

Галогенування та амінування поверхневого шару активованого вугілля

В.Є. Дюк¹, Л.М. Гріщенко¹, О.М. Задерко¹, Т.М. Безугла¹, О.В. Місчанчук²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Україна, 01601 Київ, вул. Володимирська, 60; тел: (044) 239-34-38;

²Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуїка НАН України,
Україна, 03680 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 424-11-35

Проведено бромовання і хлорування активованого вугілля марки СКН, досліджено хімічні й термодесорбційні властивості отриманих зразків. Встановлено, що галогенування приводить до введення в поверхневий шар СКН до 0,5 ммоль/г бромиду та 4,6 ммоль/г хлориду. Прищеплені галогени є гідролітично стійкими за температур 30–100 °С. Термодесорбція бромиду відбувається в температурному інтервалі 80–800 °С, хлориду – 400–800 °С у вигляді відповідних галогеноводнів. Показано, що бром і частина прищепленого хлориду (близько 25 %) хімічно активні й можуть бути заміщені на азотовмісні функціональні групи.

Активоване вугілля (АВ) завдяки великій питомій поверхні, розвиненій пористій структурі та хімічній стійкості у різних середовищах є перспективним матеріалом для адсорбції і каталізу [1]. Властивості АВ істотно залежать від функціональних поверхневих груп, які формуються під час його одержання або можуть бути введені в поверхневий шар модифікуванням [2]. Сучасні вимоги до вуглецевих носіїв, сорбентів і каталізаторів полягають у цілеспрямованій зміні їх фізико-хімічних властивостей, що досягається введенням у поверхневий шар специфічних груп. Важливим завданням є функціоналізація поверхневого шару вугілля галогено-, азото- та сірковмісними групами, які, на відміну від кисневмісних груп, змінюють кислотно-основні властивості поверхні в широкому інтервалі, можуть бути ефективнішими центрами адсорбції металів і металовмісних сполук. Поверхневі групи, що містять гетероатом, можна сформувати з використанням крайових С=C-груп графенових поліароматичних структур АВ. Крайові подвійні зв'язки є перспективними активними центрами в реакції приєднання бромиду [3].

Роботу присвячено вивченню взаємодії АВ з бромом і тетрахлоридом вуглецю, дослідженню властивостей отриманих галогеновмісних АВ. Розглянуто можливість використання синтезованих галогеновмісних прекурсорів для отримання азотовмісного АВ.

Матеріали і методи дослідження

За вихідний матеріал було взято синтетичне активоване вугілля СКН, отримане піролізом вінілпіридинового полімеру та подальшою активацією одержаного карбоніату. Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції було одержано ізотерму адсорбції азоту на поверхні СКН. Питому поверхню СКН визначали з ізотерми адсорбції, використовуючи метод БЕТ ($S_{\text{БЕТ}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$). Сумарний об'єм пор визначали за величиною адсорбції азоту при відносному тиску 0,95

($V_s = 0,47 \text{ см}^3/\text{г}$).

Бромували СКН за методиками, які не передбачають використання розчинників, що містять атоми галогену або можуть під час реакції утворювати галогеновмісні сполуки, здатні міцно адсорбуватися на поверхні АВ і в подальшому спотворювати результати аналізу.

Бромовання СКН: 5 г вихідного СКН обробляли 5 мл рідкого бромиду або 50 мл водного розчину, що містить 10 % бромиду і 15 % бромиду калію, за кімнатної температури протягом 1 год. Після бромовання зразок піддавали дії 200 мл 10%-го розчину оксалату калію до припинення виділення CO_2 . Осад відфільтровували, промивали водою до відсутності у промивних водах іонів Br^- , вакуумували за 80 °С протягом 2 год. Отримані зразки позначено як СКН- Br_2 та СКН- KBr_3 .

Оскільки хлорування насиченим водним розчином хлориду (хлорною водою) веде лише до окиснення поверхні [4], як хлорувальний агент застосовували тетрахлорид вуглецю, який не має окиснювальних властивостей [5].

Хлорування СКН: крізь зразок вихідного СКН (5 г), нагрітого до 450 °С, пропускали газову суміш $\text{Ar}-\text{CCl}_4$ протягом 1,5 год. Концентрація CCl_4 в потоці становила $2,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л, швидкість потоку аргону – 50 $\text{см}^3/\text{хв}$. Після проведення реакції зразок хлорованого вугілля (СКН- CCl_4) витримували в потоці аргону протягом 1 год, охолоджували до кімнатної температури.

З метою дослідження гідролітичної стійкості прищепленого галогену та визначення можливості проведення реакцій за його участю в поверхневому шарі АВ галогеновані зразки обробляли спиртово-водним розчином KOH , спиртовим розчином діетиламіну та водним розчином тіосульфату натрію протягом 40 хв за 110 °С. Далі зразки відмивали до нейтральної реакції промивних вод і висушували на повітрі за 120 °С.

Таблиця 1. Концентрація галогенів (C_{Hal}), CO- й CO₂ поверхневих центрів і результати обробки основами галогенованих зразків СКН

Зразок	Δm , г/г	C_{Hal} , ммоль/г	$C(\text{CO})$, ммоль/г	$C(\text{CO}_2)$, ммоль/г	Основа	ΔC_{Hal} , %
СКН	0,03	–	0,25	0,10	–	–
СКН-KBr ₃	0,13	0,42	1,89	0,16	MeNH ₂	49
					Na ₂ S ₂ O ₃	61
СКН-Br ₂	0,10	0,44	1,62	0,17	MeNH ₂	50
					Na ₂ S ₂ O ₃	52
СКН-CCl ₄	0,16	4,58	1,93	0,98	MeNH ₂	77
					KOH	57

Заміщення галогену на залишки амінів: зразок СКН-Br₂, СКН-KBr₃ або СКН-CCl₄ (1 г) заливали 20%-м спиртовим розчином аміну і нагрівали в автоклаві протягом 12 год. за температури 110 °С. Після цього вугілля промивали водою, розбавленим розчином соляної кислоти для видалення фізично сорбованого аміну, 10%-м розчином Na₂CO₃ для відновлення основного стану поверхневих аміногруп, потім знову водою до нейтральної реакції промивних вод і висушували на повітрі за 120 °С. Для модифікування використовували такі аміни: етилендіамін (En), діетиламін (Et₂N), сульфоланілетилендіамін (SuEn), моноетаноламін (MEA), піперазин (Pi). Відповідні позначення амінів використано в назвах амінованих зразків, наведених у табл. 2.

Вміст галогену у зразках визначали методом Фольгарда з попереднім переведенням зразка в розчинну форму сплавленням його з NaOH в присутності NaNO₃ [6]. Термодесорбційні дослідження проводили з використанням методів термогравіметричного аналізу і термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною реєстрацією газоподібних продуктів (ТГА-ТПДІЧ). Дослідження проводили у середовищі аргону в температурному інтервалі 30–800 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції (CO, CO₂). Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) досліджено температурні інтервали та продукти розкладання галогеновмісних груп.

Результати досліджень та їх обговорення

Методом хімічного аналізу встановлено (табл. 1), що кількість прищепленого бромованого (C_{Hal}) слабко залежить від використаного бромувального агента і становить 0,42–0,44 ммоль/г. При хлоруванні СКН кількість прищепленого хлору дорівнює 4,58 ммоль/г.

Аналіз даних ТПДМС показав, що в мас-спектрах СКН-Br₂ й СКН-KBr₃ найбільшу інтенсивність серед бромовмісних продуктів десорбції мають фрагменти з m/z 80 і 82 (містяться в однакових кількостях), що вказує на десорбцію HBr. Інтенсивності фрагментів з m/z 79 і 81 (атоми бромованого) істотно (в 2–3 рази) менші за інтенсивність виділення HBr, що свідчить про утворення атомів бромованого в результаті розриву зв'язку Н-Br після

десорбції з поверхні. Мас-спектри бромованих зразків не містять сигналів з m/z 158, 160 і 162, які відповідають Br₂. Отже, для бромованих зразків основним продуктом деструкції бромовмісного поверхневого шару є HBr. Він виділяється в двох температурних інтервалах: 170–450 і 500–800 °С з максимумами за 250 ± 20 і 620 ± 20 °С.

Методом ТПДМС встановлено, що деструкція хлоровмісних груп у поверхневому шарі СКН-CCl₄ відбувається за температур, вищих за 400–450 °С, з утворенням HCl (m/z 36 і 38). В мас-спектрах СКН-CCl₄ відсутній молекулярний хлор, а атомарний хлор виділяється значно менш інтенсивно і симбатно до виділення HCl.

Отже, деструкція бромовмісних й хлоровмісних поверхневих груп, незважаючи на істотно різні умови хлорування та бромовання, відбувається з утворенням галогеноводню.

На рис. 1 наведено одержані методом ТГА-ТПДІЧ температурні залежності зміни маси й виділення основних продуктів розкладання (CO, CO₂) поверхневих груп для вихідного бромовмісного й хлоровмісного СКН. Крім оксидів вуглецю, з поверхні зразків відбувається десорбція фізично сорбованої води, про що свідчить істотний ефект зміни маси з максимумом при 100 °С.

Для вихідного СКН (рис. 1, а) спостерігається відносно невелика загальна втрата маси (Δm) в усьому температурному інтервалі, що свідчить про невисоку концентрацію поверхневих кисневмісних груп. Виділяється CO₂ в температурному інтервалі 250–750 °С, однак у сумі C(CO₂) не перевищує 0,10 ммоль/г, що відповідає дуже незначним концентраціям поверхневих карбоксильних, ангідридних і лактонних груп. CO масою 0,25 ммоль/г виділяється за температур, вищих за 500 °С, що вказує на наявність у поверхневому шарі лише високотемпературних СО-центрів (фенольних груп).

Для бромованих зразків (рис. 1, б) в температурному інтервалі 170–450 °С Δm збільшується в 2–4 рази порівняно з вихідним СКН, що разом зі встановленим виділенням HBr за цих температур свідчить про деструкцію бромовмісних поверхневих груп.

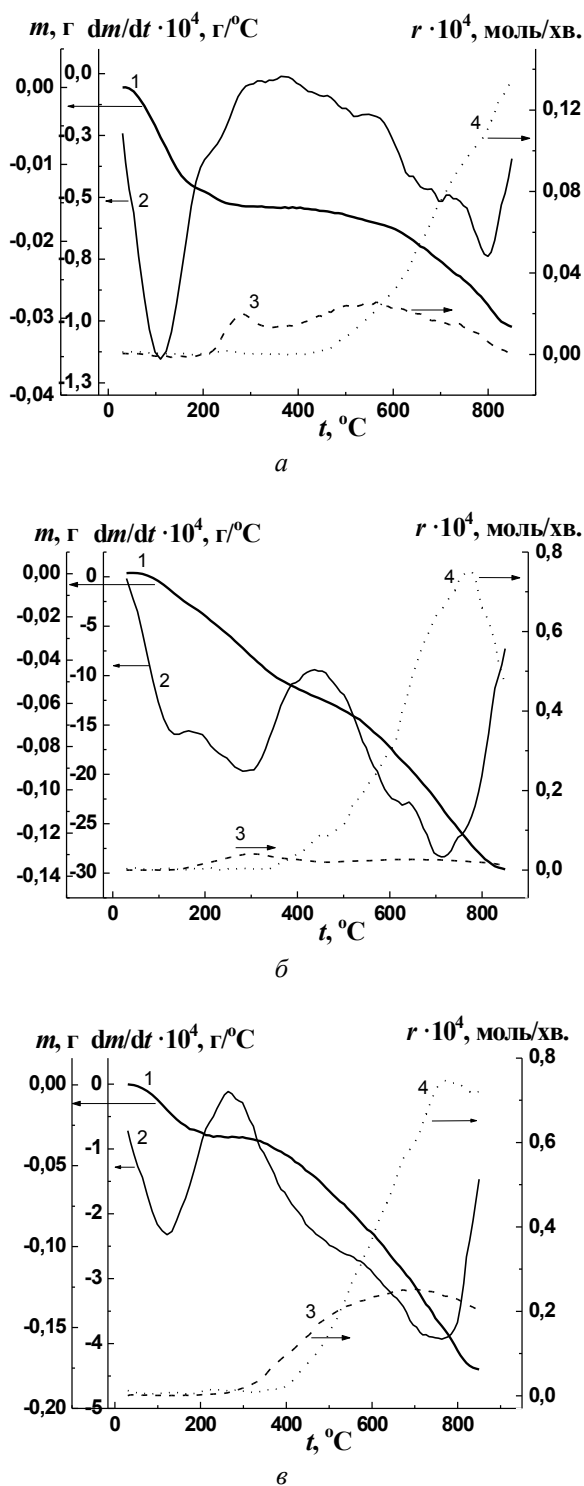


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2), швидкості виділення CO_2 (3) та CO (4) для СКН (а), СКН- KBr_3 (б), СКН- CCl_4 (в)

Кількість HBr , яка десорбується за цих температур, визначали як різницю між загальною втратою маси та масою, що відповідає вмісту CO_2 -центрів (карбоксільні групи), які також розкладаються в цьому температурному інтервалі. Розрахована концентрація бромиду, що десорбується з поверхні СКН- KBr_3 або СКН- Br_2 в температурному інтервалі 170–450 °С, складає 0,20–

0,24 ммоль/г, що відповідає приблизно половині від загальної кількості бромиду в цих зразках.

Методом ТГА–ТПДІЧ встановлено також, що порівняно з вихідним СКН для СКН- KBr_3 та СКН- Br_2 відбувається дуже невеликий приріст CO_2 -центрів і, навпаки, значне зростання (в 5–7 разів) $\text{C}(\text{CO})$, що свідчить про паралельне окиснення поверхні зразків з утворенням фенольних груп [7].

Для СКН- CCl_4 характерне збільшення Δm більш як у 2 рази за рахунок додатково сформованих високотемпературних (>400 °С) кисневмісних груп порівняно з вихідним СКН (рис. 1, в). Згідно з температурними інтервалами, виділення CO та CO_2 , сформованими CO -центрами є фенольні групи, а CO_2 -центрами – лактонні групи [7]. На відміну від СКН- KBr_3 й СКН- Br_2 , кисневмісні групи на поверхні СКН- CCl_4 формуються за механізмом старіння зразків, що включає взаємодію кисню повітря з найактивнішими ділянками поверхні зразка вже після завершення реакції хлорування. Кількість хлору, який може бути термічно елімінований у температурному інтервалі до 800 °С (різниця між загальною втратою маси і масою CO й CO_2), становить близько 1,3 ммоль/г. Елімінування лише частини хлору (близько 28 %) від кількості, визначеної хімічним аналізом (4,58 ммоль/г), вказує на значну термічну стійкість хлоромісних поверхневих груп. Значний вміст прищепленого хлору та його високу термічну стійкість можна пояснити утворенням поверхневих CCl_3 -груп. Підтвердженням можливості формування саме таких поверхневих центрів є експериментально встановлений термічний гомоліз тетрахлориду вуглецю з утворенням $\bullet\text{Cl}$ та $\bullet\text{CCl}_3$ радикалів [8–10], що здатні приєднуватися за місцем подвійного зв'язку АВ з утворенням Cl - та CCl_3 -групи в однакових кількостях. Як відомо [11], при обробці тетрахлоридом вуглецю чи іншими тетрагалогенідами вуглецю деяких сполук із подвійним зв'язком в умовах, що сприяють радикальному перебігу реакції, утворюються галогенопохідні, які містять галоген і трихлорметильну групу при насиченому зв'язку.

Дослідження можливості використання галогенованих СКН як прекурсорів для подальших синтезів включало вивчення гідролітичної стійкості прищепленого бромиду та хлору. Встановлено, що за тривалого зберігання зразків за кімнатної температури на повітрі вміст галогенів у них не змінюється. Галогеновані зразки не гідролізували також і при нетривалому кип'ятінні (15 хв) у воді, що вказує на достатню стійкість прищепленого галогену. Визначено, що після обробки 20%-ми водними розчинами слабких основ різної природи (метиламін або тіосульфат натрію) протягом 40 хв за 100 °С в зразках залишається ($\Delta\text{C}_{\text{Hal}}$) 50–60 % бромиду та близько 75 % хлору (табл. 1). При обробці СКН- CCl_4 спиртово-водним розчином гідроксиду калію протягом 40 хв відщеплюється більшість галогену, ймовірно, внаслідок додаткового гідролізу частини

Таблиця 2. Результати термогравіметричного аналізу зразків СКН, модифікованих амінами

Зразок	t_{\max} , °C	Δm_N , г/г	C_N , ммоль/г
СКН-Br ₂ -En	310±10	0,032	0,33
СКН-Br ₂ -Et ₂ N	295±10	0,046	0,42
СКН-KBr ₃ -Et ₂ N*	330±10	0,045	0,41
СКН-Br ₂ -MEA	330±10	0,071	0,73
СКН-Br ₂ -Pi	295±10	0,027	0,22
СКН-Br ₂ -SuEn	320±10	0,106	0,49
СКН-CCl ₄ -En	300±10	0,037	0,38
СКН-CCl ₄ -Et ₂ N	300±10	0,046	0,42
СКН-CCl ₄ -MEA	280±10	0,067	0,69
СКН-CCl ₄ -Pi	315±10	0,041	0,33
СКН-CCl ₄ -SuEn	290±10	0,130	0,61

* Для одержання СКН-Br-Et₂N було використано зразок СКН-KBr₃, оброблений розчином Na₂S₂O₃, (продукт I) та в подальшому проведено обробку діетиламіном протягом 12 год

трихлорметильних груп. Отже, незалежно від природи розчинника (вода, спирт) й основи з поверхні галогенованих зразків відщеплюється близько половина бромів та лише близько 25 % хлору.

Отримані дані можна пояснити існуванням двох форм прищепленого галогену, властивості яких описує схема 1. Як впливає зі схеми, від галогенованого СКН (I) внаслідок нетривалої дії основи (NHRR') відщеплюється частина галогену (половина бромів і чверть хлору) у вигляді галогеноводню (друга стадія схеми) з утворенням продукту (II), що містить один атом бромів, або CCl₃-групу.

Так само близько половини бромів може відщепитись у вигляді HBr при нагріванні бромованого СКН до 250–290 °C, що підтверджено методами ТПДМС і ТГА–ТПДЧ. Ймовірно, частина бромів відщеплюється за невисоких температур за іонним механізмом, а інша частина – за високих температур за радикальним меха-

нізмом. Відщеплення молекул HCl також можливе при нагріванні, однак для цього потрібні дещо вищі температури. Деструкція CCl₃-груп при нагріванні до 800 °C практично не відбувається, що обумовлено їхньою високою термічною стійкістю [12]. Половина бромів і чверть хлору видаляється порівняно легко внаслідок відновлення подвійного зв'язку C=C, який входить до загальної системи спряжених зв'язків вуглецевої матриці. Така поведінка подвійного зв'язку є доволі типовою для органічних речовин і полімерів, подвійний зв'язок у молекулах яких спряжений з карбонільною групою, ароматичним ядром або іншим π-донорним центром [13]. Механізм процесу полягає у відщепленні протона від атома вуглецю, сусіднім з атомом вуглецю, з'єднаним із галогеном, та утворенні карбаніона, стабілізованого внаслідок делокалізації заряду на великій площі вуглецевої матриці [14].

Тривала обробка (12 год) зразків СКН-Br₂, СКН-KBr₃, СКН-CCl₄ спиртовими розчинами амінів при нагріванні призводить до повного вилучення бромів й часткового (20–50 %) вилучення хлору з поверхневого шару АВ (дані хімічного аналізу). Характерною ознакою температурних залежностей втрати маси амінованих зразків (рис. 2) є наявність двох інтервалів втрати маси (крім виділення води): низькотемпературного (200–400 °C) та високотемпературного (> 500 °C). За низькотемпературним ефектом втрати маси було розраховано масу десорбованого аміну (Δm_N). Температура максимальної швидкості десорбції прищеплених амінів (t_{\max}) становить 300±20 °C і не залежить від використаного аміну та прекурсора (табл. 2). Визначені температури істотно перевищують температури кипіння амінів, що свідчить про хімічне закріплення аміну на поверхні. Поверхневі концентрації нанесених амінів (C_N) розраховано за ефектами зменшення маси внаслідок десорбції амінів (Δm_N) у температурному інтервалі 170–400 °C (табл. 2). Поверхневі концентрації прищеплених амінів, як і температури їх деструкції, не залежать від природи аміну та його молекулярної маси. Цей факт також підтверджує ковалентне прищеплення амінів до поверхні СКН. Високотемпературний інтервал втрати маси відповідає деструкції фенольних і CCl₃-груп.

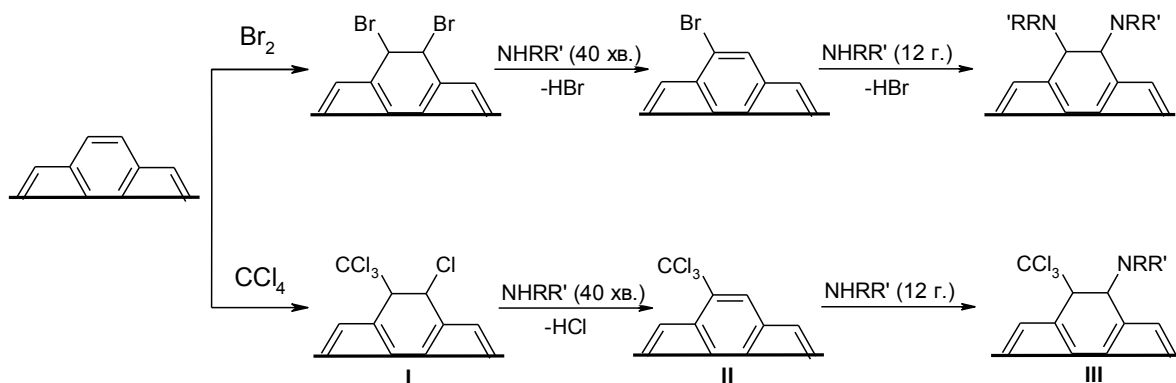


Схема 1. Бромовання, хлорування та амінування поверхні СКН

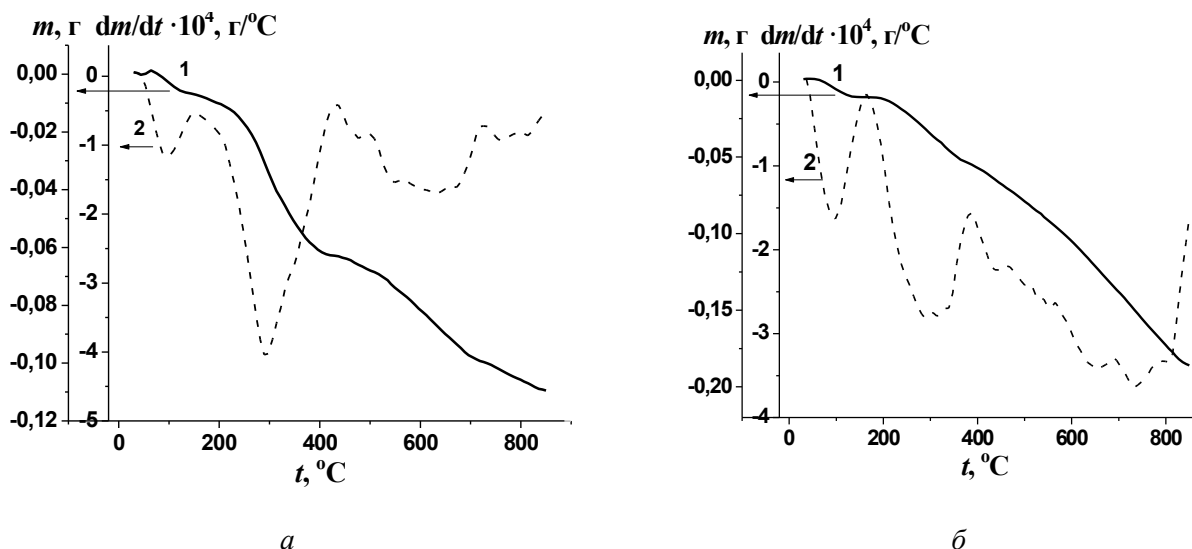


Рис. 2. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2) для СКН-Br₂-Et₂N (а) та СКН-CCl₄-Et₂N (б)

C_N зразків, одержаних на основі бромованих СКН, становить 0,22–0,49 ммоль/г, що відповідає концентрації прищепленого броду (продукт I). Заміщення броду на аміні описує наведена вище схема 1: атом броду (продукт I) замінюється на залишок аміну (продукт II). Показовим фактом, що підтверджує цю схему, є однакові концентрації прищепленого аміну в зразках, одержаних за використання для амінування продуктів I і II (зразки СКН-KBr₃-Et₂N та СКН-KBr₃-Et₂N*).

C_N зразків, одержаних на основі хлорованих СКН, становить 0,33–0,69, що значно менше за кількість хлору, який при цьому відщеплюється.

Ймовірною причиною меншої концентрації прищеплених амінів для хлорованого СКН є просторові ускладнення, пов'язані з присутністю CCl₃-групи поряд з активним центром для прищеплення аміну. Дані для амінованих зразків, отриманих на основі бромованого і хлорованого вугілля, корелюють між собою: в обох випадках найменше приєднується піперазину і найбільше – моноетаноламіну. Менша кількість прищепленого аміну характерна для зразків СКН-Br₂-Pi та СКН-CCl₄-Pi, що пов'язано з просторовими ускладненнями при прищепленні піперазину. Більша кількість прищепленого моноетаноламіну, ймовірно, пов'язана з його міцнішою адсорбцією на полярних групах СКН. Отже, в результаті обробки галогеновмісних СКН в поверхневий шар вводиться 0,22–0,73 ммоль/г аміногруп.

Таким чином, галогенуванням активованого вугілля марки СКН отримано зразки, що містять на поверхні ~0,45 ммоль/г броду та 4,58 ммоль/г хлору. У результаті дослідження хімічних і термодесорбційних властивостей цих зразків встановлено, що прищеплені галогени є гідролітично стійкими за температур до 100 °С. Термодесорбція бромовмісних груп спостерігається в температурному

інтервалі 80–800 °С, хлоровмісних груп – в інтервалі 300–800 °С. Показано, що бром і частина прищепленого хлору (близько 25 %) є хімічно активні й можуть бути замінені на азотовмісні функціональні групи.

1. Стайлз Э.Б., *Носители и нанесенные катализаторы*, Москва, Химия, 1991.
2. Diyuk V., Zaderko A., Grishchenko L. et al., *Catalysis-Communications*, 2012, (27), 33–37.
3. Быков Д.А., Задерко А.Н., Дацюк А.М. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2008, **44** (1), 30–34.
4. Yuan J.-M., Chen X.-H., Chen X.-H. et al., *Carbon*, 2008, **46**, (9), 1266–1269.
5. Budarin V.L., Clark J.H., Gorlova A.A. et al., *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **62** (2), 349–352.
6. *ISO 1841-1:1996*.
7. Shen W., Li Z., Liu Y., *Recent Patents Chem. Eng.*, 2008, **1**, 27–40.
8. Шилов А.Е., Сабирова Р.Д., *Журн. физ. химии*, 1960, **34** (4), 860–865.
9. Шилов А.Е., Сабирова Р.Д., *Там же*, 1959, **33** (6), 1365–1368.
10. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckly F., *Active Carbon*, New York, Basel, Marcel Dekker, 1988.
11. Безменова Т.Е., *Химия тиолен-1,1-диоксидов*, Киев, Наук. думка, 1981.
12. Elzinga J., Hogeveen H., *J. Org. Chem.*, 1980, **45** (20), 3957–3969.
13. Шусторович Е.М., *Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи*, Москва, Наука, 1967.
14. Стражеско Д.Н., *Адсорбция и адсорбенты*, 1976, (4), 3–14.

Галогенирование и аминирование поверхностного слоя активированного угля

В.Е. Диук¹, Л.М. Грищенко¹, А.Н. Задерко¹, Т.М. Безугла¹, А.В. Мисчанчук²

¹*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 60; тел: (044) 239-34-38;*

²*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины,
Украина, 03680 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; тел: (044) 424-11-35*

Проведено бромирование и хлорирование активированного угля марки СКН, исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что галогенирование приводит к введению в поверхностный слой СКН до 0,5 ммоль/г брома и 4,6 ммоль/г хлора. Привитые галогены являются гидролитически устойчивыми при температурах 30–100 °С. Термодесорбция брома наблюдается в температурном интервале 80–800 °С, а хлора – 400–800 °С в виде соответствующих галогеноводородов. Показано, что бром и часть привитого хлора (около 25 %) являются химически активными и могут быть замещены на азотсодержащие функциональные группы.

Halogenation and amination of the surface layer of activated carbon

V.E. Diyuk¹, L.M. Grishchenko¹, A.N. Zaderko¹, T.M. Bezugla¹, A.V. Mischanchuk²

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 239-34-38;*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17, General Naumov Str., 03680 Kyiv, Ukraine, Tel: (044) 424-11-35*

Bromination of activated carbon SCN with liquid bromine and aqueous solution of complex $\text{Br}_2\text{-KBr}$ and chlorination with CCl_4 vapours in the gas phase at 450 °C were carried out. Chemical and thermal desorption properties of the obtained samples were investigated. It was established that halogenation caused the introduction of bromine up to 0,5 mmol/g and 4,6 mmol/g of chlorine into the surface layer of SCN. Grafted halogens are hydrolytically stable at 30–100 °C. Thermal desorption of bromine is observed in the temperature range 80–800 °C, and chlorine in the range 400–800 °C in the form of corresponding hydrogen halides. According to TGA–TPDIR method it was found that a slight increase of CO_2 -centres and a significant increase (5–7 times) of the concentration of CO-centres occur for SCN-KBr_3 and SCN-Br_2 compared to the original SCN, that indicates the parallel sample surface oxidation with the formation of phenol groups. Unlike SCN-KBr_3 and SCN-Br_2 samples, the formation of oxygen-containing groups on the surface of SCN-CCl_4 occurs according to the mechanism of aging of samples and includes the interaction of oxygen with the most active areas of the sample surface when the reaction of chlorination is completed. Treatment of the halogenated samples with alcohol solutions of amines of different origin at heating leads to the complete removal of bromine and partially (about 20–50 %) removal of chlorine and causes the introduction of N-containing functional groups into the surface layer of carbon. The concentration of amino-groups in the surface layer of SCN is equal to 0,22–0,73 mmol/g.