

1. Горбенко-Германов Д. С. Распад и окислительное действие озона в водных растворах.— В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: 1975, с. 161—172.
2. Луненок-Бурмакина В. А. Зависимость механизма реакций с участием неорганических перекисей от строения реагирующих веществ.— В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: 1975, с. 27—38.
3. Rabani J., Matheson M. S. Pulse radiolytic determination of pH for hydroxyl ionic dissociation in water.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 15, p. 3175—3176.
4. Изучение каталитического разложения перекиси водорода четырехокисью осмия методом конкурирующих реакций / В. А. Луненок-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов и др.— Журн. физ. химии, 1974, 48, вып. 1, с. 197—198.
5. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций.— М.: Наука, 1971.— 712 с.
6. Sholes G., Willson R. L. *j*-Radiolytic of aqueous thymine solutions. Determination of relative reaction rate of OH radical.— Frans. Faraday Soc., 1967, 63, pt 12, p. 2983—2993.
7. Kraljic I., Trumbore C. N. *p*-Nitrosodimethylaniline as an OH radical scavenger in radiation chemistry.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 12, p. 2547—2550.

Киевский
медицинский институт

Поступила
17 марта 1982 г.

УДК 542.953.7:542.973

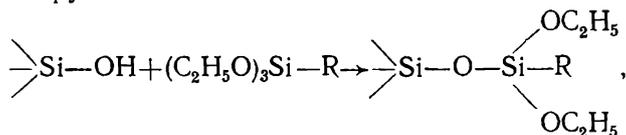
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕОКИСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ АМИННЫМИ И ФОСФОРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

С. Б. Гриненко, В. М. Белоусов, А. М. Носков, Н. Н. Лысова,
Е. Ф. Бугеренко, Е. А. Чернышев

В последнее время интенсивно развивается новый метод приготовления гетерогенных катализаторов для жидкофазных реакций — химическое присоединение каталитически активных комплексов металлов к поверхности носителей [1, 2].

Важным этапом в процессе приготовления таких катализаторов является подготовка носителя, состоящая в создании на их поверхности функциональных групп, химически связанных с поверхностью и способных образовывать координационные связи с переходными металлами. Одним из наиболее часто применяемых для этих целей классов носителей являются кремнеземы, в частности силикагели [3]. Они содержат равномерно расположенные у каждого второго поверхностного атома кремния —ОН-группы [4], используя реакционную способность которых можно проводить самые разнообразные реакции [3, 5, 6].

В данном сообщении описано получение силикагелей с закрепленными на поверхности группами, способными к образованию координационных связей с металлами, — аминными и фосфорильными [7]. Для этой цели использовали реакцию триэтоксисиланов с поверхностными силанольными группами:



где $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array}$ — поверхностный атом кремния; $\text{R} = \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$,
 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$
 $\text{XNHCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

В работе использованы два образца крупнопористых силикагелей. Силикагель № 1 был синтезирован путем смешения растворов серной кислоты и силиката натрия. Полученный гидрогель промывали дистиллированной водой в течение двух недель и затем высушивали, после

чего подвергали гидротермальной обработке. Удельная поверхность силикагеля № 1 равна 180 м²/г. Силикагель № 2 был получен путем гидротермальной обработки торгового силикагеля марки КСК № 2, 5 с последующей промывкой соляной кислотой и дистиллированной водой. Его удельная поверхность — 80 м²/г. Удельную поверхность силикагелей определяли хроматографическим способом по тепловой десорбции азота [8].

γ-Аминопропилтриэтоксисилан использовали в виде торгового реактива. Остальные триэтоксисиланы синтезированы по ранее описанным

методикам: $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2P(OC_2H_5)_2$ по [9], $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2 \cdot NHCH_2P(OC_2H_5)_2$ по [10] и $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2P(OC_2H_5)_2$ по [11]. Диэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты синтезирован по [12].

Для получения носителей с присоединенными аминными и фосфорильными группами силикагель (5 г или $1,1 \cdot 10^{-3}$ молей силанольных групп при удельной поверхности 80 м²/г либо $2,4 \cdot 10^{-3}$ молей силанольных групп при 180 м²/г) *, предварительно высушенный в течение 4 ч при 200°, кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч в бензольном растворе кремнеэлементоорганического вещества (в 200 см³ бензола растворяли такое количество $(C_2H_5O)_3SiR$, чтобы был трех-четырёхкратный избыток его по отношению к количеству силанольных групп в загруженном силикагеле). Затем его отфильтровывали, промывали бензолом в аппарате Сокслета в течение 8 ч и сушили под вакуумом 0,1 мм рт. ст. при комнатной температуре в течение 8 ч. Во всех случаях бензол предварительно высушивали перегонкой над натрием. Содержание привитого органического вещества определяли с помощью элементного анализа на углерод, водород и азот.

Таблица 1

Результаты элементного анализа носителей

Группа, привитая к поверхности	Силикагель, м ² /г	Содержание, %			Потеря веса при сжигании, %
		С	Н	N	
—(CH ₂) ₃ NH ₂	80	1,31	0,47	0,49	3,40
	180	1,96	0,57	0,59	3,82
—(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	80	0,86	0,35	—	2,40
	180	2,46	0,64	—	4,34
—(CH ₂) ₃ NHCH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	80	2,97	0,87	0,51	6,21
	180	4,44	1,19	0,86	6,72
—(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	80	2,83	0,78	0,45	5,61
	180	4,10	0,98	0,66	8,34

Результаты анализа присоединенного к поверхности силикагеля органического вещества показаны в табл. 1. На основе этих данных, а также молекулярного веса и его составляющих по элементам мы попытались рассчитать количество лигандных групп, приходящихся на грамм носителя. Известно, что оксид фосфора, образующийся при сжигании фосфорорганического вещества, химически взаимодействует с кремнеземом и не десорбируется [13]. Этот факт учитывали в расчетах по убыли веса при сжигании путем вычитания из молекулярного веса предполагаемого на поверхности фосфорорганического остатка половины молекулярного веса P₂O₅ (табл. 2). Как видно из таблицы, для силикагеля с поверхностью 80 м²/г с привитыми пропиламинными

* Данные для оценки содержания структурных силанольных групп взяты из работы [4].

Таблица 2

Содержание групп, привитых к поверхности, моль/г · 10⁴

Группа	Силика-гель, м ² /г	Расчет			По убыли вес при сжигании
		по С	по Н	по N	
—(CH ₂) ₃ NH ₂	80	3,64	5,88	3,50	5,86
	180	5,44	7,13	4,21	6,59
—(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	80	1,19	2,50	—	2,55
	180	3,42	4,57	—	4,62
—(CH ₂) ₃ NHCH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	80	3,09	4,58	3,64	4,53
	180	4,63	6,26	6,14	4,90
—(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	80	2,62	3,71	3,21	3,71
	180	3,80	4,67	4,71	5,52

группами расчет по углероду и по азоту показывает одинаковое содержание групп. Для силикагеля 180 м²/г количество аминогрупп, рассчитанное по углероду, получается несколько больше, чем рассчитанное по азоту. Содержание групп, рассчитанное по азоту для всех трех азотсодержащих веществ, привитых к силикагелю 80 м²/г, оказалось почти одинаковым и равным в среднем $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г или $4,4 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Если бы реакция на силикагеле 180 м²/г произошла так же, то содержание на нем присоединенных групп было $4,4 \cdot 10^{-6} \cdot 180 = 7,9 \cdot 10^{-4}$ моль/г. В действительности же на силикагеле 180 м²/г содержание аминных и аминофосфорильных групп в 1,2—1,8 раза меньше. Следовательно, реакция присоединения на этом силикагеле произошла в меньшей степени, чем на силикагеле 80 м²/г. Расчет содержания этилдиэтоксифосфитогруппы по углероду на силикагеле 80 м²/г дает величину в 3 раза, а на силикагеле 180 м²/г почти в 2 раза меньше, чем содержание аминных и аминофосфорильных групп. В данном случае расчет можно было вести только по углероду и водороду. Расчет по углероду во всех случаях, за исключением пропиламинных групп, дает заниженный результат, а по водороду во всех случаях — завышенный (если за истинное содержание принять данные расчета по азоту). Последнее обстоятельство легко объяснить, если учесть, что на поверхности носителей присутствует адсорбированная вода.

Согласно новым данным о строении гидратного покрова кремнеземов [4, 14, 15], на поверхности последних кроме структурных силанольных групп присутствуют молекулы воды, адсорбированные с разной степенью прочности. Прогревание силикагеля при температуре 200° (как в наших опытах) приводит к удалению только слабо связанной адсорбированной воды. При этом у каждого атома кремния, несущего структурные силанольные группы, остаются молекулы координационно связанной с атомом кремния воды, десорбция которых возможна только при гораздо более высоких температурах. В ходе реакции взаимодействия триэтоксисиланов с поверхностью силикагеля кроме присоединения их путем конденсации со структурными силанольными группами происходит также взаимное объединение уже связанных с поверхностью кремнеорганических соединений за счет конденсации по остальным двум этоксигруппам путем гидролиза их имеющейся на поверхности координационно связанной водой. Кроме того, наличие прочно адсорбированной воды может приводить в процессе реакции к частичному гидролитическому отщеплению этоксигрупп также от атома фосфора. Все это может привести к заниженным результатам, полученным в расчетах по содержанию углерода.

Исходя из этих предположений (наличие внутримолекулярной и адсорбированной воды, а также частичный гидролиз фосфорно-эфирных групп), на основе данных элементного анализа были повторно рассчи-

Таблица 3

Состав групп и расчетная реконструкция элементного анализа

Силикагель, м ² /г	Группы, привитые к поверхности	Количество, моль/г·10 ⁴	Содержание, %			Потеря веса при сжигании, %
			C	H	N	
80	—(CH ₂) ₃ NH ₂	3,5				
	H ₂ O	8,6	1,26	0,45	0,49	3,58
180	—(CH ₂) ₃ NH ₂	4,8				
	H ₂ O	7,2	1,73	0,53	0,67	4,09
80	—(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	0,04				
	—(CH ₂) ₂ PO(OH) ₂	3,46	0,86	0,34	—	2,46
	H ₂ O	6,32				
180	—(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	1,4				
	—(CH ₂) ₂ PO(OH) ₂	6,1	2,46	0,64	—	4,34
	H ₂ O	4,0				
80	—(CH ₂) ₃ NHCH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	2,5				
	—(CH ₂) ₃ NHCH ₂ PO(OH) ₂	1,1	2,93	0,86	0,50	6,71
	H ₂ O	13,3				
180	—(CH ₂) ₃ NHCH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	3,1				
	—(CH ₂) ₃ NHCH ₂ PO(OH) ₂	3,0	4,42	1,19	0,85	8,24
	H ₂ O	8,7				
80	—(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	1,9				
	—(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ PO(OH) ₂	1,3	2,83	0,76	0,45	5,80
	H ₂ O	9,4				
180	—(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	2,6				
	—(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ PO(OH) ₂	2,1	4,07	1,03	0,66	7,81
	H ₂ O	10,5				

таны состав и содержание поверхностных групп (табл. 3). Для этого составляли систему из уравнений типа

$$\mathcal{E}/100 = \sum_{i=1}^i a_{\mathcal{E}i} x_i,$$

где \mathcal{E} — содержание соответствующего элемента, %; x_i — содержание i -й группы, моль/г; $a_{\mathcal{E}i}$ — вклад соответствующего элемента в молекулярный вес i -й группы.

Например, в результате анализа продукта взаимодействия (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NHCH₂PO(OC₂H₅)₂ с силикагелем 80 м²/г установлено (см. табл. 1) содержание элементов в %: C 2,97, H 0,87 и N 0,51. Предполагаем, что на поверхности существуют следующие группы: x_1 — (CH₂)₃NHCH₂PO(OC₂H₅)₂, x_2 — (CH₂)₃NHCH₂PO(OH)₂ и x_3 — H₂O. Тогда система уравнений будет иметь следующий вид:

$$2,97 \cdot 10^{-2} = 96x_1 + 48x_2 \quad (\text{по C});$$

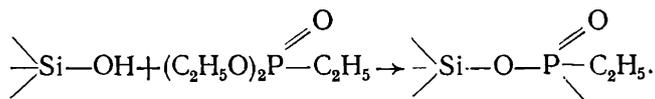
$$0,87 \cdot 10^{-2} = 19x_1 + 11x_2 + 2x_3 \quad (\text{по H});$$

$$0,51 \cdot 10^{-2} = 14x_1 + 14x_2 \quad (\text{по N}).$$

Решив эту систему, получим $x_1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$; $x_2 = 1,1 \cdot 10^{-4}$; $x_3 = 13,3 \times 10^{-4}$ моль/г (см. табл. 3). Как видно из сравнения данных элементного анализа (см. табл. 1) и его расчетной реконструкции, полученной из вычисленного состава (табл. 3), расхождения не превышают ошибки эксперимента. Близки по величине также расчетные и экспериментальные данные по убыли веса при сжигании (расхождения во всех случаях, за исключением группы —(CH₂)₃NHCH₂PO(OC₂H₅)₂ на силикагеле 180 м²/г, не превышают ± 10 %). Суммарное содержание на силикагеле 80 м²/г групп —(CH₂)₂PO(OC₂H₅)₂ и —(CH₂)₂PO(OH)₂ при

таком расчете уже совпадает с данными расчета по азоту для других групп на этом же образце силикагеля, то есть равно приблизительно $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Можно предположить, что эфиры фосфорных кислот подобно эфирам кремниевой кислоты также могут взаимодействовать с поверхностными силанольными группами. Для проверки этого силикагель с удельной поверхностью 200 м²/г обработали бензольным раствором диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты в тех же условиях, в каких проводились реакции поверхностной конденсации с триэтоксисиланами. Определение углерода и водорода (2,48 % С, 0,87 % Н, потеря веса при сжигании 6,45 %) показало, что действительно произошла реакция



Таким образом, монофункциональный носитель был получен только в случае пропиламинных групп. Во всех остальных случаях в результате побочных реакций были получены полифункциональные носители. Например, если в качестве исходного реагента взять диэтиловый эфир β-триэтоксисилэтилфосфиновой кислоты, то на поверхности полученного носителя кроме ожидаемых фосфорно-эфирных групп в результате их гидролиза могут присутствовать также фосфорно-кислые группы, а также группы, образовавшиеся в результате присоединения исходной молекулы к поверхности со стороны атома фосфора, то есть связью кремний—кислород—фосфор, и циклические структуры, в которых химическое присоединение исходного вещества произошло обоими концами.

1. *Катализаторы*, содержащие нанесенные комплексы.—Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1977.— 337 с.
2. Юффа А. Я., Лисичкин Г. В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы.— Успехи химии, 1978, 47, № 8, с. 1414—1443.
3. *Burwell R. L. Modified silicagels as adsorbents and catalysts.*—Chem. Technol., 1974, 4, N 6, p. 370—377.
4. *О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила* / В. А. Тертых, В. В. Павлов, К. И. Ткаченко, А. А. Чуйко.— Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, № 3, с. 415—417.
5. *Неймарк И. Е. Изменение адсорбционных свойств минеральных сорбентов путем геометрического и химического модифицирования.*— В кн.: Исследования в области промышленного применения сорбентов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 5—12.
6. *Стрелко В. В., Каниболоцкий В. А. Классификация реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов и исследование процессов замещения водорода, связанного с поверхностными атомами кремния.*— Коллоид. журн., 1971, 33, № 5, с. 750—756.
7. *Успехи химии координационных соединений.*— Киев: Наук. думка, 1975.— 226 с.
8. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа* / Под ред. В. А. Ройтера.— Киев: Наук. думка, 1977.— 364 с.
9. *Бугеренко Е. Ф., Чернышев Е. А., Петров А. Д. Синтез некоторых кремнийорганических мономеров с фосфорсодержащей функциональной группой.*— Докл. АН СССР, 1962, 143, № 4, с. 840—843.
10. *А. с. 479773 (СССР). Способ получения кремнийорганических соединений, содержащих азот и фосфор* / Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бугеренко, Г. П. Матвеева и др.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 29.
11. *Бугеренко Е. Ф., Чернышев Е. А., Петухова А. С. Синтез кремнийфосфорсодержащих соединений присоединением по двойной углерод-углеродной связи.*— Журн. общ. химии, 1970, 40, № 3, с. 606—609.
12. *Арбузов А. Е. Избранные труды.*— М.: Изд-во АН СССР, 1952.— 755 с.
13. *Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.*— М.: Химия, 1975.— 223 с.
14. *Формы адсорбированной структурной воды на поверхности дисперсных кремнеземов* / В. А. Тертых, В. В. Павлов, В. В. Машенко, А. А. Чуйко.— Докл. АН СССР, 1971, 201, № 1, с. 913—916.
15. *Чуйко А. А., Соболев В. А., Тертых В. А. О механизме адсорбции воды и метанола на поверхности кремнезема.*— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 7, с. 774—779.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила 20 июня 1980 г.
Вторично — 16 июня 1982 г.