

Федеральное агентство
по образованию

Вестник МИТХТ

1/2008
февраль

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев
Зам. главного
редактора:
А.К. Фролова
В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ISSN 1819-1487

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева. Развитие работ в области элементоорганических соединений на рубеже XX-XXI веков... 3
- Е.А. Чернышев, Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева, В.Г. Быков-ченко. Новый газофазный метод синтеза органохлоргерманов через дихлоргермилен..... 19
- Е.А. Чернышев, З.В. Белякова, С.П. Князев, Т.В. Щербакова, В.М. Кузнецов. Винилсодержащие кремнийорганические соединения в качестве добавок к катализатору Спайера..... 27
- С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев. Теоретическое исследование кислотности дикарба-клозо-додекаборанов(12) и их хлорпроизводных..... 31
- В.Г. Лахтин, В.Д. Шелудяков, Е.А. Чернышев. Химические свойства силлилхлорзамещенных этилена и ацетилена..... 37
- Г.Н. Туркельтауб, Н.Г. Комаленкова, Е.А. Чернышев. Выделение некоторых кремнийорганических гетероциклических соединений методом препаративной газовой хроматографии..... 42
- Г.Н. Туркельтауб, Е.А. Чернышев. Использование отечественных кремнийорганических жидкостей в качестве неподвижных фаз в газожидкостной хроматографии..... 46
- А.В. Гаврилова, А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Е.А. Коробова. Алкоксисиланы – синтез и применение. I. Синтез алкоксисиланов..... 50

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- А.В. Григорьева, А.Б. Тарасов, Т.А. Ануфриева, Л.Е. Дерлюкова, А.С. Вячеславов, Е.А. Гудилин. Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как полифункциональные компоненты платиновых катализаторов «дожиг» угарного газа..... 59
- Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, А.Б. Дубовский. Проблемы выращивания кристаллов лангасита и пути их решения... 64
- М.Н. Ефимов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, Г.Ф. Терещенко, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. Получение и структура каталитических нанокompозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы..... 68
- Н.В. Чорненька. Электроосаждение палладия (II) из глицинатного электролита с учетом комплексообразования..... 72

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- М.М. Григорьева, Д.Б. Горбунов, А.А. Татарников. Квазистационарный режим процесса экструзии эластомерных материалов на одночервячных машинах..... 77
- Е.В. Тараненко, Л.Б. Кандырин. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термо-реактивных олигомеров..... 81
- Abstract..... 91

Review MITHT

1/2008

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня
Г.Д. Середина

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать
12.02.2007г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 21.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- N.G. Komalenkova, G.N. Yakovleva. Organoelement compounds development at the turn of the century..... 3
- E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, G.N. Yakovleva, V.G. Bykovchenko. New gas-phase method of the organo-chlorogermanes synthesis through the dichlorogermylene..... 19
- E.A. Chernyshev, S.P. Knyazev, Z.V. Belyakova, T.V. Shcherbakova, V.M. Kuznetsov. Vinylcontaining organosilicon compounds as the Speier catalyst additive..... 27
- S.P. Knyazev, E.G. Gordeev, E.A. Chernyshev. Theoretical study of acidity of dicarba-*closo*-dodecaboranes(12) and their chloro-derivatives..... 31
- V.G. Lakhtin, V.D. Sheludyakov, E.A. Chernyshev. Chemical properties of silylchloro derivatives of ethylene and acetylene..... 37
- G.N. Turkeltaub, N.G. Komalenkova, E.A. Chernyshev. Heterocyclic organosilicon compounds separation by preparative gas chromatography..... 42
- G.N. Turkeltaub, E.A. Chernyshev. Investigation of russian organosilicon stationary phases for gas-liquid chromatography..... 46
- A.V. Gavrilova, A.D. Kirilin, L.O. Belova, E.A. Korobova. Alkoxy-silanes – synthesis and application. I. Synthesis of alkoxy-silanes... 50

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- A.V. Grigorieva, A.B. Tarasov, T.A. Anufrieva, L.E. Derlyukova, A.S. Vyacheslavov, E.A. Goodilin. The multiwalled nanotubes based on titania and vanadia as polyfunctional compounds of platinum catalysts for carbon monoxide afterburning..... 59
- E.N. Domoroshchina, G.M. Kuz'micheva, A.B. Dybovsky. The problems of Langasite single crystals growth and their solution..... 64
- M.N. Efimov, L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, G.F. Tereschenko, E.L. Dzidziguri, E.N. Sidorova. Preparation and structure of catalytic nanocomposite carbon materials containing platinum group metals..... 68
- N.V. Chornenka. Electrodeposition of palladium (II) from a glycinate electrolyte with allowance for complex formation..... 72

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES

- M.M. Grigorieva, D.B. Gorbunov, A.A. Tatarnikov. Quasi-stationary process conditions of extrusion elastomeric materials on single-screw extruders..... 77
- H.V. Taranenko, L.B. Kandyrin. Rheological properties and rheokinetic of hardening of modified thermoset oligomeres..... 81
- Abstract..... 91

РАЗВИТИЕ РАБОТ В ОБЛАСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА РУБЕЖЕ XX-XXI ВЕКОВ

*Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева

* Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Обзор посвящен основным работам известного российского ученого, члена-корреспондента РАН Евгения Андреевича Чернышева по химии, технологии и практическому использованию элементоорганических соединений, имеющих важное значение в различных областях жизни и деятельности человека.

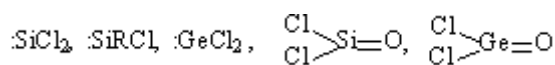
В 50-х годах прошлого века в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР (ИОХ) были начаты работы по химии органических соединений кремния. В составе группы молодых ученых под руководством члена-корреспондента АН СССР Александра Дмитриевича Петрова (Г. И. Никишин, О. М. Нефедов, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко) Евгений Андреевич Чернышев проводил обширные систематические исследования по синтезу и изучению свойств кремнийсодержащих ароматических и жирно-ароматических углеводородов. Это было время, когда отечественная элементоорганика делала свои первые шаги [1].

Позже работы, начатые Е. А. Чернышевым в ИОХ в 1952–1961 гг., получили дальнейшее развитие в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений – ныне Государственный научный центр РФ «ГНИИХТЭОС». С 1974 г. более 25 лет Е. А. Чернышев возглавлял этот уникальный, единственный в России и СНГ, комплексный научный центр по разработке методов синтеза и созданию промышленных технологий элементоорганических соединений и материалов на их основе.

Е. А. Чернышевым и его учениками создан принципиально новый метод получения кремнийорганических соединений, не имеющий аналогов в мировой практике [2–5]. Это новая крупная область синтетической элементоорганической химии – химия термических газофазных реакций элементоорганических соединений.

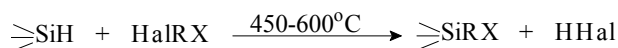
Многолетние исследования, посвященные изучению термических превращений элементоорганических соединений (в первую очередь, кремний- и германийорганических), показали значительную роль в этих превращениях нестабильных интермедиатов: ди-

хлорсилилена, органохлорсилиленов, дихлорсиланона, дихлоргермилена и др.



Выявлены и огромные синтетические возможности реакций с их участием.

Евгению Андреевичу Чернышеву и его школе принадлежит приоритет в разработке основ и промышленном осуществлении нового общего метода синтеза арилхлорсиланов, основанного на газофазном термическом взаимодействии гидросиланов с галогенпроизводными ароматических углеводородов в проточной системе, протекающем по схеме дегидрохлорирования:



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, α - и β - C_{10}H_7 и др.

$\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Alk}, \text{CH}_2=\text{CH}_2, \text{C}=\text{CH}_2, \text{CN}$ и др.

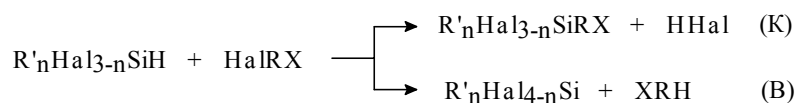
Общность обнаруженной реакции, изученной на многочисленных примерах, позволяет рассматривать ее как принципиально новый путь образования связи Si–C.

Простота аппаратного оформления и технологическая привлекательность процесса, доступность исходных реагентов, высокая степень конверсии и удовлетворительные выходы целевых продуктов обеспечили широкое практическое применение метода. Реакция Чернышева не только открыла новую страницу в синтетической химии кремнийорганических мономеров, но и явилась основой промышленного производства многих из них и, в первую очередь, фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана [6].

Систематическое исследование влияния различных факторов на ход процесса газофазной термической конденсации (ГТК)

позволило установить, что при термическом взаимодействии галогенкремнийгидридов с арилгалогенидами параллельно протекают две основные реакции: конденсации (К) с

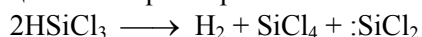
образованием арилгалогенсилана и HCl и восстановления (В) с образованием соответствующего ароматического углеводорода и галогенсилана:



Они сопровождаются процессами расщепления и пиролиза исходных реагентов и продуктов реакции. Отношение образующихся продуктов конденсации и восстановления, обозначаемое символом К/В, является, наряду с выходом целевого мономера, важнейшей характеристикой процесса ГТК, отражающей селективность. Величина К/В, в первую очередь, определяется природой исходных реагентов и, кроме того, зависит от температуры реакционной зоны синтеза и материала стенки реактора.

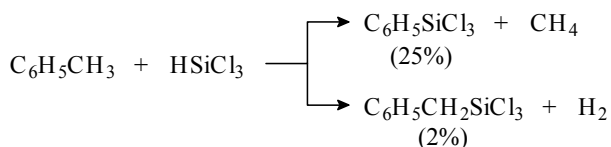
В своих исследованиях Е. А. Чернышев постоянно возвращался к изучению реакций, проводимых в условиях ГТК [4, 5, 7–9]. Так, работы с использованием полихлорпроизводных ароматических соединений (совместно с Е. В. Вангниц, Б. А. Чарской, В. И. Савушкиной) привели не только к получению новых полисилилпроизводных аренов, но также к открытию изомеризационных реакций и реакций пересилилирования в процессе ГТК.

Было установлено (совместно с Н. Г. Комаленковой, С. А. Щепиновым, В. Г. Быковченко), что при высоких температурах возможно участие в процессе ГТК дихлорсилана, образующегося из трихлорсилана по схеме:



с последующим внедрением его в связь $\text{C}_{\text{ар}}-\text{Cl}$.

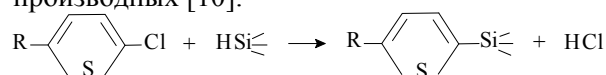
Синтетически полезной является и реакция газофазного силилирования алкилпроизводных ароматических углеводородов трихлорсиланом, например:



Гомолитическое силилирование по связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{алк}}$ является новым типом радикального замещения у ароматического атома углерода.

Е. А. Чернышевым совместно с В. И. Савушкиной, Н. Г. Комаленковой, Б. М. Табенко и др. проведены обширные исследования по синтезу методом ГТК и исследованию свойств тиенилхлорсиланов и их разнообразных

производных [10]:



Эти исследования послужили основой создания опытного производства тиенилтрихлорсилана, тиенилметилдихлорсилана, хлортиенилтрихлорсилана и силоксановых жидкостей на их основе (совместно с М. В. Соболевским, М. Л. Галашиной и Д. В. Назаровой).

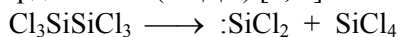
Большое внимание уделено поискам наиболее прогрессивных технологических схем процесса ГТК: Е. А. Чернышевым совместно с В. И. Савушкиной и А. И. Коршуновым разработана модификация процесса – фото-термоконденсация с иницированием УФ-излучением; совместно с сотрудниками НИФХИ им. Л. Я. Карпова и ГНИИХТЭОС (Б. И. Вайнштейн, В. И. Сидоров, А. Н. Поливанов и др.) – иницирование процесса ГТК быстрыми электронами; совместно с В. И. Савушкиной и А. И. Коршуновым – иницирование химическими добавками [7, 9].

Очень эффективным воздействием на процесс ГТК, позволяющим снизить температуру реакции и повысить селективность и производительность процесса, является проведение термической конденсации при повышенном давлении (совместно с М. А. Езерцом, А. И. Коршуновым и др.). Благодаря реализации этого способа впервые в промышленной практике по методу ГТК стал возможным направленный синтез метилфенилдихлорсилана высокой степени чистоты [7, 8].

Указанные исследования послужили научной основой создания в химической промышленности крупнотоннажных производств нескольких кремнийорганических мономеров (фенилтрихлорсилана, метилдифенилдихлорсилана), а также ряда новых в мировой практике мономеров (тиенилхлорсилан, оксафен, дихлорсилациклопентен, дисилацен и др.).

Заслуживают особого внимания работы Е. А. Чернышева (совместно с Н. Г. Комаленковой, С. А. Башкировой и др.) по разработке доступного и высокоэффективного метода генерирования дихлорсилана пиролизом

гексахлордисилана (ГХДС) [8, 9]:

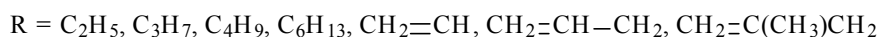
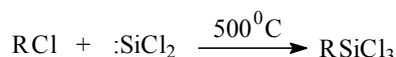


Технология получения ГХДС была внедрена в опытное производство. Высокая реакционная способность :SiCl_2 и значительная селективность его взаимодействия с определенными химическими связями позволили изучить поведение :SiCl_2 в различных газофазных реакциях и предложить ряд новых оригинальных способов синтеза элементо-органических соединений с его участием.

Впервые о возможности синтеза разнообразных арилтрихлорсиланов с высокими выходами при взаимодействии хлористых

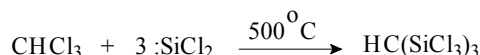
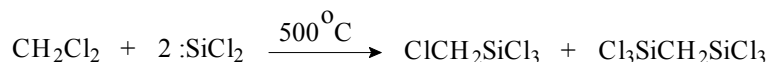
ариллов с гексахлордисиланом было сообщено в работах Е. А. Чернышева совместно с Н. Г. Комаленковой и С. А. Башкировой. Эти же авторы сообщали и о синтезе некоторых органилтрихлорсиланов из хлорпроизводных алифатических и жирноароматических углеводородов через дихлорсилилен.

Проведение систематических исследований неизвестных ранее газофазных реакций внедрения :SiCl_2 , генерируемого из ГХДС, в связи $\text{C}_{\text{алк}}-\text{Cl}$ хлористых алкилов, $\text{C}_{\text{алкенил}}-\text{Cl}$ хлористых алкенилов позволило разработать простые методы синтеза органохлорпроизводных кремния [10, 11]:



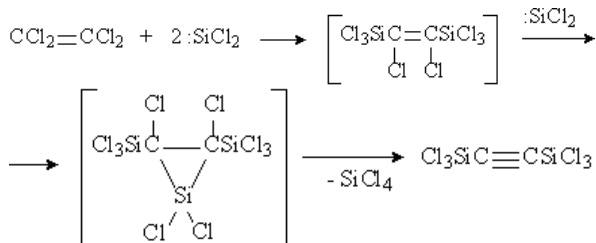
Использование гексахлордисилана в термических реакциях позволило ввести

CH_2Cl_2 , CHCl_3 в реакции с получением кремнийсодержащих соединений:



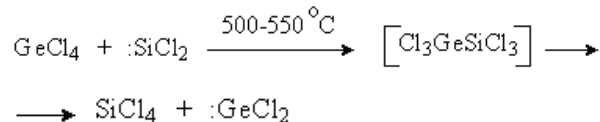
Интересно отметить, что взаимодействие хлористого метилена с гексахлордисиланом приводит к образованию двух ценных соединений – хлорметилтрихлорсилана, который является основой для получения биологически активного препарата «Мивал», и бис(трихлорсилил)метана – принципиально нового центра разветвления при создании уникальных полимерных материалов.

В результате проведенных исследований установлено, что газофазное взаимодействие гексахлордисилана с тетрахлорэтиленом приводит к направленному образованию бис(трихлорсилил)ацетилена по следующей схеме [8, 11]:



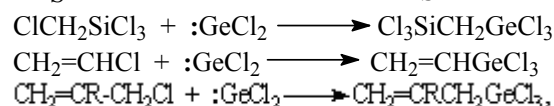
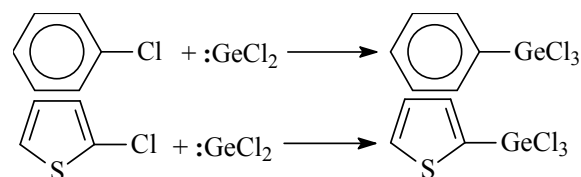
В 90-х годах прошлого века Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой, Г. Н. Яковлевой, В. Г. Быковченко и др. начаты фундаментальные исследования по созданию нового газофазного метода синтеза германийорганических соединений с функциональными группами у атома германия при

участии дихлоргермилена. Эти соединения могут использоваться для дальнейшего синтеза биологически активных веществ. Установлена возможность генерирования :GeCl_2 при взаимодействии четыреххлористого германия с дихлорсилиленом, в свою очередь генерируемым из ГХДС, по следующей схеме [12]:

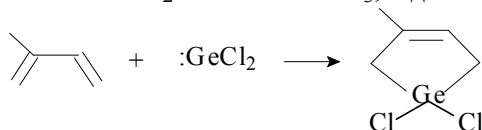


Специально поставленными опытами установлено, что пиролиз четыреххлористого германия в интервале температур $450-550^\circ\text{C}$ в газовой фазе не приводит к образованию дихлоргермилена в отсутствие ГХДС.

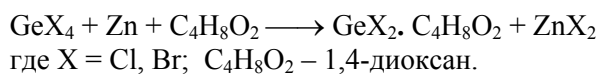
Доказательством образования дихлоргермилена в системе $\text{GeCl}_4-\text{Si}_2\text{Cl}_6$ явились результаты, полученные с использованием химических перехватчиков дихлоргермилена:



где R=H, CH₃.



Тогда же Е. А. Чернышевым (совместно с В. В. Щербининым, К. В. Павловым и др.) были разработаны новые жидкофазные методы получения дигалогенидов германия и их комплексов, основанные на реакции тетрагалогенидов германия с металлическим цинком в среде низкомолекулярных спиртов (метиловый, этиловый), кислот (уксусной и пропионовой) и диоксана:



Солянокислые растворы GeCl₂ в метиловом, этиловом спирте и уксусной кислоте были использованы для синтеза германийорганических соединений.

Обнаруженные реакции в значительной степени расширяют возможности получения исходных веществ для получения биологически активных германийорганических соединений.

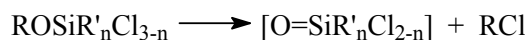
В конце 60-х годов был начат цикл исследований с целью разработки пиролизических методов синтеза и определения свойств кремнийорганических соединений нового класса – циклических соединений с включением одного

или нескольких атомов кремния или фрагментов Si–O в гетероциклическую систему.

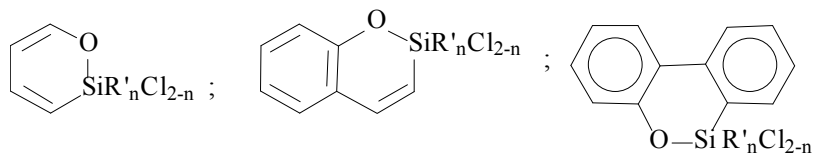
Эти работы явились оригинальным продолжением метода термической газофазной циклизации и в настоящее время выделились в самостоятельное направление кремнийорганической химии.

Е. А. Чернышев явился пионером в этой области, а его исследования, которые открывают простые и эффективные пути синтеза многих ранее недоступных классов гетероциклов кремния, получили мировое признание и широко используются российскими и зарубежными учеными.

Совместно с Т. Л. Красновой и Н. А. Мудровой впервые было установлено, что в качестве доноров силанонов в условиях пиролиза (температура 500÷700°C, время пребывания реагентов в зоне реакции 30 с, атмосферное давление) могут быть использованы органооксисиланы общей формулы ROSiR'_nCl_{3-n}, где R = Ph, PhCH₂, All; R' = H, Cl, Me; n = 0, 1, 2. Образование силанонов из органооксисиланов может быть представлено следующей схемой [9]:



Методом низкотемпературной матричной ИК-спектроскопии был идентифицирован дихлорсиланон, генерируемый из бензилокситрихлорсилана [9]. Непредельные кремнийкислородсодержащие гетероциклические соединения:



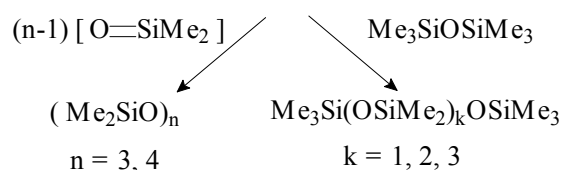
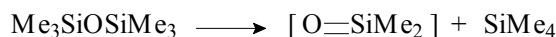
где R'=H, Cl, Me; n = 0, 1, 2

при пиролизе (температура выше 500°C, τ ≈ 30 с, атмосферное давление) в проточной системе также генерируют силаноны.

О способности генерировать силаноны при пиролизе указанных ранее гетероциклов свидетельствуют данные по образованию продуктов внедрения интермедиата в исходные соединения, его олигомеризация, а также данные по образованию новых соединений, получающихся за счет стабилизации углеводородных бирадикалов.

Е. А. Чернышевым совместно с Т. Л. Красновой, А. П. Сергеевым, Е. С. Абрамовой впервые было установлено, что простейший силосан – гексаметилдисилоксан (ГМДС) в условиях пиролиза (τ = 30 с, температура

выше 675°C, атмосферное давление) является источником диметилсиланона, который участвует в реакциях гомоциклизации и внедрения по связи Si–O ГМДС [9]:



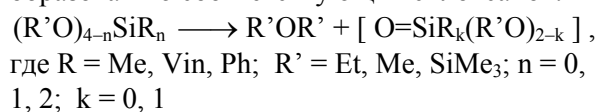
В качестве «химических ловушек» диметилсиланона, генерируемого из ГМДС, были использованы тетрахлорсилан и триметилхлорсилан.

При изучении пиролиза 1,1,1-триметил-3,3,3-трихлордисулфоксана сделано предположение о возможности генерирования дихлор- и диметилсиланона в условиях синтеза, причем необходимо отметить, что преимущественно образуется дихлорсиланон.

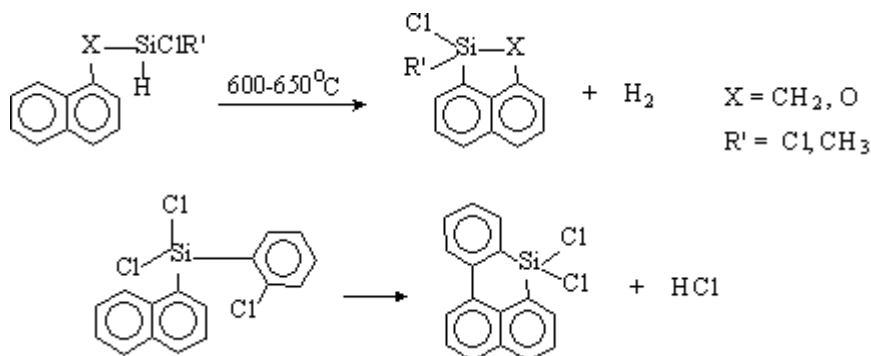
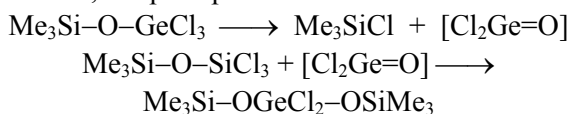
Дальнейшие исследования показали, что при сопирилизе 1,1,1-триметил-3,3,3-трихлордисулфоксана с ГМДС простейшие силосаны в условиях пиролиза являются как источниками, так и акцепторами силанонов.

Е. А. Чернышевым совместно с Т. Л. Красновой, А. П. Сергеевым и др. открыта реакция, позволяющая генерировать силаноны с различными заместителями у атома кремния в жидкой фазе при атмосферном или повышенном давлении в присутствии каталитических добавок (2÷5 мольн.%) КУ-23, кислот Льюиса, КОН и др. из соединений с фрагментом O—Si—O [9].

Установлено, что при каталитическом термоллизе органилосиланов образуются простые эфиры и силаноны, реакции которых по связи Si—O исходных соединений приводят к образованию соответствующих силосанов:



Те же авторы впервые получили данные, свидетельствующие о возможности генерирования нестабильных германийкислородсодержащих соединений с функциональными группами (Cl, OEt) у атома германия как при пиролизе, так и при температурах 100÷200°C в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса, например:

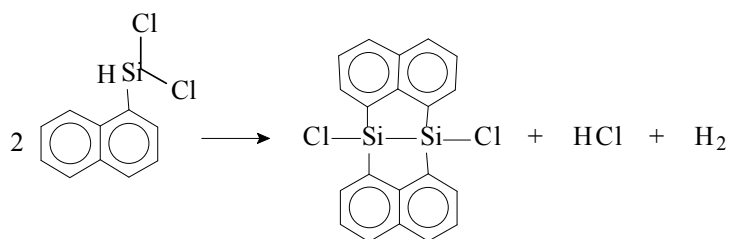


в том числе и не имеющих углеводородных аналогов (совместно с Н. Г. Комаленковой,

С середины 60-х годов группа ученых под руководством Е. А. Чернышева ведет систематические исследования путей синтеза и свойств нового класса соединений – кремнийсодержащих гетероциклов с одним или несколькими атомами кремния в цикле. На сегодняшний день изучены различные химические превращения этих гетероциклов, в том числе получение их π-комплексов с переходными металлами. С использованием силациклических мономеров созданы новые классы олигомерных и полимерных соединений, обладающих целым рядом уникальных свойств: высокой термической и термоокислительной стабильностью, высокой радиационной стойкостью, уникальными диэлектрическими характеристиками и т.п. [10, 11].

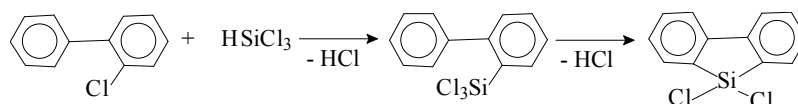
Обширное исследование внутримолекулярной термической циклизации кремнийорганических соединений, содержащих необходимые для циклизации структурные фрагменты, позволило установить основные закономерности этого процесса и разработать основные принципы осуществления таких реакций. Это, прежде всего, наличие в исходном соединении термически лабильных связей, а также связей, обладающих повышенной реакционной способностью, вследствие пространственного взаимодействия с объемными заместителями (в α-замещенных нафталина, орто-замещенных дифенила и бензола). Реакции протекают с выбросом водорода, хлористого водорода, метана, бензола или нафталина. Так, использование α-замещенных нафталинов привело к получению обширного ряда гетероциклических соединений со скелетом аценафтена, бензофеналена, пирацена, фенолана и др., например:

С. А. Щепиновым, Т. А. Клочковой и др.) [10, 11]:

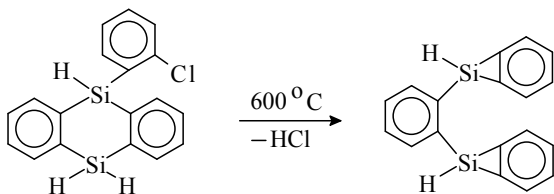


Использование *o*-замещенных дифенила и бензола позволило получить ряд кремний-содержащих гетероциклов типа флуорена,

антрацена, индана (совместно с С. А. Щепиновым, Т. Л. Красновой, Н. Г. Комаленковой и др.), например:

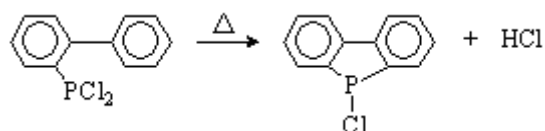


При изучении пиролиза 9-(*o*-хлорфенил)-9,10-дисида-9,10-дигидроантрацена, потенциально пригодного для создания внутренней *o*-фениленовой «перемычки» между двумя эндоциклическими атомами кремния, Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой и И. А. Шашковым установлена принципиальная возможность синтеза первого представителя нового класса кремний-органических гетероциклических соединений – дисилатриптицена:

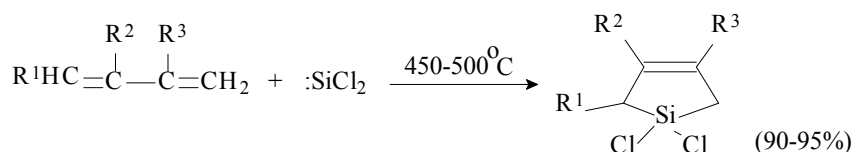


В совместных работах с Е. Ф. Бугеренко и В. С. Аксеновым были значительно раздвинуты границы метода внутримолекулярной циклизации. Е. А. Чернышевым была показана

перспективность его применения для получения не только кремний-, но и фосфор-содержащих гетероциклических соединений. Реакции протекают по схеме внутримолекулярного фосфорилирования [11]:



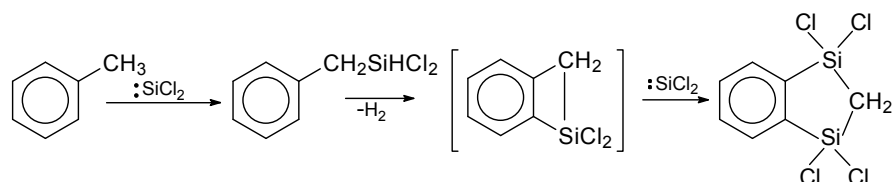
В результате систематических исследований Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой, С. А. Башкировой, М. Я. Кельман и Л. И. Шамшиным установлены огромные синтетические возможности гексахлордисида (ГХДС) как источника :SiCl_2 для синтеза гетероциклических структур различных классов. Так, гексахлордисулан является уникальным сырьем для образования непереломных кремнийорганических мономеров – дихлорсилациклопентенов в реакциях с сопряженными диенами [11]:



Изучены термические превращения в газовой фазе и установлено, что дихлорсилациклопентены могут подвергаться ретро-диеновому распаду (возможность генерировать дихлорсилилен подтверждена методом «химических ловушек») и изомеризоваться в 1,1-дихлор-1-силацикло-2-пентены.

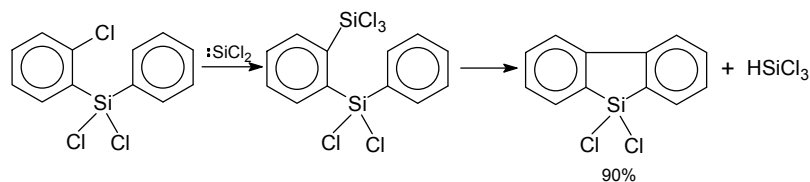
Выявлена общая закономерность в проте-

кании газофазных реакций внедрения :SiCl_2 в связи $\text{C}=\text{C}$, приводящих к образованию новых гетероциклических структур: образование гетероциклов происходит за счет превращений первичных продуктов внедрения путем их внутримолекулярной циклизации и последующей стабилизации при внедрении второй молекулы :SiCl_2 , например:

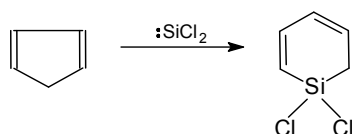


Нельзя не отметить и необычную новую газофазную реакцию образования ароматических кремнийсодержащих гетероциклов с участием :SiCl_2 , обнаруженную Е. А. Чернышевым совместно с Н. Г. Комаленковой и Л. Н. Шамшиным, не имеющую аналогий в

химии карбенов и карбеноидов. При термическом взаимодействии с некоторыми производными (*o*-хлорфенил)-фенилдихлорсилана :SiCl_2 отщепляет атом хлора, способствуя внутримолекулярной циклизации, и не входит в состав образующегося гетероцикла:

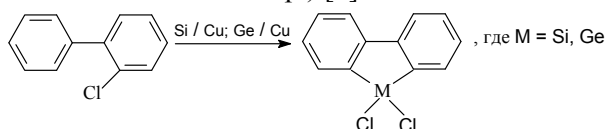


Те же авторы обнаружили образование кремнийсодержащих гетероциклов не только путем циклизации, но и расширением некоторых циклических систем. Так, газофазное взаимодействие цикlopentadiена с гексахлордихлордисуланом приводит к образованию силациклогексадиена-2,4:

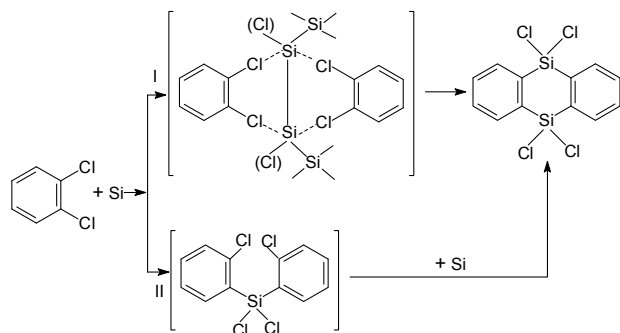


а реакции непредельных кислородсодержащих гетероциклических систем с трихлорсиланом – к соединениям с шестичленным гетероциклическим кольцом, включающим фрагмент Si–O (совместно с Т. Л. Красновой, В. В. Степановым, М. О. Лабарткавой).

В круг научных интересов Евгения Андреевича Чернышева входят также вопросы, связанные с прямым синтезом кремнийорганических мономеров – реакциями непосредственного взаимодействия хлористых алкилов или арилов с кремнием в присутствии медных и иных катализаторов. Впервые метод прямого синтеза применен Е. А. Чернышевым для получения гетероциклических кремний- и германийорганических соединений с ароматическими радикалами. Так, на основе *o*-хлордифенила с хорошим выходом получены дихлорсила- и дихлоргермафлуорены – гетероциклы с одним атомом кремния или германия в кольце (совместно с Т. Л. Красновой, В. Л. Рогачевским и др.) [9]:



а из *o*-дихлорбензола – тетрахлордихлордигидроантрацены – гетероциклы со скелетом дигидроантрацена с двумя атомами кремния в кольце (совместно с Н. Г. Комаленковой, Л. Н. Шамшиным, И. А. Шашковым и др.):

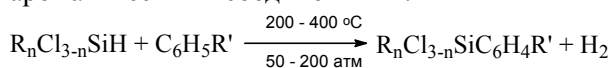


Реакция идет с практически избирательным образованием 9,9,10,10-тетрахлор-9,10-дихлор-9,10-дигидроантрацена (дихлордигидроантрацена). Разработка технологии получения дихлордигидроантрацена проводилась на специально созданной опытной установке прямого синтеза, работающей в режиме «кипящего слоя» при атмосферном давлении.

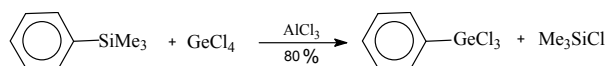
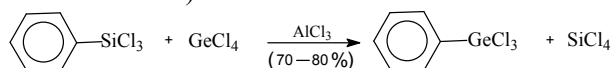
Интересный результат получен при исследовании взаимодействия галогенпроизводного кремнийорганического соединения – *o*-хлорфенилфенилдихлорсилана с кремне-медной контактной массой. Вышеуказанное взаимодействие не приводит к разрыву связи Si–C исходного соединения, а позволяет получать одновременно две гетероциклические системы: дихлордигидроантрацен и тетрахлордигидроантрацен. В зависимости от состава контактной массы процесс можно направить в большей степени на один из этих гетероциклов [9].

С использованием кремнийфункциональных гетероциклических систем созданы новые классы олигомерных и полимерных соединений, которые позволили значительно изменять свойства кремнийорганических полимеров по сравнению с применением традиционных мономеров. Возможности прикладного применения синтезированных кремнийгетероциклических мономеров были изучены совместно с М. В. Соболевским, В. В. Северным, А. С. Шапатыным, Б. В. Молчановым, С. Р. Нанушьяном, Е. И. Алексеевой, М. Б. Лотаревым и др. [9].

Среди жидкофазных методов синтеза кремнийсодержащих соединений, изучаемых Е. А. Чернышевым [3, 9], следует отметить взаимодействие хлоркремнийгидридов с ароматическими соединениями:



кремнеалкилирование ароматических соединений моно- и дихлоралкилсиланами (совместно с А. Д. Петровым и М. Е. Долгой было показано, что в качестве катализатора реакции вместо AlCl_3 с успехом может быть использован металлический алюминий); реакцию переметаллирования (замену кремния на германий) (совместно с М. Е. Курек и А. Н. Поливановым):



Совместно с В. Г. Лахтиным показано, что этим путем могут быть получены германийорганические соединения с двумя и тремя фенильными радикалами у атома германия, а также другими заместителями, такими как тиенил, дифенил и др.

Е. А. Чернышев и его ученики внесли существенный вклад в изучение реакции гидросилилирования непредельных соединений – одной из основных реакций кремнийорганической химии [13–20]. Ими показано, что присоединение галогенкремнийгидридов к алкилбензолам (в присутствии катализатора – H_2PtCl_6) является удобным методом синтеза ряда жирноароматических галогенсиланов. Группы Cl_3Si - трихлорсилана и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Si}$ - фенилдихлорсилана присоединяются к концевому атому углерода кратной связи, группа RCl_2Si - алкилдихлорсиланов – как к одному, так и к другому атомам углерода при двойной связи.

Впервые отмечено, что алкилфторкремнийгидриды в реакциях присоединения к

ненасыщенным соединениям являются исключительно активными веществами и обладают значительно большей реакционной способностью, нежели их хлорсодержащие аналоги. Присоединение группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2\text{Si}$ фенилди-фторсилана проходит к обоим атомам углерода, связанным кратной связью.

Е. А. Чернышевым совместно с З. В. Беляковой, М. Г. Померанцевой, Л. К. Князевой было исследовано гидросилилирование аллилариловых эфиров, аллиламина, вторичных и третичных аминов, циклогексена, хлористого аллила, пропилена, этилена. Изучено образование побочных продуктов реакции, а также способы и катализаторы, способствующие преимущественному протеканию реакций гидросилилирования. Исследование гидросилилирования олефинов в присутствии устойчивых к лигандному обмену комплексов $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$, а также конкурирующего гидросилилирования в присутствии катализатора Спайера (КС) позволило Е. А. Чернышеву, совместно с З. В. Беляковой и Л. К. Князевой, предложить механизм реакции, альтернативный обсуждаемому ранее в литературе. Основная идея этого предложения заключается в том, что вхождение олефина во внутреннюю сферу платины не является обязательным. На основании предложенного механизма было сделано предположение, что, используя добавки к КС, которые способны быстро образовывать активные стабильные комплексы, можно получать более эффективные каталитические системы. Действительно, было обнаружено значительное (в 2–4 раза) ускорение реакции гидросилилирования аллиламина триэтоксисланом в присутствии КС. Установлено, что добавки влияют не только на скорость, но и на региоселективность реакции: изменяется соотношение β - и γ -изомеров. В присутствии добавок значительно снижается, а иногда и полностью исключается протекание побочных реакций восстановления и изомеризации олефинов. С помощью добавок можно регулировать скорость силилирования очень активных олефинов, где реакция в присутствии собственно КС протекает настолько бурно, что становится неуправляемой.

Повышение эффективности КС с помощью добавок ввиду их доступности и простоты использования значительно перспективнее, чем синтез комплексных соединений платины. Метод внедрен в промышленность при производстве АГМ-9.

Большое внимание уделяется Е. А. Черны-

шевым поиску новых катализаторов [19, 20]. Были получены новые гетерогенные высокоактивные металлокомплексные катализаторы (совместно с С. А. Щепиловым, З. В. Беляковой, М. Г. Померанцевой), сэндвичевый комплекс Pt(IV) с карборановыми лигандами 3,3'-Pt(1,2-C₂B₉H₁₁)₂ (совместно с З. В. Беляковой и Л. К. Князевой), соли бис-(диалкиламино)карбения {[Me₂NC(X)NR₂]}₂⁺[PtCl₆]²⁻ (где R = Me, All, X = H, Cl) (совместно с В. Д. Шелудяковым, З. В. Беляковой, В. М. Шевченко).

Используя возможности компьютерной химии, Е. А. Чернышевым совместно С. П. Князевым и З. В. Беляковой было проведено компьютерное моделирование (Gaussian 98, B3LYP/LanL2DZ) реакции гидросилилирования этилена метилдихлор-, диметилхлор- и метилметоксисиланами на этиленовых комплексах и показано, что на первой стадии происходит образование относительно устойчивых олефиновых платинакремнийгидридных комплексов, которые на второй стадии могут реагировать как с внутрикоординированным, так и с внешним олефином, приводя к продуктам гидросилилирования. Потенциальные барьеры обоих направлений на второй стадии соизмеримы. Это подтверждает возможность гидросилилирования по предложенному авторами механизму. Компьютерное моделирование отдельных стадий реакции гидросилилирования на катализаторах Pt(0) и Pt(II) показало, что комплекс Pt(0) является более активным в реакции гидросилилирования.

Впервые установлен тот факт, что аренкарбонильные комплексы хрома проявляют свойства катализаторов гидросилилирования (Е. А. Чернышев, О. Б. Афанасова).

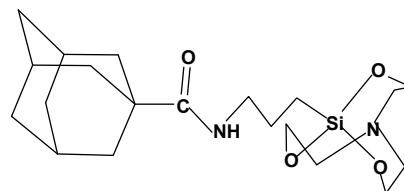
Большую научную и практическую значимость имеют работы под руководством Е. А. Чернышева по проблеме высокочистых веществ. Была разработана усовершенствованная технологическая схема получения моносилана, дисилана и поликристаллического кремния для нужд микроэлектроники [9].

Важными и актуальными для полимерной химии и топливной энергетики являются исследования, проводимые Е. А. Чернышевым с сотрудниками по разработке химии и промышленной технологии ценовых соединений переходных металлов (железа, марганца, хрома и др.) [9].

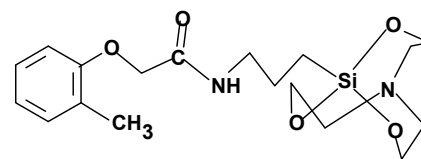
Одно из приоритетных направлений исследований, возглавляемых Е. А. Чернышевым, связано с созданием нового поколения

биологически активных соединений для медицины и сельского хозяйства. Основой разработок стали каркасные кремний-, германий- и борорганические соединения: силатраны, герматраны, карбораны и их производные. Характерной особенностью этого направления является развертывание широких комплексных исследований с привлечением научного потенциала многих ведущих организаций, в том числе МСХА им К. А. Тимирязева (В. Н. Казакова) и кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений (ХТЭОС) МИТХТ им. М. В. Ломоносова (С. П. Князев, В. Г. Лахтин, В. Н. Кирин и др.). Это обеспечило высокий профессионализм, практическую значимость научных разработок и позволило организовать подготовку высококвалифицированных специалистов в области химии биологически активных элементоорганических соединений [9, 21].

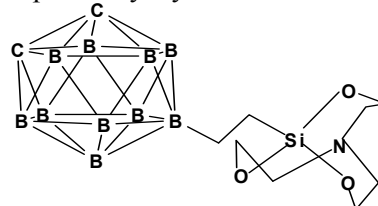
Фундаментальные научные исследования химии силатранов, герматранов и полиэдрических соединений бора заложили основы целенаправленного синтеза их модифицированных производных с заданной структурой, в том числе содержащих в молекуле дополнительные биологически активные центры, например:



N-[(1-Силатранил)пропил-3]амид
1-адамантанкарбоновой кислоты



N-[(1-Силатранил)пропил-3]амид
о-крезоксисукусной кислоты



9-[(1-Силатранил)этил-2]-
-1,2-дикарба-клозо-додекаборан(12)
и другие производные.

На кафедре ХТЭОС совместно с С. П. Князевым, В. Г. Лахтиным, В. Н. Кириным за последние годы синтезировано и изучено более 30 биологически активных соединений этих классов.

Объемная пространственная структура атрановых и полиэдрических соединений определяет их мембранную активность, а особенности электронного строения обеспечивают достаточную для практического применения стабильность даже водных растворов. Исследования молекулярной и электронной структуры ряда модельных соединений методами компьютерной химии выявили новые особенности их строения (С. П. Князев, Н. В. Алексеев). Было показано, что стабилизация *эндо*-формы силатранов и герматранов обусловлена рядом связывающих МО, включающих АО азота, кремния или германия и кислорода. Отмечено увеличение величины энергетической щели между НВМО и ВЗМО при переходе от *экзо*- к *эндо*-структурам и большая стабилизация герматрановых структур в сравнении с силатрановыми. По результатам исследований опубликовано более 10 работ.

Наиболее значимым практическим результатом исследований биологически активных элементоорганических соединений на кафедре ХТЭОС стала разработка на основе силатранов нового регулятора роста и развития растений «Черказ». Препарат не имеет аналогов за рубежом, а по эффективности, технологической простоте получения, доступности исходного сырья и ряду других параметров превосходит многие отечественные препараты.

«Черказ» укрепляет и стимулирует иммунную систему растений. Он способствует лучшему усвоению питательных веществ на всех стадиях роста и развития растений, балансирует содержание активных элементов и соединений на оптимальном уровне. Использование препарата «Черказ» позволяет защитить растения в неблагоприятных условиях, увеличить и лучше сохранить урожай. Препарат успешно используется в различных регионах России (Московская, Ростовская, Самарская обл., Алтайский край и др.). «Черказ» не токсичен, не накапливается в почве и растениях.

Е. А. Чернышевым (совместно с В. Ф. Мироновым, В. И. Казаковой и др.) показана перспективность использования в сельском хозяйстве биологически активного германий-органического соединения — герматранола,

синтезированного в ГНИИХТЭОС. Предложен способ регулирования развития культурных растений путем обработки семян или вегетирующих растений в различные фазы органогенеза водным раствором герматранола в концентрации 50-500 мг/л. Обработка культурных растений водным раствором герматранола позволяет повысить интенсивность прохождения физиологических процессов, метаболизма в растениях, иммунность последних. Все эти факторы повышают устойчивость растений к неблагоприятным условиям внешней среды увеличивая продуктивность и качество культурных растений [9, 21].

С 1988 года Евгений Андреевич Чернышев заведует кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений (ХТЭОС) МИТХТ им. М. В. Ломоносова. Под его руководством успешно развиваются начатые ранее и организуются новые научные направления.

Так, проводятся научные исследования в рамках Госзаказа «Синтез, исследование закономерностей образования, строения и реакционной способности элементоорганических соединений, мономеров, катализаторов, модификаторов и полимеров на их основе», Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России в 2002-2006 гг.» по теме: «Создание наукоемких технологий и продуктов на основе фундаментальных и прикладных исследований по приоритетным направлениям химии и технологии элементоорганических соединений», а также МНТЦ, РФФИ, межвузовских и межотраслевых программ.

Совместно с В. Г. Лахтиным проведено систематическое исследование химических свойств силлилхлоролефинов, закономерности их поведения в различных реакциях, представляющих интерес как в научно-исследовательской практике, так и в промышленности [22–28]. Проведено детальное изучение закономерностей изменения активности кратной связи силлилхлоролефинов в таких распространенных и промышленно важных реакциях как гидросилилирование, гидрохлорирование, жидкофазное хлорирование. Выявлен совершенно различный характер поведения изучаемых мономеров в данных реакциях в зависимости от количества и положения в молекуле атомов хлора и силлильных групп, а также от характера

заместителей, обрамляющих атом кремния. Обнаружена интересная перегруппировка, связанная с миграцией силильных групп при каталитическом гидрохлорировании силлилхлоролефинов.

Проведено алкоксилирование и оксимирование изучаемых соединений, выявлено влияние на данные процессы количества и местоположения атомов хлора и силильных групп, а также заместителей у атома кремния. Определено, что активность связей Si–O значительно увеличивается, если одним из заместителей у атома кремния является хлорвинильный, а не винильный радикал. В результате проведенного исследования синтезировано около 150 новых карбофункциональных мономеров, представляющих собой новые аппреты, катализаторы холодной вулканизации силиконовых каучуков, полифункциональных трисиллэтанов и -этиленов, являющихся принципиально новыми центрами разветвления для синтеза новых полимерных материалов.

Важное место в исследованиях, проводимых на кафедре ХТЭОС МИТХТ под руководством Е. А. Чернышева (С. П. Князев, В. Н. Кирин, И. М. Василев, Е. Г. Гордеев), занимают каркасные элементоорганические соединения на основе кремния, германия и бора [21, 29–32]. Наряду с синтезом новых перспективных соединений этих классов и изучением их свойств интенсивно развивалось новое направление исследований – компьютерная химия. Большое внимание в работе уделялось выявлению закономерностей образования, строения и реакционной способности силатранов, герматранов, боратрана, карборанов, комплексов с переходными металлами на их основе, координационно ненасыщенных соединений кремния и германия и ряду других перспективных направлений. За последние годы в этой области получены результаты, имеющие фундаментальное значение.

По тематике исследований силатранов, герматранов и других молекул с атрановой структурой выявлены новые закономерности влияния особенностей электронного строения на их структуру, свойства и реакционную способность [21]:

➤ Установлено, что характер стабилизации молекул атрановых соединений в *эндо*-конфигурации, определяется типом атома (Si,

Ge, B, H), входящего в атрановую структуру.

➤ Совместно с центром рентгеноструктурных исследований ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН установлено, что в атрановых молекулах взаимодействие азота с кремнием и германием имеет электростатическую природу (относится к взаимодействию закрытых электронных оболочек), а координационно ненасыщенного атома бора в боратране – ковалентную.

➤ Найдена корреляция параметров граничных МО исследуемых атрановых молекул с их стабильностью в *эндо*-конфигурации, обусловленная эффектом Яна–Теллера второго порядка.

➤ Расчеты по методу локализованных МО в *ab initio* приближении с использованием расширенных валентно-расщепленных базисных наборов и учетом корреляционных поправок свидетельствует о локализации электронной плотности на атоме азота и отсутствии ковалентного связывания между атомами Si(Ge) и N в молекулах силатранов и герматранов.

➤ Показано отсутствие связывающих взаимодействий в модельной системе $\text{Me}_3\text{N}-\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ в области межатомных расстояний $\text{Si}-\text{N} = 1.7\text{--}3.5 \text{ \AA}$.

➤ Впервые синтезированы и изучены рентгеноструктурными, спектральными и квантовохимическими методами α, β, γ -трихлорвинилсилатран, 1,2-бис(1-силатранил)-этилен и 1,2-бис(1-силатранил)ацетилен.

➤ Впервые синтезированы и исследованы структура и свойства димеров молекул силатранола и герматранола.

➤ Показано, что для большинства изученных систем энтальпия реакций образования силатранов и герматранов положительна, а свободная энергия – отрицательна, что обусловлено положительными значениями энтропии. Герматраны в условиях равновесных реакций их образования более стабильны, чем силатраны. Выявлены закономерности влияния полярности среды на структурные, термодинамические параметры образования и гидролиза силатранов и герматранов.

➤ Найдены переходные состояния первой стадии реакции гидролиза силатранола и герматранола. Показано отсутствие кинетических запретов для протекания этих процессов.

Новые данные получены при исследовании

карборанов(12) [29–32]. Выявлены закономерности их строения и реакционной способности на разных уровнях теоретических приближений, основанных на анализе зарядов на атомах каркаса и атомах водорода, распределения электростатического потенциала в молекулах; параметров граничных МО, термодинамических и кинетических параметров реакций, топологических характеристик электронной плотности (ЭП):

➤ Впервые рассчитаны с экспериментальной точностью в диапазоне температур 298–1000 К термодинамические параметры реакций изомеризации карборанов(12).

➤ Установлено, что концепция трех-центральной двухэлектронной связи справедлива для простых циклических систем, типа H_3^+ , $B_3H_6^+$. В полиэдрических молекулах карборанов(12) результаты топологического анализа ЭП свидетельствуют о близости значений ЭП и лапласиана в к.т. (3; –1) и (3; +1), что подтверждает делокализацию ЭП по поверхности каркаса.

➤ Показано, что нуклеофильные, электрофильные свойства в ряду *o*-, *m*- и *n*-карборанов и конфигурационная устойчивость карборанов(12) согласуются с параметрами граничных орбиталей: электрофильные центры локализованы в области атомов бора, ближайших к атомам углерода, нуклеофильные центры – в области атомов бора, наиболее удаленных от атомов углерода.

➤ Установлено, что относительная активность нуклеофильных реакционных центров в молекулах карборанов(12) хорошо согласуется с зарядами на атомах водорода.

➤ Впервые проведено теоретическое исследование реакции расщепления карборанов(12) до дикарба-*нидо*-ундекаборатов. Показано, что термодинамически реакция разрешена для *o*- и *m*-изомеров, кинетический фактор является важным в определении направления и легкости протекания реакции: в ряду *o*-, *m*-, *n*-карборан(12) происходит увеличение потенциальных барьеров всех стадий процесса.

➤ Установлены линейные зависимости между значениями pK_a карборанов(12) и зарядами на атомах водорода C–H-связей, а также параметрами межмолекулярных комплексов карборанов и молекулы аммиака.

➤ Найдены переходные состояния реакции переноса протона в ассоциатах молекул карборанов(12) и карборанил-анионов. Установ-

лено, что величина потенциального барьера обмена водорода в этой системе не превышает 5.0 ккал/моль, что обуславливает возможность быстрого установления равновесия в этих системах.

➤ Впервые проведено теоретическое исследование кинетики реакции переноса протона в ассоциатах молекул карборанов и модельного электрофила – хлорида водорода. Показана низкая селективность этого процесса в рамках выбранной модели.

Развитием эмульсионной схемы гидролиза органохлорсиланов на кафедре ХТЭОС стали работы П. В. Иванова, В. И. Масловой, В. К. Филиппова, Н. Г. Мажоровой, Д. Н. Голубых, Н. М. Бузыревой, Н. Б. Соковой по изучению роли фазового квазиравновесия в реакционной системе органохлорсилан – вода – растворитель [33, 34]. Изучение макрокинетики гидролитической поликонденсации (ГК) органохлорсиланов проведено на основе классических законов термодинамики фазовых равновесий и термодинамики необратимых процессов: в частности, на основе представления о локальном термодинамическом равновесии. Результаты многолетнего исследования ГК органохлорсиланов показали, что ГК органохлорсиланов следует рассматривать как гетерофазный реакционный массообменный процесс, в котором массопередача и фазовое квазиравновесие реакционной системы играют определяющую роль в управлении полем концентрации реагентов и составом продуктов ГК органохлорсиланов. Формирование или, иначе говоря, химическая сборка полиорганосилоксанов проходит по механизму гетеросоконденсации продуктов гидролиза с исходными мономерами.

Целенаправленный синтез силанолов и полисилоксанов различного строения успешно осуществляется за счет регулирования интенсивности протекания гетеросоконденсации, которое, в свою очередь, определяется фазовым состоянием реакционной системы и может быть спрогнозировано расчетами. Сведение этого процесса до минимума позволило впервые в мировой практике синтезировать ранее недоступные соединения: метил-, этил- и винилсилантриолы [33, 34].

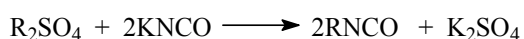
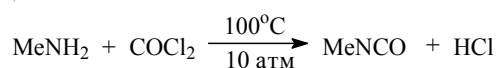
Установлено, что для направленного синтеза полисилоксанов при получении их гидролизом органохлорсиланов гидролизую-

щий агент следует вводить в зону реакции в минимальном количестве, обеспечивающем требуемые молекулярную массу и структуру.

Полученные закономерности легли в основу малоотходной технологии получения органоциклоксиланов с выходом более 90-95% с одновременным получением HCl-газа и его возвратом на стадию синтеза органохлорсиланов. Управляя полем концентрации реагентов в гетерофазных процессах гидролиза органохлор-алкокси- и ацилоксисиланов, удастся исключить побочные процессы гелеобразования и создавать безотходные технологии производства базовых кремнийорганических лаков и смол, таких, например, как метилсилсесквиоксанный лак КО-812. Впервые совместно с В. Г. Лахтиным осуществлен синтез разветвленных олигомеров с молекулярными массами от 5000 до 15000 на основе олигоорганокрбосилоксанов общей формулы $\text{MeCl}_2\text{Si-Q-SiCl}_2\text{Me}$, где $\text{Q} = \text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{C}\equiv\text{C}$. Указанные олигомеры проявляют термопластичные свойства.

Проведенные теоретические исследования позволили использовать процесс согидролиза мономеров для синтеза ряда уникальных кремнийорганических продуктов, ранее образующихся только в условиях многостадийных технологий, требующих выделения полупродуктов. Так, сегодня уже разработаны одностадийные технологии синтеза таких уникальных разветвленных полисилоксанов, как смолы К-9, КМ-9К, К-101 и известные продукты ТМФТ и МФСС-8.

Совместно с А. Д. Кирилиным, Л. О. Беловой, А. В. Гавриловой проведено изучение возможности использования кремнийорганических соединений в основном органическом синтезе [35–40]. В настоящее время в промышленности реализованы фосгенный и сульфатный методы синтеза органических изоцианатов:



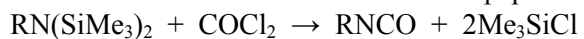
Однако, низкая технологичность и высокая опасность, а также отсутствие достаточной сырьевой базы делают данные методы не всегда приемлемыми. Особенно это касается метилизоцианата (метилизоцианат – сильный лакриматор с температурой кипения 38°C , очень чувствителен даже к следовым коли-

чествам влаги, имеет ограниченные сроки хранения и начинает «полимеризоваться» со взрывом от присутствия практически любых посторонних примесей в зоне его хранения).

Метилизоцианат – исходное сырье для получения многих ценных в прикладном плане соединений, особое место среди которых занимают гербицид «Севин» и лекарственный препарат «Пармидин».

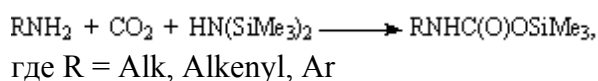
Разработанные на кафедре Химии и технологии элементоорганических соединений, совместно с ГНИИХТЭОС (лаборатория В. Д. Шелудякова), так называемые кремнийорганические методы являются практически безотходными и позволяют получать большинство органических изоцианатов, в том числе и труднодоступный метилизоцианат.

Один из них предусматривает использование в классической реакции с фосгеном аминов в так называемой «силильной форме»:



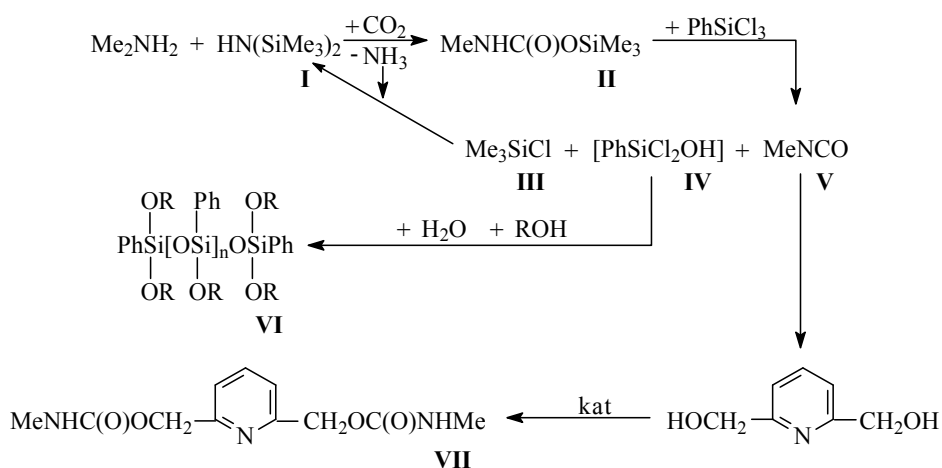
Силильная модификация первичного амина не только меняет его фазовое состояние в технологически благоприятном направлении, но и создает предпосылки для образования лабильного, из-за склонности к β -распаду, интермедиата – N-орган-N-(триметилсилил)-карбаминоилхлорида, который с регулируемой скоростью выделяет триметилхлорсилан и целевой изоцианат.

Дальнейшим развитием силильного варианта синтеза органических изоцианатов является обнаруженная возможность использования в качестве исходного сырья других кремнийазотсодержащих соединений, например, o-силилуретанов. Эти продукты стали доступными в результате предложенного авторами одностадийного метода их получения – реакции N-силоксикарбонилирования:



Совместно с А. Д. Кирилиным, Л. О. Беловой, А. В. Гавриловой проводится изучение возможных путей утилизации N,N-диметилгидразина (НДМГ) [38–40].

Известно, что одним из вариантов переработки НДМГ является его перевод в менее токсичные кремнийорганические продукты. Установлено, с помощью N,N-диметилгидразина и 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразина можно легко получать гетероциклические соединения:



Помимо синтеза и изучения физико-химических свойств полученных соединений ведется поиск путей их прикладного использования.

Оказалось, что продукт кремнийметилирования N,N-диметилгидразина – N-триэтоксисилилметил-N',N'-диметилгидразин (продукт АГ-3) является эффективным катализатором отверждения силиконовых каучуков типа СКТН и СКТНФ.

Показано, что использование АГ-3 позволило получить материал с физико-механическими свойствами на уровне серийных образцов, но с ускоренной вулканизацией и улучшенными адгезионными свойствами.

Научная деятельность Е. А. Чернышева и его школы характеризуется сочетанием исследований по созданию новых методов синтеза и неизвестных ранее классов элементо-органических соединений с направленностью

на практическую реализацию полученных результатов. Благодаря оригинальности и нестандартному подходу к выполнению поставленных задач были решены многие проблемы создания важнейших материалов для современных наукоемких технологий.

Результаты исследований Е. А. Чернышева и его учеников отражены в более чем 1100 научных работах, включая монографии, обзоры, статьи; он является автором более 200 авторских свидетельств и патентов. Им создана школа исследователей, успешно работающих в науке и промышленности [41–43]; более 50 его учеников защитили кандидатские и докторские диссертации. Данные фундаментальных и прикладных работ легли в основу монографий, учебных пособий, лекционных курсов кафедры ХТЭОС, используются при подготовке элементооргаников – магистров, специалистов, кадров высшей квалификации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернышев, Е. А. Синтез и свойства кремнеуглеводородов и их производных / Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов // Успехи химии. – 1957. – Т. 26, № 3. – С. 292–344.
2. Чернышев, Е. А. Новый метод получения кремнеорганических мономеров высокотемпературной конденсацией хлористых алкенилов, арилов и олефинов с гидридсиланами / Е. А. Чернышев, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1960. – № 12. – С. 2147–2156.
3. Чернышев, Е. А. Синтез кремнийорганических мономеров / А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 551 с.
4. Чернышев, Е. А. Кремний-, германий- и оловосодержащие производные соединения переходных элементов / Е. А. Чернышев, М. Д. Решетова, А. Д. Волынских. – М. : НИИТЭХИМ, 1974. – 86 с.
5. Чернышев, Е. А. Газофазные термические методы синтеза кремнийорганических соединений / Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бугеренко. – М. : НИИТЭХИМ, 1975. – 38 с.
6. Чернышев, Е. А. Развитие производств кремнийорганических соединений в СССР / Е. А. Чернышев, В. В. Северный // Хим. промышл. – 1984. – № 12. – С. 20 (724)–23 (727).

7. Чернышев, Е. А. Исследование синтеза ароматических кремнийорганических мономеров методом термической конденсации при повышенном давлении / Е. А. Чернышев, А. И. Коршунов, В. И. Савушкина, В. А. Остапенко // Химия элементоорганических соединений. Сб. науч. тр. – М. : НИИТЭХИМ, 1985. – С. 49–59.
8. Chernyshev, E. A. Gas-phase thermal synthesis of organosilicon compounds / E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova // Sov. Sci. Rev. B. – 1988. – Vol. 12. – P. 107–165.
9. Евгений Андреевич Чернышев / Сост. Г. А. Ларина и др.; под ред. Н. Г. Комаленковой. – М. : ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, 1998. – 150 с.
10. Синтез кремнийсодержащих гетероциклических соединений при участии нестабильных производных двухвалентного кремния и углерода / Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Л. Н. Шамшин, Е. А. Чернышев // Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров. Сб. научных ст. / Под ред. проф. Д. Я. Жинкина. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – С. 59–83.
11. Газофазные высокотемпературные методы синтеза кремнийорганических мономеров. Сб. научных ст. / Под ред. проф. Д. Я. Жинкина. – М. : НИИТЭХИМ, 1979. – 162 с.
12. Чернышев, Е. А. Новое в области газофазного синтеза органохлорпроизводных кремния, германия и олова на основе реакций дихлорсилилена / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, В. Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – № 6. – С. 1063–1070.
13. Чернышев, Е. А. Влияние заместителей у атома кремния на этерификацию органохлорсиланов этанолом / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Б. К. Комаров // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71. – С. 1103–1105.
14. Обменные реакции в алкоксипроизводных кремния и германия / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Дванкин, И. Н. Угарова, Н. В. Яковлев // Ж. орг. химии. – 2004. – Т. 74. – С. 681–683.
15. Гидросилилирование аллилглицидилового эфира триэтоксисиланом / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. К. Князева, Н. Н. Хромых // Ж. общ. химии. – 2007. – Т. 77. – С. 61–67.
16. Взаимодействие аллиламина с гексилсиланом / П. А. Стороженко, З. В. Белякова, С. П. Князев, О. Г. Шутова, Н. Н. Хромых, О. А. Старикова, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 234–238.
17. Гидросилилирование этилена / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Паршина, И. В. Серова, П. А. Стороженко // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 239–242.
18. Патент № 2277538 РФ, МПК C07F 7/08. Способ получения алкилсиланов / З. В. Белякова, П. А. Стороженко, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. В. Паршина, Т. В. Щербакова. – № 2005109343/04 ; заявлено 01.04.2005 ; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16. – 5 с.
19. Гидросилилирование циклогексена и хлористого аллила трихлорметилдихлор- и диметилхлорсиланом в присутствии комплексов Pt(0) / П. А. Стороженко, З. В. Белякова, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб и др. // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 967–972.
20. Взаимодействие гексиламина с N-замещенными аллиамина и аллилхлоридом / З. В. Белякова, П. А. Стороженко, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, О. Г. Шутова, Т. В. Щербакова // Ж. общ. химии. – 2006. – Т. 76. – С. 571–574.
21. Особенности строения силатранов и герматранов / С. П. Князев, Е. А. Чернышев, В. Н. Кириллин, И. М. Васильев, Н. В. Алексеев // Ж. общ. химии. – 2004. – Т. 74, № 1. – С. 65–73.
22. Гидросилилирование дисилильных производных этилена и ацетилена / В. Д. Шелудяков, А. И. Коршунов, В. Г. Лахтин, В. С. Тимофеев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова, Е. В. Градова // Ж. общ. химии. – 1986. – Т. 56, вып. 12. – С. 2743–2750.
23. Исследование гидросилилирования хлорэтиленов и их силлизамещенных производных методом спектроскопии ЯМР / В. Д. Шелудяков, В. Г. Лахтин, В. М. Носова, О. В. Столярова, А. В. Кисин, А. И. Коршунов, Н. В. Алексеев // Ж. общ. химии. – 1987. – Т. 57, вып. 6. – С. 1280–1286.
24. Взаимодействие биссилилацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. С. Тимофеев, В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова // Ж. общ. химии. – 1992. – Т. 62, вып. 1. – С. 91–96.

25. Жидкофазное хлорирование С-хлорвинилсиланов / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, М. В. Полякова, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 11. – С. 2256–2259.
26. Взаимодействие хлорированных винилсиланов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. – 1999. – № 2. – С. 377–380.
27. 1,2–1,1-Миграция силильной группы. Образование 1,1-бис(метилдихлорсил)л-2-хлорэтана при каталитическом гидрохлорировании 1,2-бис(метилдихлорсил)л-этилена / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 10. – С. 1641–1643.
28. Миграция силильных групп в 1,2-бис(сил)лкарбокатионах при взаимодействии бис(сил)л-ацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Доклады РАН. – 2001. – Т. 377, № 1. – С. 55–56.
29. Квантовохимическое исследование циклических дииминных комплексов никеля(II) на основе бис[3,3'-иминопропил]метиламина / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, М. В. Печерский, А. С. Френкель, Е. А. Чернышев, П. А. Стороженко // Ж. структ. химии. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 20–24.
30. Князев, С. П. Термодинамические критерии конфигурационной устойчивости дикарба-кклозо-додекаборанов(12) / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Е. А. Чернышев // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 76–77.
31. Князев, С. П. Теоретическое исследование селективного расщепления дикарба-кклозо-додекаборанов(12) под действием аммиака / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Е. А. Чернышев // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 67–72.
32. Князев, С. П. Квантовохимическое исследование закономерностей строения и свойств 1,2-, 1,7- и 1,12-дикарба-кклозо-додекаборанов(12) / С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 2006. – № 12. – С. 2074–2080.
33. Иванов, П. В. Гидролиз органохлорсиланов: этапы развития, проблемы, решения / П. В. Иванов, Е. А. Чернышев // Основные достижения научных школ. Юбилейный сб. – М. : МИТХТ, 2000. – 360 с.
34. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов / П. В. Иванов, В. И. Маслова, Н. М. Бузырева, Н. Г. Мажорова, Д. Н. Голубых, Л. В. Костикова, А. С. Мозжухин, Е. А. Чернышев // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1998. – Т. XLII, № 6. – С. 87–94.
35. Использование бис-О-силуранов в синтезе гетероциклических продуктов / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. С. Максимов, А. В. Лега, С. В. Петров, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 7. – С. 1227–1229.
36. Кирилин, А. Д. Использование кремнийазотсодержащих соединений в синтезе гетероциклических продуктов / А. Д. Кирилин, А. С. Максимов, А. В. Лега // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 78–80.
37. Кирилин, А. Д. Использование кремнийорганических соединений в основном органическом синтезе / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. С. Максимов // Учебное пособие. – М. : ИПЦ МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 25 с.
38. N,N-Диметилгидразин как сырье при получении кремнийорганических продуктов. Синтез, свойства и методы анализа / А. Д. Кирилин, А. А. Докучаев, Н. Б. Сокова, А. В. Пацкевич, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 1. – С. 51–60.
39. Органосилилизоцианаты. Взаимодействие с гидразином, N,N-диметилгидразином и 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразином, исследование структурной и электронной характеристик / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, С. П. Князев, А. В. Лега, М. Ю. Петров, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 12. – С. 2021–2025.
40. Использование производных гидразина в синтезе линейных и гетероциклических продуктов / А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, А. В. Гаврилова, Е. А. Коробова, В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков // Ж. общ. химии. – 2007. – Т. 77, № 11. – С. 1711–1715.
41. Чернышев Евгений Андреевич // Научная элита: Кто есть кто в Российской академии наук. – М., 1993. – С. 420–425.
42. Чернышев Евгений Андреевич // Кто есть кто в высшей школе : В 5 т. – М., 1992. – Т. 5. Ученые и преподаватели: С–Я. Указатель научных интересов. – С. 119.
43. Chernyshev Evgenii Andreevich // Who's who in the world. 16th ed. – N. Y., 1999. – P. 291.

НОВЫЙ ГАЗОФАЗНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОРГАНОХЛОРГЕРМАНОВ ЧЕРЕЗ ДИХЛОРГЕРМИЛЕН

Е.А. Чернышев, *Н.Г. Комаленкова, Г.Н. Яковлева, *В.Г. Быковченко

*Государственный научный центр Российской Федерации

«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»

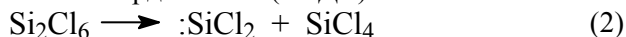
Обобщены результаты работы авторов по исследованию газофазных реакций GeCl_2 , генерируемого в системе $\text{GeCl}_4\text{--Si}_2\text{Cl}_6$, с арил-, алкил- и алкенилхлоридами, метилзамещенными бензолами и непредельными соединениями. Обсуждаются возможные схемы образования органохлоргерманов.

Аналоги карбенов (силилены, гермилены и др.) достаточно широко используются для получения элементоорганических соединений [1–4].

С 1994 года авторами настоящего обзора начаты и успешно развиваются фундаментальные исследования по созданию нового газофазного метода синтеза германийорганических соединений с функциональными группами у атома германия при участии дихлоргермилена. Эти соединения могут использоваться для дальнейшего синтеза



Ранее [1–3] был разработан доступный и высокоэффективный метод генерирования наиболее перспективного с практической точки зрения дихлорсилилена пиролизом гексахлордисилана (ГХДС):



Это соединение в основном и было использовано для генерирования дихлоргермилена в газовой фазе.

1. Синтез ароматических хлоргерманов

В работах [5, 6] описан газофазный метод синтеза фенилтрихлоргермана взаимодействием тетрахлоргермана с хлорбензолом в присутствии гексахлордисилана при температурах 450–550°C. Предложена возможная схема синтеза PhGeCl_3 (схема 1).

При введении :SiCl_2 в связь Ge--Cl четыреххлористого германия образуется соединение I [5–7], которое весьма лабильно и быстро распадается по реакциям (1), (3), (4). Показано [6, 7], что реакция (1) является экзотермической ($\Delta H_{289}^{\circ}(\text{газ}) = -174 \text{ кДж/моль}$), а реакция (4) – эндотермической ($\Delta H_{289}^{\circ}(\text{газ}) = 8.9 \text{ кДж/моль}$).

Для реакций (1), (3), (4), протекающих по свободнорадикальному или синхронному

биологически активных веществ.

Метод заключается в газофазном взаимодействии в проточной системе при температурах 450–550°C тетрахлоргермана с различными хлорорганическими и непредельными соединениями в присутствии кремнийорганических соединений – источников дихлорсилилена (гексахлордисилана, трихлорсилана, 1,1-дихлорсилациклопентена). Была установлена возможность генерирования :GeCl_2 при взаимодействии четыреххлористого германия с дихлорсилиленом по схеме [5]:

(1)

механизму, очевидно, применимо уравнение Поляни–Семенова [8], из которого следует, что энергия активации для экзотермической реакции меньше, чем для эндотермической и термонеutralной.

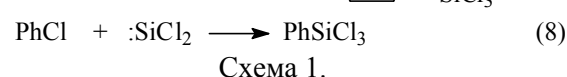
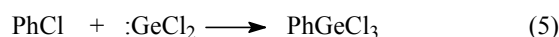
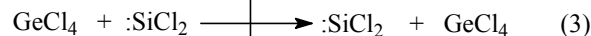
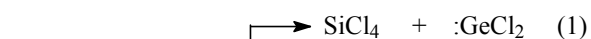


Схема 1.

При близости величин предэкспоненциальных множителей однопипных процессов (1), (3), (4) это приведет к тому, что с наибольшей скоростью будет протекать экзотермическая реакция (1). Скорости термонеutralной (3) и эндотермической (4)

реакций будут существенно ниже. Образовавшийся в реакции (1) $\cdot\text{GeCl}_2$ взаимодействует с PhCl по уравнению (5), давая PhGeCl_3 .

Генерируемые в меньших количествах радикалы $\cdot\text{SiCl}_3$ и $\cdot\text{GeCl}_3$ (реакция (4)) реагируют далее с PhCl по уравнениям (6) и

(7). Фенилтрихлорсилан может также образовываться в результате внедрения $\cdot\text{SiCl}_2$ в молекулу PhCl (реакция (8)). Однако реакции (7) и (8) протекают в малой степени, поскольку выход PhSiCl_3 в 5-16 раз меньше, чем PhGeCl_3 (см. табл. 1). Реакции типа (6) и (7) были исследованы ранее [9–11].

Таблица 1. Синтез PhGeCl_3 реакцией GeCl_4 с PhCl в присутствии Si_2Cl_6 (продолжительность реакции 30–35 с).

T, °C	Мольное соотношение $\text{GeCl}_4 : \text{PhCl} : \text{Si}_2\text{Cl}_6$	Конверсия GeCl_4 , %	Выход PhGeCl_3 , %		
			на исходный GeCl_4	на прореагировавший GeCl_4	$\text{PhGeCl}_3 / \text{PhSiCl}_3^a$
460	1.0 : 1.0 : 0.5	57	6.54	11.5	16.2
500	1.0 : 1.0 : 0.5	60	7.65	12.8	11.3
550	1.0 : 1.0 : 0.5	62	16.4	26.4	9.8
550	1.0 : 1.0 : 1.0	71	41.1	57.9	4.7

^a Мольное соотношение

Использование в этой реакции вместо гексахлордисилана трихлорсилана, распадающегося при температурах 450–550°C по радикальной схеме [9–11]

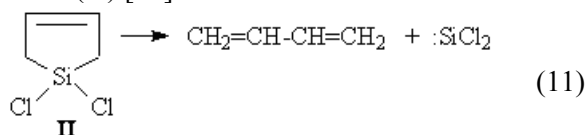


и далее



показало, что инициаторами взаимодействия GeCl_4 с хлорбензолом, по-видимому, могут быть и соединения, генерирующие свободные радикалы (реакции (6), (7)) [6].

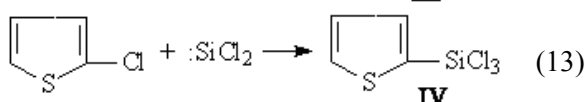
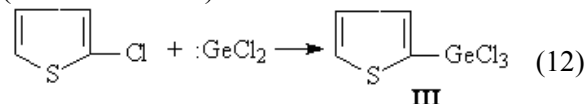
Для генерирования $\cdot\text{GeCl}_2$ может быть использован также дихлорсилилен, полученный пиролизом 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-ена (**II**) [12]:



Реакция (11) была детально исследована ранее [13]. В результате взаимодействия GeCl_4 с хлорбензолом в присутствии

силациклопентена (**II**) при 550°C был получен фенилтрихлоргерман с выходом 45.9%. Выход фенилтрихлорсилана при этом составил лишь 4.6% [12].

В работах [5, 14] показано, что $\cdot\text{GeCl}_2$, генерируемый в системе $\text{GeCl}_4\text{--Si}_2\text{Cl}_6$, может с успехом использоваться и для синтеза 2-трихлоргермилтиофена (**III**). Так, газофазное взаимодействие $\cdot\text{GeCl}_2$ с 2-хлортиофеном приводит к образованию тиенилтрихлоргермана (**III**) с хорошим выходом (65%). Выход 2-трихлорсилилтиофена (**IV**) невысок (не более 6–7%).



В табл. 2 приведены условия проведения опытов, выходы и соотношения образующихся по реакциям (12), (13) соединений **III** и **IV**.

Таблица 2. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl_4 с 2-хлортиофеном в присутствии Si_2Cl_6 (время пребывания реагентов в реакционной зоне 30–40 с, мольное соотношение $\text{GeCl}_4 : \text{C}_4\text{H}_3\text{ClS} : \text{Si}_2\text{Cl}_6 = 2 : 2 : 1$).

Температура реакции, °C	Выход продуктов реакции ^a , %		III/IV ^b
	III	IV	
450	20.4	1.2	17.0
500	53.5	5.1	10.5
550	63.1	6.8	9.3
580 ^b	57.4	6.2	9.2
580	48.3	6.4	7.5

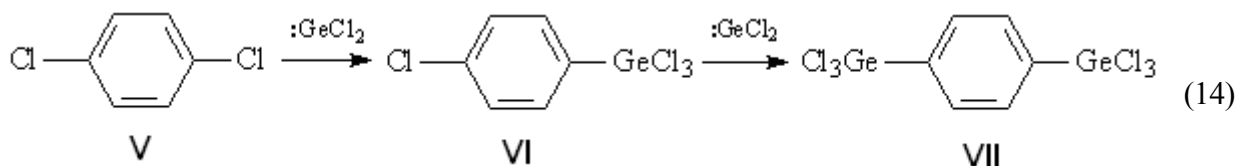
^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 . ^b Мольное соотношение. ^c Продолжительность реакции 14–15 с.

Следует отметить, что соотношение образующихся тиопроизводных **III** и **IV** уменьшается с повышением температуры реакции, что обусловлено в значительной степени пиролизом соединения **III**. Такая же закономерность в соотношении образующихся фенилтрихлоргермана и фенилтрихлорсилана наблюдается при газофазном взаимодействии GeCl_4 с хлорбензолом в присутствии Si_2Cl_6 [6].

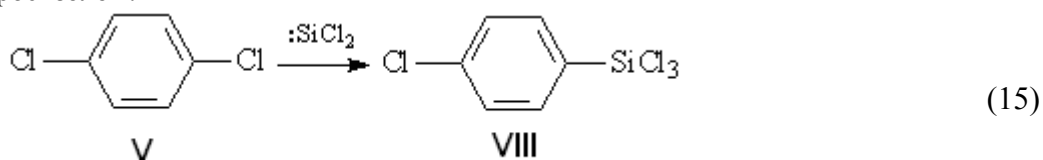
Для синтеза ароматических соединений

германия вышеуказанным методом использовались не только моноклорпроизводные ароматических соединений: хлорбензол и 2-хлортиофен, но и их дихлорзамещенные. Впервые в качестве исходных взяты *пара*- и *орто*-дихлорбензолы, 2,5-дихлортиофен [15].

Реакция с *n*-дихлорбензолом (**V**) протекает путем последовательного внедрения дихлоргермилена по связям C–Cl *n*-дихлорбензола с образованием *n*-хлорфенилтрихлоргермана (**VI**) и 1,4-бис(трихлоргермил)бензола (**VII**):



В условиях реакции образуется также и *n*-хлорфенилтрихлорсилан (**VIII**) аналогично реакции с хлорбензолом:



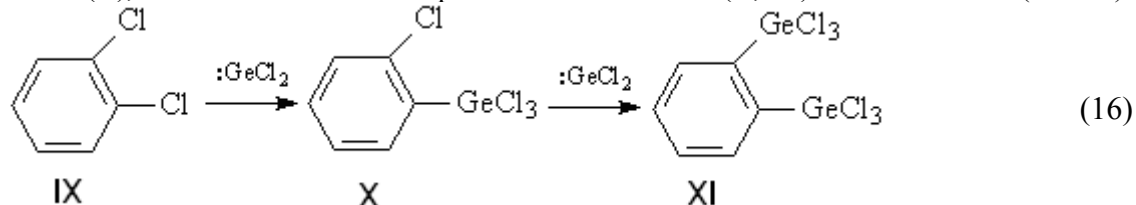
Условия проведения и выходы продуктов реакции представлены в табл. 3.

Таблица 3. Условия проведения и выходы продуктов реакции тетрахлоргермана с *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**V**) и *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**IX**) в присутствии Si_2Cl_6 (температура реакции 550°C , время реакции 30–40 с).

№ опыта	Дихлор-бензол (ДХБ)	Мольное соотношение реагентов GeCl_4 : ДХБ : Si_2Cl_6	Выход продуктов реакции ^a , %			(VI+VII)/VIII (или (X+XI)/VIIIa ^b)
			VI (или X)	VII (или XI)	VIII (или VIIIa ^b)	
1	V	1.5 : 2 : 1	40.3	2.1	3.0 ^b	14.1
2	V	2 : 2 : 1	54.5	2.5	5.4 ^b	10.6
3	V	3 : 3 : 1	32.5	30.0	6.1 ^b	10.2
4	IX	2 : 2 : 1	16.3	0.2	1.6	10.3
5	IX	2 : 3 : 1	22.0	0.3	1.8	12.3
6	IX	3 : 3 : 1	34.2	0.7	3.1	11.2

^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 . ^b VIIIa – *o*-хлорфенилтрихлорсилан. ^b Образуется также 1,4-бис(трихлорсил)бензол с выходом 0.05–0.1%.

Синтезы с участием *o*-дихлорбензола (**IX**) проводили в тех же условиях, что и с соединением (**V**), однако выходы синтезированных соединений (**X**, **XI**) оказались ниже (табл. 3):



Снижение выходов германийорганических соединений (**X–XI**) свидетельствует о большом тормозящем влиянии заместителей в *орто*-положении на реакции внедрения $:\text{GeCl}_2$ и $:\text{SiCl}_2$ в связь C–Cl.

В табл. 3 приведено соотношение выходов германийорганических (**VI+VII**) или (**X+XI**) и

кремнийорганических (**VIII**) или (**VIIIa**) соединений. Эта величина находится в пределах 10–14. Она близка к соответствующему соотношению для газофазного взаимодействия GeCl_4 и хлорбензола в присутствии гексахлордисилана.

Опыты с 2,5-дихлортиофеном (**XII**)

проводили при температуре 550°C и различных соотношениях исходных реагентов (табл. 4). В этих синтезах основными продуктами являются 2-трихлоргермил-5-

хлортиофен (XIII), 2,5-бис(трихлоргермил)тиофен (XIV) (реакция (17)); 2-трихлорсилил-5-хлортиофен (XV) и 2,5-бис(трихлорсилил)тиофен (XVI) (реакция (18)).

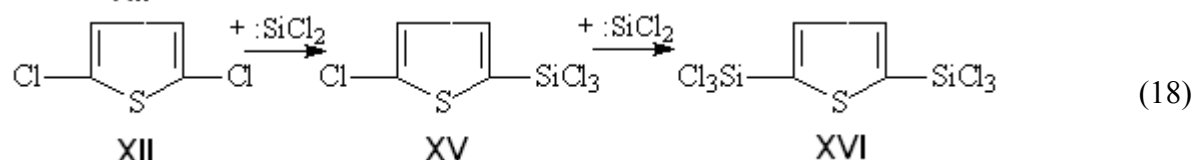
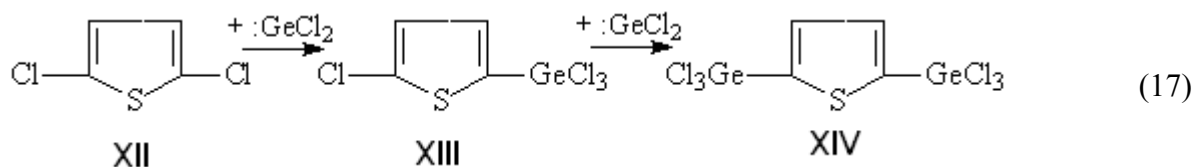


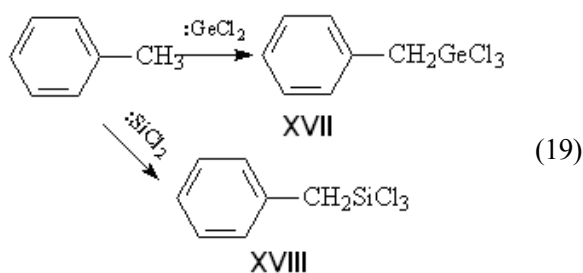
Таблица 4. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl_4 с 2,5-дихлортиофеном (XII) в присутствии Si_2Cl_6 (температура реакции 550°C, время реакции 30-40 с).

№ опыта	Мольное соотношение реагентов GeCl_4 : XII : Si_2Cl_6	Выход продуктов реакции ^a , %			
		XIII	XIV	XV	XVI
1	2 : 2 : 1	31.4	13.0	5.5	0.3
2	3 : 1 : 2	33.5	16.1	2.0	11.5

^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 .

Из экспериментальных данных можно сделать вывод о большей склонности 2,5-дихлортиофенов образовывать бис(трихлоргермил)производные по сравнению с *n*-дихлорбензолом (опыт № 2 табл. 3, опыт № 1 табл. 4).

Следует отметить, что в работах [16, 17] впервые показана принципиальная возможность внедрения :GeCl_2 по связи C–H метильной группы толуола и *орто*-ксилола. Так, в случае толуола основными соединениями являются бензилтрихлоргерман (XVII) и бензилтрихлорсилан (XVIII):

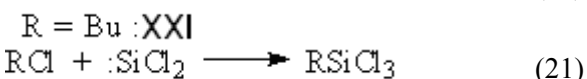
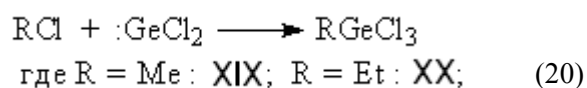


В случае с *орто*-ксилолом при температуре 550-650°C преимущественно образуются *о*-(толилметил)трихлоргерман, *о*-(толилметил)трихлорсилан, 2,2-дихлор-2-гермаиндан и 2,2-дихлор-2-силаиндан.

2. Синтез алкилтрихлоргерманов

В работах [18, 19] было исследовано взаимодействие хлористых метила, этила и бутила с GeCl_4 в присутствии гекса-

хлордисилана с целью получения алкилтрихлоргерманов. Реакции протекают по схеме:



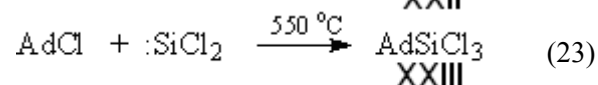
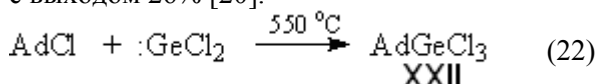
Исследования проводили в интервале температур 500-550°C при мольном соотношении реагентов $\text{RCl} : \text{GeCl}_4 : \text{Si}_2\text{Cl}_6 = 2 : 2 : 1$.

Установлено, что при R = Me основным продуктом реакции является метилтрихлоргерман (XIX). Выход метилтрихлоргермана при 500 и 550°C составил 38 и 23%, соответственно. При этом метилтрихлорсилан образуется в очень небольших количествах. Среди продуктов практически отсутствуют продукты побочных реакций. Следует отметить, что образование этилтрихлоргермана (XX) и бутилтрихлоргермана (XXI) очень сильно зависит от температуры реакции. Так, при R = Et при 500°C в основном образуется этилтрихлоргерман (31.2%). При повышении температуры реакции до 550°C выход соединения (XX) падает до 3.4%. Мольное соотношение $\text{EtGeCl}_3/\text{EtSiCl}_3$ при 500°C составляет 12, а при 550°C снижается до 1.8. При повышении температуры до 550°C происходит пиролиз исходного хлористого этила, который

сопровождается образованием непредельных соединений и их реакциями с различными свободными радикалами.

При взаимодействии же хлористого бутила с GeCl_4 в присутствии ГХДС уже при температуре 500°C происходит частичный пиролиз исходного хлористого алкила, поэтому выход бутилтрихлоргермана не превышает 12.8%.

Интересно отметить, что при использовании объемного органического радикала адамантана ($\text{R} = \text{Ad}$) в реакции (22) 1-трихлоргермиладамантан (**XXII**) образуется с выходом 26% [20].



Обращает на себя внимание отсутствие в продуктах реакции AdSiCl_3 (**XXIII**), который мог бы образоваться по реакции (23) [21]. Однако, по-видимому, эта реакция является более медленной, чем взаимодействие SiCl_2 с GeCl_4 в реакции с образованием $:\text{GeCl}_2$. Исчезновение $:\text{SiCl}_2$ и появление $:\text{GeCl}_2$ в этой реакции приводит в дальнейшем к образованию лишь AdGeCl_3 по реакции (22).

3. Синтез алкенилхлоргерманов

Было показано [7, 22, 23], что генерируемый по реакции (1) $:\text{GeCl}_2$ можно также применять в синтезе алкенилтрихлоргерманов, если в качестве химической ловушки использовать алкенилхлориды: винилхлорид, аллилхлорид, метилаллилхлорид. Выходы полученных алкенилтрихлоргерманов при температуре 500°C находятся в пределах 22-31%. В ходе реакций, однако, образуются также алкенилтрихлорсиланы. Их выход незначителен в случае винилхлорида, но существенно повышается в реакциях с аллилхлоридом или метилаллилхлоридом (см. табл. 5).

Таблица 5. Синтез алкенилхлоргерманов реакцией GeCl_4 с алкенилхлоридами (RCl) в присутствии Si_2Cl_6 (500°C)^a.

RCl	Выход, %		$\text{RGeCl}_3/\text{RSiCl}_3$ ^b
	RGeCl_3	RSiCl_3	
VinCl	30.9	4.8	6.44
AlCl	23.5	21.6	1.09
$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}^b$	22.4	25.5	0.87

^a Мольное соотношение исходных реагентов $\text{GeCl}_4 : \text{RCl} : \text{Si}_2\text{Cl}_6 = (1.5-2.0) : 1 : 1$.

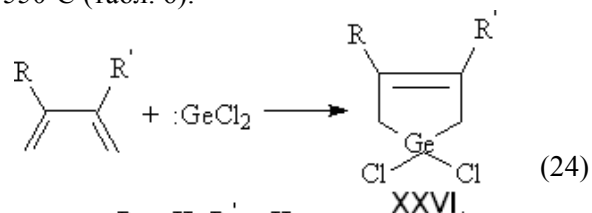
^b Мольное соотношение. ^в Метилаллилхлорид.

В табл. 1 и 5 приведены мольные соотношения продуктов RGeCl_3 и RSiCl_3 , образующихся при взаимодействии GeCl_4 с AlCl , VinCl и PhCl в присутствии ГХДС. Замечено, что это соотношение зависит от прочности связи $\text{C}-\text{Cl}$ в используемом RCl . Чем прочнее эта связь, тем больше соотношение $\text{RGeCl}_3/\text{RSiCl}_3$ (1.09, 6.44 и 11.3 для AlCl , VinCl и PhCl , соответственно) [7]:

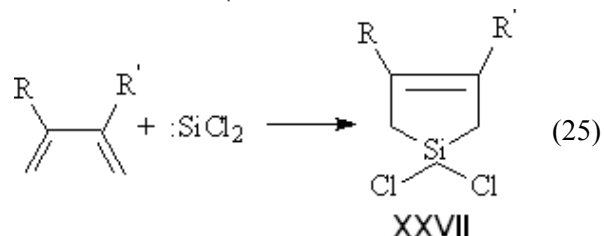
RCl	$E_{\text{св}}(\text{C}-\text{Cl})$ (кДж/моль)
AlCl	263.6 [24]
VinCl	338.9 [24]
PhCl	392.4 [25]

В этом разделе нельзя не отметить и интересную работу авторов [26] по синтезу непредельных германийорганических соединений при изучении газофазного взаимодействия GeCl_4 с ациклическими сопряженными диенами – 1,3-бутадиеном (**XXIVa**), 2-метил-1,3-бутадиеном (**XXIVb**), 2,3-диметил-1,3-бутадиеном (**XXIVc**), и циклопентадиеном (**XXV**) в присутствии ГХДС. Результаты опытов с ациклическими соединениями представлены в табл. 6.

Основными продуктами реакции являются 5-членные гетероциклические соединения: 1,1-дихлор-1-гермацикло-3-пентены (**XXVI**) и 1,1-дихлор-1-силацикло-3-пентены (**XXVII**). Суммарный выход этих соединений при 500°C составляет 55% и увеличивается до 65-77% при повышении температуры реакции до 550°C (табл. 6).



где a : $\text{R} = \text{H}; \text{R}' = \text{H}$
 b : $\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{H}$
 c : $\text{R} = \text{Me}; \text{R}' = \text{Me}$



При использовании диенов (**XXIVa**) и (**XXIVc**) выход германийорганических гетероциклов (**XXVIa**) и (**XXVIc**) составляет 29-30%. При использовании же 2-метил-1,3-бутадиена (**XXIVb**) выход гетероцикла (**XXVIb**) составил лишь 9-16%. В этом случае наблюдается также образование довольно

значительных количеств ациклических органохлоргерманов и органохлорсиланов, что, очевидно, связано с пиролизом исходного диена (**XXIVb**).

Установлено, что при использовании в

качестве сопряженного диена цикlopентадиена (**XXV**) основными продуктами реакции являются цикlopентадиенилтрихлоргерманы и цикlopентадиенилтрихлорсиланы (табл. 7).

Таблица 6. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl_4 с ациклическими сопряженными диенами в присутствии Si_2Cl_6 (продолжительность реакции 25-30 с).

Диен	Мольное соотношение реагентов $\text{GeCl}_4\text{:XXIV:Si}_2\text{Cl}_6$	T, °C	Выход продуктов реакции ^a , %			Суммарный выход соединений XXVI и XXVII , %	XXVI / XXVII ^b
			XXVI	XXVII	Другие соединения		
XXIVa	2 : 2 : 1	550	30.1	34.7	$\text{C}_4\text{H}_7\text{GeCl}_3$ – 23 $\text{C}_4\text{H}_7\text{SiCl}_3$ – 0.9	64.8	0.87
XXIVb	2.5 : 3 : 1	500	8.9	45.5	$\text{C}_5\text{H}_9\text{GeCl}_3$ – 3.7 $\text{C}_5\text{H}_9\text{SiCl}_3$ – 2.3	54.4	0.20
XXIVb	2 : 2 : 1	550	13.0	55.8	$\text{C}_5\text{H}_9\text{GeCl}_3$ – 6.9 $\text{C}_5\text{H}_9\text{SiCl}_3$ – 2.8	68.8	0.23
XXIVb	4 : 2 : 1	550	15.7	49.5	$\text{C}_5\text{H}_9\text{GeCl}_3$ – 3.3 $\text{C}_5\text{H}_9\text{SiCl}_3$ – 2.1	65.2	0.32
XXIVc	2 : 2 : 1	550	29.2	47.9	–	77.1	0.61

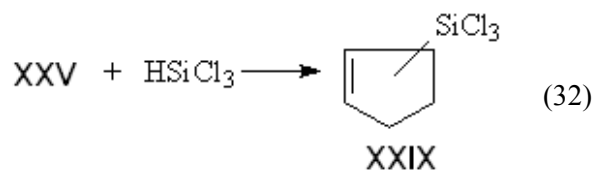
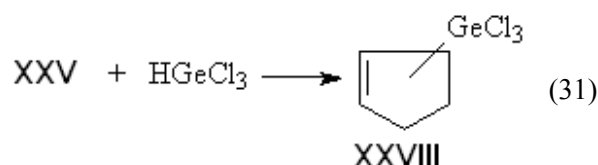
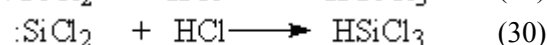
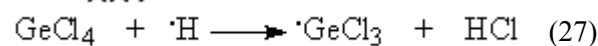
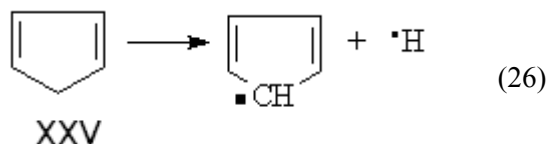
^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 . ^b Мольное соотношение.

Таблица 7. Условия проведения и выходы продуктов реакции GeCl_4 с цикlopентадиеном **XXV** в присутствии Si_2Cl_6 .

№	Мольное соотношение реагентов $\text{GeCl}_4\text{:XXV:Si}_2\text{Cl}_6$	Температура, °C	Выход продуктов реакции ^a , %	
			XXVIII	XXIX
1	1 : 1 : 1	500	4.2	4.9
2	2 : 2 : 1	520	12.8	15.0
3	2 : 3 : 1	520	19.3	24.3

^a В расчете на исходный Si_2Cl_6 .

Они образуются при гидрогермировании и гидросилировании исходного диена. Предлагается следующая схема синтеза:



В заключение отметим, что приведенные в обзоре результаты исследований показали, что генерирование $\cdot\text{GeCl}_2$ при участии дихлорсилилена открывает широкие возможности для синтеза органохлорпроизводных германия. Было установлено, что введение в газовой фазе в реакцию $\cdot\text{SiCl}_2$ вместе с GeCl_4 приводит к образованию дихлоргермилена, который легко перехватывается различными акцепторами с образованием германийорганических соединений. Взаимодействие $\cdot\text{GeCl}_2$ с алкил-, алкенил- и арилхлоридами было успешно использовано нами для синтеза германийорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chernyshev, E. A. Gas phase reactions of dichlorosilylene / E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkirova // J. Organometal. Chem. – 1984. – Vol. 271, № 1/3. – P. 129–143.
2. Чернышев, Е. А. Термический газофазный синтез гетероциклических соединений с одним или несколькими атомами кремния в кольце / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, вып. 6. – С. 951–982.
3. Чернышев, Е. А. Генерирование и реакции силиленов в газовой фазе / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, вып. 6. – С. 918–929.
4. Нефедов, О. М. Химия карбенов / О. М. Нефедов, А. И. Иоффе, Л. С. Менчиков. – М. : Химия, 1990. – 304 с. ISBN 5-7245-0568.
5. Чернышев, Е. А. О термическом образовании дихлоргермилена и его синтетических возможностях / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева // Докл. РАН. – 1994. – Т. 336, вып. 1. – С. 69–70.
6. Чернышев, Е. А. Газофазный синтез фенилтрихлоргермана взаимодействием тетрахлоргермана и хлорбензола в присутствии инициаторов / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, вып. 11. – С. 1869–1872.
7. Чернышев, Е. А. Новое в области газофазного синтеза органохлорпроизводных кремния, германия и олова на основе реакций дихлорсилилена / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, В. Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер.хим. – 1998. – № 6. – С. 1063–1070.
8. Днепровский, А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова – Л. : Химия, 1979. – 225 с.
9. Петров, А. Д. О механизме взаимодействия кремнийгидридов с органогалогенидами в газовой фазе / А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, Гуан-лиан Ли // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 137. – С. 876–879.
10. Davidson, J. M. T. Organosilicon compounds. XVI. A kinetic study of the gas-phase reaction between silicon hydrides and arylchlorides / J. M. T. Davidson, C. Eaborn, C. J. Wood // J. Organomet. Chem. – 1967. – Vol. 10. – P. 401–408.
11. Кинетика и механизм взаимодействия хлоркремнийгидридов с 2-хлортиофеном в газовой фазе / Е. А. Чернышев, В. Г. Быковченко, Г. К. Сульженко, В. П. Рутковский // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – С. 1100–1105.
12. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с 1,1-дихлор-1-силациклопент-3-еном / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев, В. В. Щербинин // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 11. – С. 1830–1832.
13. Ретродиеновый распад 1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-силацикло-3-пентенов при пиролизе / Е. А. Чернышев, С. А. Башкирова, Н. Г. Комаленкова, М. Я. Кельман, В. Н. Бочкарев // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 5. – С. 1151–1154.
14. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с хлортиофенами в присутствии гексахлордисилана. Синтез тиенилхлоргерманов / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, М. А. Дубихина, В. Г. Лахтин // Ж. общ. химии. – 2007. – Т. 77, вып. 8. – С. 1251–1255.
15. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с дихлорпроизводными бензола и тиофена в присутствии гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, В. Г. Лахтин // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 59–63.
16. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с толуолом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, М. Б. Ефремова // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение: тез. докл. Всерос. конф., Москва, 1 – 4 февр. 2000. – М. : ИНЭОС, 2000. – С. 158.
17. Исследование газофазного взаимодействия дихлоргермилена с непредельными и метилзамещенными ароматическими углеводородами / М. Б. Ефремова, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, А. Н. Белоконь, Е. А. Чернышев // Научные химические

технологии : тез. докл. 7-ой Междунар. конф., 19 – 22 нояб. 2001. – Ярославль, 2001. – С. 122.

18. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с хлористым этилом и хлористым бутилом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев // Ж. общ. химии. – 1998. – Т. 68, вып. 3. – С. 433–436.

19. Газофазный синтез алкилтрихлоргерманов / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев, В. В. Щербинин // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 1. – С. 94–96.

20. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с 1-хлорадамантаном и адамантаном в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, В. В. Щербинин, О. В. Криволапова, В. Г. Быковченко, Н. Г. Комаленкова, В. Н. Бочкарев // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 11. – С. 1798–1800.

21. Синтез трихлорсиладамантана и его производных / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, Н. С. Федотов, Г. Е. Эверн, В. Ф. Миронов // Ж. общ. химии. – 1978. – Т. 48, вып. 3. – С. 633–635.

22. Взаимодействие тетрахлоргермана с хлористым аллилом и метиллилом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 6. – С. 955–958.

23. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с хлористым винилом в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, Н. Н. Хромых, В. Н. Бочкарев, В. В. Щербинин // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, вып. 11. – С. 1833–1835.

24. Веденеев, В. И. Энергия разрыва С–Сl-связей / В. И. Веденеев, В. И. Воеводский // Ж. физ. химии. – 1965. – Т. 30. – С. 789–793.

25. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. – М. : Наука, 1974. – 351 с.

26. Газофазное взаимодействие тетрахлоргермана с сопряженными диенами в присутствии инициатора гексахлордисилана / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, Г. Н. Яковлева, В. Г. Быковченко, В. В. Щербинин, А. И. Белоконов // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 9. – С. 1518–1522.

УДК 547.245

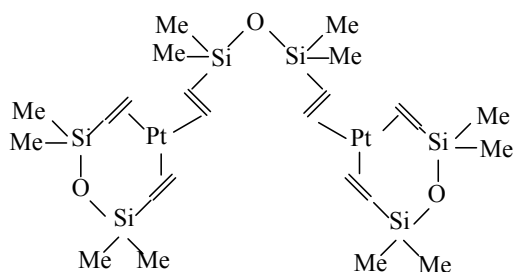
ВИНИЛСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К КАТАЛИЗАТОРУ СПАЙЕРА

Е.А. Чернышев, З.В. Белякова, С.П. Князев, Т.В. Щербакова,
В.М. Кузнецов

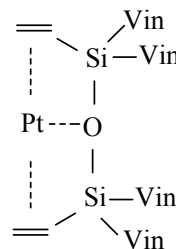
Изучено влияние ряда винилсодержащих кремнийорганических соединений, используемых в качестве добавок к катализатору Спайера, на активность получаемого катализатора. Наиболее активными добавками оказались гексавинилдисилоксан, тетраметилдивинилдисилоксан и диметилдивинилсилан. Установлено также, что активность добавок к катализатору Спайера зависит от способа приготовления катализатора.

Ранее нами было показано, что комплексы Pt(0) с тетраметилдивинилдисилоксаном (I) (катализатор

Карштедта) и гексавинилдисилоксаном (II) более активны, чем комплексы Pt(II), в реакции гидросилилирования [1].



I



II

Однако полученный катализатор Карштедта оказался не стабильным во времени: через 2-3 недели выпадала платина.

Известно также, что при применении добавок к катализатору Спайера можно получить активные каталитические системы *in situ* [2]. Нами показано, что катализаторы, идентичные по своей активности катализаторам I и II, получают при добавке тетраметилдивинилдисилоксана и гексавинилдисилоксана к катализатору Спайера [3].

Нами изучено влияние ряда винилсодержащих кремнийорганических соединений, используемых в качестве добавок к катализатору Спайера, на активность получаемого катализатора. При гидросилилировании этилена и пропилена метилдихлорсиланом нами в качестве добавок использовались следующие винил-

содержащие соединения: гексавинилдисилоксан и тетраметилдивинилдисилоксан, которые могли бы образовывать комплексы типа I и II; дивинилдиметилсилан, тетраметоксидивинилдисилоксан и пентаметокситривинилтрисилоксан, способные образовывать хелатные комплексы платины; винилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтрихлорсилан, метилвинилдихлорсилан и винилдиметилхлорсилан, способные образовывать винильные комплексы платины. Для получения активных комплексов катализатор Спайера с добавкой нагревали 30 мин при 55-60 °С. По результатам опытов был получен следующий ряд активности используемых добавок (в скобках указано процентное содержание метилэтилдихлорсилана в реакционной смеси, полученное в одинаковых условиях синтеза (Эксперим. часть, метод 1)):

$(\text{Vin}_3\text{Si})_2\text{O}$ (96.41) $\approx$ $\text{Me}_2\text{SiVin}_2$ (96.22) $>$ $(\text{VinMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ (83.27) $>$ $\text{VinSi}(\text{OEt})_3$ (68.98) $>$ $[\text{Vin}(\text{MeO})_2\text{Si}]_2\text{O}$ (41.10) $>$ $[\text{Vin}(\text{MeO})_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{OMe})\text{Vin}$ (39.23) $>$ MeVinSiCl_2 (36.75) $>$ $\text{Me}_2\text{VinSiCl}$ (28.79) $>$ $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ (19.76) $>$ без добавок (16.90) $>$ VinSiCl_3 (10.08) (табл. 1).

Следует отметить, что винилтрихлорсилан оказал даже пассивирующее действие. Наиболее активными добавками

оказались гексавинилдисилоксан, диметилдивинилсилан и тетраметилдивинилдисилоксан.

Таблица 1. Влияние добавок к катализатору Спайера на гидросилилирование этилена метилдихлорсиланом (10 мл, 0.096 моль) в течение 4 час. при содержании платины $3.54 \cdot 10^{-5}$ моль Pt/моль силана и скорости подачи этилена 10.6 мл/мин.

№ п/п	Добавка	Внешний вид катализатора*	T _{max} синтеза, °C	Состав реакционной смеси**, %					ДМДХС/МЭДХС
				МДХС	ДМДХС	МЭДХС	ДЭДХС	Прочие	
1	(Vin ₃ Si) ₂ O	Б	85	0.82	0.14	96.41	0.38	2.25	0.0015
2	Me ₂ SiVin ₂	Б	86	0.71	1.65	96.22	следы	1.42	0.0171
3	(VinMe ₂ Si) ₂ O	Б	75	11.96	1.68	83.27	1.35	1.74	0.0202
4	VinSi(OEt) ₃	В	60.5	26.15	2.82	68.98	0.74	1.31	0.0409
5	[Vin(MeO) ₂ Si] ₂ O	В	48	54.19	2.27	41.10	0.46	1.98	0.0552
6	[Vin(MeO) ₂ SiO] ₂ Si(OMe)Vin	Г	51.5	57.60	2.84	39.23	0.28	0.05	0.0724
7	MeVinSiCl ₂	А	45	60.64	1.65	36.75	0.34	0.62	0.0449
8	MeVinSiCl ₂ + сода	Б	60	9.34	4.24	82.74	0.71	2.97	0.0512
9	Me ₂ VinSiCl	Б	49	63.80	3.81	28.79	1.99	1.61	0.1323
10	Me ₂ VinSiCl + сода	Б	48	50.55	4.06	42.02	1.85	1.52	0.0966
11	VinSi(OMe) ₃	Г	45	78.54	1.10	19.76	0.52	0.08	0.0557
12	VinSiCl ₃	Г	48.5	80.32	4.87	10.08	2.52	2.21	0.4831
13	VinSiCl ₃ + сода	Б	44.5	80.48	1.44	16.54	-	1.54	0.0871
14	Без добавки	-	46	79.05	1.91	16.90	1.08	1.06	0.1130

Принятые обозначения:

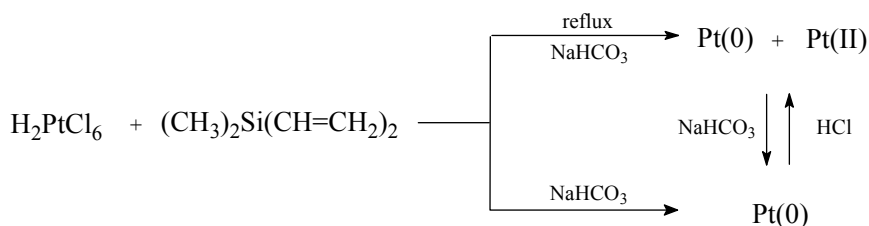
*А – темная жидкость, всё растворилось в смеси, Б – светлая жидкость, всё растворилось в смеси, В – твердое вещество, всё растворилось в смеси, Г – твердое вещество, не всё растворилось в смеси.

**МДХС – метилдихлорсилан, ДМДХС – диметилдихлорсилан, МЭДХС – метилэтилдихлорсилан, ДЭДХС – диэтилдихлорсилан.

Различие каталитической активности полученных каталитических систем может быть обусловлено как различной способностью винилсодержащих кремнийорганических соединений образовывать олефиновые комплексы платины, так и различной активностью образовавшихся π-комплексов. Было сделано предположение, что на активность той или иной добавки влияет образование комплекса Pt(0) или Pt(II). Как было сказано ранее, комплексное соединение Pt(0) является более активным в реакции гидросилилирования. Нами сделано предположение, что

при использовании в качестве добавки к катализатору Спайера гексавинилдисилоксана, диметилдивинилсилана или тетраметилдивинилдисилоксана при гидросилилировании этилена или пропилена метилдихлорсиланом происходит образование комплексного соединения Pt(0). В других случаях, возможно, образуются комплексы Pt(II).

В литературе описан также ряд опытов, в которых показано, что присутствие соды способствует образованию комплекса Pt(0), а HCl – комплекса Pt(II) [4]:



В наших опытах при добавлении соды к катализатору Спайера в присутствии добавок наблюдали увеличение содержания метилэтилдихлорсилана: в случае Me₂VinSiCl – с

28.79 до 42.02%; в случае VinSiCl₃ – с 10.08 до 16.54%; в случае MeVinSiCl₂ – с 36.75 до 82.74% (табл. 1).

Однако в спектре ¹⁹⁵Pt-ЯМР катализатора

Спайера, полученного при добавлении $\text{Me}_2\text{Vin}_2\text{Si}$, обнаружены сигналы -2665 и -2750 м.д., в то время как в комплексе $\text{Pt}(0)$ наблюдался сигнал -6152 м.д. По-видимому, при нагревании катализатора Спайера с добавками образуются комплексы $\text{Pt}(\text{II})$, а комплексы $\text{Pt}(0)$ получаются под действием гидросилана.

Сода не всегда является удобным реагентом, так как при ее использовании требуется фильтрация полученного вещества, в результате чего происходит потеря значительного количества платины. Поэтому для получения комплексов $\text{Pt}(0)$ в качестве акцептора хлористого водорода мы использовали этилен. Катализаторы готовили

при нагревании смеси катализатора Спайера с добавкой до определенной температуры, после чего проводили подачу этилена, а затем откачку в вакууме при 5 мм рт.ст. (Эксперим. часть, метод 2)

Однако, полученные таким путем катализаторы проявляли примерно одинаковую активность независимо от типа использованной добавки винилсилана, но большую, чем катализатор Спайера без добавок и обработки (рис. 1).

По-видимому, во всех случаях мы получили более активный катализатор одинаковой структуры, аналогичный полученному ранее активированному катализатору Спайера с пропиленом [5].

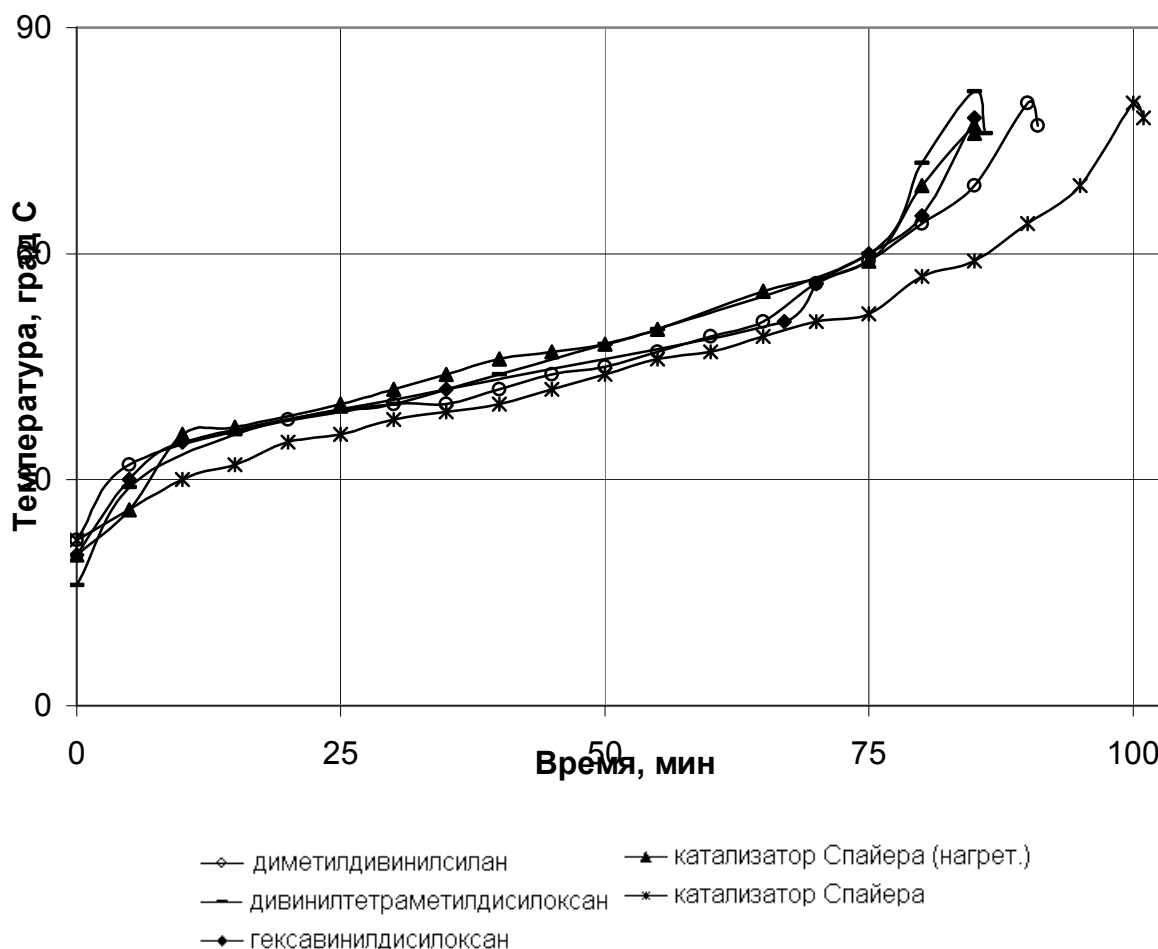


Рис 1. Зависимость температуры реакции гидросилилирования этилена метилдихлорсиланом (метод 2) от времени синтеза в присутствии катализатора Спайера с различными добавками.

1 – диметилдивинилсилан, 2 – дивинилтетраметилдисилан, 3 – гексавинилдисилоксан, 4 – катализатор Спайера, 5 – катализатор Спайера (нагрет.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ исходных веществ и продуктов реакции

Исходные соединения, состав реакционных смесей и полученные вещества анализировали на хроматографе ЛХМ-80 с детектором-катарометром, газ-носитель –

гелий (скорость 30 мл/мин), колонки 1000*3 мм из нержавеющей стали, носитель – Chromatron N-AW-DMCS с размером частиц 0.25-0.31 мм, неподвижная фаза – силиконовый эластомер SE-30 (5 масс.%). Анализ проводили с программированием температуры колонок от 20 до 300°C со скоростью 16

град./мин. Температура испарителя 350°C, детектора 250°C. Полученные вещества идентифицировали методом ГЖХ путем сравнения с известным образцом.

Синтез метилэтилдихлорсилана гидро-силилированием этилена в присутствии катализатора Спайера с различными добавками.

Метод 1. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и газоприводной трубкой, загружали 0.034 мл катализатора Спайера (0.1 моль) и 0.017 мл добавки. Затем нагревали на водяной бане в течение 30 мин при 50-55°C (температура в колбе 46-53°C) и добавляли 10 мл (0.096 моль) метилдихлорсилана. Содержание платины составляло $3.54 \cdot 10^{-5}$ моль Pt/моль силана. Затем начинали пропускать этилен со скоростью 10.6 мл/мин. Синтез проводили в течение 4 час. Для достижения максимальной скорости температуру реакционной смеси регулировали с помощью колбонагревателя таким образом, чтобы не было уноса метилдихлорсилана. Полученную смесь анализировали методом ГЖХ. Результаты

опытов приведены в табл. 1.

Метод 2. В четырехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и газоприводной трубкой, загружали 0.034 мл катализатора Спайера (0.1 моль) и 0.017 мл добавки. Затем нагревали с помощью колбонагревателя 20 мин при 68-72°C. Колбу охлаждали до 18°C. Затем продували этиленом и откачивали в вакууме при 5 мм рт.ст. в течение 2 мин. Операцию повторяли. Вакуум снимали при продувании колбы этиленом. Затем добавляли 10 мл (0.96 моль) метилдихлорсилана. Начинали пропускать этилен с такой скоростью, чтобы не наблюдался проскок метилдихлорсилана через обратный холодильник. Температура в колбе постепенно возрастала. Окончание реакции определяли по резкому падению температуры в колбе и прекращению поглощения этилена. Полученную смесь анализировали методом ГЖХ. Содержание метилэтилдихлорсилана составляло не менее 99%. С каждой добавкой проводили по 2-4 синтеза. Наблюдалась полная воспроизводимость результатов. Результаты опытов приведены на рис. 1.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гидросилилирование этилена триалкоксисиланами / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, С. П. Князев, Е. В. Паршина // Научные химические технологии – 2004 : X Междунар. научно-технич. конф., Волгоград, 2004. – С. 335.
2. Влияние добавок к катализатору Спайера на процесс гидросилилирования функционально замещенных алкенов / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. К. Князева, М. Г. Померанцева // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – № 7. – С. 1413–1417.
3. Пат. № 2277538 РФ, МПК C07F 7/08. Способ получения алкилсиланов / З. В. Белякова, П. А. Стороженко, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. В. Паршина, Т. В. Щербакова. – № 2005109343/04 ; заявлено 01.04.2005 ; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16. – 5 с.
4. Lewis, L. N. Mechanism of formation of platinum (0) complexes containing silicon-vinyl ligands / L. N. Lewis, R. E. Colborn, H. A. Grade // Organometallics. – 1995. – Vol. 14. – P. 2202–2213.
5. Гидросилилирование этилена / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. А. Ягодина, Е. В. Никитинский, В. Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – № 10. – С. 2047–2051.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ДИКАРБА-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАНОВ(12) И ИХ ХЛОПРОИЗВОДНЫХ

С.П. Князев, Е.Г. Гордеев, Е.А. Чернышев

Методами RHF, DFT(B3LYP) и MP2 (базисы 6-31G** и 6-311++G**) проведен квантовохимический расчёт электронного строения молекул о-, м-, п-карборанов(12) и $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$. Анализ данных позволил найти корреляции электронных и термодинамических параметров молекул с кислотностью C–H-связей.

Введение

Одним из характерных свойств изомеров карборанов(12) является кислотность C–H-связей их молекул. Это свойство лежит в основе большинства методов получения многочисленных практически важных производных карборанов по реакции металлизации с последующей модификацией образующихся карборанил-анионов. Экспериментально установлено, что кислотность в ряду 1,2-, 1,7-, 1,12- $C_2B_{10}H_{12}$ закономерно уменьшается в шкале pK_a от 22 до 27 [1, 2].

Фундаментальной проблемой при исследовании C–H-кислотности является выявление закономерностей электронного строения и термодинамических параметров исследуемых молекул и сопряженных оснований, обуславливающих это свойство. До настоящего времени в подавляющем большинстве случаев теоретическая оценка кислотных свойств карборанов и их производных проводилась на основании анализа значений зарядов на атомах водорода и связанных с ними атомах углерода. Несмотря на хорошую в некоторых случаях корреляцию между этими параметрами [3], заряды на атомах по причине неопределенности физического смысла и сильной зависимости их значений от выбранного приближения не могут служить единственным и надёжным критерием для обсуждения кислотных свойств молекул.

В данной работе проведен анализ закономерностей проявления кислотных свойств изомеров карборанов(12) и их хлорпроизводных на основании их электронного строения и термодинамических характеристик.

Методика вычислений

Квантовохимические расчёты проводились методами RHF, DFT(B3LYP) и MP2 в базисах

6-31G** и 6-311++G** с использованием программного комплекса Gaussian 98 Revision A.7 [4] в приближении изолированных молекул в основном синглетном состоянии.

Для комплексов карборанов(12) и их хлорпроизводных с аммиаком в приближении B3LYP/6-31G** рассчитаны структуры и энергия взаимодействия молекул карборанов и молекулы аммиака. Выбор гибридного функционала B3LYP обусловлен тем, что по литературным данным для адекватного описания слабосвязанных комплексов с водородной связью важен учет электронной корреляции [5], и неоднократно подчеркивалась эффективность теории функционала плотности, и в частности гибридного функционала B3LYP, в описании кислотно-основных взаимодействий с участием атома водорода, в том числе и для молекул карборанов [6–8].

Обсуждение результатов

Нами рассмотрены четыре основных уровня корреляций закономерностей электронного строения и термодинамических свойств изучаемых систем с кислотными свойствами изомеров карборанов(12) и их производных, основанных на анализе: 1) значений зарядов и электростатического потенциала на атомах; 2) параметров граничных МО, ответственных за проявление кислотных свойств карборанов и основных свойств в сопряженных с ними основаниях; 3) термодинамических параметров реагирующих молекул в основном и переходном состояниях.

Хорошая корреляция с экспериментальными значениями pK_a [1, 2] карборанов наблюдается при рассмотрении электростатического потенциала (ϕ) на атомах водорода C–H-связи (табл. 1).

Таблица 1. Значения электростатического потенциала ϕ (а.е.) на атомах водорода и углерода С–Н-связи в молекулах *o*-, *m*-, *p*-карборанов и их хлорпроизводных (6-31G**).

Молекула	На атоме водорода			На атоме углерода			pK_a
	RHF	B3LYP	MP2	RHF	B3LYP	MP2	
<i>n</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	-1.060	-1.062	-1.057	-14.653	-14.666	-14.651	26.80
<i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	-1.053	-1.054	-1.051	-14.649	-14.660	-14.648	25.60
<i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	-1.031	-1.035	-1.029	-14.618	-14.633	-14.616	22.00
<i>m</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	-0.981	-0.996	-0.980	-14.579	-14.608	-14.581	9.19
<i>o</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	-0.961	-0.978	-0.959	-14.550	-14.582	-14.550	6.89

1 а.е. = $3.0277 \cdot 10^{-9}$ Кл·м⁻¹

Зависимость pK_a от электростатического потенциала ϕ на атомах водорода $pK_a = f(\phi_H)$ близка к линейной ($pK_a = -211.92(\phi_H) - 197.47$ для метода RHF; $pK_a = -254.41(\phi_H) - 242.68$ для метода B3LYP; $pK_a = -213.95(\phi_H) - 199.11$ для метода MP2). Зависимость pK_a от ϕ на атомах углерода $pK_a = f(\phi_C)$ далека от линейной.

Корреляция между зарядами по Малликену (q) на атомах водорода С–Н-связи для *o*-, *m*-, *p*-карборанов и их хлорпроизводных (табл. 2) и значениями pK_a является линейной ($pK_a = -238.82q + 80.60$ для метода RHF; $pK_a = -311.46q + 78.39$ для метода B3LYP; $pK_a = -241.34q + 81.57$ для метода MP2).

Таблица 2. Значения зарядов по Малликену (q) на атомах водорода и углерода С–Н-связи в молекулах *o*-, *m*-, *p*-карборанов и их хлорпроизводных и pK_a . Для всех методов использовался базис 6-31G**.

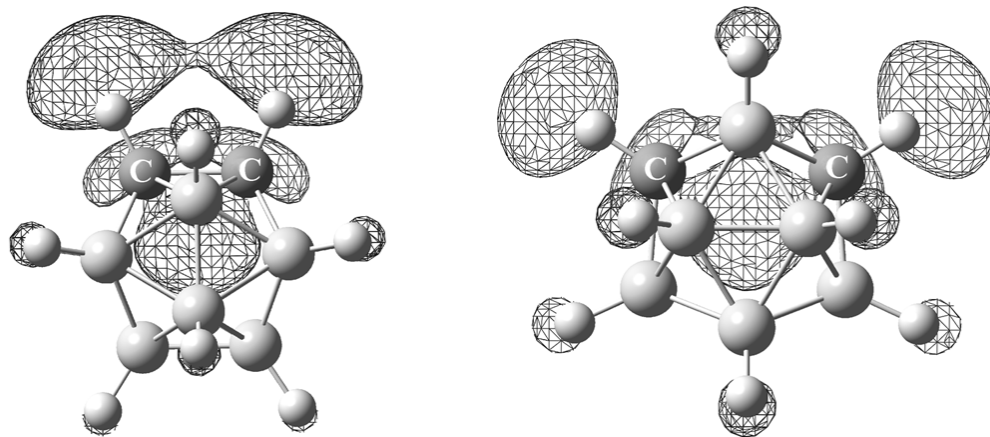
Молекула	На атоме водорода			На атоме углерода			pK_a
	RHF	B3LYP	MP2	RHF	B3LYP	MP2	
<i>n</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0.2277	0.1682	0.2295	-0.5617	-0.3555	-0.5561	26.80
<i>m</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0.2298	0.1686	0.2314	-0.5484	-0.3217	-0.5433	25.60
<i>o</i> -C ₂ B ₁₀ H ₁₂	0.2428	0.1791	0.2442	-0.4459	-0.2702	-0.4423	22.00
<i>m</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	0.2999	0.2220	0.3012	-0.5311	-0.3031	-0.5257	9.19
<i>o</i> -C ₂ H ₂ B ₁₀ Cl ₁₀	0.3083	0.2301	0.3088	-0.4394	-0.2726	-0.4371	6.89

Корреляция между зарядами на атомах углерода и значениями pK_a отсутствует.

Одним из критериев кислотности молекул (в общем случае электрофильных свойств) в соответствии с методом граничных МО Фукуи может служить энергия низко лежащих вакантных МО, формируемых в рамках приближения МО ЛКАО с участием атомных

орбиталей (АО) атомов водорода, кислотные свойства которых рассматриваются.

Данные МО с учетом этого требования могут не являться НВМО. Например, на рис. 1 приведены пространственные структуры вакантных МО, лежащих выше по энергии, чем НВМО, но включающих АО атомов водорода, для молекул *o*- и *m*-карборанов.

Рис. 1. Пространственная структура вакантных МО (НВМО+4), локализованных преимущественно на атомах водорода С–Н-связей *o*- и *m*-карборанов. B3LYP/6-31G**.

Анализ значений энергии вакантных МО этого типа с экспериментально определёнными значениями pK_a [1, 2] для *о*-, *м*-, *п*-карборанов и их хлорпроизводных вида $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$ (табл. 3) свидетельствует об отсутствии корреляции между этими параметрами при переходе от *п*-карборана к *м*-карборану. Для *о*-карборана энергия рассматриваемой МО снижается на 0.3 эВ, что соответствует тенденции повышения pK_a в этом ряду.

Переход от молекул карборанов к их хлорпроизводным сопровождается резким понижением энергии вакантной МО, отвечающей за проявление акцепторных свойств

атомов водорода С–Н-связи, и, соответственно, уменьшением значения pK_a .

Как было указано выше, положение «кислотных» вакантных орбиталей зависит от выбранного приближения. Например, в приближении RHF/6-311G(d,p) МО, локализованные на атомах водорода С–Н-связи вакантные МО, для молекул карборанов(12) и их хлорпроизводных все являются НВМО. Энергии НВМО в этом приближении равны (эВ) +3.401 (*п*- $C_2B_{10}H_{12}$), +3.211 (*м*- $C_2B_{10}H_{12}$), +2.86 (*о*- $C_2B_{10}H_{12}$), +1.524 (*м*- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$), +1.415 (*о*- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$). В этом случае соответствие между энергиями НВМО и значениями pK_a выражено лучше.

Таблица 3. Значения энергий (эВ) вакантных МО, отвечающих за проявление акцепторных свойств атомов водорода С–Н-связи, и экспериментальные значения pK_a для молекул *о*-, *м*-, *п*-карборанов и их хлорпроизводных. 6-31G**.

Карборан	RHF	B3LYP	MP2	pK_a
<i>п</i> - $C_2B_{10}H_{12}$	4.894	1.153	4.826	26.80 [1]
<i>м</i> - $C_2B_{10}H_{12}$	4.898	1.143	4.830	25.60 [1]
<i>о</i> - $C_2B_{10}H_{12}$	4.559	0.844	4.490	22.00 [1]
<i>м</i> - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	1.686	-1.959	1.800	9.19 [2]
<i>о</i> - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	1.624	-1.986	1.741	6.89 [2]

Сложность сопоставления параметров вакантных МО с экспериментальными характеристиками кислотности состоит в том, что проявление акцепторных свойств атомов водорода С–Н-связи обуславливают несколько вакантных МО с различной (часто близкой) энергией и разными (но во всех случаях значительными) вкладами АО атомов водорода в формирование этих МО. Таким образом, выбор МО, отвечающих за проявление кислотных свойств карборанов, не всегда очевиден и однозначен, что затрудняет применение метода граничных МО в данном случае. Таким образом, параметры вакантных МО не могут служить надежным критерием кислотности в ряду карборанов(12).

Мы нашли хорошее соответствие величин pK_a карборанов с параметрами их межмолекулярных комплексов с молекулой аммиака (рис. 2).

Энергия связи между протоном С–Н-группы карборана(12) и атомом азота молекулы аммиака и значение межатомного расстояния $H_{(C-H \text{ карборан})} - N_{(аммиак)}$ в межмолекулярных комплексах хорошо коррелируют с кислотностью карборанов. Наблюдается практически линейная зависимость величины pK_a от этих параметров (рис. 3): $pK_a = 0.83E + 45.20$, где E – энергия связи (кДж/моль) между молекулой аммиака и молекулой карборана, и $pK_a = 71.74R - 131.46$, где R – межатомное расстояние (Å) $H_{(C-H \text{ карборан})} - N_{(аммиак)}$.

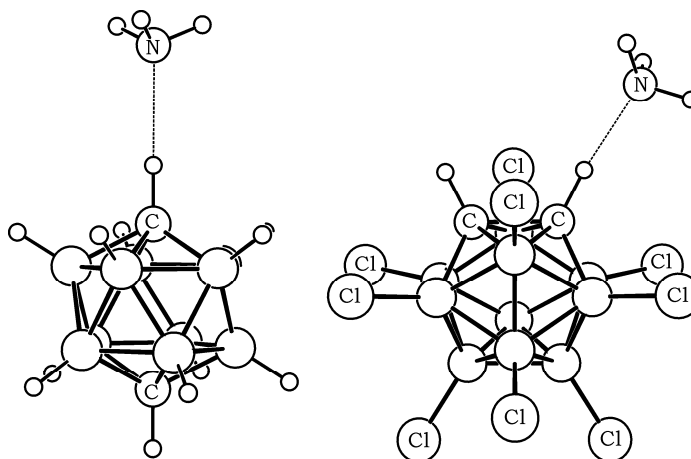


Рис. 2. Межмолекулярные комплексы аммиака с *п*- $C_2B_{10}H_{12}$ (слева) и *о*- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$.

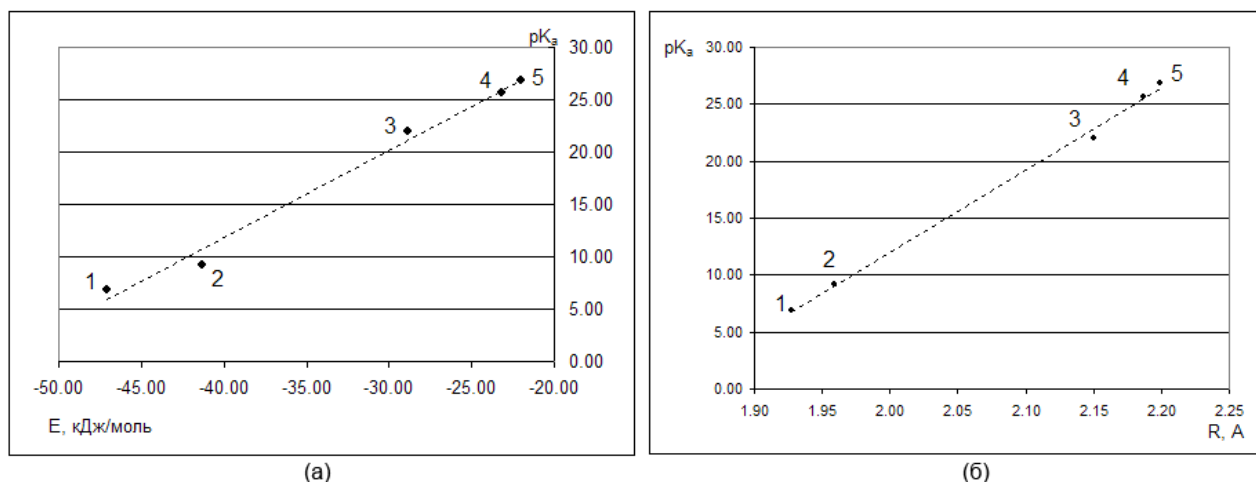


Рис. 3. Сопоставление значений энергии связи (E , кДж/моль) (а) и межатомного расстояния $H_{(карборан)}-N_{(аммиак)}$ (R , Å) (б) с экспериментальными значениями pK_a . 1 – o - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$; 2 – m - $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$; 3 – o - $C_2B_{10}H_{12}$; 4 – m - $C_2B_{10}H_{12}$; 5 – n - $C_2B_{10}H_{12}$. B3LYP/6-31G**.

Отметим, что рассчитанное значение ΔH реакции o -НС- $B_{10}H_{10}-C^- + H^+ = o$ -НС- $B_{10}H_{10}-CH$ составляет -1486.2 кДж/моль в приближении B3LYP/6-31G**. ΔH реакции $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ составляет -874.0 кДж/моль (B3LYP/6-31G**), а в приближении B3LYP/6-311++G** -846.4 кДж/моль (экспериментальное значение для газовой фазы составляет -853.5 ± 4.2 кДж/моль [9]). Это свидетельствует о корректности выбранного нами приближения.

Найти переходное состояние процесса переноса протона C–H-связи молекулы карборана к молекуле аммиака в рамках используемых приближений (RHF/6-31G** и B3LYP/6-31G**) не удалось. Это, скорее

всего, связано с очень значительным различием в сродстве к протону (основности) для молекулы аммиака и карборанил-анионов $HC-B_{10}H_{10}-C^-$ и низкими значениями или отсутствием потенциальных барьеров этой реакции для рассматриваемой системы. Рассчитанное значение ΔH реакции

o -НС- $B_{10}H_{10}-C^- + H^+ = o$ -НС- $B_{10}H_{10}-CH$ составляет -1486.2 кДж/моль в приближении B3LYP/6-31G**. ΔH реакции $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ составляет -874.0 кДж/моль (B3LYP/6-31G**), а в приближении B3LYP/6-311++G** -846.4 кДж/моль (экспериментальное значение для газовой фазы составляет -853.5 ± 4.2 кДж/моль [9]).

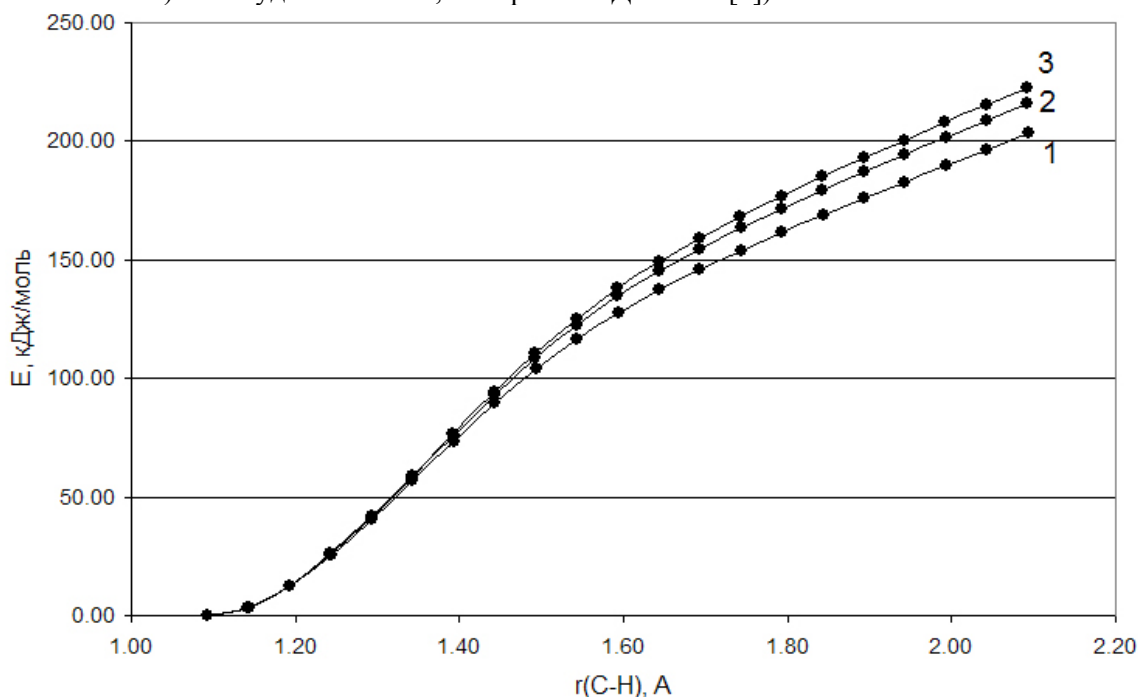


Рис. 4. Зависимость полной энергии ассоциатов молекул аммиака и молекул o -, m -, n -карборанов от расстояния C–H. B3LYP/6-31G**. За 0.00 ккал/моль принята энергия исходного ассоциата для каждого изомера карборанов(12). 1 – o -карборан; 2 – m -карборан; 3 – n -карборан.

Сканирование координаты процесса переноса протона в приближении V3LYP/6-31G** для ассоциатов молекул аммиака и *о*-, *м*-, *п*-карборанов (рис. 4) показало, что на всем интервале изменения межатомного расстояния C–H в молекуле карборана полная энергия ассоциатов монотонно повышается для всех изомеров, но для *п*-карборана скорость возрастания энергии наибольшая, тогда как для *о*-карборана – наименьшая, что адекватно отражает изменение кислотных свойств в этом ряду.

В качестве одного из важнейших критериев оценки кислотности карборанов(12) может быть взято изменение полной энергии (ΔE) в ходе реакции отрыва протона от C–H-связи нейтральной молекулы карборана. Зависимость pK_a от ΔE для молекул *о*-C₂H₂B₁₀Cl₁₀, *м*-C₂H₂B₁₀Cl₁₀, *о*-C₂B₁₀H₁₂, *м*-C₂B₁₀H₁₂, *п*-C₂B₁₀H₁₂ в приближении V3LYP/6-311++G** близка к линейной и может быть выражена линейной функцией:

$$pK_a = 0.080(\Delta E) - 98.246.$$

Карборанил-анион, будучи сопряженным основанием для карборана, является подходящим акцептором протона для исследования реакции отрыва протона от нейтральной молекулы карборана. Нами были рассчитаны ассоциаты нейтральной молекулы карборана(12) с карборанил-анионом и найдены переходные состояния реакции переноса протона между нейтральной молекулой карборана(12) и соответствующим карборанил-анионом для *о*-, *м*- и *п*-карборанов. Перенос осуществляется между атомами углерода нейтральной молекулы и аниона. Для всех изомеров потенциальные барьеры реакции переноса протона не превышают 23.0 кДж/моль (табл. 4), что говорит о быстром установлении равновесия.

Таблица 4. Значения потенциальных барьеров реакции переноса протона для изомеров карборанов(12), исходя из значений: полной энергии ΔE (кДж/моль), энтальпии ΔH (кДж/моль), свободной энергии ΔG (кДж/моль). V3LYP/6-31G**.

	ΔE	ΔH	ΔG
<i>о</i> -карборан	+22.64	+12.55	+11.88
<i>м</i> -карборан	+22.89	+10.29	+16.07
<i>п</i> -карборан	+22.72	+7.57	+18.07

Корреляция потенциальных барьеров с кислотными свойствами карборанов(12) наблюдается только для значений ΔG , которые при переходе от *о*- к *п*-карборану монотонно увеличиваются. Низкие значения потенциальных барьеров позволяют не проводить учет туннелирования в ходе

переноса протона, так как на скорость установления равновесия этот эффект вряд ли окажет заметное воздействие.

Свойства сопряженного основания (карборанил-аниона HCB₁₀H₁₀C[–]), наряду со свойствами нейтральных изолированных молекул карборанов, являются важными характеристиками кислотности. В частности, основность сопряженного основания может служить одним из критериев оценки кислотности: большая основность сопряженного основания соответствует менее сильной кислоте. В качестве критерия основности карборанил-аниона можно взять величину энергии ВЗМО. В приближении V3LYP/6-311++G** для анионов *п*-C₂B₁₀H₁₁^(–), *м*-C₂B₁₀H₁₁^(–), *о*-C₂B₁₀H₁₁^(–), *м*-C₂HB₁₀Cl₁₀^(–), *о*-C₂HB₁₀Cl₁₀^(–) величины энергии ВЗМО составляют –1.01; –1.23; –1.72; –3.55 и –4.14 эВ соответственно, что говорит об уменьшении основности сопряженных анионов в этом ряду и, следовательно, соответствует возрастанию кислотности в этом же ряду для нейтральных карборанов. Зависимость pK_a молекул карборанов(12) от энергии ВЗМО является линейной:

$$pK_a = 6.59(E_{\text{ВЗМО}}) + 33.44.$$

Линейная корреляция кислотности карборанов с энергией и термодинамическими параметрами связей C–H для изолированных молекул, молекулярных комплексов с аммиаком и реакций отрыва протона основанием была ожидаема и отражает корректность выбранных для расчетов приближений. Кислотность, в данном случае, отражает именно термодинамические параметры кислотно-основных взаимодействий.

Хорошая корреляция между кислотностью карборанов и электронными параметрами реакционного центра – атома водорода C–H-связи, с одной стороны, и отсутствие корреляции с параметрами связей C–H (энергия НВМО), с другой, свидетельствует о более важной роли параметров и топологических свойств электронной плотности в области атома водорода, чем в области связи между атомами углерода и водорода. В этом смысле логично говорить о протекании реакции карборанов с основанием по атому водорода, а не по связи C–H. По мере сближения основания с атомом водорода C–H-связи происходит их координация – образуется молекулярный комплекс (например, C–H---NH₃ в случае аммиака или C–H---C_б[–] в случае карборанил-аниона). Если основание соизмеримо по основности с карборанил-анионом, то в переходном состоянии образуется молекулярная

система, характеризующаяся наличием трех-центральной четырехэлектронной связи, например, $(\text{C}_{\text{cb}}-\text{H}-\text{C}_{\text{cb}})^-$. Потенциальный барьер реакции переноса водорода не превышает 5.5 ккал/моль. Это свидетельствует о возможности быстрого установления термодинамического равновесия в системе карборан – карборанил-анионы.

Кислотность является сложным параметром, зависящим от многих факторов и, прежде всего, от свойств сопряженного основания и растворителя. В данном случае это свойство карборанов хорошо коррелирует с рядом электронных и термодинамических параметров рассматриваемых молекул и может быть количественно оценено расчетом в выбранных нами приближениях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Изучение некоторых факторов, влияющих на равновесную кислотность соединений в ряду карборанов / Л. И. Кругляк, Э. С. Петров, В. Н. Калинин, Е. Г. Рыс, Л. И. Захаркин, А. И. Шатенштейн // Ж. общ. химии. – 1972. – Т. 42, вып. 11. – С. 2670–2675.
2. Zakharkin, L. I. Preparation and study of decachloro-*o*-carborane ($o\text{-B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$) / L. I. Zakharkin, N. A. Ogorodnikova // J. Organometal. Chem. – 1968. – Vol. 12. – P. 13–22.
3. Leites, L. A. Correlation between some spectral and chemical properties of C–H bonds in carborane molecules / L. A. Leites, L. E. Vinogradova // J. Organomet. Chem. – 1977. – Vol. 125. – P. 37–41.
4. Gaussian-98 Revision A.7 / M. J. Frisch [et al.] // Pittsburgh (PA) – Gaussian Inc. 1998.
5. Chandra, A. K. A density functional study of weakly bound hydrogen bonded complexes / A. K. Chandra, M. T. Nguyen // Chem. Phys. – 1998. – Vol. 232. – P. 299–306.
6. Gas-phase acidities of some neutral Bronsted superacids: a DFT and *ab initio* study / I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 5114–5124.
7. Smith, B. J. Gas-phase acidities: a comparison of density functional, MP2, MP4, F4, G2(MP2, SVP), G2(MP2) and G2 procedures / B. J. Smith, L. Radom // Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 245. – P. 123–128.
8. Geissler, P. L. Potential energy landscape for proton transfer in $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$: comparison of density functional theory and wavefunction-based methods / P. L. Geissler, T. V. Voorhis, C. Dellago // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 324. – P. 149–155.
9. Kryachko, E. S. Low energy barrier proton transfer in protonated benzene–water complex / E. S. Kryachko, M. T. Nguyen // J. Phys. Chem. A – 2001. – Vol. 105. – P. 153–155.

УДК 547.246

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЛХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНА

*В.Г. Лахтин, *В.Д. Шелудяков, Е.А. Чернышев

* Государственный научный центр Российской Федерации

«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений»

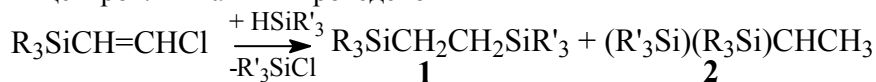
Проведен обзор работ по систематическому изучению химических свойств нового класса соединений – силилхлорзамещенных производных этилена и ацетилен, закономерности их поведения в реакциях гидросилилирования, хлорирования и гидрохлорирования. Выявлен совершенно различный характер поведения изучаемых мономеров в данных реакциях в зависимости от количества и положения в молекуле атомов хлора и силильных групп, а также от характера заместителей у атома кремния.

Непредельные мономеры, в частности, этилен и ацетилен, обрамленные одновременно и атомами хлора, и силильными группами, представляют большой интерес в плане теоретического изучения взаимного влияния разноименных заместителей и проявления их суммарного эффекта в свойствах молекул в целом. Эти соединения, как и все другие α -алкенилсиланы, характеризуются взаимодействием электронов кратной связи со свободными орбиталями атома кремния. С другой стороны, для них характерно ($p_\pi-p_\pi$)-взаимодействие с участием свободных электронных пар атома галоида и электронов кратной связи. Последнее связано с мезомерным эффектом, действующим в направлении, противоположном обычной поляризации связи $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$. Благодаря указанным электронным эффектам, вся молекула представляет собой единую сопряженную систему. Изменение электронного баланса в одной ее части должно немедленно отражаться на активности остальных реакционных центров. Нами проведено

исследование закономерностей поведения изучаемых мономеров в таких распространенных и интересных как в научном, так и в прикладном плане реакциях, как гидросилилирование, гидрохлорирование, хлорирование.

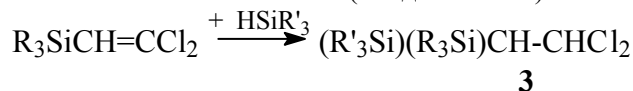
Гидросилилирование

Хлорзамещенные этилены оказались инертны в реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Спайера. Однако замена хлора на силильную группу значительно активизирует молекулу при взаимодействии с гидросиланами – силилмонохлорэтилены $Me_nCl_{3-n}SiCH=CHCl$ и $Me_nCl_{3-n}SiCCl=CH_2$ ($n = 1-3$) достаточно активны в этой реакции. Отличительные особенности данной реакции следующие: а) реакция приводит не к очевидным первичным аддуктам – бис(силил)хлорэтанам, а к не содержащим $C-Cl$ -связей бис(силил)этанам (1) и (2); б) 1,1- и 1,2-изомеры образуются практически в одинаковых соотношениях вне зависимости от того, какой региоизомер является исходным реагентом [1]:



где $R_3 = Me_nCl_{3-n}$; $n = 0-3$; $R'_3 = Me_mCl_{3-m}$; $m = 0-3$

Оказалось, что при наличии в молекуле исходного силилхлоролефина двух геминально расположенных атомов хлора характер взаимодействия меняется –



где $R_3 = MeCl_2$, $R'_3 = Me_2Cl$; $R_3 = R'_3 = Me_2Cl$

реакция идет по схеме прямого гидросилилирования с фиксацией силильной группы исключительно в α -положении (соединение 3):

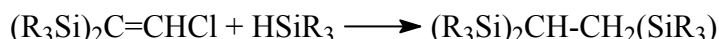
Весьма существенным оказывается относительное расположение атомов хлора в молекуле силилхлоролефина. Так, силилдихлорэтилены с атомами хлора у разных атомов

углерода реагируют не по схеме прямого гидросилилирования, а с образованием смесей α - и β -изомеров дисилилэтанов, как это наблюдалось для силилмонохлорэтиленов (1) и (2):



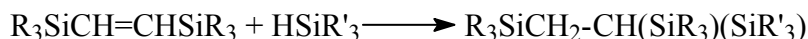
Введение второй силильной группы в молекулу силилхлоролефина не приводит к дальнейшему повышению реакционной способности – реакции взаимного конкурентного гидросилирования однозначно показали большую

активность моносиллхлорэтиленов по сравнению с дисиллхлорэтиленами. Следует отметить, что в последнем случае реакция идет также по схеме восстановления – гидросилирование:



Тем не менее, при отсутствии атома хлора в непредельном фрагменте вторая силильная группа не препятствует реакции гидроси-

лирования (в данном случае имеет место присоединение гидросилана с образованием соответствующих трисиллэтанов 4) [2]:

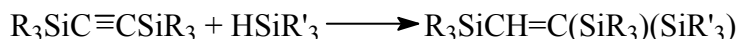


4

где $R_3 = Me_nCl_{3-n}$, $n = 0-3$

Бис(силл)ацетилены оказались значительно активнее, чем одностепенные им бис(силл)этилены, однако и в данном случае

реакция ограничивается присоединением лишь одной молекулы гидросилана независимо от природы исходных реагентов [2]:



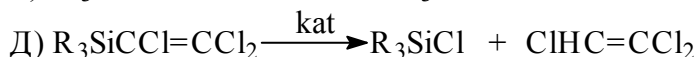
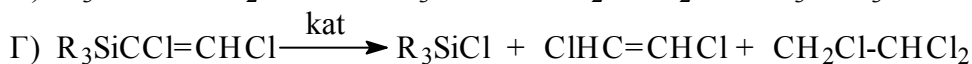
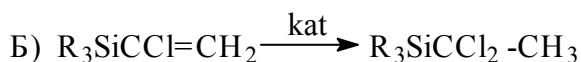
5

где $R_3 = Me_nCl_{3-n}$, $n = 0-3$

Каталитическое гидрохлорирование

В качестве катализатора использовалось хлорное железо. Как показал эксперимент, изу-

чаемые соединения в зависимости от обрамления непредельного фрагмента и природы силильной группы ведут себя совершенно по-разному [3]:



При гидрохлорировании силлхлоролефинов ни один исходный реагент, обладающий Cl_3Si -группой, не реагировал с HCl , несмотря на очень жесткие условия проведения реакции (10 масс.% $FeCl_3$, 100 °C). Однако замены даже одного атома хлора на Me -группу оказывается достаточно для осуществления гидрохлорирования – $MeCl_2SiCH=CHCl$ уже

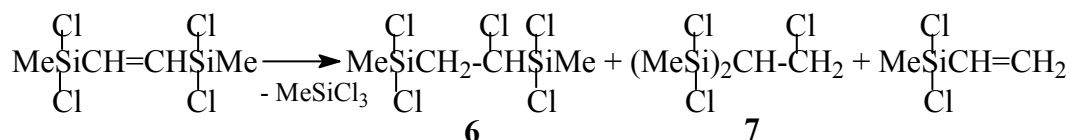
при комнатной температуре образует как стабильный аддукт $MeCl_2SiCH_2CHCl_2$, так и продукты распада (А). Тем не менее, дальнейшая замена атомов хлора на метильные группы приводит к образованию лишь продуктов распада. При геминальном расположении силильного заместителя и атома хлора (Б) образуются исключительно

аддукты, независимо от сочетания заместителей у атома кремния. Силилдихлорэтилены (В, Г) дают только продукты распада, причем в ряде случаев помимо соответствующих хлорированных этиленов и хлорсиланов зафиксированы трихлорэтаны с выходом 20–30%. В случае силилперхлорэтиленов (Д) в реакцию вступает лишь Me_3Si -производное с образованием только продуктов распада.

Дисилильные производные этилена $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH=CHSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ оказались менее активными по сравнению с однотипно замещенными винилсиланами. Например, в отличие от винилтрихлорсилана, 1,2-бис-(трихлорсилил)этилен не присоединяет HCl даже в очень жестких условиях (20 масс.% FeCl_3 , 150 °С). Поскольку с учетом прочих стадий активации молекул HCl и

непредельного сореагента под действием катализатора общая скорость процесса определяется скоростью присоединения практически не имеющего стерического эффекта H^+ по $\text{C}=\text{C}$ -связи, то напрашивается вывод о том, что пассивация бис(силил)этиленов после введения второй силильной группы в винилсилан объясняется суммарным электронным эффектом двух силильных заместителей, снижающих электронную плотность кратных связей.

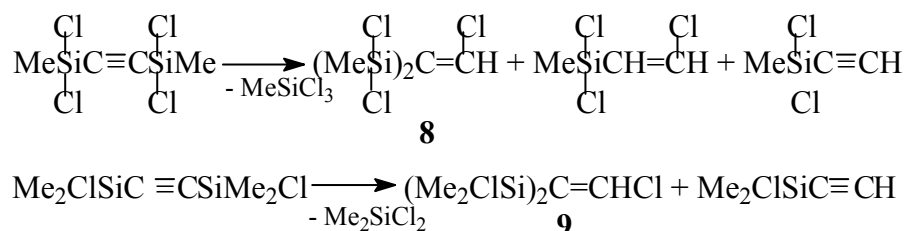
Однако при замене в $\text{Cl}_3\text{SiCH=CHSiCl}_3$ по одному атому хлора при атомах кремния на метильные группы имеет место присоединение HCl , причем наряду с очевидным 1,2-бис(метилдихлорсилил)хлорэтаном (6) в основном образуется 1,1-бис(метилдихлорсилил)-2-хлорэтан (7) [3–6].



Это свидетельствует о том, что при гидрохлорировании исходного бис(силил)этилена происходит перегруппировка с перемещением силильной группы от одного атома углерода к другому. Дальнейшая замена атомов хлора на метильные группы в исходных дисилилэтиленах приводит к еще большей их активации, но в основном образуются продукты распада. При гидрохлорировании Me_2ClSi -производного аддукты образуются лишь в следовых количествах, а в случае Me_3Si -производного не образуются вовсе. Бис(силил)ацетилены $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-1$) оказались более активными в данной

реакции. Тем не менее в молекуле бис(трихлорсилил)ацетилена отрицательный индуктивный эффект шести атомов хлора настолько велик, что несмотря на наличие ацетиленовой связи, реакция с HCl практически не протекала. Выход аддукта не превышал 0.5%, хотя реакция проводилась в очень жестких условиях (20 масс.% FeCl_3 , 150 °С).

Дисилилацетилены с одной и двумя Me -группами у атомов кремния легко вступают в реакцию, присоединяя хлористый водород по кратной связи, причем в данном случае образуются исключительно 1,1-дисилильные аддукты (8), (9):



Триметилсилильное производное образует исключительно продукты распада:



Характерно, что при взаимодействии аддуктов с FeCl_3 наряду с продуктами распада были получены исходные бис(силил)ацетилены:



Но если в реакционную массу подавать HCl, то наблюдается образование только небольших количеств продуктов распада.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- хлорированные этаны являются скорее всего продуктами распада крайне нестойких интермедиатов и могут служить своеобразным качественным и количественным индикатором образования последних;

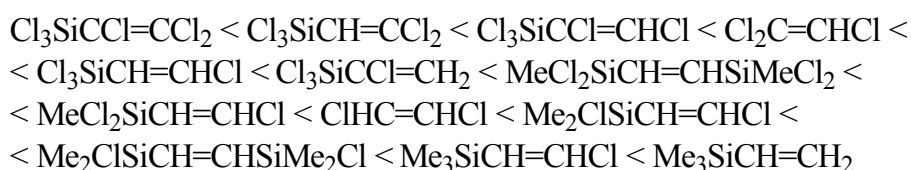
- при наличии в исходном олефине второго силильного заместителя имеет место 2→1-миграция силильных групп, с образованием гемдисилических аддуктов;

- обнаруженная 1,2-1,1-изомеризация в бис(силил)карбокатионах носит общий характер и не зависит от кратности связей между

атомами углерода соединительного мостика.

Жидкофазное хлорирование

Реакции силилхлоролефинов с хлором также идут в нескольких направлениях: а) присоединение хлора по кратным связям кремнийхлоролефинов с образованием дихлорэтилсиланов; б) хлорирование метильных групп; в) заместительное хлорирование сформированных дихлорэтильных группировок; г) распад хлорзамещенных силанов. Накопление метильных групп у атомов кремния облегчает реакции по всем упомянутым направлениям. Для оценки относительной активности кратной связи кремнийхлоролефинов нами был проведен ряд конкурирующих реакций, которые позволили расположить изучаемые соединения в следующей последовательности [7]:



и определить следующее:

- активность кратной связи падает с накоплением атомов хлора в непредельном фрагменте;

- как и в реакциях гидросилилирования, наибольшим дезактивирующим влиянием на двойную связь обладает β-атом хлора, причем с увеличением степени хлорирования непредельного фрагмента влияние положения атомов хлора значительно снижается;

- Cl_3Si -группа обладает наибольшим дезактивирующим влиянием на кратную связь по сравнению с Cl;

- замена одного атома хлора в Cl_3Si -группе на метильную группу практически выравнивает влияние силильного и хлорного заместителей на двойную связь, а замена двух атомов хлора делает силильную группу более активной.

Что касается заместительного хлорирования, то полученные данные подтвердили литературные сведения о последовательности прохождения реакций: сначала идет присоединение хлора по кратной связи и лишь затем замещаются атомы водорода метильных групп, так как ни в одном из опытов не было зафиксировано образования соединений, обладающих одновременно кратной связью и хлорметильными группами. Нами установлено, что склонность к заместительному хлорированию растет с увеличением степени хлорирования хлорэтильного фрагмента.

Заместительное хлорирование метильных групп становится заметным при наличии в молекуле группы Me_3Si - и накоплении в этильном радикале трех атомов хлора. Для тетра- и перхлорэтилметилхлорсиланов эта реакция становится одной из основных, причем в последнем случае для ее прохождения достаточно наличия у кремния не трех, а двух метильных групп. Следует подчеркнуть, что и в данном случае взаимное расположение заместителей в молекуле исходного кремнийхлоролефина играет существенную роль. Здесь наблюдаются те же тенденции, что и в реакции присоединения хлора по кратной связи – нахождение атома хлора в α-положении оказывается более предпочтительным для протекания этой реакции, но чем больше атомов хлора содержит непредельный фрагмент исходного соединения, тем меньшее влияние оказывает расположение заместителей.

Склонность силилхлоролефинов к образованию продуктов распада также определяется как природой заместителей у атома кремния, так и строением непредельного фрагмента. И в том, и в другом случае накопление атомов хлора снижает тенденцию изучаемых соединений к образованию продуктов распада. При хлорировании 1-метилхлорсилил-2-хлорэтиленов распад наблюдается для $\text{Me}_2\text{ClSiCH}=\text{CHCl}$ и $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCl}$, в случае 1-метилхлорсилил-2,2-дихлорэтиленов – лишь

для $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CCl}_2$, а 1-метилхлорсилил-1,2,2-трихлорэтилены вообще не претерпевают распада даже в случае $\text{Me}_3\text{SiCCl}=\text{CCl}_2$ [7]. Положение атомов хлора в молекуле также оказывает существенное влияние на протекание изучаемой реакции в данном направлении. При наличии в исходном непредельном соединении атома хлора в α -положении по отношению к силильной группе продукты распада практически не образуются, независимо ни от числа атомов хлора в непредельном фрагменте, ни от обрамления атома кремния.

Проведенные исследования подтвердили изначальные предположения о том, что

силилхлорзамещенные этилена и ацетилена представляют собой класс специфических карбофункциональных соединений кремния с ярко выраженным взаимным влиянием составляющих полисопряженные системы фрагментов молекул. Выявлен совершенно различный характер поведения изучаемых мономеров в данных реакциях в зависимости от количества и положения в молекуле атомов хлора и силильных групп, а также от характера заместителей, обрамляющих атом кремния. Обнаружена интересная перегруппировка, связанная с миграцией силильных групп при каталитическом гидрохлорировании силилхлоролефинов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Исследование гидросилилирования хлорэтиленов и их силилзамещенных производных методом спектроскопии ЯМР / В. Д. Шелудяков, В. Г. Лахтин, В. М. Носова, О. В. Столярова, А. В. Кисин, А. И. Коршунов, Н. В. Алексеев // Ж. общ. химии. – 1987. – Т. 57, вып. 6. – С. 1280–1286.
2. Гидросилилирование дисилильных производных этилена и ацетилена / В. Д. Шелудяков, А. И. Коршунов, В. Г. Лахтин, В. С. Тимофеев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова, Е. В. Градова // Ж. общ. химии. – 1986. – Т. 56, вып. 12. – С. 2743–2750.
3. Взаимодействие хлорированных винилсиланов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Известия РАН. – 1999. – № 2. – С. 377–380.
4. Взаимодействие биссилилацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. С. Тимофеев, В. Н. Бочкарев, Т. Ф. Слюсаренко, В. М. Носова // Ж. общ. химии. – 1992. – Т. 62, вып. 1. – С. 91–96.
5. 1,2–1,1-Миграция силильной группы. Образование 1,1-бис(метилдихлорсилил)-2-хлорэтана при каталитическом гидрохлорировании 1,2-бис(метилдихлорсилил)этилена / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, вып. 10. – С. 1641–1643.
6. Миграция силильных групп в 1,2-бис(силил)карбокатионах при взаимодействии бис(силил)-ацетиленов с хлористым водородом / В. Г. Лахтин, В. Д. Шелудяков, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Доклады РАН. – 2001. – Т. 377, № 1. – С. 55–56.
7. Жидкофазное хлорирование С-хлорвинилсиланов / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, М. В. Полякова, А. В. Кисин, В. М. Носова, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 11. – С. 2256–2259.

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Н. Туркельтауб, *Н.Г. Комаленкова, Е.А. Чернышев

* Государственный научный центр Российской Федерации

«Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Проведено выделение ряда кремнийорганических гетероциклических соединений с температурами кипения до 400 °С методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении подобных веществ.

Введение

Всё возрастающие требования к современным материалам инициировали разработки метода получения кремнийорганических мономеров с ароматическими, гетероциклическими и непредельными заместителями. Такие мономеры получены способом термической конденсации, заключающемся во взаимодействии хлористого арила или алкенила с органохлоркремнийгидридом в газовой фазе при температурах 500-700 °С [1]. Данный способ позволяет получить большое число уникальных мономеров, но при этом образуются многокомпонентные смеси. Анализ этих смесей и препаративное выделение индивидуальных соединений требуют колонок с большим числом теоретических тарелок, что характерно для газовой хроматографии.

Целью данной работы является разработка условий анализа и препаративного выделения ряда кремнийорганических гетероциклических соединений методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

В литературе имеются данные об анализе ряда алкил- и арилхлорсиланов методом газовой хроматографии [2, 3]. При этом авторы особое внимание уделили осушке газоносителя. В работе [3] для разделения фенилхлорсиланов была использована малополярная полиметилфенилсилоксановая неподвижная фаза.

Нами было установлено, что смеси гетероциклических хлорсиланов хорошо разделяются на метилсиликоновых неподвижных фазах (SE-30 и ПМС-100) и полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазе ПФМС-4. Также эти вещества хорошо разделяются на фторсиликоновой жидкости ФС-303, однако ее температурный предел

ниже, чем того требуют условия разделения. Кроме того, в ловушке будут присутствовать продукты развала жидкости ФС-303.

Поскольку эти соединения получают методом термической деструкции, то смеси содержат большое число компонентов (рис. 1). Для выделения целевого соединения из такой смеси необходима колонка с большим числом теоретических тарелок. Если отношение времен удерживания двух соседних компонентов составляет 1.05-1.08, то необходима колонка с числом теоретических тарелок около 8000. Для препаративного выделения удельная нагрузка на колонку (отношение объема пробы к площади поперечного сечения) должна быть увеличена. При этом требуемое число теоретических тарелок следует увеличить в полтора раза [4].

На рис. 1 представлена аналитическая хроматограмма кубовых остатков дихлорсилациклопентена на колонке длиной 12 м. Эффективность этой колонки составила 12000 теоретических тарелок.

Кубовые остатки были разделены на ряд фракций методом ректификации. Смеси, полученные дистилляцией продуктов синтеза, содержат от трех до десяти компонентов, поэтому в ряде случаев газохроматографическое выделение проводилось в две стадии.

На рис. 2 представлена хроматограмма узкой фракции, предварительно полученной на препаративной колонке длиной 2 м, диаметром 40 мм, заполненной 5% SE-30 на хроматоне N-AW. Выделение 1,1-дихлор-1-силациклогексадиена-2,4 (соединение 1 (табл.1), пик № 5) и 1,1-дихлор-1-силациклогексадиена-2,5 (соединение 2 (табл.1), пик № 6) проведено на колонке с тем же сорбентом, длиной 8 м, диаметром 26 мм, при температуре колонки 235 °С и скорости газоносителя 1.5 л/мин.

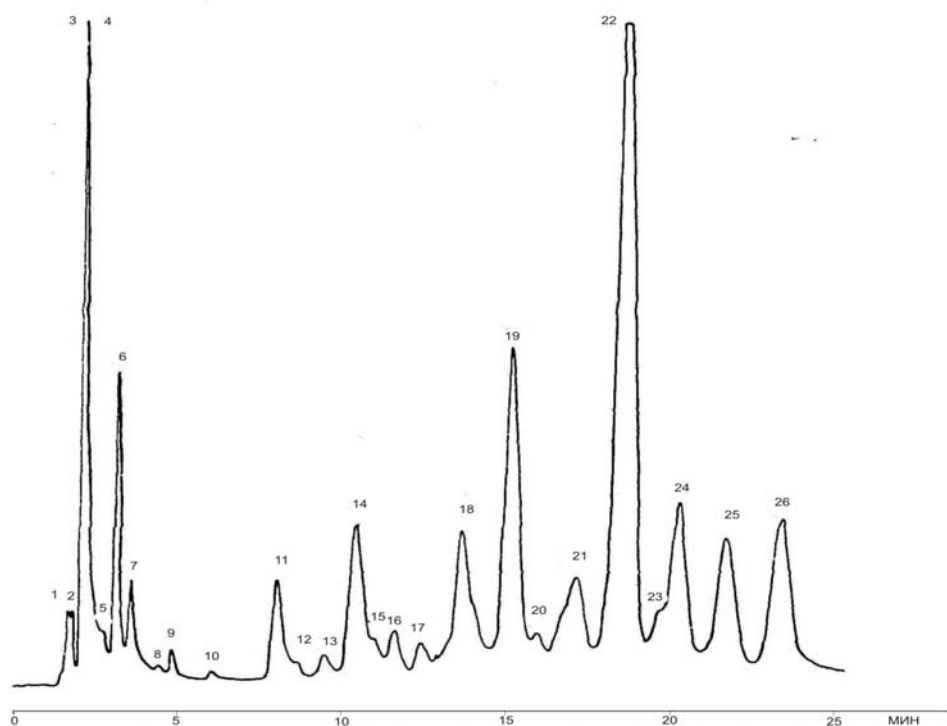


Рис. 1. Аналитическая хроматограмма кубовых остатков дихлорсилациклопентена (пик № 22) на колонке длиной 12 м, диаметром 4 мм.
Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N-AW. Температура колонки 215°C.

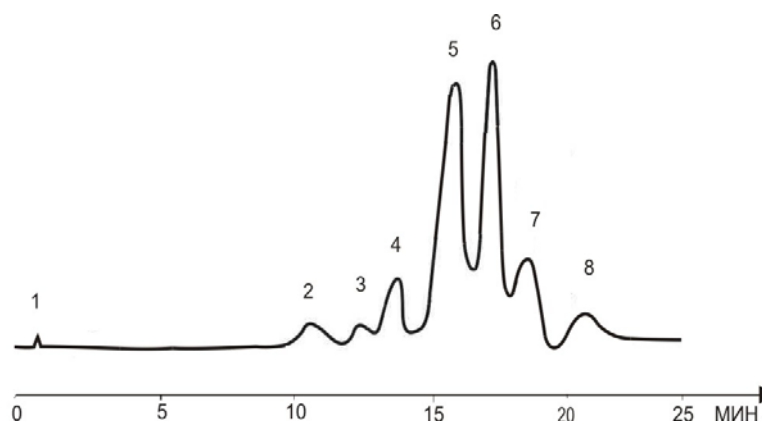


Рис. 2. Хроматограмма узкой фракции, содержащей 1,1-дихлор-1-силациклогексадиен-2,4 (1) (пик № 5) и 1,1-дихлор-1-силациклогексадиен-2,5 (2) (пик № 6), полученная на колонке длиной 8 м, диаметром 26 мм; сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N-AW; температура колонки 235°C. Узкая фракция получена методом препаративной хроматографии на колонке длиной 2 м, диаметром 40 мм, с тем же сорбентом.

Качество подобранных хроматографических условий можно оценить, исходя из значений производительности (Π), чистоты выделенного соединения (I), коэффициентов отбора (K_0), улавливания (K_y), которые приведены в табл. 1. В таблице также даны значения коэффициентов разделения (α), объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_0), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба

повторно вводится в хроматограф. Близкие времена удерживания разделяемых компонентов создают большие трудности при выделении данных соединений. Поскольку подбор природы неподвижной фазы не позволяет увеличить селективность, то желательно понизить температуру колонки. Однако уменьшение температуры приведет к значительному возрастанию времени удерживания и уменьшению производительности.

Таблица 1. Выделение некоторых кремнийорганических гетероциклических мономеров методом препаративной газовой хроматографии.

№ соед.	Соединение	V, мл	П, мл/ч	K _о	K _у	τ, мин	C ₀	I, %	α
1	1,1-Дихлор-1-силациклогексадиен-2,4	0.30	0.29	0.70	0.95	18	0.44	99.0	1.09
2	1,1-Дихлор-1-силациклогексадиен-2,5	0.30	0.31	0.70	0.95	18	0.47	99.0	1.09
3	1,1-Хлорметил-1-силациклогексадиен-2,4	0.30	0.28	0.70	0.95	18	0.42	99.0	1.09
4	1,1-Хлорметил-1-силациклогексадиен-2,5	0.30	0.29	0.70	0.95	18	0.44	99.0	1.09
5	9,10-Дисила-9,10-дигидроантрацен	0.25	0.13	0.65	0.80	20	0.33	99.0	1.07
6	9-орто-Хлорфенил-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацен	0.25	0.12	0.65	0.80	20	0.31	99.0	1.07
7	Дисилатриптицен	0.25	0.20	0.90	0.80	20	0.36	99.0	1.09

Тем не менее, как видно из таблицы, для этих соединений получена требуемая чистота (99%) при удовлетворительной производительности (когда требуемое количество вещества можно наработать за несколько часов).

Для соединений **3** и **4**, представленных в таблице, получены очень близкие харак-

теристики. Это легко понять, так как они отличаются от соединений **1** и **2** заменой одного атома хлора на метильный радикал. При этом мало меняются значения температуры кипения и другие свойства.

Соединения **5**, **6** и **7** имеют температуру кипения около 400°C. На рис. 3 показана аналитическая хроматограмма этих соединений.

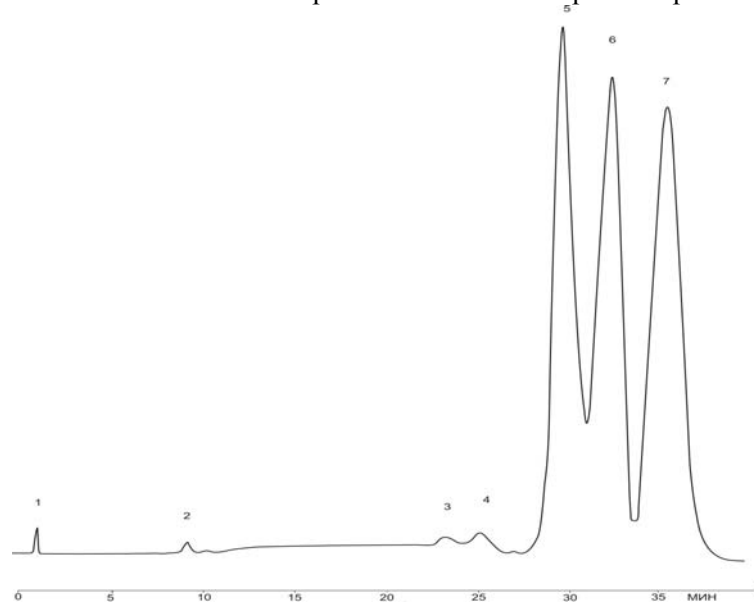


Рис. 3. Аналитическая хроматограмма 9,10-дисила-9,10-дигидроантрацена (**5**) (пик № 5), 9-орто-хлорфенил-9,10-дисила-9,10-дигидроантрацена (**6**) (пик № 6) и дисилатриптицена (**7**) (пик № 7) на колонке длиной 12 м, диаметром 4 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N-AW. Температура колонки 285°C.

Хроматограмма получена при температуре колонки 285°C и скорости газа-носителя 100 мл/мин. Видно, что времена удерживания данных соединений желательнo сократить. Однако увеличение температуры и скорости газа-носителя приводит к ухудшению разделения. Кроме того, верхний температурный предел метилсиликонового каучука SE-30

составляет 300°C для аналитической хроматографии, а для препаративной он должен быть понижен на 20-30°C.

Соединения **1–7** отличаются очень высокой реакционной способностью к следам влаги в газе-носителе и на поверхности сорбента. Поэтому все особенности методики выделения гидролитически нестойких веществ

должны строго соблюдаться при разделении хлорорганосилокарбосиланов. В наиболее ответственных случаях мы оставляли поток гелия на ночь. Перед началом выделения колонку и весь хроматограф прогревали при максимальной температуре. Выделение начинали с «бедных» фракций. При этом происходила «досушка» колонки и пассивация сорбента.

Выделение из целевой фракции мы начинали только после того, как хроматограмма «переставала изменяться» после очередного повторного ввода. Выделенное вещество отбирали из ловушки и тут же запаивали в ампулы. Было необходимо отобрать вещество из всех ловушек, а не только из «целевой». Все ловушки удалялись. На их место ставились новые сухие ловушки. После окончания выделения прибор работал еще не менее часа при максимально допустимой температуре, чтобы как можно полнее удалить все следы только что выделенного вещества. Клапаны промывались щелочью и растворителем и сушились.

Всего за один цикл выделяли от 0.1 до нескольких граммов соединений **1–7** в зависимости от объема исходной смеси, но выделение этих веществ проводили многократно. Диаметр колонки меняли в зависимости от объема исходной смеси. Длину колонки увеличивали в зависимости от отношения времен удерживания соседних пиков.

Таким образом, для этих семи соединений была получена требуемая чистота (99%) при удовлетворительной производительности.

Экспериментальная часть

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенных соединений проводили на колонках диаметром 4 мм, длиной от 1 до

12 м, на газовом хроматографе ЛХМ-72. Разделение кубовых остатков проводили на колонке прибора Фрактовап Р фирмы «Carlo Erba». Использовались колонки диаметром 16, 26 и 40 мм и длиной от 1 до 12 м. Колонки были заполнены хроматоном N-AW с 5% SE-30.

Для улучшения разделения были приготовлены колонки, заполненные полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазой ПФМС-4 и фторсиликоновой жидкостью ФС-303.

Особое внимание уделяли коэффициенту улавливания выделяемых веществ. Нами было установлено, что оптимальная температура конденсации составляет около -20°C . В качестве охлаждающей смеси использовали ацетон с сухим льдом.

Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки [5]. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стеклоанную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение от высоковольтного индуктора ИВ 100.

Поскольку вещества **1–7** активно реагируют с влагой воздуха, а также обладают высокой скоростью полимеризации, пробу вводили специальным шприцом с фторопластовым поршнем. Медицинские шприцы, используемые ранее, выходили из строя после каждого ввода пробы. Фторопластовый поршень удается сдвинуть с места после ввода пробы, что позволяет промыть шприц растворителем и подготовить для следующего ввода. Чистое вещество помещали в ампулу, которую сразу запаивали.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернышев, Е. А. Получение кремнийорганических мономеров пиролизическими методами. // В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений. Труды. – М.: НИИТЭХИМ, 1972. – С. 49–63.
2. Franc, J. Chromatographie organischer Verbindungen. 5. Bestimmung der Phenylchlorsilane mittels der Gaschromatographie / J. Franc, V. Wurst // Collect. Czechosl. Chem. Commun. – 1960. – V. 25, № 3. – P. 701–705.
3. Айнштейн, А. А. Определение объемов удерживания алкил- и арилхлорсиланов / А. А. Айнштейн, С. В. Сявцилло // Газовая хроматография. – М.: НИИТЭХИМ, 1967. – Вып. 5. – С. 47–57.
4. Conder, J. R. Separation and throughput in production and preparative chromatography / J. R. Conder, J. H. Purnell // Chem. Engineer. Science. – 1970. – V. 25. – P. 353–364.
5. Туркельтауб, Г. Н. Особенности конденсации высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии / Г. Н. Туркельтауб, В. Н. Бочкарев, З. И. Бубенчикова // Ж. физ. химии. – 1989. – Т. 68, № 5. – С. 1416–1418.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. Н. Туркельтауб, Е. А. Чернышев

Проведены испытания термостойкости отечественных кремнийорганических неподвижных фаз в условиях, приближенных к обычным условиям работы хроматографических колонн. Показано, что значения верхнего температурного предела большинства кремнийорганических неподвижных фаз были завышены. Определены значения верхнего температурного предела этих неподвижных фаз, соответствующие современным требованиям.

Введение

Кремнийорганические жидкости нашли широкое применение в качестве неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии. Главным их достоинством является высокая термостойкость. Расхождение данных о температурном пределе их применения объясняется отсутствием стандартной методики определения максимально допустимой рабочей температуры (МДРТ).

МДРТ определяется упругостью пара (концентрацией неподвижной фазы в газе-носителе) и термической устойчивостью (отсутствием химических изменений в кремнийорганической жидкости).

К неподвижным фазам предъявляются следующие основные требования: отсутствие дрейфа нулевой линии в режиме программирования температуры при работе с чувствительными детекторами, необходимость длительной работы колонки. Практически во всех этих случаях МДРТ определяется концентрацией неподвижной фазы в газе-носителе [1].

В литературе наблюдается широкий разброс данных по МДРТ ряда кремнийорганических неподвижных фаз [2–5]. Некоторые авторы работают с этими фазами при температуре 430 °С [4] и даже 500 °С [5]. Одновременно для отечественных кремнийорганических жидкостей близкого состава приводятся значения 200 °С и даже 150 °С [2].

Целью данной работы явилось определение МДРТ ряда отечественных кремнийорганических неподвижных фаз с учетом современных требований к работе газохроматографических колонок.

Обсуждение результатов

Свойства, получение и применение крем-

нийорганических жидкостей подробно описаны в монографии [6]. Некоторые характеристики кремнийорганических жидкостей представлены в табл. 1. Значения относительной полярности были взяты или рассчитаны по методике работы [7]. Выбор МДРТ может быть сделан на основе значений весовой концентрации. Значения весовой концентрации рассчитаны из отношения потерь массы неподвижной фазы к объему пропущенного газа-носителя за время испытания.

Ранее [7] было предложено считать, что колонка при МДРТ за 500 ч непрерывной работы должна терять не более 1/3 первоначального количества неподвижной фазы. В работе [7] для колонки диаметром 4 мм использовалась скорость газа-носителя 20 мл/мин. В 1969 г. такую скорость применяли многие исследователи [7, 8]. Современные газохроматографические колонки работают со значительно более высокими скоростями [9]. Сегодня скорость газа-носителя для колонки диаметром 4 мм составляет около 100 мл/мин [10]. В этом случае значение весовой концентрации будет в пять раз меньше (0.0003 г/л). Таким образом, зная величину потерь и количество пропущенного газа-носителя, можно рассчитать концентрацию неподвижной фазы и сравнить ее с предельно допустимой.

Выбор МДРТ может быть проиллюстрирован на основе графика зависимости потери неподвижной фазы от времени испытания (рис. 1). Сорбент приготовлен на хромосорбе W-AW с 5% карборансилоксановой фазой дексил 300. Из рисунка видно, что при 450 °С карборансилоксановая неподвижная фаза улетела за 23 ч, при 410 °С – за 78 ч, при 390 °С – за 150 ч. Потери карборансилоксановой фазы за 150 ч испытания при

370 °С составили менее 19%. Концентрация этой неподвижной фазы в газе-носителе составляет около 0.0003 г/л. Поэтому максимально допустимая рабочая температура

ее равна 370 °С. В работе [10] нами было показано, что МДРТ карборансилоксановых фаз различных марок (отечественных и зарубежных) не превышает 370 °С.

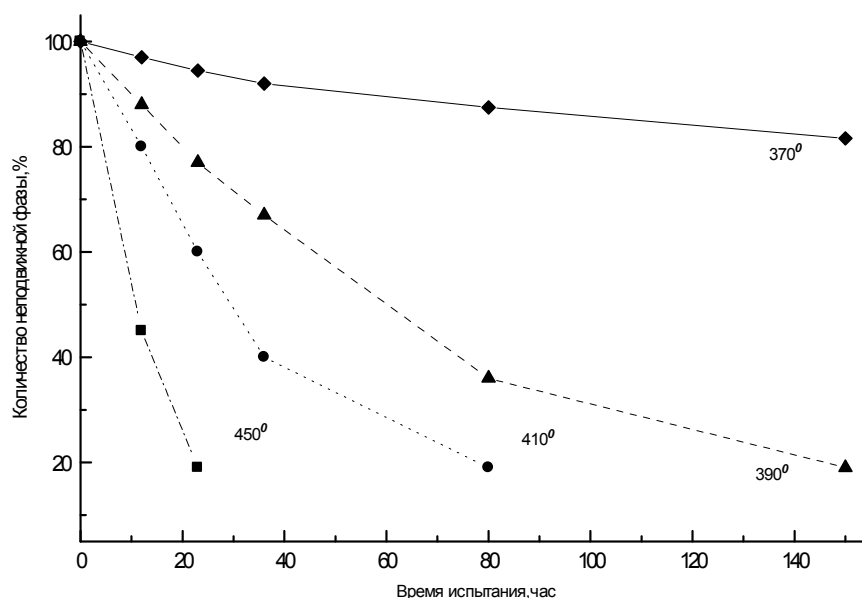


Рис. 1. Изменение количества карборансилоксановой неподвижной фазы дексил 300 в колонке во время испытаний при различных температурах.

Из рис. 1 видно, что за точку полного уноса неподвижной фазы принято значение, равное приблизительно 1% от массы сорбента. Это составляет 18-20% от первоначальной массы неподвижной фазы, которая была помещена в колонку. Если продолжить испытание, то время удерживания парафинов не только не уменьшится, но и будет расти. Сорбент был высыпан из колонки, затем его взвесили на аналитических весах и убедились, что неподвижная фаза улетела.

Из графика зависимости потери неподвижной фазы от времени испытания видно небольшое, но непрерывное изменение наклона кривых. Это связано, по-видимому, с полидисперсным составом исследуемых продуктов. При анализе многих из этих жидкостей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии это было доказано [11]. На первых стадиях испытания отгоняется большая часть низкомолекулярных полимергомологов. Учитывая эту особенность отечественных кремнийорганических неподвижных фаз, мы предложили ввести предварительный этап – кондиционирование.

Испытание термостойкости всех неподвижных фаз проводили в два этапа: предварительная термообработка (кондицио-

нирование) и собственно испытание. Для всех этих жидкостей стадия предварительной термообработки при максимальной температуре составляла 6 ч. Это время было выбрано эмпирически на основании графиков, подобных представленным на рис. 1. Из этих графиков следует, что увеличение времени кондиционирования с 6 до 12 час. (например) не изменит значений МДРТ.

Помимо отгонки наиболее низкомолекулярных полимергомологов отгоняются и продукты, образующиеся в результате деструкции в ходе испытания. На скорость термодеструкции оказывают влияние многие факторы, особенно природа твердого носителя и его последующая обработка.

Из табл. 1 видно, что МДРТ изученных кремнийорганических жидкостей составляет от 150 до 400 °С, а относительная полярность от 9 до 62 (62% от полярности β, β' -оксидипропионитрила). При сравнении значений МДРТ, полученных в данной работе, с результатами, приведенными в работе [7], следует, что ранее полученные значения были завышены. Исключением является жидкость ПФМС-6, высокая термостойкость которой обусловлена химическими изменениями, происходящими при кондиционировании [10].

Таблица 1. Отечественные кремнийорганические неподвижные фазы.

№	Марка жидкости*	МДРТ, °С	Относи- тельная поляр- ность Р	Среднечисло- вая молеку- лярная масса М _n	Коэффициент преломления при 20°С n _D	Плот- ность ρ ₀ , кг/м ³	Вязкость кинемати- ческая ν ₂₀ , мм ² /с
1	ПФМС-4	280	24	1200-1500	1.5400	1100	600-1000
2	ПФМС-5	300	30	1100-1300	1.5750	1120	>1000
3	ПФМС-6	400	33	1300-1600	1.5850	1150	>1000
4	ПМС-100	270	9	5000	1.4000	970	1000
5	ПМС-5000	280	9	—	1.4700	976	1000
6	ФС-328	270	20	2300	1.3800	1180	1000
7	ФС-303	240	42	1600	1.3910	1320	1000
8	ФС-169	250	17	1600	1.3900	1170	1000
9	ФС-56	250	19	1200	1.3900	1150	720
10	ФС-16	130	26	980	1.3860	1120	35
11	НПС-25	220	22	1500	1.4220	1000	1000
12	НПС-50	220	37	1200	1.4390	1050	1000
13	НПС-100	200	62	1300	1.4660	—	1000
14	НПС-50ДФ	250	40	—	1.4680	—	580
15	НПС-50Ф	200	45	—	1.4250	—	850
16	НПС-100ДФ	200	64	—	1.4810	—	3780
17	ПМС-50В/В	280	9	5900	1.5850	1150	1000
18	ХС-2-1 В/В	300	9	1500-2500	1.4300	1030	40-47
19	ФМ-6 В/В	300	9	3000	1.4300	957	<50
20	ПМТС-2	300	9	5000	1.3400	1030	67
21	КБС-3	370	9	—	—	—	—

* Принятые обозначения для кремнийорганических жидкостей: ПФМС – полиметилфенил-силоксановые, ПМС – полиметилсилоксановые, НПС – полиметилнитрилсилоксановые, ФС – фторсилоксановые, ПМТС – полиметилтиенилсилоксановые, ХС – полиметилдихлорфенилсилоксановые, КБС – карборансилоксановые.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на хроматографе ЛХМ-7А, термостат которого был переделан для работы при температурах до 500 °С. Неподвижную фазу растворяли в хлороформе или серном эфире. Нанесение неподвижной фазы на твердый носитель проводили в фарфоровой чашке методом испарения [12]. Сорбент готовили на твердых носителях: хромосорб W-AW, хроматон N-AW, кирпич марки ИНЗ-600, обработанный диметилдихлорсиланом. Как правило, для исследуемых силоксановых жидкостей замена твердого носителя не приводила к изменению результатов. Представленные в табл. 1 расхождения примерно соответствуют значениям колебаний параллельных опытов.

Приготовленный сорбент засыпали в колонку. Количество засыпанного сорбента находили по разности исходного и оставшегося количества. Частое высыпание и засыпание сорбента приводит к измельчению

и потере твердого носителя, поэтому уменьшающееся количество неподвижной фазы определяли по времени удерживания стандартных веществ. Для этого предварительно готовили несколько порций сорбента с различным содержанием неподвижной фазы на твердом носителе. Затем строили график зависимости времени удерживания от количества неподвижной фазы для нескольких предельных углеводородов. Хроматографические колонки длиной 1 м, диаметром 4 мм, в которых проводилось испытание, подсоединяли к детектору. При температуре 110 °С определяли времена удерживания четырех углеводородов (от октана до ундекана) и рассчитывали оставшийся процент неподвижной фазы.

Во многих случаях мы наблюдали, что время удерживания проходило через минимум. Начиная с этого момента, пики стандартных углеводородов приобретали асимметрию. Если проводилось дальнейшее

испытание, то асимметрия увеличивалась. Затем, наряду с увеличением асимметрии, время удерживания стандартных веществ начинало быстро возрастать. Этот момент мы условились считать как практически полный унос неподвижной фазы. После этого колонку вынимали, сорбент высыпали и взвешивали. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

ЛИТЕРАТУРА:

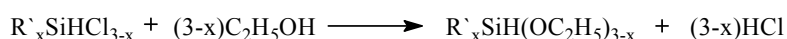
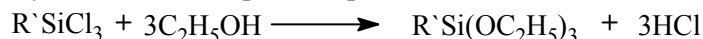
1. Hawkes, S. J. Temperature limits of stationary phases in gas chromatography / S. J. Hawkes, E. F. Moonex // *Analyt. Chem.* – 1964. – Vol. 36, № 8. – P. 1473–1477.
2. Король, А. Б. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии / А. Б. Король – М. : Химия, 1985. – 240 с.
3. Тесаржик, К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии / К. Тесаржик, К. Комарек – М. : Мир, 1987. – 222 с.
4. Automatic the simulated distillation of heavy petroleum fraction up to 800°C TBP by capillary gas chromatography / S. Trestiani [et al.] // *J. High Resolution Chromatogr. Chromatogr. Commun.* – 1985. – Vol. 8, № 1. – P. 771–781.
5. Проспект фирмы SUPELCO. Хроматографические продукты для анализа и очистки. – 2001. – 607 с.
6. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М. В. Соболевский [и др.] – М. : Химия, 1985. – 264 с.
7. Лускина, Б. М. Исследование кремнийорганических жидкостей в качестве неподвижных фаз для высокотемпературной хроматографии / Б. М. Лускина, Г. Н. Туркельтауб / *Зав. лаб.* – 1969. – Т. 35, № 2. – С.134–138.
8. Жуховицкий, А. А. Газовая хроматография. / А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб – М. : Гостоптехиздат, 1962. – 442 с.
9. Аналитическая хроматография / К. И. Сакодынский [и др.] – М. : Химия, 1993. – 464 с.
10. Туркельтауб, Г. Н. Термостойкость кремнийорганических неподвижных фаз в газо-жидкостной хроматографии / Г. Н. Туркельтауб, А. Г. Кузнецова, Е. А. Чернышев // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 442–445.
11. Анализ кремнийорганических олигомеров методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Г. Н. Туркельтауб, П. В. Иванов, А. Г. Кузнецова, Н. А. Попова, Е. А. Чернышев // *Высокомолек. соед.* – 1998. – Т. 40 (В), № 5. – С.891–896.
12. Супина, В. Насадочные колонки в газовой хроматографии / В. Супина. – М. : Мир, 1977. – 256 с.

АЛКОКСИСИЛАНЫ – СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ. I. СИНТЕЗ АЛКОКСИСИЛАНОВ

А.В. Гаврилова, А.Д. Кирилин, Л.О. Белова, Е.А. Коробова

Алкоксисиланы – уникальный класс кремнийорганических соединений, имеющих разнообразные области практического использования. В обзоре обобщены исследования по синтезу данных продуктов.

Обычно орстаноалкоксисиланы получают этерификацией соответствующих хлорсиланов спиртами в присутствии акцепторов



При использовании соединений, содержащих Si–H-связи, процесс протекает труднее и заканчивается образованием алкоксисиланов с невысоким выходом. Изучение данного процесса показало [3–6], что реакционная смесь, полученная при этерификации орстанохлорсиланов, кроме целевого продукта, содержит этиловый спирт, хлористый водород и хлорэфиры.

хлористого водорода или без них [1, 2]. Причем большее число публикаций приходится на одноатомные спирты и фенолы.

В ряде случаев были определены значения констант равновесия этой реакции [6–9] и произведен расчет констант скорости прямой и обратной реакций (табл. 1.1 и 1.2). Полученные результаты указывают на то, что скорости реакции при синтезе триэтоксисилана значительно выше, чем при синтезе алкил(арил)диэтоксисиланов.

Таблица 1.1. Константы равновесия K_p реакции этерификации хлорсиланов.

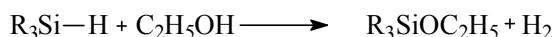
Хлорсилан Температура, °C	10°C	25°C	35°C	50°C
HSiCl ₃	0.03	0.045	0.06	0.09
CH ₃ SiHCl ₂	-	0.35	0.55	-
C ₂ H ₅ SiHCl ₂	-	0.20	-	-
C ₆ H ₅ SiHCl ₂	-	0.15	0.40	0.70
CH ₃ SiCl ₃	0.36	0.46	-	-
C ₂ H ₅ SiCl ₃	0.39	0.61	-	0.90
C ₆ H ₅ SiCl ₃	0.12	0.155	-	0.22

Таблица 1.2. Константы скорости прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций этерификации хлорсиланов при температуре 25°C (с⁻¹).

Хлорсилан Константа	K_1	K_2
HSiCl ₃	0.75	0.034
CH ₃ SiHCl ₂	0.28	0.100
C ₂ H ₅ SiHCl ₂	0.38	0.076
C ₆ H ₅ SiHCl ₂	0.43	0.065
CH ₃ SiCl ₃	0.25	0.100
C ₂ H ₅ SiCl ₃	0.22	0.130
C ₆ H ₅ SiCl ₃	0.43	0.065

Установлено, что при наличии Si–H-связи процесс этерификации протекает лишь в присутствии хлористого водорода [6]. При

этом константа скорости этерификации для Si–H-связи в алкил(арил)триэтоксисиланах ниже, чем для Si–Cl (табл. 1.3).



Установлено, что время пребывания хлористого водорода в реакционной смеси [6] при получении триэтоксисилана с высоким выходом составляет около 0.7 с. Кроме того, исходные компоненты целесообразно одновременно подавать в зону реакции, при этом также указывается на необходимость и одновременного удаления выделяющегося хлористого водорода [5–9].

Помимо изучения особенностей протекания реакции этерификации органохлорсиланов проработан также вопрос аппара-

турного оформления процесса. Сотрудниками ГНИИХТЭОС [10, 11] предложено использовать пленочный аппарат. Для удаления хлористого водорода используется инертный газ [12].

Несмотря на то, что для реакции этерификации характерен не очень высокий выход целевых продуктов, китайскими учеными [13], при исследовании влияния условий одно- и двухстадийной реакций дифенилдихлорсилана с избытком метанола на выход дифенилдиметоксисилана, удалось получить это соединение с выходом 90% и чистотой 95%.

Таблица 1.3. Константы равновесия (K_p), скорости прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций, скорости этерификации Si–H-связи (K_c) при температуре 25°C.

Реакция	Значения величин	K_p	$K_1, \text{с}^{-1}$	$K_2, \text{с}^{-1}$	$K_c, \text{с}^{-1} *$
$\text{HSiCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{HCl}$		0.045	0.75	0.034	$0.3 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$		0.35	0.28	0.10	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$		0.20	0.38	0.026	$0.6 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$		0.15	0.43	0.065	$0.8 \cdot 10^{-3}$

* K_c при 15%-ном содержании HCl

Разработан также двухстадийный метод синтеза триалкоксисиланов [14] при температуре не выше 90°C, предусматривающий возможность исключения взаимодействия спирта с выделяющимся хлористым водородом. На первой стадии осуществляется этерификация хлорсилана с недостатком спирта, а на второй в реакционную смесь вводят остальное количество спирта (включая 10% избыток).

Алкилмонохлоралкоксисиланы пролучают при нагревании с использованием сухого азота для удаления выделяющегося хлористого водорода [15, 16].

Этерификацию метилхлорметилдихлорсилана [17] метанолом можно осуществлять также, используя в качестве акцептора хлористого водорода N-метилморфолин. Процесс проводят в среде пентана, в токе аргона при начальной температуре –10°C, а заканчивают при температуре 25°C.

Триметилалкоксисиланы можно получать взаимодействием гексаметилдисилазана со спиртами и фенолами общей формулы ROH ($R = \text{Ph}$, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4- ClC_6H_4 , циклогексил, 2-фурилметил, BuCH_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{Me}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$) в присутствии каталитических количеств медного купороса в ацетонитриле. Выход в этом случае составляет 91–99% [18, 19].

Катализируемое PdCl_2 или NiCl_2 селективное

алкоксилорование [20] дигидро- и тригидро-силанов и последующее галоидирование приводят к образованию алкоксигидро- и диалкоксигидросиланов. Кроме того, дальнейшая обработка четыреххлористым углеродом или аллилбромидом в присутствии тех же катализаторов дает алкоксихлор- и алкоксибромсиланы и диалкоксихлорсиланы, в то время как комбинация гексаметилдисилана и каталитического количества $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]\text{-PPh}_3$ является эффективной для триметилсиллирования спиртов и получения алкоксисиланов [21]. Эффективными катализаторами данной реакции оказались и тетраалкоксититанаты [22].

Надо отметить, что при использовании фенилтрифторсилана процесс этерификации сопровождается разрывом Si–C-связи [23].

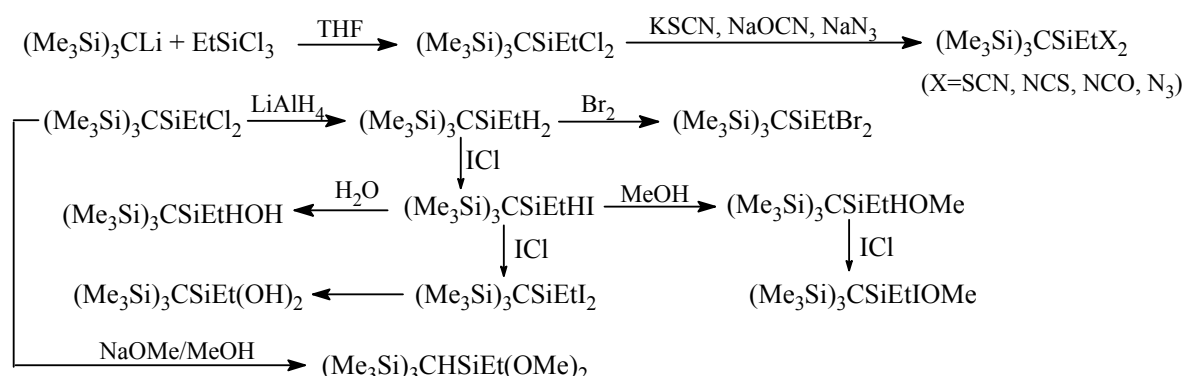
Удалось также синтезировать фторсодержащие карбофункциональные кремнийорганические алкоксисиланы: 3-пентафторбензилденаминопропилтриэтоксисилан, N-3-метоксиэтоксисилилпропилтрифторацетамид и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил 3-{[3-(триэтоксисилил)пропил]амино}пропанат [24]. Ряд авторов предлагают получать данные соединения исходя из хлорсилана и спирта в среде инертного, часто не полярного растворителя [25–27]. Кроме того, предложено осуществлять взаимодействие хлорсилана со спиртом в чистой воде и растворителе с

удалением выделяющегося хлористого водорода [28]. Получающуюся смесь далее перегоняют при пониженном давлении, добавляя алкоголь металла при температуре от 10 до 60 °С.

Алкоксисиланы получают также этерификацией хлорсиланов спиртами и в непрерывном режиме [29], осуществляемом в колонне с дефлегматором. Преимуществом данного метода можно считать возможность совмещения процессов этерификации и десорбции в одном аппарате, а также получение целевых продуктов с высоким (98%) выходом. Японские авторы также предлагают свою технологию и аппаратное оформление процесса получения алкокси-

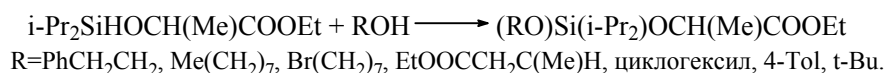
силанов с аналогичным выходом целевого продукта [30]. При этом этерификацию хлорсиланов и десорбцию хлористого водорода осуществляют ступенчато в аппарате колонного типа.

Обработка [трис(триметилсилил)метил]-этилдихлорсилана смесью NaOMe/MeOH позволила впервые получить соответствующее диметоксипроизводное – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSiEt}(\text{OMe})_2$ [31]. Подобные соединения общей формулы $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiXX}^1\text{X}^2$ ($\text{X} = \text{Me}$, $\text{X}^1 = 4\text{-Tol}$, $\text{X}^2 = \text{I}$, $\text{X} = \text{Et}$, $\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{Cl}$, $\text{X} = \text{Bu}$) реагируют с кипящими алкоголями натрия ($\text{R} = \text{Pr}$, $i\text{-Pr}$, Bu , Et , PhCH_2 , $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$) с образованием алкоксисиланов – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSiXX}^1(\text{OR})$ и $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiXX}^1(\text{OR})$ [32].



Синтез более сложных по строению алкоксисиланов осуществляют также по обще-

принятой схеме в среде ТГФ в присутствии Pd/C катализатора [33], с выходом 78-91%.



Аналогично, но при температуре 20 °С, синтезируют и 1,1-бис(алкоксидиметилсилил)этенy [34]. Получены *цис*- и *транс*-изомеры триэтокси(2-этоксикарбонилвинил)-силана [35]. Из аморфного силикагеля ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) синтезируют алкоксисилатраны и алкоксисилоксаны [36].

Недавно разработан селективный каталитический способ получения моноалкоксифенилсиланов из фенилсилана и ROH ($\text{R} = i\text{-Pr}$, CH(Me)Et , циклогексил, Et, Bu, $\text{CH}_2t\text{-Bu}$, $t\text{-Bu}$) с выходом 71-95% [37]. Японскими учеными предложен также метод синтеза алкоксиметилсиланов $\text{Me}_3\text{SiCH(OR)OMe}$ в кипящем эфире исходя из $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OMe}$ [38].

Реакциями алкоксидов алюминия с тетраэтоксисиланом, гексаэтоксидисилоксаном и триэтоксиацетоксисиланом получены смешанные алкоксиды $(\text{RO})_3\text{SiOAl(OR')}_2$ [39].

Аллилтриалкоксисиланы синтезируют по реакции трихлорсилана с аллилгалогенидом в

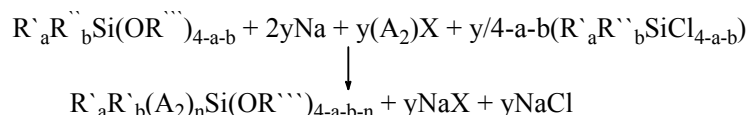
присутствии триэтиламина и соединений меди, с последующим добавлением спирта [40].

Разработан также способ получения оргоалкоксисилана, заключающийся в восстановлении бис(алкоксисилилорганополисульфида в присутствии спирта и металлического катализатора (соединений никеля, палладия, осмия, рутения) [41]. Другие авторы получали алкоксисиланы путем взаимодействия галогеносилана со спиртом в присутствии металлического магния [42]. Предложен и экологически чистый способ получения алкоксисиланов в газовой фазе без использования хлорсиланов [43]. Японские авторы [44] получают алкоксисиланы исходя из неорганических соединений, содержащих Si–O-связи, со спиртом в присутствии соединений металла и/или щелочноземельных металлов.

Разработан способ получения алкил(арил)-

органосиликонов путем использования
органосиликонов, арилгалогенидов и

расплавленного натрия при 125°C в течение
72 час. [45].



Для получения высокочистых алкокси-
силанов используют и более сложный метод
[46]: алкоксисилан (диалкокси- или
триалкоксисилан) пропускают через активи-
рованный уголь или цеолит, а затем про-
мывают водой до тех пор, пока pH воды не
будет равен 7±1, после чего осуществляют
осушку (до ≤0.5 масс.%).

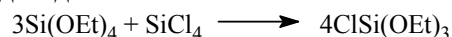
Триалкоксисиланы синтезируют и в две
стадии, осуществляя подачу спирта в два
приема под слой хлорсилана [14]. Иногда
первые две стадии осуществляют без
внешнего обогрева, а последнюю – при
повышенной температуре.

Тетраалкоксиланы получают при
соотношении хлорсилан–спирт, равном 1 : 4, в
токе инертного газа [47]. Оставшийся хло-
ристый водород нейтрализуют аммиаком, а

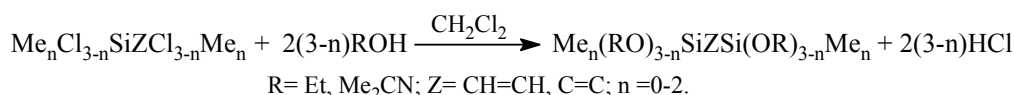
полученный осадок отделяют на фильтре.

Предлагается и трехступенчатый способ
получения органосиликонов [48].

Отмечено [49], что в процессе взаимо-
действия тетраэтоксисилана с четырех-
хлористым кремнием при температуре 20-
40°C в присутствии этанола протекают три
последовательные реакции, в результате
которых происходит образование промежу-
точных продуктов [EtOSiCl₃, (EtO)₂SiCl₂] и
конечного продукта – триэтоксидхлорсилана с
выходом до 90%.

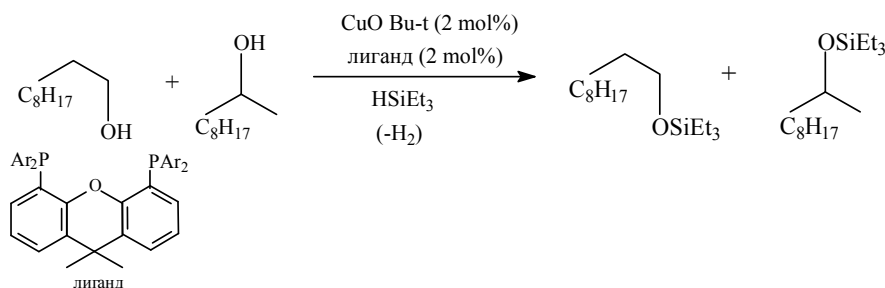


Изучено алкоксилорирование 1,2-бис(метил-
хлорсил)этиленов и -ацетиленов метанолом
и ацетоксимом. Установлена зависимость
активности Si–Cl-связи от строения углерод-
ных мостиков [50, 51].

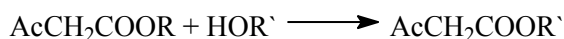


Иногда органосиликоны получают
одновременным каталитическим дегидрогени-

рованием и силилированием спиртов с
использованием триэтилсилана [52].

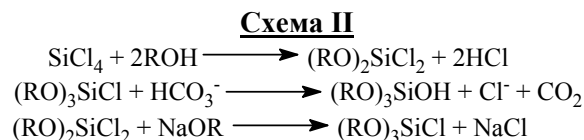
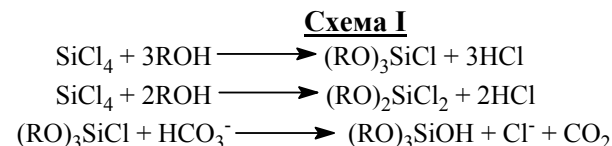


Установлено, что трансэтерификация β-
кетосиликонов различными спиртами эффективна
в случае использования N,N-диэтиламино-
пропилированного силикагеля в кипящем
ксилоле [53].



В случае использования карбенов [54] или
силиленов [55] время и температура транс-
этерификации значительно снижаются.

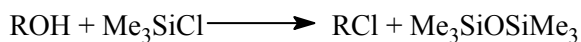
Существует также двухстадийный способ
получения алкоксисиланолов [56]. Сначала
этерифицируют четыреххлористый кремний
по схеме I или II, а затем полученный
алкоксисилан гидролизуют.



Следует отметить, что не всегда реакция
хлорсиланов со спиртами заканчивается обра-
зованием органосиликонов.

Установлено [57, 58], что взаимодействие
триметилхлорсилана со спиртом в присут-

ствии диметилсульфоксида приводит к алкилхлоридам (табл. 1.4).



Применение фенолов в данной реакции [59–61] требует использования повышенных

температур (80–180°C), при этом выход целевых продуктов не превышает 40–64%.

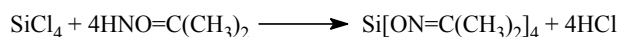
Взаимодействие триметилфеноксисилана с GaI_3 протекает в нескольких направлениях, в том числе и в направлении образования иодо-(диметил)феноксисилана и диметилфеноксисилана [62].

Таблица 1.4. Зависимость выхода органогалогенидов от строения радикала.

R	Выход, %
$\text{Me}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$	95
PhCH_2	95
Pr	93
PhCH_2CH_2	93
$\text{Me}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2$	92
$\text{Me}(\text{CH}_2)_4$	96
<i>i</i> -Bu	95
Циклогексил	6
$\text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{Me})$	0
$\text{EtC}(\text{Me})_2$	88
$\text{Et}_2\text{C}(\text{Me})$	94

Этокси-2,6-диметилфеноксисиланы $[(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{OKs})]$, $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OKs})_2$, $(\text{EtO})\text{Si}(\text{OKs})_3$, где $\text{OKs} = 2,6\text{-диметилфенокси-}$ были получены в результате алкоголиза сульфида кремния 2,6-диметилфенолом и этанолом с использованием четыреххлористого кремния [63].

Известно применение вместо спиртов ацетилацетона, ацетилацетонатов щелочных металлов [64] и ацетоксима [65].



Реакцией циклопентилдиэтинил(триметилсилилэтинил)силанов с метанолом был получен циклопентилтриметоксисилан [66].

Подобраны условия синтеза $\text{RC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ обработкой RMgX или литиевых реагентов тетраалкилортосиликатами [67]. Процесс проводили в течение 1 час. при -30°C в тетрагидрофуране, а затем при $+20^\circ\text{C}$ в течение 12 час. Выход целевых продуктов составлял 25–88%.

Установлено [68], что эффективным катализатором для превращения гидросиланов в алкоксисиланы является $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$. При этом отмечено, что реакция на воздухе идет быстрее, чем в атмосфере аргона, а температура в случае использования метанола или этанола составляет 25°C , а для изопропанола – 40°C .

Известны два способа получения $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) [69]. Первый

заключается в том, что сначала реакцией $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{NHCPH}_3$ с $(\text{RO})_3\text{SiH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ при 25°C получают $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{NHCPH}_3$, а затем его гидрируют смесью метанол–этиламин. По другому методу азотсодержащий алкен гидросилилируют трихлорсиланом, а затем полученный трихлорсилан этерифицируют спиртом в течение 10–15 мин. при 25°C . Выход в обоих случаях колеблется от 53 до 60%.

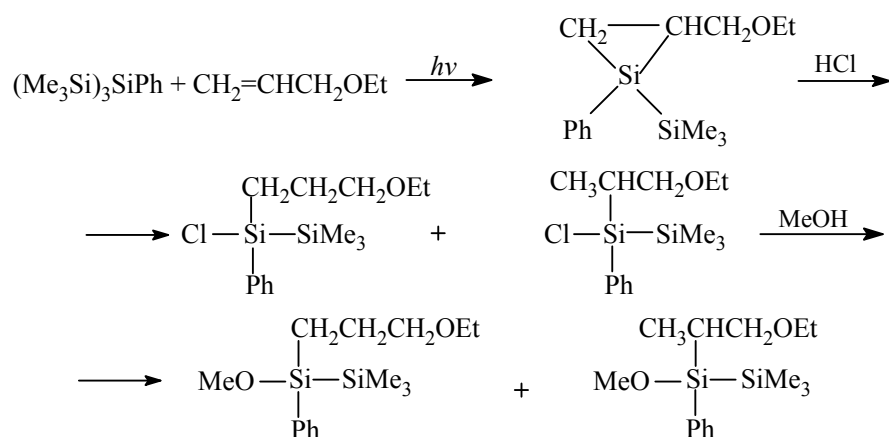
Взаимодействием триалкилсиллил- и триалкилгермилалкоксиацетиленов с *N*-ацетилхлоральмином получены смеси [4+2]-циклоаддуктов [2-метил-4-трихлорметил-5-триалкилсиллил(триалкилгермил)-6-алкокси-4Н-1,3-оксазинов] и изомерных им линейных соединений [70].

Силилированием этил(триметилсилилтио)-ацетата получен кремнийорганический мономер – 1-триметилсилилтио-2-триметилсилокси-2-этоксиэтилен [71].

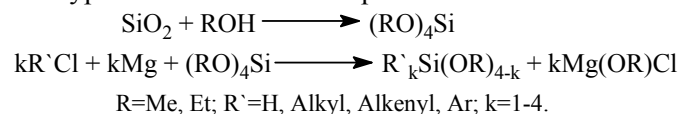
Установлено [72], что при газообразном флеш-пиролизе гексахлордисулфидилана при 1100°C и при поглощении дихлорсилана в растворе I_2/EtPh с последующей обработкой эфиром образуется $\text{EtC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_2\text{OEt} \times \text{Et}_2\text{O}$.

Показана возможность получения алкоксипроизводных 1-силацикло-3-пентенов [73] и циклогексилэтоксисиланов [74].

Фотолизом органополисиланов [75] осуществлен синтез органоалкоксисиланов.



Перспективным способом получения алкоксисиланов следует считать магний-органический синтез [76]. Непрерывная организация процесса и решение вопроса утилизации водного раствора магниевых солей



ЛИТЕРАТУРА:

1. Галкин, А. Ф. Получение, свойства тетрахлорсилана и его применение в синтезе кремнийорганических соединений / А. Ф. Галкин, В. Ф. Миронов. – М. : НИИТЭХИМ, 1983. – 25 с.
2. Получение и области применения алкилортосиликатов / А. Ф. Галкин, Е. Н. Лебедев, С. И. Клещевникова, И. И. Темош, Г. В. Голубева, А. В. Лоханкин. – М. : НИИТЭХИМ, 1986. – 33 с.
3. Получение триэтоксисилана / В. Л. Волков, М. И. Кафиров, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1962. – № 12. – С. 28–29.
4. Дубровская, Г. А. Получение фенилдиэтоксисилана / Г. А. Дубровская, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева // Хим. промышл. – 1971. – № 3. – С. 15–17.
5. Клещевникова, С. И. Взаимодействие триэтоксисилана с этиловым спиртом / С. И. Клещевникова, Г. А. Дубровская, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1965. – № 3. – С. 14–16.
6. Клещевникова, С. И. Исследование реакции триэтоксисилана с хлористым водородом / С. И. Клещевникова, Г. А. Дубровская, Е. И. Румянцева // Пласт. массы. – 1965. – № 4. – С. 21–24.
7. Этерификация алкил(арил)трихлорсиланов / М. В. Соболевский, С. И. Клещевникова, Е. И. Румянцева, Э. А. Абрамова, Г. А. Дубровская // Пласт. массы. – 1971. – № 10. – С. 9–11.
8. Исследование кинетики и математическое моделирование этерификации тетрахлорсилана этанолом / В. Г. Ухтомский, О. В. Уткин, А. Ф. Фролов, Ю. Ю. Мусабеков, Ю. Е. Шапиро // Журн. прикл. химии. – 1978. – № 15. – С. 1114–1120.
9. Клещевникова, С. И. Влияние хлористого водорода и хлоридов железа на выход тетраэтоксисилана при этерификации четыреххлористого кремния этиловым спиртом / С. И. Клещевникова, Э. А. Абрамова, Е. И. Румянцева // Хим. промышл. – 1967. – № 10. – С. 37–39.
10. А.с. 148054 СССР, МКИ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Способ получения алкоксисиланов / А. С. Сахиев, В. Л. Волков, В. В. Вавилов [и др.] – № 737719/23-4 ; заявлено 10.06.1961 ; опубл. 18.06.1962, Бюл. № 12. – 2 с.
11. Горшков, А. С. Реактор для получения триэтоксисилана / А. С. Горшков // Кремний-органические соединения: синтез, свойства, применение : докл. Всерос. конф. – М., 2000. – С. 112.
12. А.с. 166024 СССР, МПК С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Способ очистки алкоксисиланов / М. С. Рейбах, А. М. Цирлин, С. И. Клещевникова [и др.] – № 781893/23-4 ; заявлено 09.06.1962 ; опубл. 10.11.1964, Бюл. № 21. – 1 с.
13. Fan Min. Synthesis and application of dimethoxydiphenylsilane / Min Fan // Petrochem. Technol. – 1997. – Vol. 26, № 5. – P. 289–293.
14. Пат. 7502412 Нидерланды, МКИ² С 07 F 7/02, С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Werkwijze voor het veresteren van trichloorsilan / Dynamit Nobel AG. – № 7502412 ; заявлено 28.02.1974 ; опубл. 03.09.1975, Бюл. № 25 – 9 с.

15. Получение диметилхлороктоксисилана / М. В. Соболевский, С. И. Клещевникова, Е. Н. Лебедев, Э. А. Абрамова // Хим. промышл. – 1978. – № 3. – С. 21–22.
16. А.с. 906999 СССР, МКИ³ С 07 F 7/012, С 07 F 7/00. Способ получения алкилмонохлоралкоксисиланов / Э. А. Абрамова, Н. А. Варфоломеева, В. С. Витковский [и др.] – № 2940554/23-04 ; заявлено 09.06.1980 ; опубл. 23.02.1982, Бюл. № 7. – 2 с.
17. Aouf, N. E. Preparation et essais de dedoublement enzymatique d'acetoxymethyl- et hydroxymethylsilanes chiraux / N. E. Aouf, A. H. Djerourou, L. Blanco // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Element. – 1994. – Vol. 88, № 1–4. – P. 207–215.
18. Akhlaghinia, B. An efficient method for the protection of alcohols and phenols by using hexamethyldisilazane in the presence of cupric sulfate pentahydrate under neutral reaction conditions / B. Akhlaghinia, S. Tavakoli // Synthesis. – 2005. – № 11. – P. 1775–1778.
19. Mojtahedi, M. A novel efficient method for the silylation of alcohols using hexamethyldisilazane in an ionic liquid / M. Mojtahedi, H. Abbasi, M. S. Abaee // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Element. – 2006. – Vol. 181, № 7. – P. 1541–1544.
20. Convenient synthesis of alkoxyhalosilanes from hydrosilanes / J. Ohshita, R. Taketsugu, Y. Nakahara, A. Kunai // J. Organomet. Chem. – 2004. – Vol. 689, № 20. – P. 3258–3264.
21. Palladium-catalyzed silylation of alcohol with hexamethyldisilane / E. Shirakawa, K. Hironaka, H. Otsuka, T. Hayashi // Chem. Commun. – 2006. – № 37. – P. 3927–3929.
22. Хонина, Т. Г. Каталитическая активность алкоксильных производных титана в реакциях алкоголиза этоксисиланов / Т. Г. Хонина, Н. А. Кочнева, А. Л. Суворов // Ж. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 1. – С. 84–87.
23. Расщепление связи C–Si в фенилтрифторсилане алифатическими спиртами / М. Г. Воронков, Е. В. Бояркина, И. А. Гебель, А. И. Албанов, С. В. Басенко // Ж. общ. химии. – 2005. – Т. 75, № 12. – С. 2018–2020.
24. Карбофункциональные фторсодержащие триэтоксисиланы: получение, формирование и свойства пленок / Е. Ю. Ладилина, В. В. Семенов, Ю. А. Курский, О. В. Кузнецова, М. А. Лопатин, Б. А. Бушук, С. Б. Бушук, В. Е. Дуглас // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – № 5. – С. 1131–1138.
25. Пат. 4851558 США, МКИ⁴ С 07 F 7/04, С 07 F 7/12, С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for producing alkoxyxilanes / N. Makgotdo, H. Hanaokga. – № 19880199562 ; заявлено 27.05.1988 ; опубл. 25.07.1989, Бюл. № 8. – 5 с.
26. Пат. 6150550 США, МКИ⁷ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for preparing alkoxyxilanes / S. Bade, U. Robers, C. Huels. – № 19980210753 ; заявлено 15.12.1998 ; опубл. 21.11.2000, Бюл. № 9. – 8 с.
27. Пат. 2299213 РФ, МПК С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Метод получения алкоксисиланов / А. Н. Левишев, Н. Г. Павлюкович, П. В. Валетский. – № 20050140643 ; заявлено 27.12.2005 ; опубл. 20.05.2007, Бюл. № 6. – 5 с.
28. Пат. 6242628 США, МКИ⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for preparing alkoxyxilanes / F. Kropfgans, H. Rauleder, R. Schork. – № 19990435468 ; заявлено 08.11.1999 ; опубл. 05.06.2001, Бюл. № 7. – 8 с.
29. Пат. 56100792 Япония, МКИ³ С 07 F 7/00, С 07 F 7/18, С 08 G 77/00, С 08 G 77/06, С 08 G 77/22. Continuous manufacture of silane having SiOC group or polysiloxane having SiOC group / R. Tatsushiro, E. Georuku, A. Shinabetsuku. – № 19730366383 ; заявлено 10.01.1980 ; опубл. 12.08.1981, Бюл. № 9. – 5 с.
30. Пат. 54044619 Япония, МКИ² С 07 F 7/018, С 07 F 7/00. Continuous preparation of alkoxyxilane / M. Takamizawa, H. Okamoto, Y. Kobayashi, I. Yanagisawa. – № 19770110134 ; заявлено 13.09.1977 ; опубл. 09.04.1979, Бюл. № 14. – 9 с.
31. Synthesis and reactions of [tris(trimethylsilyl)methyl]ethyl dichlorosilane / D. Safa Kazem, A. Hassan, M. Nasirtabrizi, O. Mosaei // J. Organomet. Chem. – 2005. – Vol. 690, № 6. – P. 1606–1611.
32. Study of fragmentation reactions of highly sterically hindered organosilicon compounds with alcoholic sodium alkoxides / D. Safa Kazem, M. Babazadeh, A. Haghnia, N. Soleimani // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Element. – 2006. – Vol. 181, № 1. – P. 31–38.
33. Scott, C. A mild synthesis of unsymmetrical bis-alkoxyxilanes through catalyzed alcoholysis of hydridosilanes / C. Scott, C. Wilcox // Synthesis. – 2004. – № 14. – P. 2273–2276.
34. Pawluc, P. Highly efficient and regioselective synthesis of 1,1-bis(alkoxydimethylsilyl)-ethenes / P. Pawluc, G. Hreczycho, B. Marciniec // Syn. Lett. – 2005. – № 7. – P. 1105–1108.
35. Si-(2-этоксикарбонилвинил)замещенные трифтор-, триэтоксисиланы и 1-(транс-2-

- этоксикарбонилвинил)силатран / В. П. Барышок, Г. А. Кузнецова, Л. И. Копылова, Н. И. Иванова, А. И. Албанов, М. Г. Воронков // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 1459–1461.
36. Kemmitt, T. A new route to silicon alkoxides from silica / T. Kemmitt, W. Henderson // Austral. J. Chem. – 1998. – Vol. 51, № 11. – P. 1031–1035.
37. Convenient and selective preparation of mono-alkoxyphenylsilanes from phenylsilane and alcohols / Y. Gunji, Y. Yamashita, T. Ikeno, T. Yamada // Chem. Lett. – 2006. – Vol. 35, № 7. – P. 714–715.
38. General and efficient method for the synthesis of alkoxyethylsilanes / S. Soga, K. Miyamoto, M. Watanabe, J. Yoshida // Appl. Organomet. Chem. – 1999. – Vol. 13, № 6. – P. 469–474.
39. Получение смешанных алкоксидов $(\text{RO})_3\text{SiOAl}(\text{OR}')_2$ из алкоксипроизводных кремния и алюминия / В. И. Щербakov, Г. В. Басова, Л. П. Степовик, Г. А. Домрачев // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 4. – С. 612–615.
40. Пат. 9157280 Япония, МКИ⁶ В 01 J 23/72, В 01 J 27/122, С 07 В 61/00, С 07 F 7/18, В 01 J 23/72, В 01 J 27/06, С 07 F 7/00. Production of allyl trialkoxysilane / T. Kubota, M. Endo, K. Numanami. – № 19950317887; заявлено 06.12.1995; опубл. 17.06.1997, Бюл. № 7. – 4 с.
41. Пат. 20060115340 Корея, МКИ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for preparing mercapto-organyl(alkoxysilanes) / K. Korth, D. Wolf, S. Seebald, A. Alig. – № 20060039482; заявлено 02.05.2006; опубл. 08.11.2006, Бюл. № 12. – 21 с.
42. Пат. 6323356 США, МКИ⁷ С 07 В 61/00, С 07 F 7/18, С 07 В 61/00, С 07 F 7/00. Process for the preparation of alkoxyethylsilanes / P. Loewenberg, T. Schlosser, M. Horn, R. Laven, J. Monkiewicz. – № 20000709459; заявлено 13.11.2000; опубл. 27.11.2001, Бюл. № 12. – 6 с.
43. Пат. 2005020845 США, МКИ⁷ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Process for producing alkoxyethylsilanes / E. Suzuki, M. Okamoto, S. Tajima, H. Katsuyoshi. – № 20040489719; заявлено 22.09.2004; опубл. 27.01.2005, Бюл. № 2. – 8 с.
44. Пат. 1323722 ЕС, МКИ⁷ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for producing alkoxyethylsilanes / K. Akira, Y. Shimasaki, S. Ugamura. – № 20020028726; заявлено 20.12.2002; опубл. 02.07.2003, Бюл. № 8. – 11 с.
45. Пат. 0430272 ЕС, МКИ⁵ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Production of organofunctional alkoxyethylsilanes / Kleyer don Lee, J. Speier. – № 19890444345; заявлено 01.12.89; опубл. 05.06.1991, Бюл. № 7. – 7 с.
46. Пат. 10036377 Япония, МКИ⁶ В 01 J 20/18, В 01 J 20/20, С 07 В 63/00, С 07 F 7/04, В 01 J 20/10, С 07 F 7/00. Producing of high pure alkoxyethylsilane / Y. Yoshinori, M. Harada. – № 19960313001; заявлено 08.11.1996; опубл. 10.02.1998, Бюл. № 3. – 7 с.
47. Пат. 3801618 США, МКИ С 07 F 7/04, С 07 F 7/00. Process for the preparation of alkyl orthosilicate / J. Walker. – № 19730366383; заявлено 06.06.1973; опубл. 02.04.1974, Бюл. № 15. – 3 с.
48. Пат. 2002179687 Япония, МКИ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. Method for producing organo-alkoxyethylsilane / S. Yasushi. – № 20000383026; заявлено 18.12.2000; опубл. 26.06.2002, Бюл. № 7. – 3 с.
49. Исследование взаимодействия тетраэтоксисилана с четыреххлористым кремнием. Синтез триэтоксисилорсилана / Е. А. Чернышев, Е. Н. Лебедев, С. И. Клещевникова, Н. Г. Комаленкова, В. Г. Быковченко, А. А. Тагаченков // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 7. – С. 1142–1144.
50. Алкоксилорирование 1,2-бис(метилхлорсилорил)этиленов и ацетиленов / П. В. Иванов, В. Г. Лахтин, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Ж. общ. химии. – 2001. – Т. 71, № 8. – С. 1326–1328.
51. Алкоксилорирование С-хлорвинилсиланов / В. Г. Лахтин, В. Л. Рябков, М. В. Полякова, В. М. Носова, А. В. Кисин, Е. А. Чернышев // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 4. – С. 737–741.
52. Hajime, I. Versatile dehydrogenative alcohol silylation catalyzed by Cu(I)-phosphine complex / I. Hajime, A. Watanabe, M. Sawamura // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, № 9. – P. 1869–1871.
53. Sustainable transesterification of β -ketoesters catalyzed by amine grafted on silica gel / H. Hisahiro, A. Koseki, K. Isobe, K. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki // Syn. Lett. – 2004. – № 2. – P. 2188–2190.
54. Expanding the activity of nucleophilic N-heterocyclic carbenes for transesterification reactions / G. Nyce, J. Lamboy, E. Connor, R. Waymouth, J. Hedrick // Org. Lett. – 2002. – Vol. 4, № 21. – P. 3587–3590.
55. Synthesis, structures and reactions of new thermally stable silylenes / B. Gehrhus, M. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Blaser // J. Chem. Commun. – 1995. – № 19. – P. 1931–1932.
56. Herzog, S. Alkoxy-silanol / S. Herzog // Z. Chem. – 1978. – Vol. 18. – P. 457–458.
57. Snyder, D. Conversion of alcohols to chlorides by TMSCl and DMSO / D. Snyder // J. Org.

Chem. – 1995. – Vol. 60, № 8. – P. 2638–2639.

58. Mahanazadeh, F. Conversion of alcohols to alkyl chlorides with silica chloride / F. Mahanazadeh, A.R. Momeni // Org. Prep. & Proced. Int. – 1996. – Vol. 28, № 4. – P. 492–494.

59. Пат. 3576833 США, МКИ С 07 F 7/18, С 07 F 7/00. MU-Halophenoxy silane / W. Hammann, C. Hobbs. – № 19680731321 ; заявлено 22.05.1968 ; опублик. 27.04.1971, Бюл. № 5. – 5 с.

60. Piekos, R. Methylsilyl derivatives of N-acetyl-*p*-aminophenol / R. Piekos, J. Teodorczyk // Roczn. Chem. – 1975. – Vol. 49. – P. 1603–1605.

61. 2,4,6-Tribromophenoxychlorosilanes and 2,4,6-tribromophenoxybromosilanes / R. Piekos, J. Teodorczyk, J. Machollia, R. Sujecki // Roczn. Chem. – 1973. – Vol. 47. – P. 1561–1564.

62. Необычные превращения триметилфеноксисилана при взаимодействии с иодидом галлия / М. Г. Воронков, И. П. Цырендоржиева, А. И. Албанов, Н. И. Шергина, Л. В. Клыба, Э. И. Дубинская // Ж. общ. химии. – 1998. – Т. 68, № 4. – С. 697–698.

63. Wojnowski, W. Untersuchungen über die Alkoholese des SiS₂. VIII. Athoxy-2,6-dimethylphenoxyasilane / W. Wojnowski, W. Rodziewicz // Z. Anorg. Chem. – 1973. – Vol. 396. – P. 108–112.

64. Пат. 53111016 Япония, МКИ С 07 С 49/92, С 07 С 45/00, С 07 С 67/00, С 07 F 7/12, С 08 G 65/00, С 08 G 65/02, С 08 G 65/10, С 07 С 49/00, С 07 F 7/00. Silicon chelate compound and process for preparation same / K. Ichirou, T. Tachiwada, T. Yamada. – № 19770025739 ; заявлено 09.03.1977 ; опублик. 28.09.1978, Бюл. № 10. – 6 с.

65. Удобный способ синтеза силиловых эфиров ацетоксима / Г. В. Рясин, А. С. Федотов, И. А. Лукьянова, В. Ф. Миронов // Ж. прикл. химии. – 1974. – Т. 47, № 11. – С. 2599–2601.

66. Кремнеорганические производные цикlopentана / О. Г. Ярош, Р. Г. Мирсков, Н. К. Ярош, А. И. Албанов, М. Г. Воронков // Ж. общ. химии. – 1999. – Т. 69, № 2. – С. 251–253.

67. Improved synthesis of aryltrialkoxysilanes via treatment of aryl Grignard or lithium reagents with tetraalkyl orthosilicates // A. S. Manoso, C. Ahn, A. Soheili, C. J. Handy, R. Correia, M. W. Seganish // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 69, № 24. – P. 8305–8314.

68. Lorenz, C. An efficient catalyst for the conversion of hydrosilanes to alkoxysilanes / C. Lorenz, U. Schubert // Chem. Ber. – 1995. – Vol. 128, № 12. – P. 1267–1269.

69. Effenberger, F. Synthesis of model compounds for the formation of self-assembled monolayers on a silicon surface / F. Effenberger, S. Heid // Synthesis. – 1995. – № 9. – P. 1126–1130.

70. Зайцева, Г. С. Взаимодействие элементзамещенных (Si, Ge) алкоксиацетиленов с N-ацетилхлоральмином / Г. С. Зайцева, Л. И. Ливанцова // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 5. – С. 804–807.

71. Бурилов, А. Р. Синтез и фосфорилирование 1-триметилсилилтио-2-триметилсил-окси-2-этоксиэтилена / А. Р. Бурилов, Д. В. Черепашкин, М. А. Пудовик // Ж. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 1. – С. 26–27.

72. Low-temperature reactions of dihalogenosilylenes, SiX₂, with I₂ or ICl in toluene yielding dihalogenoiodo(methylphenyl)silanes / S. R. Chuech, C. G. Davies, R. Lumen, P. A. Mounier, P. L. Timms // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1996. – № 2. – P. 227–230.

73. Кремнийсодержащие гетероциклические соединения. XXX. Термические реакции дихлорсилилена с непредельными соединениями / Е. А. Чернышев, Н. Г. Комаленкова, С. А. Башкирова, В. В. Соколов // Ж. общ. химии. – 1978. – Т. 48, № 4. – С. 830–838.

74. Ishikawa, M. Photolysis of organopolysilanes. Evidence for the formation of silacyclop propane derivatives and photorearrangement of methylphenylsilacyclop propane to an isomeric olefin / M. Ishikawa, M. Kumada // J. Organomet. Chem. – 1974. – Vol. 81. – P. C3–C6.

75. Ishikawa, M. Photolysis of organopolysilanes. Reactions of trimethylsilylphenylsilylene with allylic halides and allyl ethyl ether / M. Ishikawa, K.-I. Nakagawa, M. Kumada // J. Organomet. Chem. – 1981. – Vol. 214. – P. 277–288.

76. Жунь, В. И. Достижения магнийорганического синтеза для промышленного получения кремнийорганических продуктов / В. И. Жунь, Е. А. Чернышев // Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение : докл. Всерос. конф., Москва, 1–4 февр. 2000. – М., 2000. – Л40.

МНОГОСТЕННЫЕ НАНОТРУБКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ВАНАДИЯ КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ «ДОЖИГА» УГАРНОГО ГАЗА

*А.В. Григорьева, *А.Б. Тарасов, **Т.А. Ануфриева, **Л.Е. Дерлюкова,
*А.С. Вячеславов, *Е.А. Гудилин

*МГУ им. М.В.Ломоносова

**Институт проблем химической физики РАН

Участник конкурса молодых ученых «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»

Рассмотрена возможность применения нанотрубок диоксида титана и пентаоксида ванадия в качестве катализаторов процесса окисления угарного газа. Доказана перспективность использования нанотрубок TiO_2 в этом процессе.

Многостенные нанотрубки (МНТ) на основе оксидов переходных металлов представляют собой новый вид неорганических материалов с уникальным набором свойств, обуславливающих возможность их применения в различных областях химии и химической технологии, в том числе катализе, водородной энергетике, в качестве чувствительных элементов сенсоров и пр.

Двухкомпонентные катализаторы на основе оксидов переходных металлов и наночастиц благородных металлов являются активными окислительными катализаторами. Высокая термическая стабильность диоксида титана позволяет использовать его в качестве носителя благородных металлов. Особенно перспективными считаются системы TiO_2/Au [1, 2] и TiO_2/Ag [3, 4].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения МНТ на основе диоксида титана и пентаоксида ванадия в качестве катализаторов процессов окисления угарного газа, образующегося при сжигании углеводородов в двигателях автомобилей, в химико-технологических процессах.

Оценку каталитической активности образ-

цов проводили для модельной реакции окисления угарного газа до диоксида углерода проточным методом (рис. 1). Образец помещали в обогреваемый трубчатой печью реактор (диаметр реактора – 1 см, длина – 4.5 см), температуру которой регулировали с помощью высокочувствительного регулятора температуры. Независимо температуру измеряли термопарой в центре слоя образца. Образец помещали в печь, после чего в реактор подавали эквимолярную смесь газов – реагентов (CO и O_2). Суммарный поток газа – 60 мл/мин, масса навески 50 – 60 мг. Выходящие газы анализировали хроматографически с использованием хроматографа «Хроматэк Кристалл 500.1» (Россия) на колонке длиной 0.6 м с молекулярными ситами с диаметром пор 5 Å. Объем пробы газа составлял 0.1 см³. С целью уменьшения разогрева образца в процессе экзотермической реакции окисления CO в реактор добавляли инертный материал (стеклянные шарики) количеством 4 – 5 г.

Активность катализатора оценивали как количество CO , превратившееся в CO_2 за 1 с. Каталитическую активность исследовали в интервале температур 20 – 230 °С.

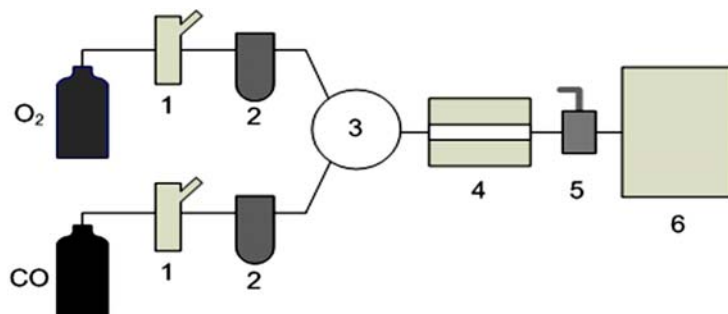


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения каталитической активности материалов в процессе окисления CO : 1 – маностат, 2 – реометр, 3 – смеситель, 4 – трубчатая печь, 5 – кран-дозатор, 6 – хроматограф.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенном рентгеновским спектрометром для микроанализа (Inca, Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 5 – 25 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $200000\times$ и регистрировали в цифровом виде на ЭВМ. Детали микроструктуры и распределение наночастиц платины по поверхности исходных нанотрубок изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega с катодом LaB₆ (ускоряющее напряжение – 100 кВ).

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М (геометрия Брегга-Брентано) с использованием Co K_α излучения (длина волны $\lambda = 0.1799$ нм). Регистрацию вели в пошаговом режиме в интервале углов $2\theta = 10 - 90^\circ$ с шагом 0.04° по 2θ при экспозиции 2 с на точку. Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных пакетов программ.

Площадь поверхности, размер и распределение пор по размерам исследовали методом капиллярной адсорбции азота на приборе Nova 4200e (Quantachrome Instruments). Полученные изотермы адсорбции – десорбции использовали для оценки величины удельной

поверхности нанотрубок VO_x – ГДА по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (Brunauer–Emmett–Teller, БЭТ).

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводили на установке PYRIS Diamond TG-DTA (Perkin-Elmer). Навески образцов массой 10 – 15 мг помещали в платиновые тигли. Для анализа выбрали режим линейного нагрева со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Максимальная температура нагрева составляла 800°C .

Нанотрубки TiO_2 получали по стандартной методике путем гидротермальной обработки порошка поликристаллического TiO_2 модификации рутил в 10 М растворе NaOH [5]. Продолжительность гидротермальной обработки составляла 20 ч при температуре 120°C . Отмывание образцов от ионов натрия осуществляли 1 М раствором HNO_3 до pH 1, после чего образец промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Гидротермальная обработка порошка рутила приводит к изменению микроморфологии частиц, в частности, на поверхности частиц прекурсора образуются МНТ TiO_2 . На микрофотографиях ПЭМ (рис. 2) просматривается слоистая микроструктура МНТ. Открытые концы нанотрубок формируют каналы диаметром 5 – 10 нм. Среднее значение внешнего диаметра полученных нанотрубок составляет около 20 нм, длина варьируется в диапазоне 100 – 400 нм.

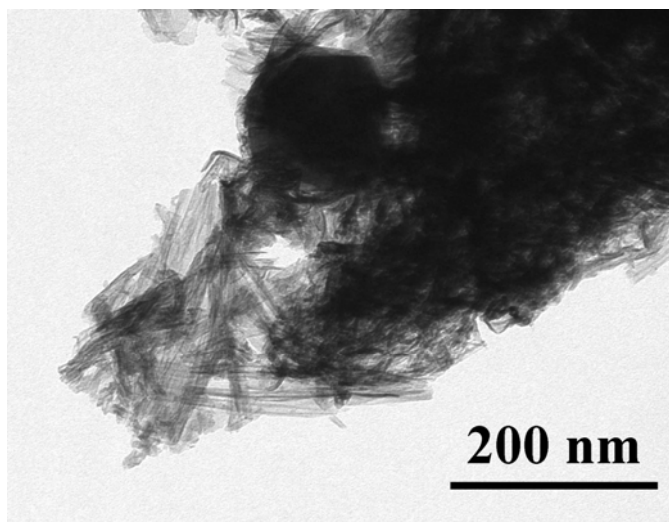


Рис. 2. Микрофотография образца исходных МНТ TiO_2 (без наночастиц платины).

Нанесение на поверхность диоксида титана платины («платинирование») осуществляли восстановлением раствора платинохлористоводородной кислоты формалином при интенсивном перемешивании в растворе Na_2CO_3 . Концентрация $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в

начальный момент времени составляла около ~ 0.03 масс.%. Платину осаждали при температуре 80°C и УФ-облучении с длиной волны 254 нм в течение 45 мин. На рис. 3 приведена микрофотография платинированного образца.

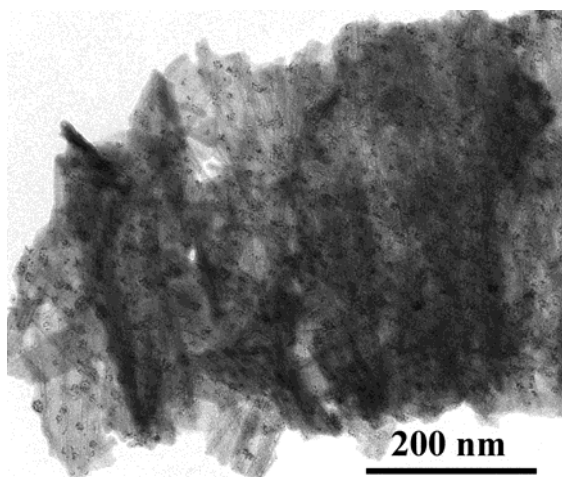


Рис. 3. Микрофотография МНТ TiO_2 с наночастицами платины на поверхности.

Сравнение микрофотографий на рис. 2 и 3 показывает, что в процессе осаждения платиновой черни из раствора на поверхности МНТ TiO_2 формируются наночастицы платины со средним размером 3 ± 2 нм. Частицы не огранены и имеют сферическую форму. В случае МНТ TiO_2 кластеры платины распределены по поверхности нанотрубок достаточно равномерно. Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) оценено среднее содержание металлической платины в катализаторах: концентрация платины составила 2.5 масс. %.

Данные РФА исходного порошка TiO_2 и продукта гидротермальной обработки практически идентичны, что может указывать на сравнительно низкое содержание нанотрубок в образце. Тем не менее, удельная площадь поверхности образца, содержащего МНТ TiO_2 , определенная по методу БЭТ из кривой молекулярной адсорбции азота, составила 67 ± 5 м²/г. Найденное распределение пор по размеру указывает на наличие довольно широкого интервала значений: 5 – 35 нм. В этот диапазон попадает размер внутренних полостей нанотрубок, образующих каналы.

Нанотрубулены на основе оксида ванадия(V) синтезировали путем гидротермальной обработки эквимольной смеси ромбического V_2O_5 («Aldrich») и гексадециламина-1 (ГДА) («Aldrich») в присутствии 30 мл дистиллированной воды [6]. Гидротермальную обработку проводили при температуре 180 °С в течение 48 час. в автоклаве со специальной инертной фторопластовой ячейкой. Полученный продукт промывали большим количеством дистиллированной воды и ацетона с целью удаления избытка ГДА, а затем высушивали

на воздухе при температуре 70 °С.

Микроструктура МНТ на основе VO_x была подробно описана ранее [7]. Тубулярная структура таких частиц образована сворачиванием V – O слоев в свитки в гидротермальных условиях. По данным работы [7], стенка нанотрубуленов состоит из тетрагональных кислородных пирамид, в центре которых расположен атом V(V), соединенных вершинами через атомы V(IV). Атомы ванадия(IV) могут быть доступны для взаимодействия с газами-адсорбентами только в местах дефектов, а также на открытых концах наноструктур.

Тонкая структура нанотрубуленов VO_x показана на рис. 4. Молекулы ГДА выступают в роли структурно-направляющего темплата, разделяя V – O слои. Межслоевые расстояния в нанотрубуленах составляют 32.6 – 33 Å при длине алкильной цепочки ГДА 2.2 нм.

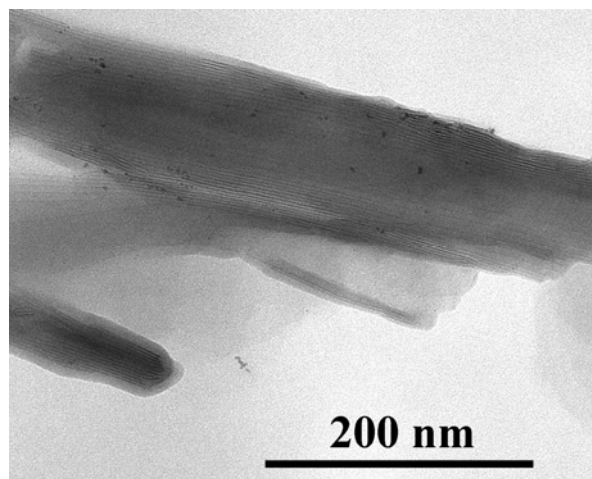


Рис. 4. Пример дефектной микроструктуры МНТ VO_x с нанесенными наночастицами платины на поверхности.

В отличие от МНТ TiO_2 частицы платины на поверхности МНТ VO_x распределены неравномерно. Равномерному распределению кластеров платины по поверхности МНТ VO_x препятствует агрегация нанотрубок, приводящая к осаждению большей части наночастиц платины на внешнюю поверхность стенок МНТ.

На типичной рентгенограмме МНТ VO_x межслоевым расстояниям соответствует серия 001. Рефлексы, относящиеся к дифракции на других плоскостях, выражены значительно слабее. В диапазоне углов 2θ 20-30° присутствует широкое галло, характерное для наноразмерных материалов. Электронная дифракция на V – O слое дает картину с весьма размытым галло, что говорит о низкой кристалличности стенок МНТ VO_x .

Площадь поверхности нанотрубуленов,

определенная по методу БЭТ, составляет около $2 \text{ м}^2/\text{г}$, что может быть объяснено образованием сростков, в которых МНТ VO_x ориентированы параллельно друг другу. Увеличение удельной площади поверхности материала до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ возможно путем перетира образца в планетарной мельнице в течение 30 мин [8].

Известно, что МНТ VO_x термически стабильны до температуры 240°C [8]. Разрушение структуры нанотрубок VO_x происходит вследствие внутреннего окисления органического темплата. Этот процесс отражается на кривой ДТА как экзотермический пик. Указанное ограничение снижает возможности практического применения катализатора на основе МНТ VO_x . МНТ VO_x является электронным полупроводником. При впуске порции СО в ячейку наблюдается увеличение электропроводности образца, т.е. нанотрубки VO_x реагируют на монооксид углерода как на газ-восстановитель. Удаление СО сопровождается ростом сопротивления. Этот результат указывает на малую прочность сорбированного СО с поверхностью МНТ VO_x и на возможность использования образца в качестве чувствительного элемента полупроводникового сенсора на угарный газ.

Взаимодействие нанотрубок VO_x с молекулярным кислородом при температурах $150 - 200^\circ\text{C}$ приводит к равномерному увеличению сопротивления порошка с ростом концентрации O_2 [9]. При последующем уменьшении концентрации кислорода сопротивление образца не меняется. Такой эффект может являться результатом химического взаимодействия молекулярного кислорода с МНТ VO_x и окислением V(IV) .

В процессе окисления СО исходный образец VO_x и платинированные МНТ не проявляют высокой каталитической активности. Как в случае исходных МНТ VO_x , так и платинированного образца, CO_2 появляется в газовой фазе лишь при температуре 240°C . Концентрация СО заметно увеличивается при 260°C . Интенсификация процесса приводит к саморазогреву реактора и повышению температуры до 310°C , что может быть вызвано началом процесса разрушения структуры.

Следует отметить, что при достижении температуры 160°C при постоянном содержании СО концентрация O_2 в газовой смеси в присутствии МНТ VO_x начинает снижаться, что указывает на протекание в реакторе побочного процесса. Таким процессом может являться окисление V(IV) до

V(V) . Не исключено, что низкая каталитическая активность МНТ VO_x в процессе конверсии СО является следствием именно этого процесса.

Термическую стабильность двухкомпонентных катализаторов изучали для предварительного анализа максимально возможных рабочих температур катализатора. Кривые ТГ и ДТА для образцов, модифицированных платиной, практически идентичны таковым для исходных МНТ. Таким образом, модифицирование МНТ наночастицами платины не приводит к изменению рабочих температур катализаторов.

Исходный диоксид титана не катализирует процесс окисления СО вплоть до 400°C . Немодифицированные МНТ TiO_2 начинают проявлять каталитическую активность уже при 150°C , с ростом температуры конверсия повышается, при 260°C СО окисляется практически полностью. Таким образом, МНТ TiO_2 проявляет достаточно высокую каталитическую активность по сравнению с исходным диоксидом титана.

Модифицирование МНТ TiO_2 платиной приводит к резкому увеличению каталитической активности. Исследуемый образец обладал очень высокой начальной активностью уже при комнатной температуре. При этом конверсия СО составляла 100%. При выключенном нагреве температура в реакторе поднималась до 100°C . Горение СО осуществлялось не только на поверхности катализатора, но и в газовой фазе. Высокая скорость реакции приводила к тому, что в газовой фазе СО практически полностью исчезал, наблюдалось газозное горение СО. Немодифицированные МНТ TiO_2 начинают проявлять каталитическую активность только после термической активации процесса окисления при температурах выше 150°C .

После повторного тестирования образца платинированных МНТ TiO_2 диоксид углерода был зафиксирован в атмосфере реактора только при температуре 160°C , а затем последовал саморазогрев системы. Конверсия СО при этом составила 100%. После выгрузки образца было обнаружено, что стекловата и стеклянные шарики оплавлены. Это говорит о повышении температуры в реакторе не менее, чем до 500°C . Анализ микрофотографий ПЭМ и рентгенограммы порошка катализатора после реактора показал увеличение среднего размера платиновых частиц примерно в два раза. Увеличение среднего размера частиц платины, по всей видимости, обуславливает снижение

каталитической активности платинированных образцов.

Таким образом, отсутствие каталитической активности у МНТ VO_x в процессе конверсии CO , вероятно, связано с особенностями процесса взаимодействия молекулярного кислорода с $\text{V} - \text{O}$ слоями МНТ VO_x . Ответ на вопрос о природе этого взаимодействия требует дополнительных исследований. Каталитически-активный материал, полученный на основе МНТ TiO_2 и наночастиц платины, характеризуется высокой начальной активностью уже при обычных условиях, что делает его весьма перспек-

тивным для экологических целей и альтернативной энергетики.

Авторы выражают благодарность коллегам П.С.Барбашовой (ИПХФ РАН), А.В.Гаршеву, К.С.Напольскому (ФНМ МГУ), М.Н.Румянцевой (Химфак МГУ), С.С.Абрамчуку (Физфак МГУ) за помощь в исследовании образцов. Работа осуществлена при финансовой поддержке ФЦНТП, Президентского гранта (проект МД-1264.2007.3), РФФИ (проект № 07-03-00749-а), а также аспирантского гранта компании Haldor Topsoe (Дания).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Macak, J. M. Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO_2 nanotubes loaded with Au nanoparticles / J. M. Macak, F. Schmidt-Stein, P. Schmuki // *Electrochem. Commun.* – 2007. – № 9. – P. 1783.
2. Catalytic activity of Au nanoparticles / B. Hvolbæk [et al] // *Nanotoday*. – 2007. – Vol. 2, № 4. – P. 14.
3. Chan, S. C. Preparation of highly uniform Ag/TiO_2 and Au/TiO_2 supported nanoparticle catalysts by photodeposition / S. C. Chan, M. A. Barteau // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, № 12. – P. 5588.
4. Improvement of heat resistant properties of TiO_2 nanowires and application to dye-sensitized solar cells. / T. Kasuga [et al] // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 15. – P. 1307.
5. Ou, H.-H. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application / H.-H. Ou, S.-L. Lo // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – Vol. 58, № 1. – P. 179.
6. Волков, В. Л. Синтез и свойства новых ванадий-оксидных тубуленов / В. Л. Волков, Г. С. Захарова, М. В. Кузнецов. // *Журн. неорганической химии*. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1165.
7. Magnetic properties of vanadium oxide nanotubes probed by static magnetization and ^{51}V NMR. / E. Vavilova [et al] // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 144417.
8. Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия(V) / А. В. Григорьева, А. В. Аникина, А. Б. Тарасов, Е. А. Гудилин, А. В. Кнотко, В. В. Волков, К. А. Дембо, Ю. Д. Третьяков // *Докл. АН. Химия*. – 2006. – Т. 410, № 4. – С. 9.
9. Sensor properties of vanadium oxide nanotubes / A. V. Grigorieva, A. B. Tarasov, E. A. Goodilin, S. M. Badalyan, M. N. Romyantseva, A. M. Gaskov, A. Birkner, Yu. D. Tretyakov // *Mendeleev Commun.* – 2008, № 1. – P.15

ПРОБЛЕМЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Е.Н. Доморощина, Г.М. Кузьмичева, А.Б. Дубовский

Победитель II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2007» секция № 4 «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»

Проанализированы проблемы, возникающие при выращивании кристаллов лангасита методами Чохральского и Бриджмена. Показано, что на физические свойства лангасита, лежащие в основе его применения, оказывают влияние различные виды дефектов. Впервые предложен и реализован метод Вернейля, обеспечивающий получение качественной, не содержащей дефектов, монокристаллической шихты, из которой методом Чохральского выращен однородный по составу монокристалл лангасита, что подтверждено рентгенографически.

Введение

Кристаллы лангасита – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ – LGS (пр. гр. $P321$) – являются перспективным материалом для изготовления устройств, работающих на объемных и поверхностных акустических волнах, а также разнообразных пьезоэлектрических и пьезорезонансных датчиков, в частности, датчиков вязкости и давления для высокотемпературных применений.

На сегодняшний день лангасит получают преимущественно методом Чохральского (см., например, [1–4]). Этим методом выращивают кристаллы диаметром до четырех дюймов, которые уже успешно применяются для изготовления различных устройств. Однако при выращивании лангасита методом Чохральского возникают различные виды дефектов, оказывающих влияние на физические свойства кристаллов, что сдерживает их практическое применение [5, 6]. К таким дефектам относятся:

1. Ростовые дефекты: объемный дефект (скопление пузырей и микротрещин), инородные включения, мозаичность, поперечная ростовая слоистость, блочность, дислокации, двойники, аморфные включения, эластичная деформация на границах F-центров, ростовая полосчатость, остаточные напряжения [7];

2. Дислокации с плотностью $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$ [8];

3. Присутствие аморфных включений с составом кристалла (появляются при пересыщенном расплаве на границе роста) [9];

4. Распад на два изоструктурных твердых раствора общего состава $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с избытком галлия ($\text{Ga} > \text{Si}$) и с избытком кремния ($\text{Si} > \text{Ga}$) [10];

5. Точечные дефекты: вакансии в позициях кислорода, лантана, галлия, своеобразные антиструктурные дефекты, ассоциаты точечных дефектов [11];

6. Структурное совершенство: качествен-

ная характеристика кристалла, блочность и разориентация блоков ($\Delta\theta_{\text{макс}} \sim 0.35^\circ \div 0.48^\circ$) [12].

Известно [12], что ростовые дефекты влияют на распространение поверхностных акустических волн, а структурное совершенство (оптическая однородность, трещины, двойники и включения) – на акустические свойства [7]. Кроме того, известна связь характеристик отдельных свойств с составом кристаллов, а отсюда и с параметрами элементарной ячейки лангасита:

1. Связь пьезомодулей и величин диэлектрической проницаемости с составом (в частности, с параметрами элементарной ячейки) [6, 13, 14];

2. Влияние вакансий в позициях кислорода на проводимость и диэлектрические свойства (диэлектрическую проницаемость и тангенс диэлектрических потерь) [11];

3. Связь между условиями выращивания, составом, строением и оптическими свойствами [15];

4. Зависимость частотного коэффициента и коэффициента упругой жесткости от кристаллической структуры (параметры ячейки) и микроструктуры (количество блоков и их разориентация) [16].

В работе [17], наряду с широко распространенным методом Чохральского, описано выращивание кристаллов лангасита методом Бриджмена. Кристаллы диаметром один дюйм, свободные от трещин, были выращены в платиновых тиглях в аргоне и на воздухе. При этом кристаллы, выращенные в атмосфере аргона, обладают большим сопротивлением по сравнению с кристаллами, выращенными на воздухе. В то же время стоит отметить следующие недостатки выращивания кристаллов лангасита методом Бриджмена:

1. Кристаллы не превышают в диаметре

одного дюйма;

2. Всем кристаллам, выращенным этим методом, свойственны «контактные явления» – механические напряжения и примеси в области соприкосновения кристалла с тиглем;

3. Большой расход драгметалла при выращивании лангасита в платиновых тиглях; Неясным также пока остается вопрос о процессах дефектообразования лангаситов, полученных методом Бриджмена.

Преимуществом метода Бриджмена перед методом Чохральского является возможность использования его для изготовления затравок, которые в дальнейшем можно применять для выращивания кристаллов лангасита.

Таким образом, на данный момент метод Чохральского – наиболее подходящий для выращивания кристаллов LGS диаметром до четырех дюймов, что не снимает, однако, главной проблемы – проблемы дефектности. Если ростовые дефекты можно устранить подбором соответствующих условий выращивания, то точечные дефекты возникают в результате нарушения стехиометрии расплава. Хотя уменьшение содержания точечных дефектов отмечено в случае сверхстехиометрии галлия или присутствия германия в составе шихты, а также после высокотемпературного отжига кристаллов в вакууме [6], необходимо, прежде всего, усовершенствовать процесс приготовления шихты. Это первый и основной этап, на котором уже формируются различные виды дефектов.

До настоящего времени шихту для выращивания кристаллов лангасита получали методами твердофазного синтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4, 18]. Недостатком этих методов является невозможность получения полностью однофазной шихты с составом лангасита. В ней наблюдается присутствие оксидов La_2O_3 , SiO_2 , а также промежуточной фазы LaGaO_3 , наряду с фазой лангасита. Кроме того, недостатком СВС является неконтролируемый расход металлического галлия и испарение его оксида в процессе синтеза [4].

Цель работы – обоснование выбора метода и нахождение условий получения качественной однофазной шихты.

Результаты работы

Проанализировав существующие методы получения шихты для последующего выращивания кристаллов лангасита, мы пришли к выводу о необходимости создания способа, который позволил бы получать из исходных оксидов монокристаллическую

шихту, отвечающую по составу стехиометрическому $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Основываясь на уже имеющемся опыте получения монокристаллической шихты для выращивания качественных кристаллов сапфира [19] методом Вернейля, мы решили использовать этот метод и для кристаллов лангасита.

На ростовой установке «Луч» в результате проведенных экспериментов (скорость роста – 2 мм/час; скорость вращения – 15 об/мин; атмосфера роста – смесь кислород–пропан в соотношении 6 : 4; направление роста $\langle 0001 \rangle$; исходная шихта – взятая в стехиометрическом соотношении смесь оксидов La_2O_3 , Ga_2O_3 и SiO_2 , прошедших высокотемпературную обработку при 1350°C) методом Вернейля нами выращен кристалл. Кристалл – оранжевого цвета, диаметром 22 мм, длиной 120 мм, со слабо выраженной огранкой в форме гексагональной призмы с присутствием трещин в верхней области кристалла.

Съемка измельченных образцов, взятых из разных частей кристалла, проведена на порошковых дифрактометрах ДРОН-3М и HZG-4 ($\text{CuK}\alpha$, графитовый плоский монохроматор, пошаговый режим со временем набора импульсов 15 с и величиной шага 0.02° , угловое положение дифракционных максимумов уточнено методом наименьших квадратов (МНК) по полнопрофильным экспериментальным данным вместе с линией фона, при этом профиль линий аппроксимировался свёрткой функций Гаусса и Лоренца). Обработка массива экспериментальных данных осуществлена по программе PROFILE FITTING V 4.0. Качественный фазовый анализ образцов выполнен с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN, причем примесные фазы не обнаружены в пределах чувствительности рентгенофазового анализа (~ 2 вес.%).

Параметры элементарной ячейки, определенные с использованием внешнего и внутреннего стандарта (образец α - Al_2O_3 из Американского института стандартов: $a = 4.7589(1)$, $c = 12.993(2)$ Å) по дифракционным отражениям, полученным в интервале углов 2θ $10 - 115^\circ$ и уточненным МНК, показал практически одинаковые параметры ячейки (с учетом стандартного отклонения) для разных частей кристалла: $a = 8.173(2)$, $c = 5.099(2)$ Å и $a = 8.167(3)$, $c = 5.096(3)$ Å

На рис. 1 представлена дифрактограмма измельченной части кристалла, выращенного методом Вернейля.

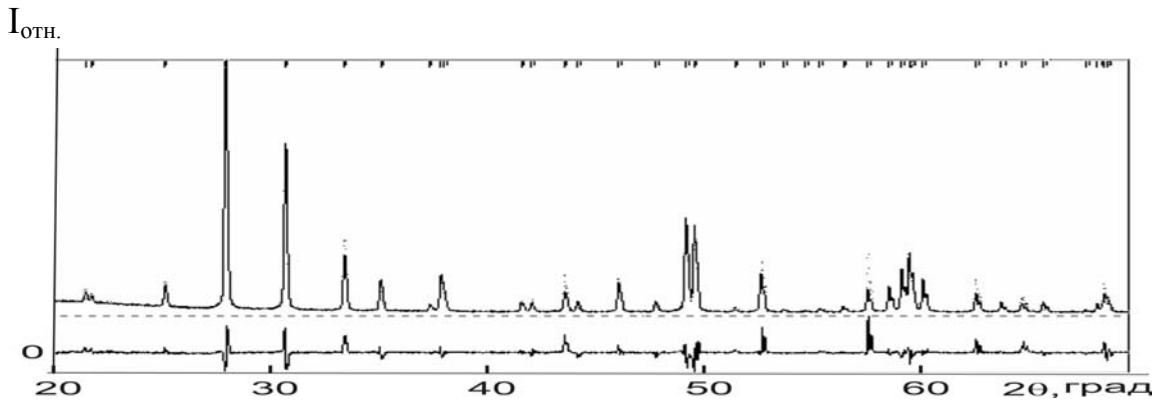


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного методом Вернейля.

Из данного шихтового материала методом Чохральского получен прозрачный, оранжевого цвета кристалл лангасита в форме правильной гексагональной призмы, хорошего оптического качества, диаметром 86 мм и длиной цилиндрической части 100 мм.

Проведено рентгенографическое исследование измельченных в порошок двух областей кристалла: верха и середины, которые оказались однофазными и примерно одинакового

состава, судя по параметрам элементарной ячейки: $a = 8.1662(3)$, $c = 5.0970(2)$ Å и $a = 8.1667(2)$, $c = 5.0968(2)$.

Для сравнения на рис. 2 представлена дифрактограмма неоднородного поликристаллического образца, полученного твердофазным спеканием оксидов, из которого методом Чохральского выращен кристалл лангасита оранжевого цвета, без видимых макродефектов [10].

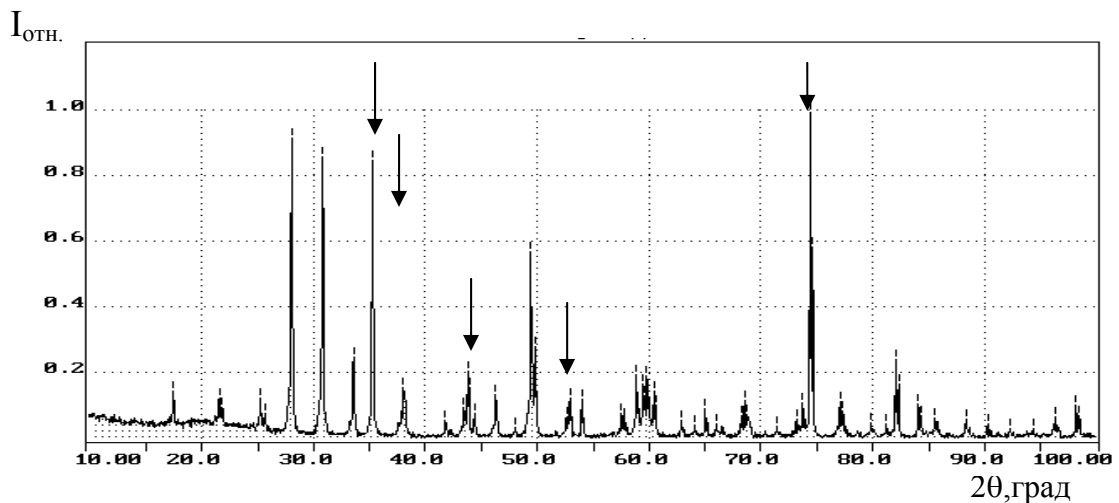


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного твердофазным синтезом (стрелками указаны примесные фазы).

По данным рентгеноструктурного анализа [10] в исследованных областях кристалла образуется смесь двух изоструктурных лангаситу твердых растворов: параметры элементарной ячейки твердого раствора I находятся в интервале $a \sim 8.16 \div 8.19$, $c \sim 5.09 \div 5.11$ Å, твердого раствора II – $a \sim 8.11 \div 8.16$, $c \sim 5.06 \div 5.09$ Å. Уточненные составы твердых растворов I и II (наиболее представительные составы $\text{La}_3\text{Ga}_4(\text{Ga}_{1.14}\text{Si}_{0.86(4)})(\text{O}_{13.93}\square_{0.07(6)})$ и

$(\text{La}_{2.95}\square_{0.05(2)})\text{Ga}_4(\text{Ga}_{0.84}\text{Si}_{1.16(6)})\text{O}_{14}$, соответственно; где $\square$ – вакансии) показывают неодинаковое соотношение Ga и Si и наличие точечных дефектов, а именно, вакансий в позициях La и кислорода.

Таким образом, нами впервые методом Вернейля получен качественный монокристаллический шихтовой материал, использованный для выращивания из него методом Чохральского однородного по составу кристалла лангасита.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric application / K. Shimamura [et al] // J. Crystal Growth. – 1996. – Vol.163. – P. 388–392.
2. Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals / S. Uda [et al] // J. Crystal Growth. – 2002. – Vol. 237-239. – P. 707–713.
3. Buzanov, O. Homogeneity of Langasite crystals depending to pressure of gaseous atmosphere in growth chamber / O. Buzanov, S. Sakharov, V. Alenkov // Proc. of IEEE Int. Freq. Control Symposium. And Exhibition., New Orleans, USA, 29-31 May 2002. – New Orleans, 2002. – P. 232–235.
4. Физико-химические основы и промышленная технология выращивания крупногабаритных монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл-3М», их обработка, исследование физических свойств / Б. А. Дороговин, С. Ю. Степанов, А. Б. Дубовский, А. А. Цеглеев, Г. А. Лаптева, В. И. Курочкин, В. П. Горохов, Н. В. Царева, Ю. П. Буглов, И. М. Филиппов // Труды ВНИИСИМС. – 2000. – Т. XVI. – С. 33–74.
5. Уточненные структуры $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и кристаллохимические закономерности строения и свойств соединений лангасита / Е. Л. Белоконова [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1786–1796.
6. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Журн. перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
7. Investigation of Structural Perfection and Acoustic Properties of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Crystals by High Resolution X-ray Diffraction, Topography, and Microfluorescence Analysis / D. V. Roshchupkin [et al] // Crystallography Reports. – 2004. – Vol. 49. – P. 80–88.
8. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite: $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS), $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN), and $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGT). Part I / J. Bohm [et al] // J. Crystal Growth. – 1999. – Vol. 204. – P. 128–136.
9. Fachberger, R. Materialentwicklung von Langasit – Einkristallen als Substrat für Oberflächenwellenbauelemente / R. Fachberger // Dissertation. – 2003. – 227 P.
10. Структурные особенности лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1234–1241.
11. Влияние точечных дефектов на проводимость и диэлектрические свойства лангасита / Е. Н. Доморошина, А. Б. Дубовский, Г. М. Кузьмичева, Г. В. Семенович // Журн. неорганической химии. – 2005. – Т. 41, № 11. – С. 71–87.
12. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, промодулированном поверхностной акустической волной / Д. В. Иржак [и др.] // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 1. – С. 42–47.
13. Growth of New Langasite Single Crystals for Piezoelectric Applications / T. Fukuda [et al] // Proc. of IEEE Int. Freq. Control Simp. And Exhibition. Pasadena, Calif., USA, 27-29 May 1998. – Pasadena, Calif., USA, 1998. – P. 315–319.
14. Mill, B. V. Langasite-type materials: from discovery to present state / B. V. Mill, Yu. V. Pisarevsky // Proc. of IEEE/EIA Intern. Freq. Contr. Symp. and Exhibition. Orlando, Florida, USA, 2000. – P.133–140.
15. Связь между условиями выращивания, строением и оптическими свойствами кристаллов лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Е. Н. Доморошина, Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, А. Б. Дубовский, Е. А. Тюнина, С. Ю. Степанов // Журнал перспективные материалы. – 2004. – № 4. – С. 17–30.
16. Relationship between langasite elastic properties and crystal composition / E. Domoroshchina, A. Dubovsky, G. Kuz'micheva, E. Tuynina, V. Rybakov // Abstr. 15th Intern. Conf. on Crystal Growth, Salt Lake City, Utah, USA, 12-17 August, 2007. – Salt Lake City, Utah, USA, 2007. – P. 51.
17. Growth of langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) crystals by vertical Bridgman (VB) method in air and an Ar atmosphere for applications to pressure sensors / T. Taishi [et al] // Abstr. 15th Intern. Conf. on Crystal Growth, Salt Lake City, Utah, USA, 12-17 August, 2007. – Salt Lake City, Utah, USA, 2007. – P. 100.
18. Сахаров, С. А. Монолитные фильтры на основе кристаллов лангасита, работающие на основных колебаниях сдвига / С. А. Сахаров, И. М. Ларионов, А. В. Медведев // Зарубежная радиоэлектроника. – 1994. – № 9-10. – С. 12–18.
19. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов [и др.] – М. : Наука, 1980. – 565 с.
20. Доморошина, Е. Н. Исследование состава, строения и свойств кристаллов семейства лангасита в зависимости от условий выращивания : автореф. дис. . . канд. хим. наук : 02.00.21 / Доморошина Елена Николаевна. // М., 2005. – 24 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

*М.Н. Ефимов, *Л.М. Земцов, *Г.П. Карпачева, *М.М. Ермилова,
*Н.В. Орехова, *Г.Ф. Терещенко, **Э.Л. Дзидзигури, **Е.Н. Сидорова

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

**Московский государственный институт стали и сплавов

Лауреат конкурса молодых ученых «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»
недрение частиц каталитически активных металлов в углеродную матрицу

Возможно проводить уже на стадии карбонизации. Углерод-углеродные композиты
исследованы как перспективные носители платиновых металлов для
эффективного дегидрирования углеводородов.

Целью настоящей работы явилось получение каталитически активных наноконкомпозитных материалов, содержащих металлы платиновой группы Pt и Ru.

В качестве углеродных носителей использованы ИК-пиролизированный полиакрилонитрил (ИК-ПАН) с графитоподобной структурой и углерод-углеродные композиты на основе ИК-ПАН и многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) либо очищенного тонкодиспергированного угля СКТ-6А. В условиях ИК-пиролиза развиваются процессы карбонизации, приводящие к формированию графитоподобной структуры.

При низких интенсивностях ИК-пиролиза структура аморфна из-за нерегулярного смещения графеновых плоскостей друг относительно друга и малого размера областей когерентного рассеяния кристаллитов. С повышением интенсивности ИК-пиролиза растет степень упорядоченности графитоподобной структуры. Межплоскостные расстояния уменьшаются от $d_{002} = 3.56 \text{ \AA}$

при $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ до $d_{002} = 3.42 \text{ \AA}$ при $t = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Одновременно возрастают размеры областей когерентного рассеяния кристаллитов. При высоких интенсивностях ИК-пиролиза графитоподобная структура становится нанокристаллической. При $t = 1000 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ $L_c = 37 - 45 \text{ \AA}$.

В условиях ИК-пиролиза прекурсоров, наряду с формированием упорядоченных углеродных структур, происходит восстановление металлов с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН.

Методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа установлено, что при ИК-пиролизе с интенсивностью, соответствующей нагреву образца выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$, биметаллические Pt-Ru наночастицы существуют в виде сплава или интерметаллида $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$. Об этом свидетельствует асимметрия пиков, соответствующих фазе Pt (рис. 1), а также повышенный уровень фона во всем интервале гомогенности твердых растворов на основе Pt.

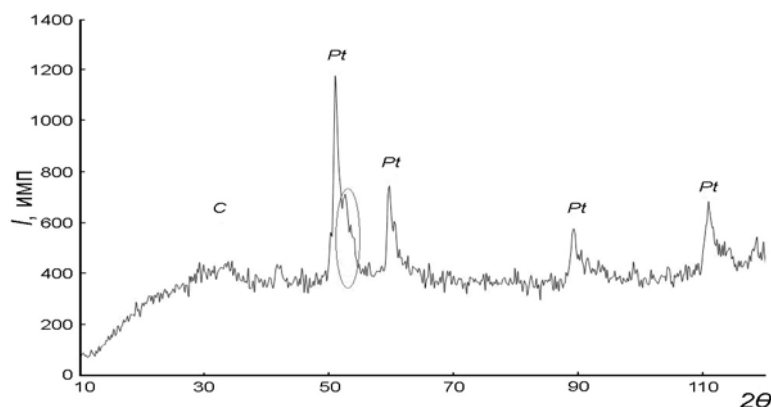


Рис. 1. Дифрактограмма композита, полученного при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

На дифрактограммах образцов, полученных при $t < 700^\circ\text{C}$, пики отражения Pt симметричны, а пики отражения интерметаллида не регистрируются даже при малых скоростях съемки на углах $\sim 50^\circ$.

С целью количественной оценки состава образующейся в углеродной матрице метал-

лической фазы мы построили график зависимости изменения периода решетки в системе Pt-Ru в крупнокристаллическом состоянии (рис. 2, сплошная линия). За крайние точки были взяты значения периодов решёток чистой платины и интерметаллида $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$.

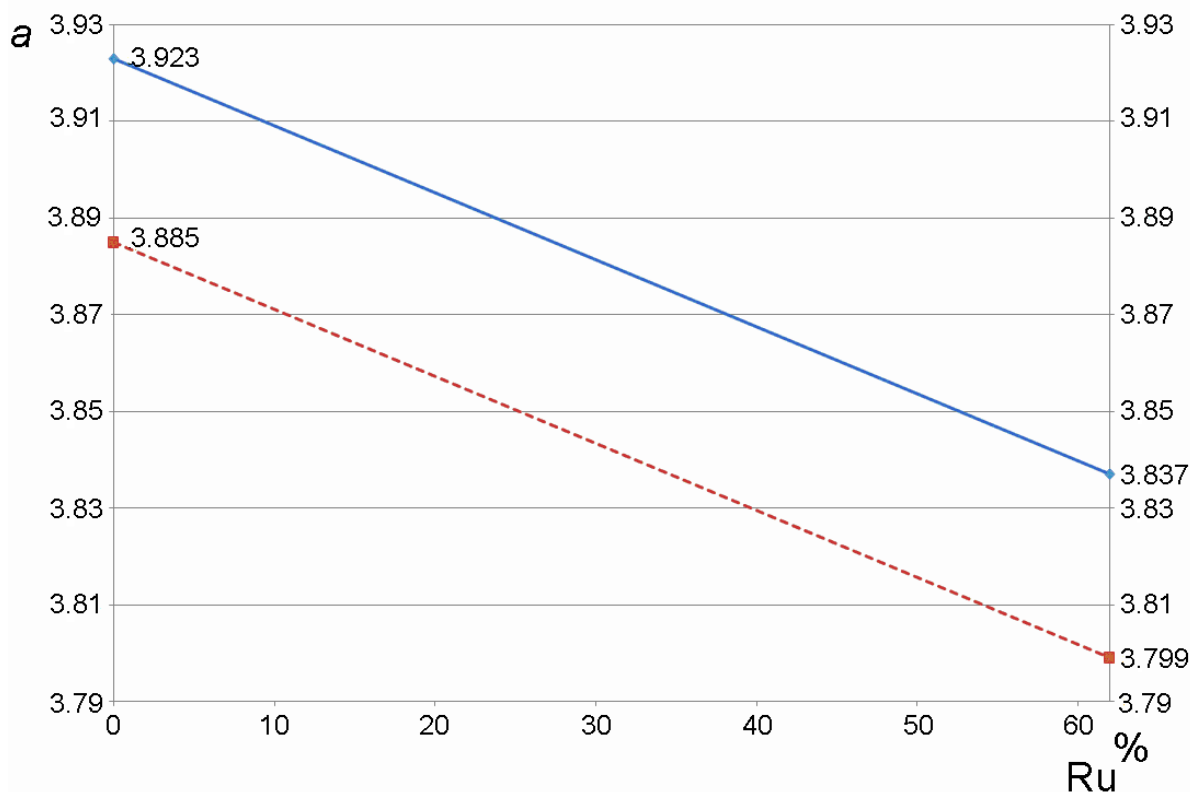


Рис. 2. Оценка периодов решетки системы Pt-Pt₁.

Для определения периодов решетки фазы Pt в наносостоянии синтезировали образец с наночастицами Pt в углеродной матрице при $t = 700^\circ\text{C}$. Полученное значение «а» взято за начальную точку зависимости периода решетки твёрдого раствора Ru в Pt в наноматериалах.

Значение периода решетки интерметаллида a^* при этой интенсивности ИК-пирилиза было взято из таблиц ASTM и составляет $3.799 \text{ \AA}$ (рис. 2, пунктирная линия). Как видно из рис. 2, зависимости периодов решетки от состава твердого раствора Ru в Pt в крупнокристаллическом и наноструктурированном состояниях параллельны друг другу.

Размеры наночастиц металла определяли по результатам исследования полученных нанокомпозитов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Гистограммы распределения металлических наночастиц по размерам строили по

микрофотографиям методом случайных секущих (рис. 3).

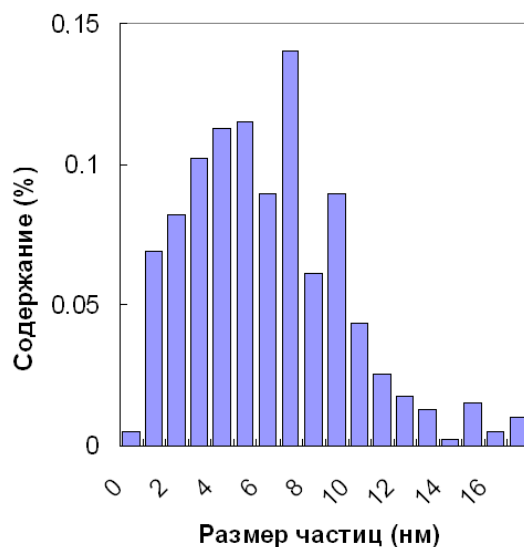


Рис. 3. Распределение наночастиц в образце ИК-ПАН/Pt-Ru.

Во всем интервале температур пиролиза размеры наночастиц находятся в пределах $1 < d < 16$ нм. При этом средний диаметр наночастиц $d = 6 - 8$ нм. Методом ПЭМ пока-

зано, что в композите ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru металлические наночастицы фиксируются как внутри нанотрубок, так и на их поверхности (рис. 4).



Рис. 4. Микрофотография композита ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru.

По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитаны распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам для образцов нанокompозитов, полученных при различных температурах (рис. 5).

Очевидно, что наиболее узкое распре-

деление и меньшие размеры ОКР имеет образец, содержащий только платину. Легирование платины рутением вызывает уширение распределения ОКР по размерам. Аналогичное влияние оказывает и температура.

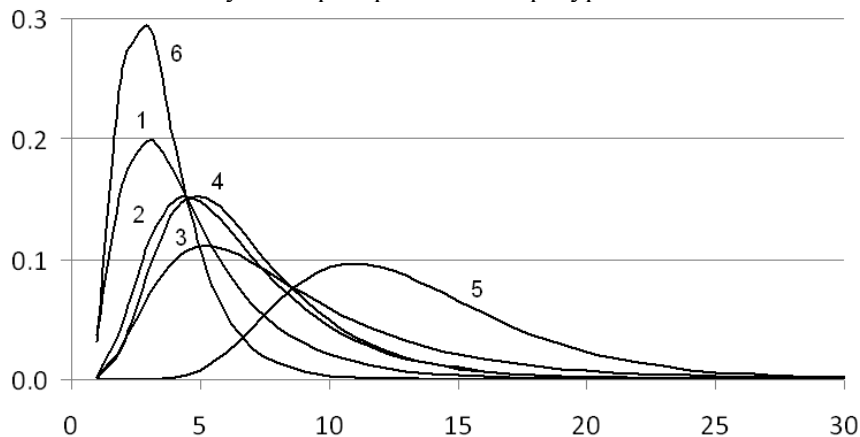


Рис. 5. Распределение по размерам (нм) кристаллитов нанокompозитов ПАН/Pt-Ru (1 – 500°C, 2 – 600°C, 3 – 800°C, 4 – 900°C, 5 – 1000°C, 6 – Pt-550°C).

Исходя из результатов электронно-микроскопических и рентгеновских исследований, установлено, что каждая частица состоит из одной области когерентного рассеяния.

Таким образом, разработанный метод позволяет вводить каталитически активные металлы в структуру углеродной матрицы непосредственно в процессе ее формирования, обеспечивая достаточную концентрацию и тонкодисперсное распределение активных каталитических центров, представляющих собой сплавы платиновых металлов.

Полученные описанным выше способом металл-углеродные нанокompозиты были

испытаны в качестве гетерогенных катализаторов дегидрирования углеводородов. Носителями наночастиц каталитически активных металлов явились нанокристаллический ИК-ПАН, нанокompозит на основе ИК-ПАН и МНТ, нанокompозит на основе ИК-ПАН и мелкодисперсного угля СКТ-6А.

По величине удельной поверхности изученные катализаторы образуют ряд: ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru > ИК-ПАН-МНТ/Pt-Ru > ИК-ПАН/Pt-Ru (639 м^2 , 40 м^2 , 15 м^2 , соответственно, на 1 г).

Исследованные катализаторы оказались активными в реакции дегидрирования

циклогексана. Наибольшую каталитическую активность проявили катализаторы ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru. Селективность реакции по бензолу составила 100% в интервале 220 – 520 °С.

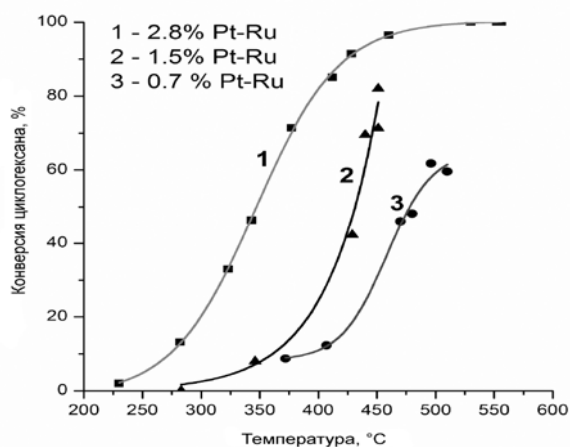


Рис. 6. Конверсия циклогексана.

На катализаторе ИК-ПАН/СКТ-6А/Pt-Ru(2.8%) удалось добиться полной конверсии циклогексана при $t > 450$ °С (рис. 6).

Экспериментальная часть

Закрепление каталитически активных металлов на углеродном носителе осуществляли в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и солей Pt и Ru. Трехкомпонентные прекурсоры готовили путем совместного растворения в ДМФА ПАН и солей двух каталитически активных металлов $PtCl_4$ и $RuCl_3$ (платина(IV) хлорид, ТУ 2625-008-00202067-99, «ч», ОАО «АУРАТ»; рутений хлорид гидрат, 99.9%, ACROS №19548, cas 14898-670). Соотношение металлов Pt : Ru составляло 9 : 1; суммарная концентрация металлов – 1.0; 2.5; 5.0; 10.0 и 30.0 % масс.. При приготовлении прекурсоров, содержащих МНТ или уголь СКТ-6А, вводили дополнительную стадию ультразвукового диспергирования углеродных порошков в растворе смеси ПАН и солей металлов в течение 1 ч. Содержание металлов в системе рассчитывали по отношению к суммарному содержанию в ней углерода. Приготовленные растворы помещали в стальные кюветы и подвергали ИК-отжигу в лабораторной установке ИК-пиролиза [1].

ИК-отжиг осуществляли в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200 °С по 15 мин, в течение которого происходит удаление растворителя и предварительное структурирование ПАН, и основной отжиг в инертной атмосфере при требуемой интенсивности ИК-излучения. Интенсивность основного отжига варьировали в пределах 400 1000 °С, время основного отжига составляло от 10 до 120 с.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60 – 80 кВ. Построение гistogramм осуществляли по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы «Rigaku» с фокусировкой по Бреггу-Брентано на FeK_{α} -излучении в непрерывном режиме. Результаты экспериментов обрабатывали методами аппроксимации и Фурье-анализа [2]. В исследовании использовали также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных [3].

Выводы

Разработан метод получения металл-углеродных нанокомпозитов, представляющих собой углерод-углеродные композиты на основе ИК-ПАН с внедренными в углеродную матрицу наночастицами сплавов платиновых металлов. Метод является экономически выгодным и энергосберегающим, т.к. формирование катализатора осуществляется в одну стадию.

На основе углерод-углеродных композитов созданы эффективные катализаторы дегидрирования углеводородов. Активность каталитических систем определяется их удельной поверхностью, а также природой углеродных компонентов носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00309) и ОХНМ №8.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Земцов, Л. М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д.Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолекуляр. соединения. – 2006. – Т. 48. А. – С. 977.
2. Горелик, С. С. Рентгенографический и электрооптический анализ. Практическое руководство / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – С. 366.
3. Селиванов, В. Н. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллов / В. Н. Селиванов, В. Ф. Смыслов // Материаловедение. – 1998. – № 4–5. – С. 10–18.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С УЧЕТОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Н.В. Чорненко

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины

Лауреат конкурса молодых ученых «Получение наноматериалов на основе платиновых металлов»
с учетом комплексобразования в глицинатном электролите и в зависимости от соотношения металла к лиганду рассчитана диаграмма Пурбе для системы Pb – глицин – H_2O . Предложен состав глицинатного электролита для получения мелкокристаллических, пластичных, хорошо сцепленных с основой палладиевых покрытий.

Палладий – один из наиболее доступных и востребованных металлов платиновой группы. Будучи универсальным катализатором и обладая высокими антикоррозионными свойствами, палладий находит широкое применение, причем он используется в виде компактного металла, черной, нанопорошков, легирующих добавок, гальванических осадков. Наличие уникальных свойств гальванических осадков палладия предопределило высокий интерес к электрохимическим исследованиям данного металла. Отметим, что получение новых покрытий гальваническим палладием является актуальным и с точки зрения практического применения, и для теоретической электрохимии.

Целью данной работы явилось обоснование оптимального состава глицинатного электролита, обеспечивающего получение качественных функциональных палладиевых покрытий, с учетом реакций комплексобразования палладия(II) с глицином.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбран глицинатный (α -аминоацетатный) электролит палладирования, наиболее перспективный для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой, пластичных и практически беспористых палладиевых покрытий. Электролиты на основе глицина нетоксичны и легко утилизируются.

Кинетику электровосстановления палладия изучали потенциостатическим методом. В качестве рабочего электрода при потенциостатических измерениях использовали платиновую пластинку площадью 1.62 см^2 , на которую предварительно наносили слой палладия из исследуемого электролита. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Все измерения проводили относительно хлорсеребряного

электрода сравнения. Вольтамперные зависимости снимали на потенциостате П-5827 М и регистрировали при помощи двухкоординатного планшетного потенциометра Н 307/1. Скорость задания потенциала составляла от 0.001 до $0.080 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Палладиевые покрытия осаждали из глицинатного электролита на полиэтилен толщиной 20 мкм, на который с обеих сторон был нанесен химическим способом никель (2 мкм). Перед нанесением гальванических покрытий поверхность образцов обезжиривали, используя общепринятые методики. Палладий наносили с одной стороны, а с другой стороны стравливали слой никеля с полиэтилена. Время электролиза рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода металла по току, а затем контролировали по привесу катода.

Испытания на гибкость производили при различных толщинах покрытия, а именно, при 0.5; 1.0 и 2.0 мкм.

Испытания на пластичность выполняли двумя стандартными методами:

1. Перегиб через радиус. Образец с нанесенным гальваническим палладием помещали между двумя гладкими цилиндрами (диаметром 4 мм каждый), закрепляли и производили перегибы на 180° до появления трещины. Поверхность покрытия на наличие трещины контролировали с помощью микроскопа с 25-кратным увеличением.

2. Перегиб с изломом. Суть метода заключается в изгибе образца на 180° последовательно с двух сторон с придавливанием изгиба и последующим разравниванием. Поверхность покрытия на наличие трещины контролировали с помощью микроскопа.

Фотографии структуры получаемых гальванических палладиевых осадков в

зависимости от толщины покрытия и материала подложки получали с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ 101.

Термоциклирование проводили в электропечи в интервале 200 – 800°C (с шагом 100°C в течение 30 мин). Качество поверхности контролировали визуально с помощью микроскопа и по убыли массы. Термоудар производили с помощью лабораторного автотрансформатора типа ЛАТР-1.

Результаты и обсуждение

В зависимости от соотношения основных компонентов и pH раствора палладий(II) образует с глицином (HGI) непротонированные и протонированные комплексы состава $[\text{PdGI}_n]^{2-n}$ и $[\text{Pd}(\text{HGI})_n\text{GI}_{4-n}]^{n-2}$, соответственно, где $1 \leq n \leq 4$. Константы устойчивости глицинатных комплексов $[\text{PdGI}]^+$ и $[\text{PdGI}_2]$ равны: $\lg k_1 = 9.12$ и $\lg k_2 = 8.43$ [1]. Сведения о константах устойчивости комплексов $[\text{PdGI}_3]^-$ и $[\text{PdGI}_4]^{2-}$ в литературе отсутствуют. Существование протонированных глицинатных комплексов $[\text{Pd}(\text{HGI})_n\text{GI}_{4-n}]^{n-2}$ в отличие от аналогичных комплексов платины(II) ранее не было установлено.

В работах [2, 3] нами были рассчитаны константы устойчивости и константы протонирования глицинатных комплексов палладия(II) по методу Бьеррума [4, 5]. Уточнение полученных значений ступенчатых констант устойчивости глицинатных комплексов производили методом последовательных приближений до получения постоянных значений констант k_n . На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите, и их констант ($\lg k_1 = 9.12$; $\lg k_2 = 8.43$; $\lg k_3 = 4.70$; $\lg k_4 = 4.25$;

$\lg K_1=9.83$; $\lg K_2=12.26$ [2, 3]) нами рассчитано распределение ионных форм палладия(II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда. Показано, что основными формами существования ионов палладия в кислом глицинатном электролите, не содержащем избытка лиганда, являются комплексы $[\text{PdGI}]^+$ и $[\text{PdGI}_2]$, а при избытке лиганда и в щелочном электролите – $[\text{PdGI}_4]^{2-}$. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при исследовании кинетики и механизма восстановления палладия(II) из глицинатного электролита необходимо учитывать соотношение данных форм внутри диффузионного слоя.

С учетом комплексообразования в системе палладий (II) – глицин – вода, соотношения основных компонентов и pH раствора нами рассчитана диаграмма Пурбе. На рис. 1 приведены области существования глицинатных комплексов палладия(II), вычисленные по уравнению Нернста с использованием констант устойчивости соответствующих комплексов. Видно, что на диаграмме существует широкая область устойчивости водных растворов (между кривыми а и b) протонированных $[\text{Pd}(\text{HGI})_n\text{GI}_{4-n}]^{n-2}$ и непротонированных $[\text{PdGI}_n]^{2-n}$ глицинатных комплексов палладия(II). Обращает на себя внимание факт, что по сравнению с диаграммой Пурбе для системы палладий – вода, не содержащей глицин [6], область образования гидроксидов $\text{Pd}(\text{OH})_2$ сузилась в направлении более положительных потенциалов. За счет образования глицинатных комплексов палладия(II) сузилась также область существования металлического палладия.

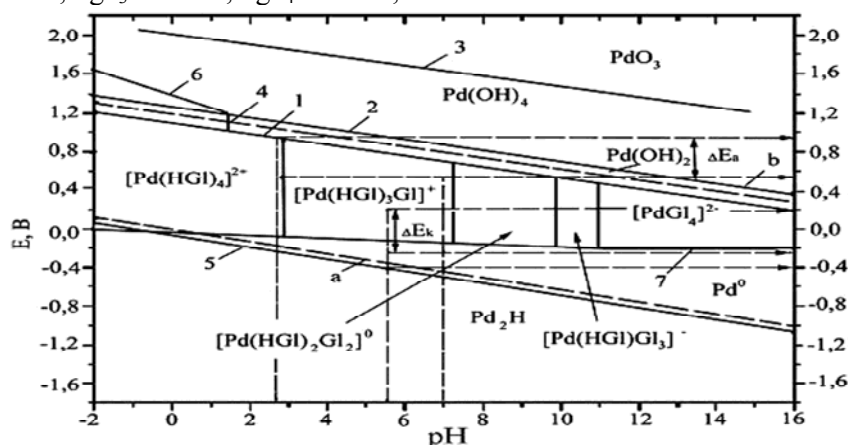


Рис. 1. Диаграмма E – pH для системы палладий – глицин – вода.

Диаграмма Пурбе позволяет прогнозировать качество получаемых гальванических осадков палладия в зависимости от потенциала исследуемой системы и pH раствора. В качестве примера на диаграмме

Пурбе (рис. 1) приведены области перенапряжения ΔE_k и ΔE_a для катодного и анодного процессов, соответственно. Варьируя потенциалом катодного процесса выделения палладия из глицинатного электролита в

области ΔE_k , например, при pH 5.5, можно получить гладкие мелкокристаллические осадки. Напротив, при потенциалах более отрицательных ΔE_k можно получить крупнокристаллические и напряженные осадки. Аналогично для анодного процесса при потенциалах более положительных по сравнению с ΔE_a анодный процесс будет осложнен образованием гидроксидов и выделением кислорода.

Кинетику электровосстановления палладия(II) из глицинатных электролитов, содержащих, моль·л⁻¹: PdGl_2 – $5 \cdot 10^{-3}$ и переменные количества HGl – $(5.0\text{--}50.0) \cdot 10^{-3}$ рассматривали в [7, 8]. В качестве фона использовали 1.0 М NaClO_4 . Кислотность исследуемых растворов изменяли в интервале pH 3.4 – 7.2. Установлено, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода.

На стационарных поляризационных кривых, снятых в глицинатном электролите, независимо от условий эксперимента, наблюдается одна ступень предельного тока и участки начального торможения (η_s). Зависимости плотности предельного катодного тока j_p от корня квадратного из скорости развертки потенциала прямолинейны и экстраполируются в начало координат, и это свидетельствует о диффузионной природе предельного тока. Определены значения

коэффициентов диффузии (D) восстанавливающихся на палладиевом электроде глицинатных комплексов. В табл. 1 приведены кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из двух групп глицинатных электролитов: не содержащих избытка свободного лиганда при различных значениях pH и с избытком свободного лиганда при pH 5.8, которое было выбрано как оптимальное с точки зрения комплексообразования и диаграммы E – pH. Такой подход к выбору состава электролита был обоснован тем, что в зависимости от соотношения металла к лиганду, преобладающими комплексами в растворе являются $[\text{PdGl}_2]$ и $[\text{PdGl}_4]^{2-}$, а в зависимости от pH раствора – присутствуют протонированные комплексы, что хорошо видно с диаграммы Пурбе.

Незначительное расхождение в вычисленных значениях коэффициентов диффузии глицинатных комплексов палладия(II) обусловлено различным составом электрохимически активных комплексов (ЭАК), принимающих участие в реакции перехода электрона. В глицинатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, ЭАК является комплекс $[\text{PdGl}_4]^{2-}$ [5], более лабильный по сравнению с циклическим хелатным комплексом $[\text{PdGl}_2]$, преобладающим в глицинатном электролите без избытка свободного лиганда

Таблица 1. Кинетические параметры электровосстановления палладия(II) из глицинатного электролита.

$C_{\text{Pd}^{2+}} : C_{\text{HGl}},$ моль·л ⁻¹	pH	$j_0 \cdot 10^7,$ А·см ⁻²	αz	$\eta_s, \text{В}$	$E_0, \text{В}$	$D_i \cdot 10^6,$ см ² ·с ⁻¹
1 : 2	3.4	0.21	0.44	0.040	0.310	4.00
1 : 2	5.8	0.19	0.52	0.065	0.240	4.70
1 : 2	7.2	0.18	0.53	0.050	0.234	4.70
1 : 2	9.5	0.19	0.62	0.050	0.164	5.12
1 : 3	5.8	2.51	0.39	0.050	0.299	1.56
1 : 5	5.8	4.46	0.31	0.010	0.325	2.34
1 : 7	5.8	5.24	0.32	0.015	0.274	3.33
1 : 10	5.8	7.24	0.30	0.025	0.288	3.60

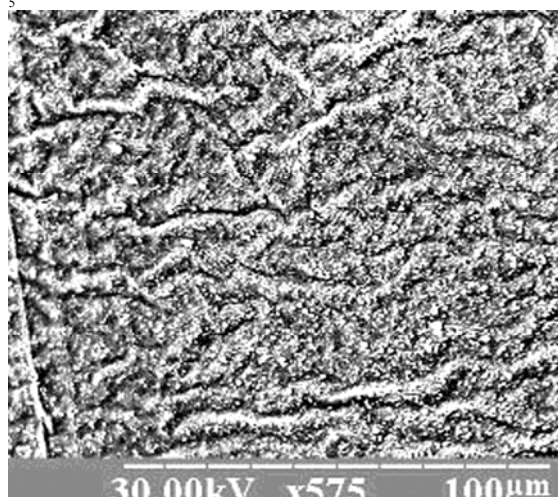
С учетом ионного состава электролита, диаграммы Пурбе, кинетики и механизма электровосстановления палладия(II) из глицинатных комплексов предложен состав электролита и режим электролиза для получения мелкокристаллических и хорошо сцепленных с основой покрытий. Плотность тока выбрана на основании участков поляризационных кривых, где выделение водорода минимальное. Состав глицинатного

электролита, моль·л⁻¹: PdGl_2 – $5 \cdot 10^{-3}$; HGl – $2.5 \cdot 10^{-2}$; NaClO_4 – 1; плотность тока $j = 3 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻²; pH 5.8. В качестве анода использовали платиновую пластинку. Электролиз проводили при комнатной температуре.

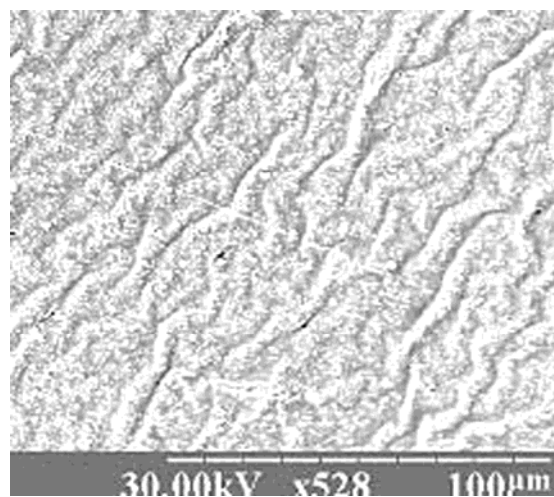
Покрывание электрохимическим палладием толщиной 0.5 мкм, осажденное из глицинатного электролита, выдерживает 50–60 перегибов через радиус и 4–5 перегибов на 180° в разные стороны до появления трещины

покрытия. Полученные данные позволяют сделать вывод, что покрытие палладием, нанесенное из предложенного глицинатного электролита, достаточно пластично.

На рис. 2 приведены микрофотографии гальванического палладия толщиной 1 мкм и 2 мкм, соответственно, из которых видно, что покрытия толщиной 1–2 мкм мелкозернистые и равномерные. Аналогичные испытания на



а



б

Рис. 2. Микрофотографии покрытий палладием толщиной 1 мкм (а) и 2 мкм (б) на никелированном полиэтилене.

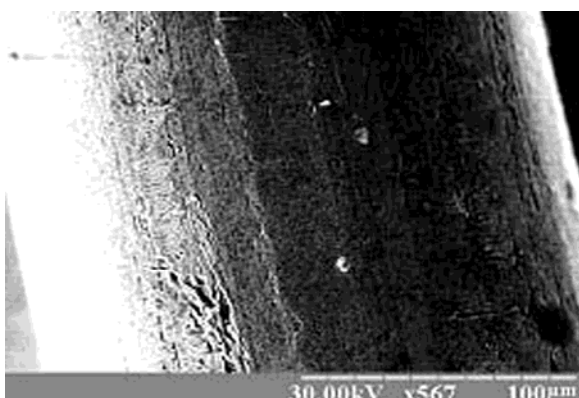
Гальванические покрытия палладием могут быть использованы как катализаторы, поэтому важной характеристикой для них является устойчивость к перепаду температур.

С целью изучения устойчивости к смене температур осадки, нанесенные из глицинатного электролита на нихромовую спираль, подвергали термоциклированию. Микрофотографии образцов с палладиевым

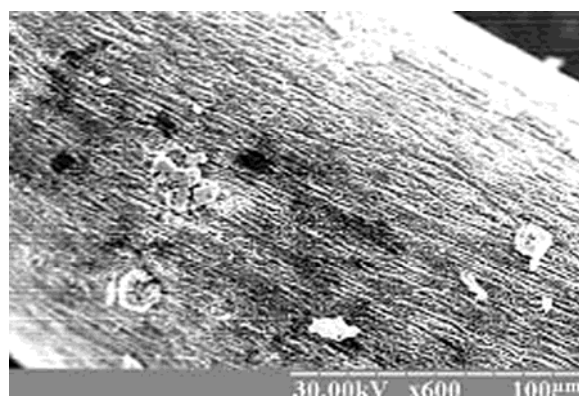
гибкость дали следующие результаты. Покрытие электрохимическим палладием толщиной 1 мкм, осажденное из глицинатного электролита, выдерживает 100 перегибов через радиус и 3 перегиба на 180° в разные стороны до излома. При толщине гальванического палладия 2 мкм покрытие выдерживает 56 перегибов через радиус и 1 перегиб на 180° в разные стороны до излома.

покрытием на нихромовой спирали до и после отжига приведены на рис. 3 и 4.

Покрытие после термоциклирования при 400°C немного потемнело, но не осыпалось. После отжига при температуре 700°C палладиевое покрытие сохранило свой вид, в то время, как нихромовая спираль, не покрытая палладием, потемнела, образовалась окалина.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии нихромовой спирали без покрытия (а) и с нанесенным из глицинатного электролита электрохимическим палладием толщиной 0.7 мкм (б).

Нихромовая спираль ($l = 22$ см) при сопротивлении образца 2.3 Ом выдерживает напряжение 20 В в течение 2–3 с, после чего наблюдается полное ее разрушение. Было проведено циклирование нагрев–охлаждение нихромовой спирали, покрытой слоем пал-

ладия из глицинатного электролита, с помощью подачи напряжения, близкого к значению, при котором происходит разрушение нихромовой спирали без покрытия. Спираль, покрытая палладием, выдерживает 20 циклов длительностью 1 с.

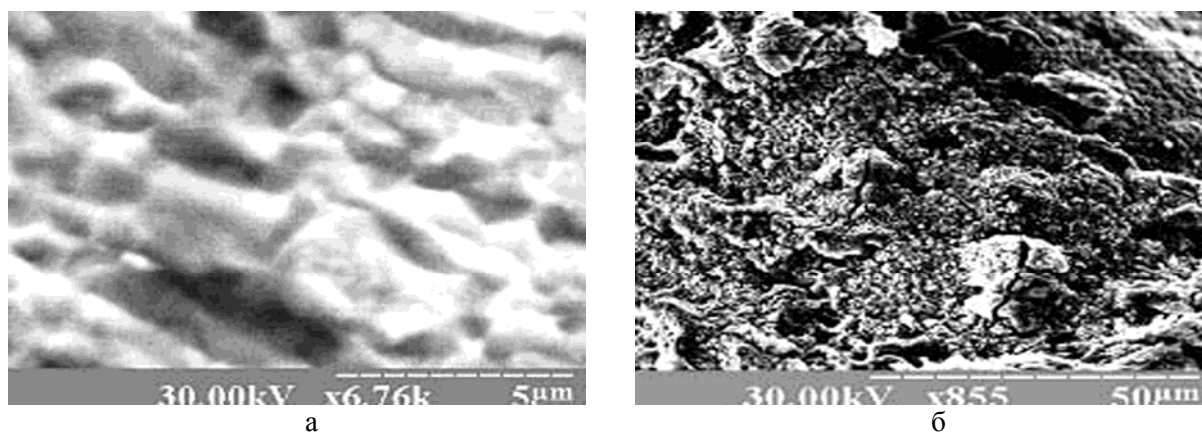


Рис. 4. Структура палладиевого осадка толщиной 0.7 мкм на нихромовой спирали до термоциклирования (а) и после (б).

Проведенные исследования палладиевых покрытий, нанесенных из глицинатного электролита, состав которого был предложен на основании изученного комплексообразования и рассчитанной диаграммы Пурбе, позволяют сделать вывод, что получаемые покрытия мелкокристаллические, хорошо сцепленные с

основой, достаточно пластичные, устойчивые к нагреванию при высоких температурах (400–600°C). Следовательно, данный состав глицинатного электролита может быть рекомендован для получения палладиевых покрытий, отвечающих условиям использования их как катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Sillen, L. G. Stability constant of metal-ion complexes / L. G. Sillen, A. E. Martell. – London.: The chemical Society, 1964. – 754 p.
2. Кублановский, В. С. pH-потенциометрическое определение констант устойчивости глицинатных комплексов палладия (II) / В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, Н. В. Чорненька // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 5–6. – С. 55–58.
3. Чорненька, Н. В., Определение констант протонирования глицинатных комплексов палладия (II) / Н. В. Чорненька, В. Н. Никитенко, В. С. Кублановский // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 39–41.
4. Яцимирский, К. Б. Константы нестойкости комплексных соединений / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. – М.: Изв. АН СССР, 1959. – 205 с.
5. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 301 с.
6. Справочник химика, т. III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – М. Химия, 1964. – 1004 с.
7. Чорненька, Н. В. Синтез, идентификация, изомеризация и электрохимические свойства транс- и цис-диглицинатных комплексов палладия (II) / Н. В. Чорненька, В. Н. Никитенко // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 1. – С. 49–52.
8. Кублановский, В. С. Определение состава электрохимически активных комплексов при восстановлении палладия (II) из глицинатного электролита, содержащего избыток лиганда / В. С. Кублановский, В. Н. Никитенко, Н. В. Чорненька // Вестн. Харьк. Нац. Ун-та. – 2005. – Т. 12(35), № 648. – С. 277–280.

КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОДНОЧЕРВЯЧНЫХ МАШИНАХ

М.М. Григорьева, Д.Б. Горбунов, А.А. Татарников
Кафедра автоматизации теплоэнергетических процессов
Томский политехнический университет

Участник II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2007» секция № 5 «Полимеры и нанокompозиты на их основе – технологические принципы и методы синтеза, модификации и переработки»

Разработана методика расчета временной характеристики одночервячной машины по каналу «питание – производительность» при переработке эластомерных материалов. Методика позволяет оценить фильтрующую способность напорной зоны.

В настоящее время принято считать, что канал червяка в процессе экструзии полностью заполнен перерабатываемым материалом. Однако, в работах Татарникова А.А., Буртелова Л.В., Горбунова Д.Б. показано, что при переработке на червячных машинах эластомерных материалов кроме зоны питания и напорной зоны имеет место так называемая буферная зона, расположенная между ними. Характерной особенностью буферной зоны является то, что она не полностью заполнена перерабатываемым материалом [1]. Косвенным подтверждением наличия буферной зоны является независимость производительности червячной машины от противодействия со стороны формирующего инструмента. Этот факт

подтвержден целым рядом экспериментальных исследований. Прямой эксперимент, проведенный американским ученым Р. Брозовски при переработке резиновых смесей показал, что часть канала червяка между зоной питания и напорной зоной действительно заполнена не полностью, а перерабатываемый материал в ней движется отдельными сегментами разного размера [2]. Эксперименты, проведенные Горбуновым с применением модельной среды, в качестве которой использовалось тесто, также подтвердил наличие буферной зоны. На рис. 1 видно, что канал червяка действительно не полностью заполнен перерабатываемым материалом.



Рис. 1. Заполнение канала червяка перерабатываемым материалом.

Следовательно, видно, что питание напорной зоны происходит дискретно. Это приводит к тому, что производительность червячной машины претерпевает колебания во времени, которые сглаживаются напорной зоной за счет изменения ее длины. Исходя из перечисленных фактов, можно утверждать, что в действительности червячная машина работает не в стационарном, а в квазистационарном режиме [3]. При этом напорная зона является своеобразным фильтром, который сглаживает высокочастотные составляющие изменения производительности со стороны буферной зоны или зоны питания.

Для оценки неравномерности производительности червячной машины, необходимо оценить фильтрующую способность напорной зоны. Для практики этот вопрос имеет большое значение, так как колебания производительности отрицательно сказываются на качестве резинотехнических изделий, особенно остро эта проблема стоит в кабельной и шинной промышленности.

В литературе оценка фильтрующей способности напорной зоны проводится экспериментально, путем снятия временных характеристик, определяющих изменение производительности червячной машины во

времени. Однако такой метод позволяет определить динамические характеристики только испытуемой червячной машины. Поэтому для проведения комплексных исследований, выявляющих зависимость динамических характеристик червячной машины от различных влияющих величин, необходимо провести большое количество экспериментов. Для практики представляет большой интерес определение динамических характеристик червячной машины аналитическим путем в зависимости от конструктивных параметров нарезки червяка, гидравлического сопротивления формующего инструмента, реологических свойств перерабатываемого материала и т.д. Экспериментальные исследования такого

рода требуют больших материальных затрат. На кафедре автоматизации теплоэнергетических процессов Томского политехнического университета были проведены эксперименты по снятию временной характеристики на лабораторной установке с постоянной глубиной нарезки червяка. В качестве перерабатываемого материала использовалась модельная среда. Экспериментальные точки полученной временной характеристики приведены на рис. 2. Подобные же эксперименты проведены на Томском нефтехимическом комбинате на лабораторном экструдере PL V151 фирмы «BRABENDER» с использованием конического червяка при переработке резиновой смеси.

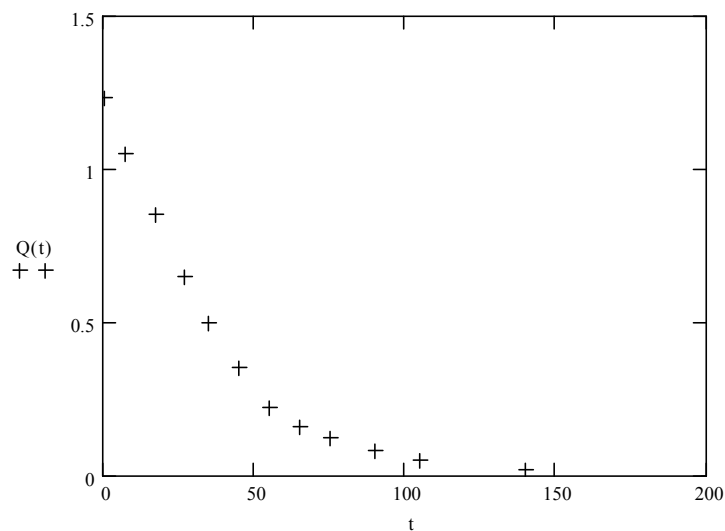


Рис. 2. Экспериментально полученная объемная производительность одночервячной машины в переходном режиме при прекращении питания напорной зоны.

Разработана методика, которая позволяет аппроксимировать экспериментальные точки, полученных временных характеристик. Показано, что они могут быть описаны уравнением аperiодического звена первого порядка с запаздыванием [4]. Передаточная функция такого звена описывается уравнением (1), в котором постоянная времени T характеризует фильтрующую способность напорной зоны.

$$W(p) = \frac{K}{(T \cdot p + 1)} \cdot e^{-p \cdot \tau}. \quad (1)$$

Пошаговая методика аналитического расчета динамических характеристик одночервячной машины состоит в следующем. На первом этапе задаются исходные данные: конструктивные размеры червяка, реологические характеристики перерабатываемого материала, характеристика формующего инструмента, частота вращения червяка, заданное значение производительности экструдера.

Далее последовательно вычисляются координаты точек переходного процесса, которые определяются при постепенном уменьшении производительности одночервячной машины на величину Δq . Эта величина выбирается из условия, что на интервале между двумя соседними точками переходной характеристики производительность можно считать изменяющейся линейно. В этом случае можно определить скорость изменения длины напорной зоны на каждом интервале между двумя соседними точками переходного процесса, а, следовательно, и время, за которое это изменение произойдет. Расчет точек переходного процесса продолжается до тех пор, пока значение производительности не станет равным нулю [5].

Экспериментальные точки и аналитически полученный переходный процесс производительности одночервячной машины при нанесении положительного возмущения питанием

изображены на рис. 3. Проведена оценка качества аппроксимации экспериментальных

точек аналитической зависимостью. Среднее значение погрешности составило 6%.

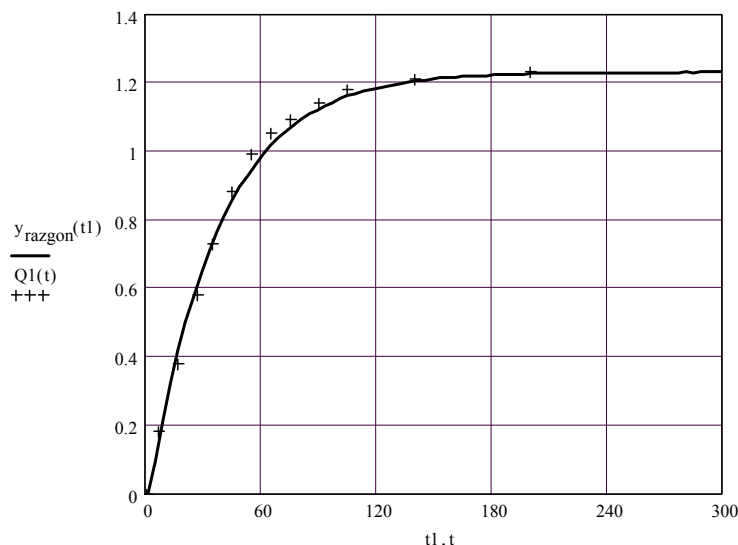


Рис. 3. Переходный процесс производительности одночервячной машины при нанесении положительного возмущения питанием: 1 – аппроксимирующая кривая; ++++ экспериментальные точки.

Методика позволяет аналитически, не проводя экспериментов, оценить фильтрующую способность напорной зоны и стабильность работы червячной машины по производительности.

Для качественной аппроксимации переходной характеристики необходимо при приближении к заданному значению производительности существенно уменьшать шаг аппроксимации Δq по сравнению с начальным участком. То есть при аппроксимации каждой переходной характеристики необходимо на каждом участке кривой решать проблему

выбора величины шага аппроксимации. Однако для количественной оценки фильтрующей способности напорной зоны нет необходимости рассчитывать всю переходную характеристику, поскольку фильтрующая способность характеризуется постоянной времени T , которая определяется в точке, соответствующей $\Delta q = 0.632 \cdot q_{зад}$. На рис. 4 показано определение постоянной времени T в этой точке.

С применением этой методики проведен анализ влияния геометрических размеров канала червяка на постоянную времени T . Результаты анализа представлены на рис. 5.

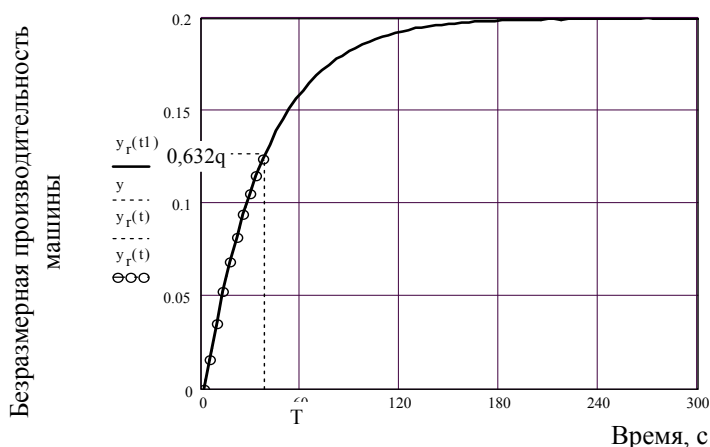


Рис. 4. Определение постоянной времени T по временной характеристике.

На рис. 5 а показано влияние отношения глубины нарезки червяка к диаметру червяка на вид переходной характеристики.

На рис. 5 б показано влияние отношения ширины винтового канала к диаметру червяка на вид переходной характеристики.

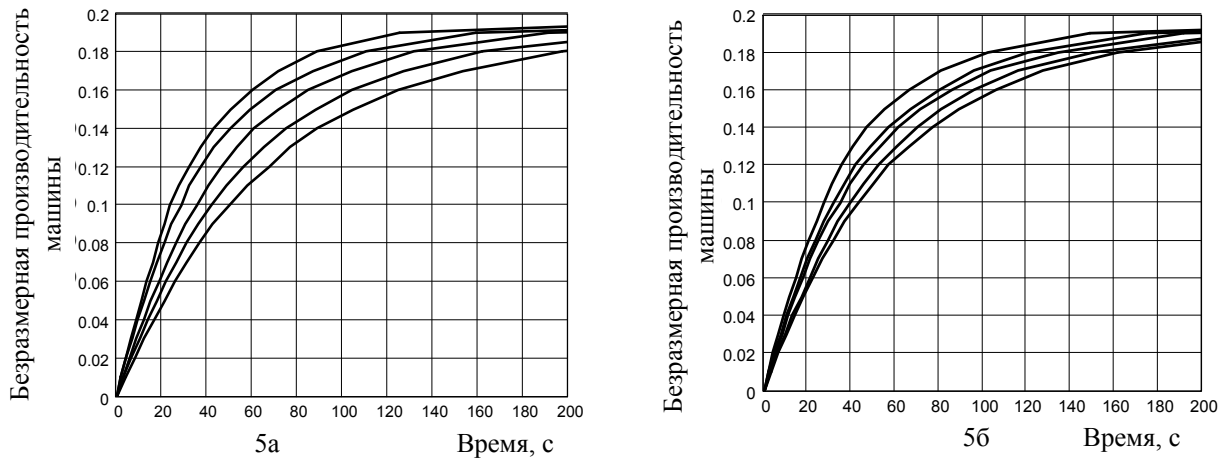


Рис. 5. Переходные характеристики червячных машин

На рис. 6 а видно, что постоянная времени линейно возрастает с увеличением отношения ширины винтового канала к диаметру червяка.

Однако зависимость постоянной времени от отношения глубины нарезки к диаметру червяка является квадратичной (рис. 6 б).

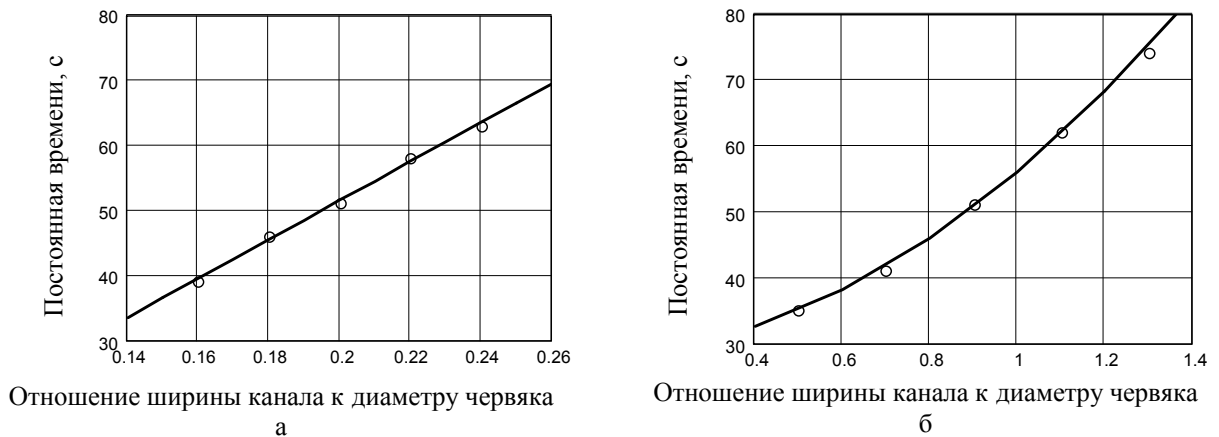


Рис. 6. Влияние геометрических размеров червяка на постоянную времени.

В дальнейшем работа будет продолжена в направлении определения влияния частоты вращения червяка, реологических характеристик перерабатываемого материала,

характеристики формирующего инструмента и распределения температур по зонам охлаждения на фильтрующую способность напорной зоны.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Татарников, А. А. Принципиальные отличия процесса переработки резиновой смеси от переработки расплава на одночервячных машинах / А. А. Татарников, Л. В. Буртелов // Каучук и резина. – 2002. – № 5. – С. 29–31.
2. Brzoskowski, R. Experimental study of the flow characteristics of rubber compounding extruder screws / R.Brzoskowski [et al.] // Rubber. Chem. and Technol. – 1986. – Vol. 59, № 4. – P. 634–650.
3. Григорьева, М. М. Квазистационарный режим процесса экструзии эластомерных материалов на одночервячных машинах / М. М. Григорьева, Д. Б. Горбунов, А. А. Татарников // Наукоемкие химические технологии : докл. II Молодежной научно-техн. конф., М., 16–18 окт. 2007. –М., 2007. – С. 5.
4. Горбунов, Д. Б. Временные характеристики одночервячной машины / Д. Б.Горбунов, Л. В.Буртелов, А. А. Татарников // Современная техника и технологии : Труды XII Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых Т.1, Томск, 27–31 марта 2006. – Томск, 2006. – С. 248–250.
5. Татарников, А. А. Аналитический расчет динамических характеристик одночервячной машины с коническим каналом червяка при переработке резиновой смеси / А. А.Татарников, Д. Б. Горбунов // Известия ТПУ. – 2006. – № 5 – С. 141.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Е.В. Тараненко, Л.Б. Кандырин

Победитель II Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2007» секция № 5 «Полимеры и нанокompозиты на их основе – технологические принципы и методы синтеза, модификации и переработки»

Изучали возможность модификации эпоксидных диановых смол кремний-органическими эфирами: тетраэтоксисиланом (ТЭОС) и этилсиликатом (ЭТ-40). По точкам помутнения построены бинодали расслаивания смесей. Так ТЭОС с эпоксидными олигомерами образует растворы и эмульсии, тогда как ЭТ-40 образует только эмульсии. Экспериментально обнаруженное резкое падение вязкости с изменением состава смесей хорошо описывалось расчетной моделью, учитывающей поведение растворов и эмульсий. Изучение реокинетики отверждения исходных и модифицированных эпоксидных олигомеров показало, что возрастание их вязкости обусловлено увеличением размеров молекул и хорошо описывается известными степенными уравнениями и обусловлено фазовой структурой смеси.

Введение

В современном мире, полимерные материалы широко применяются во всех областях человеческой деятельности. Особое место в нише полимеров, занимают термореактивные олигомеры и в частности – эпоксиды. Они обладают таким комплексом свойств (адгезионных, механических, электрических и др.), которые во многих случаях делают их незаменимыми в качестве основы клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов, наполненных и армированных пластиков. Рациональная технология переработки эпоксидных олигомеров и производства материалов на их основе немыслима без комплексного решения четырех, часто взаимопротиворечивых, задач: достижения высоких эксплуатационно-технических показателей, технологичности композиций и процесса, экономичности и экологической безопасности.

Изделия из эпоксидных олигомеров получают путем отверждения вязкотекучих систем, содержащих эпоксидный олигомер, его отвердитель, а также целый ряд других ингредиентов различного функционального назначения: растворителей и пластификаторов, пигментов и дисперсных наполнителей и др. Для улучшения технологичности таких композиций часто используют пластификацию. Введение пластификаторов существенно улучшает технологические свойства, но ведет к интенсивному снижению их прочности, модуля упругости и других эксплуатационных показателей [1], что неприменимо в случае конструкционных материалов.

Одним из методов оценки физико-химических свойств полимерных материалов

является исследование реологии и реокинетики отверждения композиций. В процессах переработки полимеров происходят огромные изменения реологических свойств реакционной среды. Так, при полимеризации вязкость изменяется в миллионы раз, а при отверждении олигомеров имеет место переход от жидкости к нетекучему сшитому материалу. Характер и интенсивность этих изменений определяются кинетикой и природой химических реакций, а также структурными изменениями в многокомпонентной реакционной смеси. Установление основных закономерностей этих изменений является предметом анализа, проведенного в настоящей работе.

Целью нашей работы являлось исследование реологических свойств и реокинетики отверждения исходных и модифицированных эпоксидных олигомеров, разработка математических моделей происходящих изменений, сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов по моделям, а также изучение зависимости изменения реологических свойств и реокинетики отверждения от фазовой структуры композиции.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись эпоксидиановые олигомеры марки ЭД-16, ЭД-20 (производство России) и DER-330 (Ду Кемикл, США). Молекулярная масса ЭД-16 составляла 480 – 540, динамическая вязкость – 2000-3000 Па·с, молекулярная масса ЭД-20 составляла 390-430, динамическая вязкость – 30-45 Па·с. Молекулярная масса DER-330 составляла 330-350, динамическая вязкость – 7-10 Па·с.

В качестве модификаторов использовали кремнийорганические эфиры тетраэтоксисилан (ТЭОС) молекулярная масса – 208, динамическая вязкость $-3 \cdot 10^{-3}$ Па·с этилсиликат-40 (ЭТ-40), молекулярная масса – 342, динамическая вязкость $-5 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Остаточное содержание диоксида кремния в ТЭОС составляло 25%, в ЭТ-40 – 40%.

Бинодальные кривые на фазовой диаграмме (рис. 1) были построены методом точек помутнения. Реологические и реокинетические зависимости были получены на ротационном вискозиметре «Брукфильд».

Экспериментальная часть

1. Исследование фазового состава модифицированных эпоксидных смол

При смешении компонентов композиции оказалось, что они могут образовывать как растворы, так и эмульсии.

Как видно из фазовых диаграмм (рис. 1 слева от линий – область растворимости, справа – двухфазная область.) ТЭОС довольно хорошо растворим в эпоксидных олигомерах, причем с ростом длины цепи эпоксидного олигомера, растворимость ТЭОС в нем падает. Для сравнения здесь же приведена пунктирная линия, соответствующая растворимости ТЭОС в полностью отвержденном эпоксидном олигомере, которая не превышает 10%.

Стоит отметить, что более высокомолекулярный аналог ТЭОС – ЭТ-40 очень плохо растворим в эпоксидных олигомерах. Даже при введении 1% ЭТ-40 в ЭО их смесь становится двухфазной.

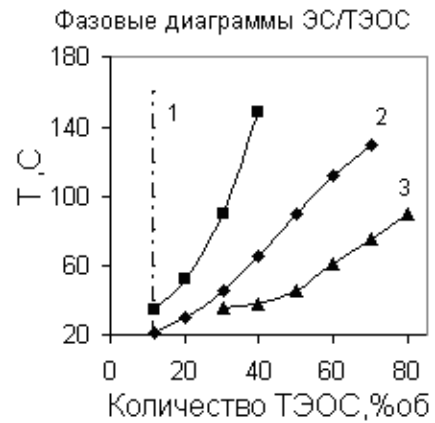


Рис.1. Фазовые диаграммы эпоксидных олигомеров ЭД-16 (1), ЭД-20 (2), DER-33 (3) модифицированных ТЭОС.

2. Реологические свойства эпоксидных олигомеров модифицированных эфирами ортокремневой кислоты

На рис. 2 представлены зависимости вязкости от состава смесей эпоксидного олигомера с кремнийорганическими эфирами. Их оценка показала, что введение ТЭОС в ЭД-20 (и в другие эпоксидные олигомеры) при концентрациях, соответствующих областям растворимости приводит к быстрому падению вязкости. Для ЭД-20 падение вязкости уже при 10%-ном введении ТЭОС превышает десятичный порядок, для ЭД-16 – составляет около двух десятичных порядков. Таким образом, ТЭОС может выступать в роли пластификатора эпоксидных олигомеров.

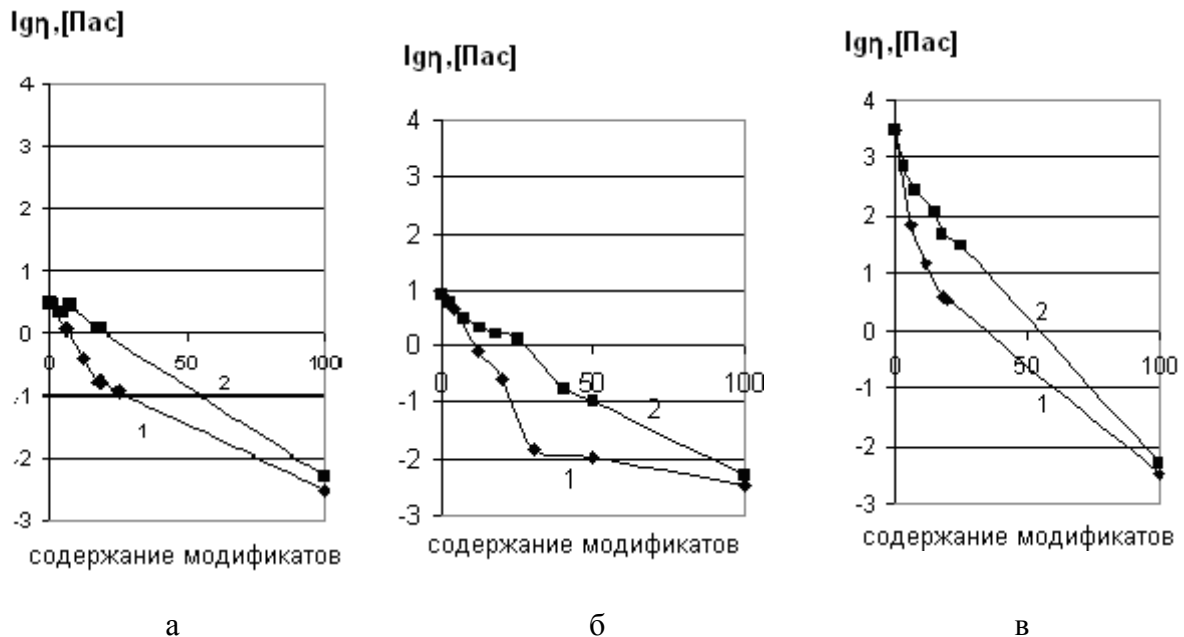


Рис. 2. Реологические свойства эпоксидных олигомеров модифицированных эфирами ортокремневой кислоты.

Сравнивая реологические свойства смесей, модифицированных различными кремний-органическими эфирами, видно что, введение ЭТ-40 приводит к меньшему снижению вязкости. По-видимому, это связано с тем, что в случае введения ЭТ-40 образуется не раствор, а эмульсия. Увеличение концентрации модификаторов выше 30-35% приводит к образованию обратных эмульсий, эпоксидных олигомеров в кремнийорганических эфирах а, следовательно, наблюдается еще более резкое снижение вязкости.

На основе представлений о структуре исследованных смесей были проведены расчеты их вязкости, для случая образования растворов по уравнениям адитивности (1) [2],

а в случаях, когда образуется прямая и обратная эмульсии, по уравнению Такаянаги – Каваи (2) [3].

Формула для расчета вязкости растворов:

$$\lg \eta = \varphi \lg \eta_1 + (1 - \varphi) \lg \eta_2 \quad (1)$$

Формула для расчета вязкости эмульсий (Такаянаги-Каваи)

$$\eta_{\text{эмуль}} = \frac{3\eta_1 + 2\eta_2 - 3(\eta_1 - \eta_2)\varphi}{3\eta_1 + 2\eta_2 + 2(\eta_1 - \eta_2)\varphi} \quad (2)$$

где η_1 и η_2 – вязкость непрерывной и дисперсной фазы; φ – содержание дисперсной фазы.

На рисунке 3 представлены зависимости, полученные при сравнении экспериментальных данных и расчетных:

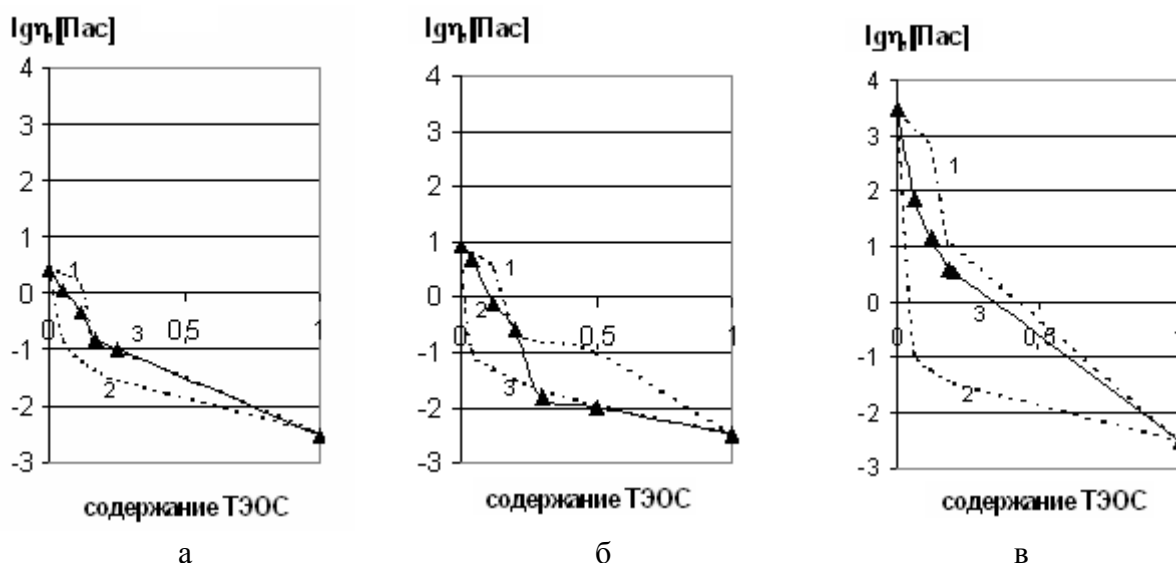


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных для смесей ТЭОС с эпоксидными олигомерами DER-330 (а), ЭД-20 (б), ЭД-16 (в) и расчетных зависимостей.

Расчетные зависимости (пунктир): непрерывной фазой является раствор ТЭОС в олигомере (1), непрерывной фазой является ТЭОС (2); экспериментальные данные (3).

Как видно из представленных рисунков, расчетные значения, полученные по уравнениям (1) и (2), достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. При малых концентрациях добавки ТЭОС, полученная смесь, действительно, ведет себя, как раствор тетраэтоксисилана в эпоксидной матрице, и её вязкость заметно снижается в соответствии с уравнением (1). При переходе через предел растворимости эфира в олигомере (например, 12% для ЭД-20) возникает эмульсия, состоящая из капель ТЭОС в непрерывной среде раствора эфира в олигомере. При этом снижение вязкости можно рассчитать по уравнению (2), подставляя для непрерывной фазы не вязкость

исходного эпоксидного олигомера, а вязкость раствора ТЭОС в олигомере. В диапазоне от 30 до 35 % ТЭОС происходит обращение фаз и получается обратная эмульсия – эпоксидного олигомера в ортокремневом эфире. При этом наблюдается резкое снижение вязкости смеси.

Таким образом, реологические исследования показали, что вязкость эпоксидных олигомеров, модифицированных ортокремневыми эфирами, определяется их фазовой структурой, которая может быть однофазной (раствор) и двухфазной (эмульсия или обратная эмульсия). Поэтому, используя уравнения (1) и (2) согласно предлагаемой нами модели, можно описать экспериментально полученные зависимости.

3. Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных эфирами ортокремневой кислоты

Получаемые нами модифицированные олигомеры будут использоваться в отвержденном состоянии, поэтому очень важно знать, как происходит процесс отверждения

композиции, какое время занимает та или иная стадия, через которые проходит олигомер в процессе отверждения. Для изучения этого процесса мы в начале исследовали реокинетику отверждения немодифицированных олигомеров. Были получены зависимости, представленные на рис. 4.

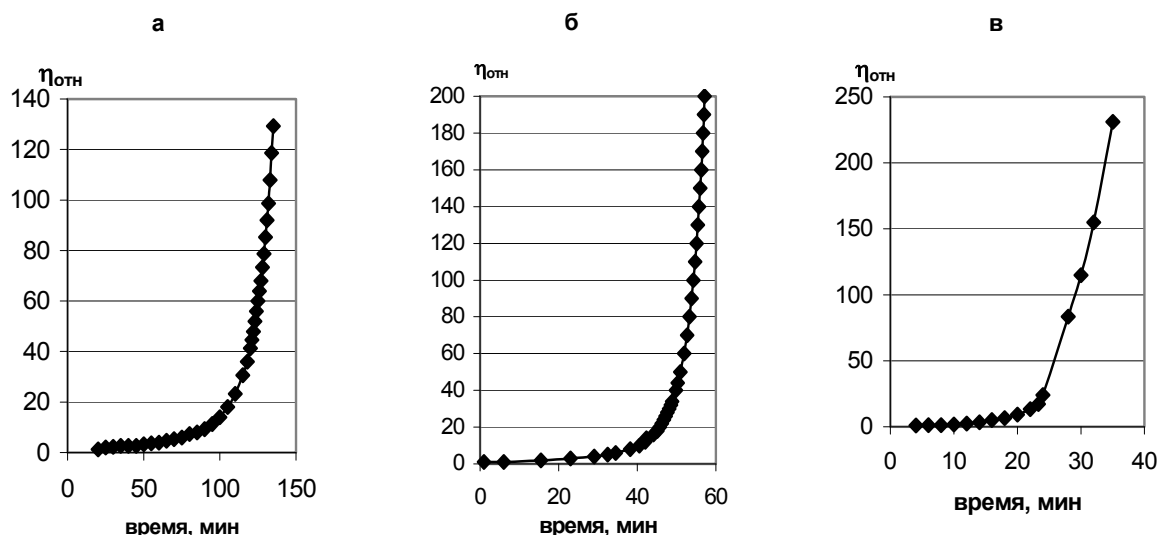


Рис.4. Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров DER-330 (а), ЭД-20 (б), ЭД-16 (в).

Такой вид кривых, согласно представлениям А.Я. Малкина, С.Г. Куличихина [4], связывается с изменением молекулярной массы и строением макромолекул в отверждающейся композиции. Рост вязкости реакционной системы обусловлен нарастанием молекулярной массы олигомера, а следовательно, изменяется по степенному закону:

$$\eta_{отн} = (X \cdot kt)^n \quad (3)$$

где X – функциональность олигомера, k – константа скорости реакции, t – время, n – константа, свидетельствующая о различном механизме изменения вязкости при отверждении.

Линейному росту молекулярной массы низкомолекулярного олигомера соответствует показатель степени $n = 1$. При образовании сетки зацеплений, как это наблюдается для типичных термопластов, значение n составляет 3.4. Если макромолекулы полимера содержат разветвления, то значения показателя n приближается к 4.5. Все приведенные коэффициенты так же

имеют аналогию у типичных термопластов, уравнение (4).

Так зависимость вязкости от молекулярной массы для полимеров с узким молекулярно-массовым распределением представляют степенным законом [5], а именно:

$$\eta_0(M) = \begin{cases} aM^\alpha & \text{при } M < M_c \\ bM^\beta & \text{при } M \geq M_c \\ cM^\gamma & \text{для разветвленных полимеров} \end{cases} \quad (4)$$

Здесь a и b индивидуальные константы полимергомологического ряда; величина α – порядка единицы; β порядка 3.4 – 3.5; γ порядка 4.5.

Степенная зависимость вязкости отверждающегося олигомера от времени должна легко аппроксимироваться в двойных логарифмических координатах [6] (рис. 5). Однако, характер изменения вязкости в процессе отверждения эпоксидных олигомеров, оказался намного сложнее. В различных работах различные участки общей кривой выражают прямыми линиями [7].

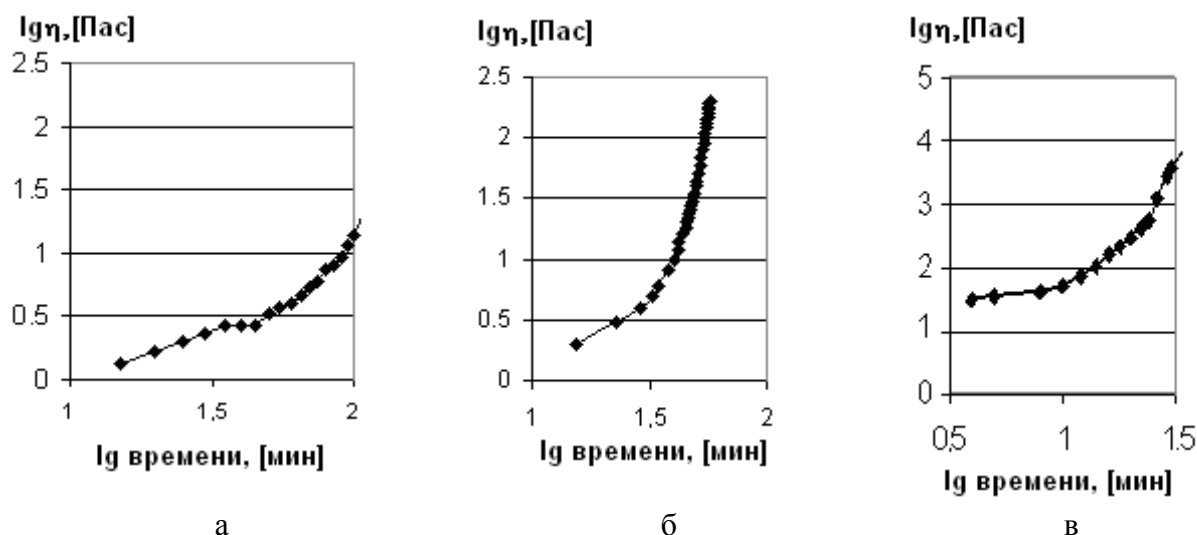


Рис. 5. Реокинетические зависимости отверждения эпоксидных олигомеров DER-330 (а), ЭД-20 (б), ЭД-16 (в), представленные в двойных логарифмических координатах.

Поэтому для более точной оценки изменения вязкости в процессе отверждения эпоксидного олигомера, мы решили использовать уравнение (3), возведя обе его части в степень $1/n$. Зависимости изменения функции $(\eta_{отн})^{1/n}$ во времени при $n = 1$, представляли собой кривые линии со слабовыраженным начальным линейным участком.

В момент отклонения зависимости от

прямолинейности мы заменили значение показателя n на 3.4. При этом искривленный участок зависимости превратился практически в прямую линию. При более существенном возрастании времени отверждения вновь наблюдали отклонение от прямолинейности и вновь заменили значение показателя степени на 4.5. Это также привело к спрямлению дальнейшей зависимости. Результат представлен на рис. 6.

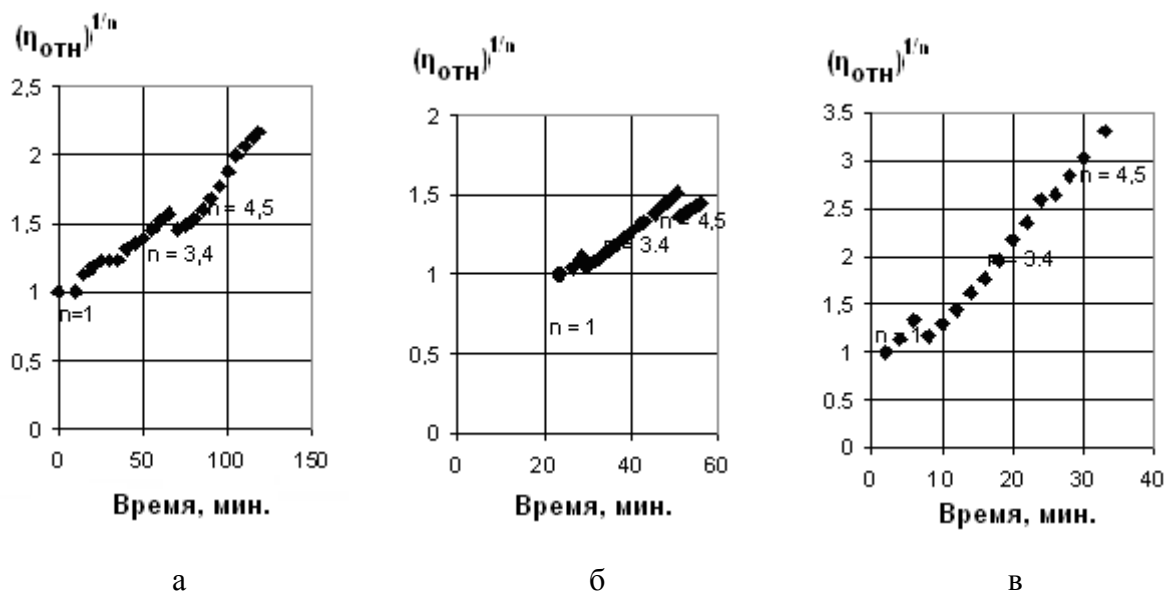


Рис.6. Изменения относительной вязкости эпоксидных олигомеров DER-330 (а), ЭД-20 (б), ЭД-16 (в) от времени, обработанные в соответствии со степенным уравнением.

Как видно из полученных зависимостей, применение различных значений показателя степени в соответствии с уравнением (3) на определенных этапах кривой приводит к тому, что мы получаем прямые участки с приблизительно одинаковым углом наклона.

Используя такой подход к обработке полученных экспериментальных данных, мы можем оценить структуру отверждающихся эпоксидных олигомеров в различные интервалы времени. По-видимому, на начальном этапе происходит только линейный рост

молекул олигомеров ($n=1$). На втором участке, возможно, возникает флуктуационная сетка зацеплений, о чем свидетельствует изменение величины показателя n до 3.4. При дальнейшем отверждении возможны и образования и разветвленных структур ($n=4.5$).

Такие же преобразования мы провели и с данными, которые были получены при снятии реокинетических зависимостей для растворов ортокремневого эфира (ТЭОС) в эпоксидных олигомерах. Полученные зависимости представлены на рис. 7.

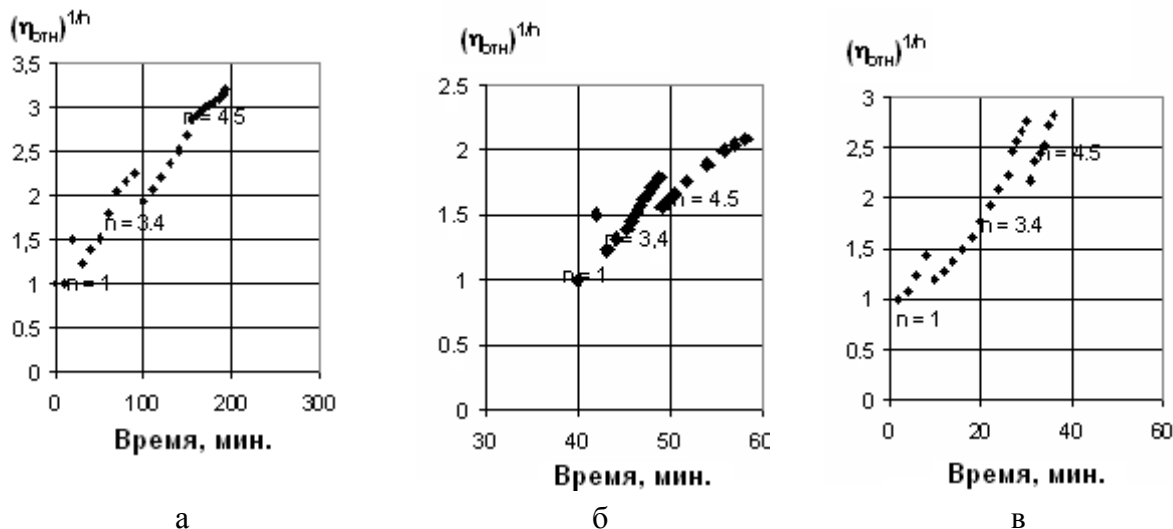


Рис.7. Изменение относительной вязкости растворов ТЭОС в эпоксидных олигомерах во времени, представленное в соответствии со степенным уравнением. 6% ТЭОС в DER-330 (а), 12% ТЭОС в ЭД-20 (б), 6% ТЭОС в ЭД-16(в).

Как видно из приведенных кривых, прослеживается определенная схожесть в поведении модифицированных смесей и исходных олигомеров. Также сохраняется угол наклона и прямолинейность соответствующих

участков зависимости. Полученные зависимости при отверждении эмульсий ортокремневых эфиров в эпоксидных олигомерах были преобразованы в соответствии предложенной моделью. Результаты представлены на рис. 8.

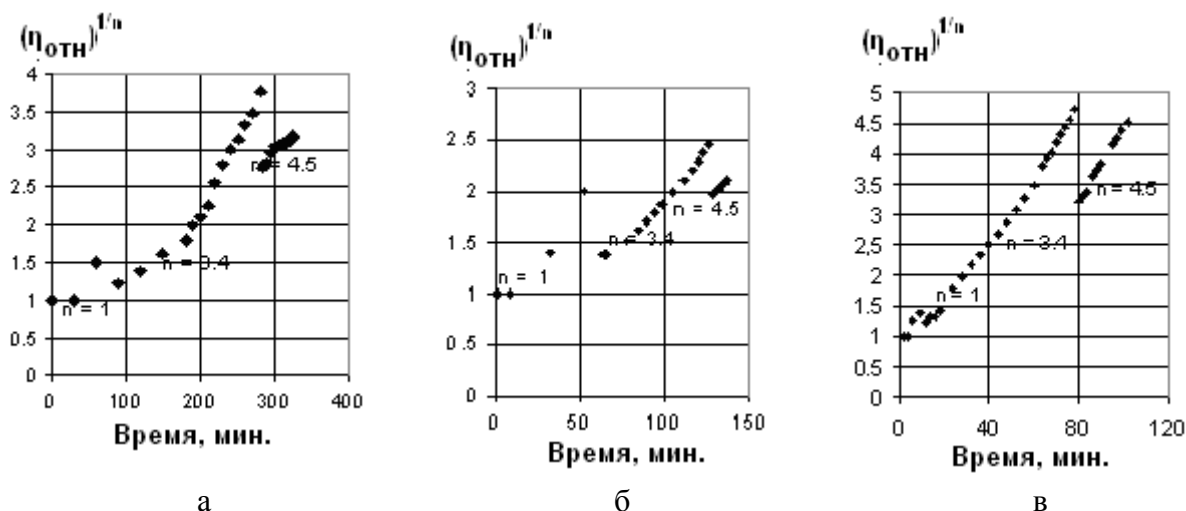


Рис. 8. Изменение относительной вязкости эмульсий ТЭОС в эпоксидных олигомерах во времени, представленное в соответствии со степенным уравнением. 25% ТЭОС в DER-330 (а), 30% ТЭОС в ЭД-20 (б), 20% ТЭОС в ЭД-16.

Как видно из рис. 8, углы наклона прямых практически одинаковы, как и для двух предыдущих серий экспериментов.

Таким образом, используя предлагаемый нами подход можно сделать следующие выводы: чем меньше молекулярная масса

олигомера, тем длиннее участок, на котором наблюдается линейный рост молекул, область существования флуктуационной сетки занимает основной интервал нарастания вязкости олигомера, а область течения разветвленных молекул наблюдается лишь на завершающей

стадии, перед гелеобразованием.

Выводы.

1. Растворимость кремнийорганических эфиров в эпоксидных олигомерах зависит от молекулярной массы, как олигомера, так и самого эфира, а так же от температуры.

2. При введении малых количеств ТЭОС в эпоксидные олигомеры образуются растворы. А при превышении растворимости образуется эмульсия ТЭОС в олигомере. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетами, сделанными по уравнениям аддитивности и уравнению Такаянаги – Каваи, в соответствии с предложенной моделью.

3. Обработка результатов в соответствии со степенным уравнением позволила определить примерное время для образования той или иной структуры смеси в процессе отверждения, а так же выявить закономерности отверждения, как чистых олигомеров, так и олигомеров модифицированных малыми и большими добавками модификатора.

4. Оказалось, что показатели степени, которые используют в степенном уравнении (4) описания зависимости вязкости от молекулярной массы для термопластов, достаточно хорошо описывают отверждение эпоксидных олигомеров, в том числе и модифицированных.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань : ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
2. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. - Л. : Наука, 1975. – 592 с.
3. Uemura, S. Application of the theory of elasticity and viscosity of two-phase systems to polymer blends / S. Uemura, M. Takayanagi // J. Appl. Polymer Sci. – 1966. – Vol. 10. – P. 113–115.
4. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М. : Химия, 1985. – 239 с.
5. Виноградов, Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 437 с.
6. Mussati, F. G. Rheology of network forming systems / F. G. Mussati, C. W. Macosko // Polymer Eng. a. Sci. – 1973. – Vol. 13, № 3. – P. 236–240.
7. Каримова, Л. К. Реокинетика начальных отверждения модифицированных эпоксиаминных композиций : автореф. дис... канд. техн. наук : 05.17.06 / Каримова Лиана Катибяновна. – Казань, 2007, – 22 с.

Юбилей

**Члену-корреспонденту РАН, доктору химических наук,
профессору, заведующему кафедрой
Химии и технологии элементоорганических соединений –
Чернышеву Евгению Андреевичу - 80 лет**



Член-корреспондент РАН, Лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор, доктор химических наук Евгений Андреевич Чернышев – известный русский ученый, около 60 - ти лет работающий в области химии, промышленного получения и практического использования элементоорганических соединений (кремния, германия, олова, железа, хрома и др.).

Ученик выдающегося российского ученого и педагога в области органической химии, члена-корреспондента Российской Академии наук Александра Дмитриевича Петрова Е.А.Чернышев оказался у истоков научных исследований по органической химии кремния в Российской Академии наук.

Научная деятельность Е.А.Чернышева характеризуется сочетанием исследований в области синтеза и промышленного применения элементоорганических соединений (ЭОС) с большой научно-организационной и педагогической работой. Государственный научный центр РФ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, которым более 25 лет руководил Е.А.Чернышев с момента организации и до настоящего времени является единственным в России и СНГ комплексным научным центром по разработке теоретических основ, синтезу и созданию промышленных технологий элементоорганических соединений и материалов.

С 1988 года Е.А.Чернышев возглавляет единственную в России кафедру Химии и технологии элементоорганических соединений МИТХТ, где ведется подготовка специалистов – элементооргаников в рамках бакалавриата, магистратуры и специалитета.

В 1997-2005гг. под руководством Чернышева Е.А. кафедра ХТЭОС принимала участие в Федеральной целевой программе «Интеграция науки и высшего образования России в 2002-2006гг.». В рамках ФЦП «Интеграция» был создан Учебно-научный комплекс по подготовке высококвалифицированных специалистов, в состав которого

вошли кафедра ХТЭОС МИТХТ, базовые кафедры в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН и Государственного научного центра РФ ГНИИХТЭОС.

При переходе Академии на двухуровневую систему подготовки специалистов Чернышев Е.А. возглавил работу по организации на кафедре ХТЭОС магистратуры по специальности № 550803 «Химия и технология элементоорганических соединений». Чернышевым Е.А. в соавторстве с преподавателями кафедры созданы учебно-методические пособия: «Химия органических производных некоторых элементов III и IV групп Периодической системы»; «Использование кремнийорганических соединений в основном органическом синтезе», «Химические превращения полимеров»; «Основы компьютерной химии. Программный комплекс «Gaussian 98»», Методические указания к лабораторному практикуму «Химия элементоорганических мономеров и полимеров» и др.

Е.А. Чернышев осуществляет большую научно-организационную деятельность: с 1962 года он был членом научного совета Российской академии наук по органической и элементоорганической химии, членом Ученых советов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, МХТИ им. Д.И. Менделеева, председателем экспертного совета ВАК РФ, членом редколлегии журналов «Успехи химии», «Металлоорганическая химия», «Химическая промышленность». В настоящее время Чернышев Е.А. – заместитель председателя Ученого совета и специализированного диссертационного совета ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Действительный член Международной академии интеграции науки и бизнеса, Почетный профессор Юго-Западного Нормального Университета (КНР), Член РХО им. Д.И. Менделеева; Член International Council on Main Group Chemistry (ICMGC).

Многолетняя плодотворная деятельность Е.А.Чернышева была отмечена Правительством Российской Федерации и научной общественностью. В 1984 году Е.А. Чернышеву присуждена Государственная премия СССР, в 1993 году присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РФ», Е.А.Чернышев награжден Нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации». Е.А.Чернышев награжден также орденом Почета, орденом Трудового Красного Знамени, медалью «В память 850-летия Москвы», Почетным знаком Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Знаком «40 лет космонавтики», медалями им. Академика Королева и им. Академика Глушко, Грамотой Министерства науки и технологий Российской Федерации, Почетной грамотой Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации.

Е.А. Чернышев – признанный специалист мирового уровня в области химии, технологии и практического использования элементоорганических соединений – около 30 лет посвятил подготовке кадров высшей квалификации для науки и промышленности в ВУЗах и аспирантуре. Он неизменно предан идее объединения науки, промышленности и высшего образования для воспитания отечественных специалистов – элементооргаников.

Ректорат, все преподаватели, научные сотрудники, аспиранты и студенты Академии сердечно поздравляют Евгения Андреевича со знаменательной юбилейной датой и желают ему крепкого здоровья, счастья и дальнейших творческих успехов в научной и педагогической деятельности.

ABSTRACT

N.G. Komalenkova, G.N. Yakovleva. Organoelement compounds development at the turn of the century

The review is devoted to the scientist of world-wide reputation Evgenii Chernyshev – the author of papers dealing with chemistry, technology and application of organoelement compounds essential in various fields of human life and activity

E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, G.N. Yakovleva, V.G. Bykovchenko. New gas-phase method of the organochlorogermenes synthesis through the dichlorogermene

Authors' investigation results of gas phase reaction of GeCl_2 generated in $\text{GeCl}_4 - \text{Si}_2\text{Cl}_6$ system with aryl-, alkyl- and alkenylchlorides, methyl-substituted benzene and unsaturated compounds have been summarized. Possible routes of organochlorogermene formation are discussed

E.A. Chernyshev, S.P. Knyazev, Z.V. Belyakova, T.V. Shcherbakova, V.M. Kuznetsov. Vinyl-containing organosilicon compounds as the Speier catalyst additives

The effect of a number of vinyl-containing organosilicon compounds used as the Speier catalyst additives upon the activity of the resulting catalyst was studied. The most active additives turned out to be hexavinyldisiloxane, tetramethyldivinylsiloxane, and dimethyldivinylsilane. It was found also that the activity of the Speier catalyst additives depends on the method of the catalyst preparation

S.P. Knyazev, E.G. Gordeev, E.A. Chernyshev. Theoretical study of acidity of dicarbocloso-dodecaboranes(12) and their chloroderivatives

*Quantum-chemical calculation of o-, m-, p-carboranes(12) and $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ has been carried out by RHF, DFT(B3LYP) and MP2 methods (6-31G** and 6-311++G**). The analysis of electronic structure of these molecules has been performed. The correlations between electronic and thermodynamic parameters with C-H acidity have been elucidated*

V.G. Lakhtin, V.D. Sheludyakov, E.A. Chernyshev. Chemical properties of silylchloro derivatives of ethylene and acetylene

Systematic studies on the chemical properties of a new class of compounds – silylchloro derivatives of ethylene and acetylene – and on regularities of their behavior in hydrosilylation, chlorination, and hydrochlorination were reviewed. Quite different behavior of the monomers under study in these reactions was found depending on the amount of chlorine atoms and silyl groups and their positions in the molecule, as well as on the nature of substituents at the silicon atom was found.

G.N. Turkeltaub, N.G. Komalenkova, E.A. Chernyshev. Heterocyclic organosilicon compounds separation by preparative gas chromatography

The preparative gas chromatography method has been used for isolation of heterocyclic organosilicon compounds boiling up to 400°C. The ways are shown for solution of problems which arise in the course of isolation of such high boiling substances.

G.N. Turkeltaub, E.A. Chernyshev. Investigation of russian organosilicon stationary phases for gas-liquid chromatography

The thermal stability of organosilicon stationary phases for gas-liquid chromatography has been tested under conditions approximating the real operation of chromatographic column.

It has been shown that the upper temperature limit of organosilicon stationary phases has been raise too high. It has been found the real temperature limit of organosilicon stationary phases satisfy the requiments of present day

A.V. Gavrilova, A.D. Kirilin, L.O. Belova, E.A. Korobova. Alkoxysilanes – synthesis and application. I. synthesis of alkoxysilanes.

Alkoxysilanes is the unique class of organosilicon compounds that have various fields of the application. This review summarizes results of research on the synthesis of these products

- A.V. Grigorieva, A.B. Tarasov, T.A. Anufrieva, L.E. Derlyukova, A.S. Vyacheslavov, E.A. Goodilin. The multiwalled nanotubes based on titania and vanadia as polyfunctional compounds of platinum catalysts for carbon monoxide afterburning 59
We examined the possibility of application of nanotubes based on titanium dioxide and vanadium pentoxide as catalysts for carbon monoxide oxidation. The efficiency of TiO₂ nanotubes in this process was confirmed
- E.N. Domoroshchina, G.M. Kuz'micheva, A.B. Dybovsky. The problems of Languisite single crystals growth and their solution 64
The problems of Languisite single crystals growth by Czochralski and Bridgman methods were analyzed. It was found that the different kinds of defects in languisite crystals influence on physical properties and thus on languisite crystals application. Vernel method was first proposed for obtaining of qualitative single crystal charge from initial components. A monophasic single crystal charge obtaining was confirmed by X-ray diffraction method. A single crystal with uniform composition was obtained by Czochralski method from this charge
- M.N. Efimov, L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, G.F. Tereschenko, E.L. Dzidziguri, E.N. Sidorova. Preparation and structure of catalytic nanocomposite carbon materials containing platinum group metals. 68
The method is developed for preparation of metal-carbon nanocomposites which consist of carbon-carbon composites on the basis of IR-pyrolyzed PAN with nanoparticles of platinum group metals introduced into the carbon matrix
- N.V. Chornenka. Electrodeposition of palladium (II) from a glycinate electrolyte with allowance for complex formation 72
Taking into account complex formation in glycinate electrolyte as a function of different metal-ligand ratios, the E-pH (Pourbaix) diagram has been calculated and a composition of glycinate electrolyte has been proposed for the deposition of fine-crystalline, plastic, adherent palladium coatings
- M.M. Grigorieva, D.B. Gorbunov, A.A. Tatarnikov. Quasistationary process conditions of extrusion elastomeric materials on single-screw extruders 77
The design procedure of a time characteristic of a single-screw extruder on the channel «a food - productivity» is developed at processing of elastomeric materials. The technique allows to estimate a filtering ability of a pressure head zone
- H.V. Taranenko, L.B. Kandyrin. Rheological properties and rheokinetic of Hardening of modified thermoset oligomers 81
Modification of epoxy resins of silicon ethers (tetraethoxysilane – TEOS, and ethylsilicate – ET-40) was investigated. Phase diagrams of mixtures were given by the turbidity points method. It was shown that TEOS and epoxy resins form solutions or emulsions but ET-40 form solutions only. Experimentally found viscosity decreasing with changing of mixtures content was described by mathematical model that accounted rheological behavior of the solutions and emulsions. The rheokinetic studying of the hardening of source and modifying epoxy resins showed that the viscosity rise during the hardening process was connected with the increase of their molecules length and may be calculated by well-known power equation and was determined by phase structure of mixtures

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

- К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

- Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.