих при 373 К (1), 473 К (2), 673 К (3), 1073 К (4).

В ІЧ-спектрах зразків кремнезему, який містить молибденоксидну фазу, при підвищенні температури вакуумування спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання силанольних груп (рис. 8). Це вказує на те, що диспергування полімолибденоксидної фази на поверхні супроводжується її закріпленням за рахунок взаємодії з групами  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ .

Таким чином, показано, що термовакуумування зразків кремнезему з нанесеною на поверхню  $\text{SiO}_2$  полімолибдатною фазою призводить до деполімеризації та диспергування

визначені фази на поверхні носія. Цей процес супроводжується закріпленням молібденоксидної фази на поверхні кремнезему за рахунок взаємодії з силанольними групами  $\equiv\text{Si-OH}$ , які утворюються при гідролізі привитих молібденхлоридних груп.

## ВИСНОВКИ

1. За допомогою ІЧ-, ЕСДВ та ЕПР-спектроскопії встановлено, що силанольні групи поверхні дисперсного кремнезему взаємодіють з оксотетра- та пентахлоридом молібдену з утворенням привитих молібденхлоридних груп.

2. Виявлено термічну нестійкість привитих молібденхлоридних груп  $\equiv\text{Si-O-MoOCl}_3$  та  $\equiv\text{Si-O-MoCl}_4$ . Встановлено, що при термовакуумній обробці ці групи перегруповуються з утворенням хлорсилільних груп  $\equiv\text{SiCl}$  та відповідних летких оксохлоридів молібдену, які видаляються з поверхні кремнезему. Показано, що ці перетворення описуються реакціями, які об'єднують процеси електрофільного та нуклеофільного заміщення в поверхневому шарі (механізми  $S_N1$  та  $S_Ni$ ).

3. Встановлено, що при газофазному модифікуванні дисперсного кремнезему оксотетра- та пентахлоридом молібдену модифікатор може реагувати не тільки з силанольними групами поверхні кремнезему, а також і з силоксановими зв'язками приповерхневого шару. Показано, що в умовах надлишку модифікатора реакція із силоксановими зв'язками призводить до утворення тетрахлориду кремнію  $\text{SiCl}_4$ .

4. Показано, що привиті молібденхлоридні групи є гідролітично нестійкими і при обробці модифікованого зразка паром води відбувається регідратація і регідроксилування

поверхні кремнезему. Швидкість цих процесів визначається способом прививки пентахлориду молибдену. Внаслідок гідролізу привитих молибденхлоридних груп на поверхні дисперсного кремнезему утворюється молибденокисна фаза нестехіометричного складу (молибденова синь).

5. Показано, що термовакuumування молибден(VI)вмісного кремнезему призводить до деполімеризації молибдатних груп в поверхневому шарі носія з їх закріпленням на поверхні кремнезему за рахунок взаємодії з силанольними групами. Знайдено, що в цих умовах не спостерігається відновлення іонів молибдену в поверхневому шарі модифікованого кремнезему.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:

1. Химические превращения в процессе взаимодействия  $\text{MoOCl}_4$  с поверхностью дисперсного кремнезема. /А.А. Гоменник, И.В. Бабич, Д.В. Плято, А.А. Чуйко //Журн. физ. хим. -1990. -Т. 64, №6. -С. 1662-1664.

2. Термическая устойчивость молибденхлоридных групп на поверхности пирогенного кремнезема. /А.А. Гоменник, И.В. Плято, И.В. Бабич, А.А. Чуйко //Журн. физ. хим. -1992. -Т. 66, №11. -С. 2903-2906.

3. Химические реакции на поверхности дисперсного кремнезема при газофазном модифицировании парами  $\text{MoOCl}_4$ . /Д.В. Плято, А.А. Гоменник, И.В. Бабич, А.А. Чуйко //Журн. физ. хим. -1993. -Т. 67, №12. -С. 2455-2458.

4. Особенности газо- и жидкофазного синтеза молибденсодержащих кремнезёмов. /А.А. Гоменник, И.В. Бабич, Д.В. Плято, А.А. Чуйко //Укр. хим. журн. -1993. -Т. 59, №3. -С. 269-272.

5. Химические реакции на поверхности дисперсного кремнезема при газофазном модифицировании парами  $\text{MoCl}_5$ . /Ю.В. Плюто, А.А. Гоменюк, И.В. Бабич, А.А. Чуйко //Коллоид. журн. -1993. -Т. 55, №6. -С. 85-89.

6. Химические реакции  $\text{MoCl}_5$  на поверхности дисперсного кремнезема. /Ю.В. Плюто, А.А. Гоменюк, И.В. Бабич, А.А. Чуйко //Доклады Российской Академии наук. -1993. - Т.328, №23. - С. 193-196.

7. Babich I.V., Gomenyuk A.A., Plyuto Yu.V. Studies of the reactions of  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WOCl}_4$  and  $\text{MoOCl}_4$  molecules chemically fixed on silica surface. // 202nd American Chemical Society Meeting and Fourth North American Chemical Congress, Colloid and Surface Chemistry Conference. Fundamental of Colloid and Interface Science, New York, USA, 1991.

Гоменюк А.А. Химические превращения оксотетрахлорида и пентахлорида молибдена в поверхностном слое пирогенного кремнезема.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.17- химия поверхности, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1995.

Защищается 7 научных работ, которые содержат исследование химических реакций в процессе получения молибден-содержащего высокодисперсного пирогенного кремнезема. Установлены основные особенности хемосорбции оксотетра- и пентахлорида молибдена на поверхности кремнезема. Показана возможность расщепления силоксановых связей поверхности кремнезема при газофазном модифицировании парами  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{MoCl}_5$ . Изучена термическая и гидролитическая устойчивость привитых молибденхлоридных групп  $\equiv\text{SiOMoOCl}_3$  и  $\equiv\text{SiOMoCl}_4$ .

Установлено, что привитые группы термически неустойчивы и при повышении температуры перегруппировываются с образованием хлорсилильных групп  $\equiv\text{SiCl}$  и соответствующих оксохлоридов молибдена. Предложен способ закрепления молибденооксидного слоя на поверхности кремнезема.

Gomenyuk A.A. Chemical transformations of molybdenum oxotetrachloride and pentachloride in surface layer of pyrogenic silica.

The candidate dissertation on academic degree in chemistry, speciality 02.00.17 - surface chemistry, Institute of surface chemistry of National Academy of Sciences, Ukraine, Kyiv, 1995.

Seven scientific articles deal with investigation of chemical reactions during preparation of molybdenum containing fine dispersed pyrogenic silica are defended. Main chemisorption peculiarities of molybdenum oxotetrachloride and pentachloride on silica surface were established. Splitting possibility of siloxane bindings of silica surface during modification of  $\text{MoOCl}_4$  and  $\text{MoCl}_5$  vapors was shown. Thermal and hydrolytic stability of grafted molybdenumchloride groups  $\equiv\text{SiOMoOCl}_3$  and  $\equiv\text{SiOMoCl}_4$  was studied. It has been established that grafted groups are thermally unstable and they may rearrange with formation of  $\equiv\text{SiCl}$  groups and corresponding molybdenum oxochloride under temperature increase. Grafting method of molybdena on silica surface has been proposed.

Ключові слова: оксотетрахлорид молибдену, пентахлорид молибдену, пірогенний кремнезем, хемосорбція.

Підп. до друку 13.11.05.

Формат 60x84/16. Папір офс. Офс.друк.

Ум.друк.арк. 0,9. Обл-вид.арк. 1,0. Тираж 100 прим. Зам.218.

---

Поліграфічна дільниця Інституту економіки НАН України,  
252011 м.Київ 11, вул. Панаса Мирного,26.



AB 33.662  
**AB 33.662**