

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА КОМПЛЕКСАМИ Hg (II) И Rh (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. С. Рудаков, А. П. Ярошенко, В. В. Замашников

Представления о механизмах металлокомплексной активации молекулярного водорода, сформулированные Хэлперном в работах [1, 2], основаны главным образом на данных по кинетике окисления водорода комплексами металлов в водных растворах [1, 2]. Скорости реакций H_2 с Cu (II), Cu (I), Hg (II), Hg (I), Ag (I), Mn (VII), Co (II), Rh (III), Pd (II) были измерены по убыли концентрации металлокомплекса или окислителя (Ох) при давлении водорода от 1 до 40 атм. Однако эти данные не достаточно полны. В большинстве случаев не определены кинетические изотопные эффекты (КИЭ) при замене H_2 на D_2 , не изучены эффекты кислотности, мало количественных данных о влиянии на активность металлокомплекса числа координированных лигандов (таких как Cl^-). В случае Pt (II) и Pd (II), когда восстановленные формы металла (Pt- или Pd-черни) являются гетерогенными катализаторами окисления водорода, количественные данные вообще не были получены.

Впервые каталитическая активность Pt (II) и Pd (II) в гомогенных условиях была изучена нами [3—6] с помощью кинетического распределительного метода, основанного на ГЖХ-определении убыли H_2 в газовой фазе замкнутого реактора при низком давлении водорода (10^{-2} — 10^{-3} атм) и избытке окислителя (Ох=Cr (VI), Fe (III), NO_2^+ в системе Pd (II)— H_2 и Ох=Pt (IV) в системе Pt (II)— H_2). Вопреки выводам Хэлперна установлено, что в системе Pd (II)—HCl максимальную активность проявляют $PdCl^+$, $PdCl_2$ и $PdCl_3$, тогда как тетрахлоридный комплекс и аквапалладий неактивны [4]. Аналогичные результаты получены для хлоридных комплексов Pt (II) [3]. Найдено также, что отношение k_{H_2}/k_{D_2} для Pd (II) и Pt (II) близко к единице, а для систем Ag (I), MnO_4^- и Ag (I)— MnO_4^- оно равно 2—2,5 [3, 7].

В настоящей статье приведены новые данные по кинетике окисления молекулярного водорода комплексами Hg (II) и Rh (III) в водных кислотных растворах.

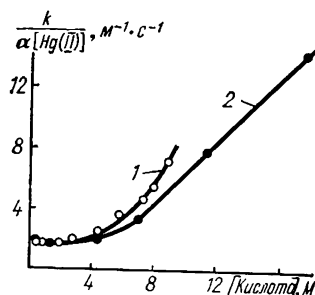
Кинетику изучали в условиях равновесного распределения водорода между газовой и жидкой фазами в реакторе [6] по убыли водорода в газе — $d[H_2]/d\tau = \frac{k}{\alpha\lambda} [H_2]$. Экспериментально определяли величины k/α . Здесь k — константа скорости первого порядка в отсутствие газовой фазы, α — коэффициент распределения водорода между газом и жидкостью, $\lambda = V_g/V_p$ — отношение объемов газа и раствора в реакторе. Значения k рассчитывали с использованием величин α , найденных по данным [8] или определенных нами экспериментально (см. ниже).

Система Hg (II)— H_2 . Реакцию изучали при 95° в растворах Hg (II), полученных растворением HgO в хлорной и серной кислотах, а также в смесях хлорной и соляной кислот при постоянной ионной силе $[HCl] + [HClO_4] = 0,5$ М при 90 и 95° . Значения k/α линейно растут с увеличением концентрации Hg (II). Используя $\alpha = 46,6$ для воды при 95° [8], получили константу скорости второго порядка реакции водорода с Hg (II) в 0,5 М $HClO_4$ при 95° , равную $0,75$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$, что согласуется со значением $0,697$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$, определенным Хэлперном в 0,05 М $HClO_4$ при $95,5^\circ$ [9]. Скорости окисления водорода одинаковы в растворах $HClO_4$ и H_2SO_4 и не зависят от кислотности вплоть до 3,0 М. Дальнейшее увеличение кислотности приводит к росту скорости, причем в $HClO_4$ более быстрому чем в H_2SO_4 (рисунок). Это не отвечает данным Хэлперна [10], согласно которым сульфат Hg (II) реагирует с H_2 в 2 раза быстрее, чем аквартуть (II).

Добавки хлорид-ионов к перхлоратным растворам Hg (II) тормозят реакцию. Расчет с использованием констант устойчивости хлоридных комплексов Hg (II) при $[HCl] + [HClO_4] = 0,5 \text{ M}$ и 90° [11, 12] показал (табл. 1), что в реакции с водородом (в пределах точности расчета состава растворов $\pm 20\%$) активна аквагруппа, а активность хлоридных комплексов гораздо ниже и может не приниматься во внимание. Замена водорода на дейтерий приводит к примерно одинаковому замедлению скорости реакции ($k_{H_2}/k_{D_2} = 1,4 \pm 0,1$) во всех изученных системах (табл. 2).

Система Rh (III)—H₂. Реакцию изучали при 90° и постоянной ионной силе $[HCl] + [HClO_4] = 4,0 \text{ M}$. Учитывая медленное протекание деполимеризации и установления равновесия между комплексами Rh (III) (особенно при низком содержании хлорид-ионов) [13—15], растворы, приготовленные из $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, выдерживали в запаянных ампулах при 90° в течение двух месяцев [15].

Окисление водорода Rh (III) катализируется восстановленными формами Rh [16,



Зависимость константы скорости окисления водорода в растворах Hg (II) — HClO₄ (1) и Hg (II) — H₂SO₄ (2) от концентрации кислоты при 95° .

17]. Поэтому кинетику изучали в присутствии окислителя — Fe (III). В этих условиях окисление протекает без индукционного периода и имеет первый порядок по H₂; при последовательном проведении опытов в одном и том же растворе константы скорости воспроизводятся в пределах $\pm 3\%$. С увеличением концентрации Rh (III) при фиксированной концентрации HCl, когда состав комплексов примерно постоянен, константы скорости первого порядка линейно растут. При постоянной ионной силе с ростом кислотности константы скорости второго порядка увеличиваются. КИЭ близок к единице: $K_{H_2}/k_{D_2} = 1,06 \pm 0,04$.

Установлено, что Rh (III) проявляет активность в условиях, когда в растворе доминируют комплексы $RhCl_5(H_2O)^{2-}$ и $RhCl_6^{3-}$. Этот вывод основан на следующих экспериментальных фактах. Константы скоро-

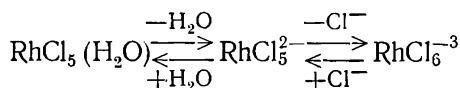
Таблица 1

Величины k/α для окисления молекулярного водорода Hg(II) в системе HCl — HClO₄

[HCl]	[Hg (II)]*	[Hg ²⁺]**	(k/α) _{эксп}	(k/α) _{расч} ***
	10 ² M			10 ⁻⁴ с ⁻¹
0,98	2,76	1,8	1,5	1,4
3,85	6,62	2,8	1,6	2,2
0,59	4,23	3,6	2,4	2,8
0,20	3,91	3,7	3,2	2,9
2,94	6,75	3,8	2,9	3,0
2,00	6,89	4,9	3,9	3,8
4,07	9,31	5,2	3,5	4,1
1,17	6,50	5,3	4,1	4,2
3,37	9,45	6,1	4,3	4,8
0,40	6,61	6,2	5,5	4,9
2,45	9,64	7,2	6,0	5,6

* Суммарная концентрация Hg (II) в системе; ** концентрация аквакомплексов Hg (II), вычисленная по данным [11, 12]; *** рассчитано по формуле $(k/\alpha)_{расч} = (k/\alpha)^0 \cdot [Hg^{2+}]$, где значение $(k/\alpha)^0 = 0,0078 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ определено в опытах без добавок хлорид-ионов.

сти второго порядка увеличиваются с ростом относительного содержания комплексов $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и RhCl_6^{3-} в системе, рассчитанного * по данным [15]. В области концентраций Cl^- от 0 до 10^{-2} М, в которой доминируют комплексы $\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ и частицы с меньшим содержанием хлорид-ионов, окисление водорода с заметной скоростью не протекает. Оба комплекса, $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и RhCl_6^{3-} , из-за их координационной насыщенности не способны к внутрисферной координации с H_2 , но могут давать одну и ту же активную частицу с координационной вакансией — RhCl_5^{2-} . Учитывая цепочку равновесий



и факт, что введение в систему небольших количеств водорода, очевидно, не нарушает эти равновесия, получаем кинетическое уравнение

$$k = k^* K_5^* [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}]$$

или для области $[\text{Cl}^-] \geq 2\text{M}$, где доминируют $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и RhCl_6^{3-} ,

$$k = \frac{k^* K_5^* [\text{Rh}(\text{III})]_{\Sigma}}{1 + K_6 [\text{Cl}^-]} \quad (1)$$

Здесь k^* — константа скорости реакции H_2 с RhCl_5^{2-} ; K_5^* — константа равновесия образования активной частицы из $\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$; $[\text{Rh}(\text{III})]_{\Sigma} = [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}] + [\text{RhCl}_6^{3-}]$ — суммарная концентрация $\text{Rh}(\text{III})$ в растворе. В результате расчета данных табл. 3 по уравнению (1) в координатах $([\text{Rh}(\text{III})]_{\Sigma}/k) - [\text{Cl}^-]$ получили: $k^* K_5^* = 2,19 \pm \pm 0,05$, $K_6 = 0,35 \pm 0,10$. Последняя величина близка приведенной в работе [15]: $K_6 = 0,51$.

Таблица 2

Кинетический изотопный эффект $k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2}$ для окисления молекулярного водорода H_2 (II) в водных кислотных средах ($[\text{H}_2] = 10^{-1} - 10^{-4}$ М, $t = 95^\circ$)

H_2SO_4		HClO_4		$\text{HCl} - \text{HClO}_4^*$	
$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, М	$k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2}$	$[\text{HClO}_4]$, М	$k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2}$	$[\text{HCl}]$, 10^* М	$k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2}$
0,55	1,43	0,5	1,41	0,5	1,30
1,70	1,38	1,0	1,45	1,5	1,45
4,5	1,40	2,0	1,37	3,0	1,39
7,2	1,44	4,5	1,44	5,0	1,44
17,9	1,45	5,9	1,53		
		7,4	1,52		
		8,9	1,45		

* $[\text{HCl}] + [\text{HClO}_4] = 0,5$ М.

Значения α определяли следующим методом. Шприц-реактор [19], частично заполненный известным объемом раствора V_p , продували током водорода и встряхивали до установления равновесия между газом и раствором. Фиксированный объем газовой фазы вводили в хроматограф (детектор по теплопроводности, газ-носитель — азот) и определяли высоту h_0 пика хроматограммы, пропорциональную концентрации водорода в исходной газовой смеси $[\text{H}_2^{\text{F}}]_0$. Затем газовую фазу полностью удаляли и обратным движением поршня засасывали в шприц определенный объем воздуха V_r . Шприц герметизировали и энергично встряхивали 10—15 мин для установления равновесия между газом и

* В зависимости от метода определения получены (см. [18]) разные значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных комплексов $\text{Rh}(\text{III})$, но величины $K_6 = [\text{RhCl}_6^{3-}] / [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}] \cdot [\text{Cl}^-]$ и $K_5 = [\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}] / [\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, от которых в основном зависит расчетное содержание в растворе пента- и гексахлоридного комплексов $\text{Rh}(\text{III})$, измерены, по-видимому, с удовлетворительной точностью.

раствором. Водород из раствора почти полностью переходил в газовую фазу. Для ГЖХ — анализа отбирали такой же объем газовой фазы, как и при определении h_0 , и устанавливали высоту пика хроматограммы h_k . Отношение h_0 и h_k дает отношение исходной и конечной концентраций водорода в газовой фазе: $h_0/h_k = [H_2^r]_0/[H_2^r]_k$. Отсюда

$$\alpha = \frac{V_p}{V_r} \left(\frac{h_0}{h_k} - 1 \right).$$

Для проверки метода измерили α в воде при 20°. В серии из четырех опытов при разных величинах V_p и V_r получили среднее значение $\alpha = 48 \pm 2$, которое близко к $\alpha = 51,2$ [8]. Найдены следующие значения α для смесей HCl—HClO₄ при $[HCl] + [HClO_4] = 4,0$ М и температуре 20°:

[HCl], М	0	1,0	2,0	4,0
α	79	70	66	63

При допущении, что теплота растворения H₂ при переходе от воды к растворам HCl—HClO₄ не изменяется, были оценены значения α при 90° в сравнении с α при 20°: $\alpha^{90} = \alpha^{20} \cdot 0,93$, где 0,93 — коэффициент, найденный по данным [8]. Полученные величины α были использованы для расчета констант скорости (см. табл. 3).

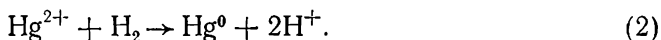
Таблица 3

Кинетика окисления H₂ хлоридными комплексами Rh (III)
 ([HCl] + [HClO₄] = 4,0 М, t = 90°)

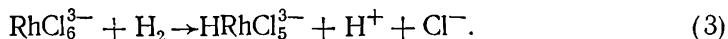
[HCl], М	$k/[Rh(III)]_{\Sigma}$, М ⁻¹ ·с ⁻¹	[Cl ⁻] _{св.} [*] , М	[HCl], М	$k/[Rh(III)]_{\Sigma}$, М ⁻¹ ·с ⁻¹	[Cl ⁻] _{св.} [*] , М
0,1	0,29	0,08	2,0	1,32	1,93
0,2	0,60	0,17	2,2	1,18	2,13
0,4	0,97	0,36	2,4	1,23	2,33
0,6	1,13	0,55	2,6	1,12	2,53
0,8	1,18	0,74	2,8	1,11	2,73
1,0	1,28	0,95	3,0	1,10	2,93
1,2	1,24	1,14	3,2	1,06	3,13
1,4	1,32	1,34	3,4	1,04	3,34
1,6	1,31	1,53	3,6	0,93	3,53
1,8	1,25	1,74	3,8	0,97	3,73
2,0	1,37	1,93			

* [Cl⁻]_{св.} — концентрация незакомплексованных хлорид-ионов, рассчитанная по константам устойчивости хлоридных комплексов Rh (III), взятым из [15].

Таким образом, закономерности окисления водорода, в частности КИЭ и влияние хлоридных лигандов, меняются при переходе от Hg (II) к Rh (III). Это может быть следствием изменения либо механизма, либо лимитирующей стадии в рамках одного и того же механизма. Ранее Хэлперн предложил разные механизмы для окисления водорода Hg (II) и Rh (III) [1]. Для Hg (II) — «одновременный перенос двух электронов от H₂ к Hg²⁺» [10]:

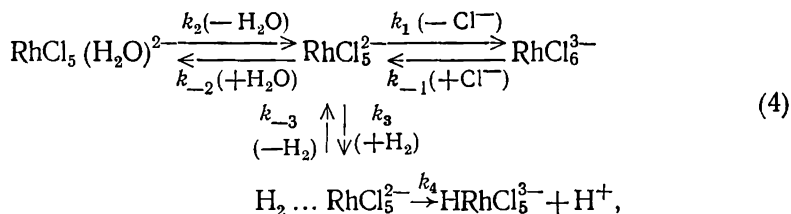


Однако какие-либо структурные детали этого механизма не обсуждались. В случае Rh (III) — гетеролитическое расщепление Н—Н-связи с промежуточным образованием гидрида Rh (III) [17, 20]:



Последний вывод был сделан с учетом известного факта катализа Rh (III) гидрирования олефинов, механизм которого включает образование гидрида.

Механизм окисления водорода Rh (III) можно представить так:

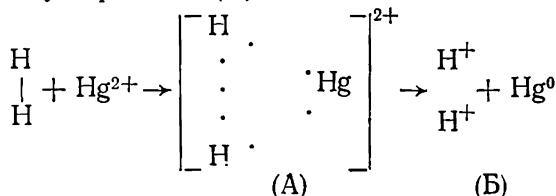


где $k_2/k_{-2} = K_5^*$ и $k_3k_4/k_{-3} = k^*$.

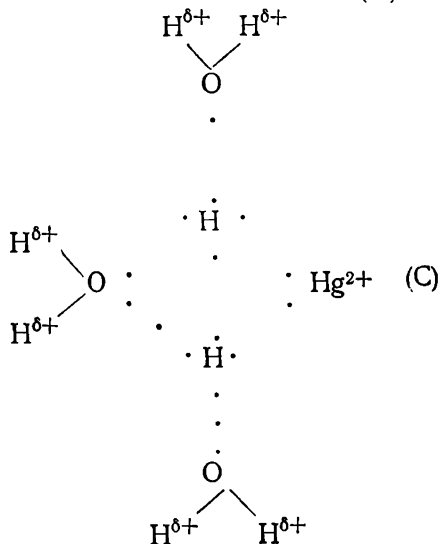
Отсутствие заметного КИЭ ($k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2} = 1,06$) свидетельствует о том, что переходное состояние реакции на стадии 4 в этой схеме предельно раннее, а увеличение скорости с ростом кислотности исключает заметную обратимость стадии 4, ведущей к образованию гидрода родия.

Ранее аналогичный механизм мы предложили для окисления водорода Pd (II) в концентрированной H_2SO_4 [6]. Для палладиевой системы также характерно отсутствие КИЭ и рост скорости с увеличением кислотности. Последнее было объяснено кислотным содействием реакции образования активной по отношению к водороду частицы с координационной вакансией. Такие частицы, несомненно, играют еще более важную роль в окислении H_2 комплексами Rh (III), которые намного более инертны, чем комплексы палладия.

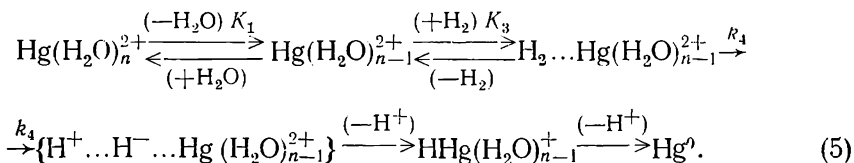
Менее понятен механизм окисления водорода Hg (II) [2]. Механизм Хэлперна (2), если его представить в виде законченной элементарной стадии с переходным состоянием (А) и конечным (Б), кажется энергетически невыгодным из-за кулоновского отталкивания $\text{H}^{\delta+} - \text{H}^{\delta+}$ в (А), необходимости образования в сфере Hg (II) двух координационных вакансий и крайне сильной перестройки сольватной оболочки, что ведет к потерям энергии гидратации при образовании в конце лимитирующей стадии двух протонов (Б).



Однако возможно, что молекулы воды, участвующие в реакции, в переходном состоянии ориентируются так, как это показано на схеме (С), и заряд двух протонов «размазывается» по многим Н-атомам молекул воды, связанным в общий комплекс (С) водородными связями:



Тем не менее, модель (С) только частично снимает указанные выше трудности. Более приемлемым кажется гетеролитический механизм, подобный механизму (4):



В своих первых работах по окислению водорода Hg (II) Хэлперн [9, 21] предполагал гетеролитический механизм, но впоследствии отказался от него из-за нестабильности гидрида HgH⁺. Однако количественных оценок стабильности HgH⁺ нет, поэтому исключить схему (5) нельзя.

Имеются основания полагать, что гетеролитический механизм является более общим, чем считал Хэлперн. К этому заключению мы пришли [22], исходя из близости значений КИЭ ($k_{\text{H}_2}/k_{\text{D}_2} \leq 2$) для большинства реакций окисления H₂ металлокомплексами и окислителями, а также для реакций H/D-обмена водорода в щелочных средах, где механизм, несомненно, гетеролитический. Малые величины КИЭ, вероятно, указывают на раннее переходное состояние окисления водорода. Подобие такого состояния комплексу H₂...Mⁿ⁺ согласуется с постулатом Хэммонда: молекула водорода является плохим лигандом и образование комплексов с его участием энергетически невыгодно, однако если это произошло, то гетеролиз связи H—H в таком комплексе (стадия 4 на схемах (4) и (5)) должен протекать быстро.

Если принять теперь общий для Hg (II) и Rh (III) гетеролитический механизм активации H₂, то можно понять отличие кинетических закономерностей двух реакций. Комплексы Hg (II), включая акваоны, лабильны. Исходя из этого, можно полагать, что $k = K_1 K_3 k_4$, где K₁ и K₃ — константы равновесия на стадиях 1 и 3 (схема (5)). Такие лиганды, как Cl⁻, понижающие окислительный потенциал Hg (II), тормозят реакцию. Наоборот, у комплекса Rh (III) скорость образования вакансии мала и, по-видимому, только в случае RhCl₅(H₂O)²⁻ становится достаточно большой. Вследствие этого введение хлоридных лигандов, облегчающих образование вакансии [13, 14], способствует увеличению скорости. Изменение КИЭ при переходе от Hg (II) к Rh (III) можно приписать более раннему характеру переходного состояния в окислении водорода Rh (III).

1. Halpern J. Catalysis by coordination compounds.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1965, 16, N 1, p. 103—124.
2. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование.— М.: Мир, 1976.—570 с
3. Zamashchikov V. V., Rudakov E. S., Yaroshenko A. P. Kinetics of the homogeneous oxidation of hydrogen by platinum (II) and platinum (IV) chloro complexes in aqueous solution.— React. Kinet. Catal. Lett., 1983, 22, N 1/2, p. 39—43.
4. Rudakov E. S., Yaroshenko A. P., Zamashchikov V. V. Kinetics of hydrogen oxidation in aqueous palladium (II) chloride and bromide. Activity of individual Pd(Cl₂)_i (i=0—4) complexes.— Ibid., 1979, 11, N 2, p. 183—186.
5. Кинетика окисления насыщенных углеводородов в системах Pdⁿ⁺—H₂SO₄ и NO²⁺—H₂SO₄. Близость лимитирующих стадий двух реакций/Е. С. Рудаков, В. В. Замашиков, А. И. Луцк, А. П. Ярошенко.— Докл. АН УССР, 1975, 224, № 1, с. 153—156.
6. Замашиков В. В., Рудаков Е. С., Ярошенко А. П. Кинетика окисления молекулярного водорода палладием (II) в растворах концентрированной серной кислоты.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 2, с. 157—160.
7. Rudakov E. S., Yaroshenko A. P., Zamashchikov V. V. Kinetic isotope effects in the oxidation of hydrogen by palladium (II), silver (I), and manganese (VII) in aqueous solutions.— React. Kinet. Catal. Lett., 1981, 17, N 1/2, p. 7—11.
8. Sidal A. Solubilities of inorganic and metalorganic compounds, 3-rd. ed.— New York: Nostrand Com. Inc., 1953.— V. 1. 557 p.
9. Korinek G. J., Halpern J. Kinetics of the reaction of molecular hydrogen with mercuric and mercurous perchlorates in aqueous solution.— J. Phys. Chem., 1956, 60, N 3, p. 285—289.

10. *Korinek G. J., Halpern J.* Effects of complexing on the homogeneous reduction of mercuric salts in aqueous solution by molecular hydrogen.— *Can. J. Chem.*, 1956, **34**, N 10, p. 1372—1381.
11. *Marcus Y.* Mercury (II) halide mixed complexes in solution. II. Complexity constants of the binary complexes.— *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, N 4, p. 599—609.
12. *Gallagher P. K., King E. L.* A calorimetric determination of the values of ΔH° for mercury (II) — halide complexes ion and the derived values of ΔS° .— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, N 14, p. 3510—3514.
13. *Robb W., Harris G. M.* Some exchange and substitution reactions of hexachlororhodium (III) and pentachloro-aquarhodium (III) ions in aqueous acid solutions.— *Ibid.*, 1965, **87**, N 20, p. 4472—4476.
14. *Swaminatham K., Harris G. M.* Kinetics and mechanism of the reaction of chloride ion with hexa-aquorhodium (III) ion in acidic—aqueous solution.— *Ibid.*, 1966, **88**, N 19, p. 4411—4414.
15. Хлоридные комплексы родия (III) в водных растворах / В. И. Шленская, О. А. Ефремецко, С. В. Олейникова, И. П. Алимарин.— *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, № 8, с. 1643—1646.
16. *James B. R., Rempel G. L.* Kinetic studies of chloro complexes of rhodium as hydrogenation catalysts.— *Can. J. Chem.*, 1966, **44**, N 2, p. 233—242.
17. *Harrod J. F., Halpern J.* Catalytic activation of molecular hydrogen in solution by chlororhodate (III) complexes.— *Ibid.*, 1959, **37**, N 11, p. 1933—1935.
18. *Беляев А. В., Венедиктов А. Б.* Равновесные комплексные хлораквосоединения родия (III) и их реакционная способность.— *Коорд. химия*, 1982, **8**, № 6, с. 828—835.
19. *Третьяков В. П., Рудаков Е. С.* Окисление насыщенных углеродородов в водных растворах, катализируемое комплексами платины (II). Кипетика, влияние состава координационной сферы платины (II), необычная селективность.— В кн.: *Металлокомплексный катализ*.— Киев: Наук. думка, 1977. с. 63—85.
20. *James B. R.* Reactions and catalytic properties of rhodium complexes in solution.— *Coord. Chem. Rev.*, 1966, **1**, N 4, p. 505—524.
21. *Halpern J.* Homogeneous catalytic activation of molecular hydrogen by metal ions and complexes.— *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, N 3, p. 398—403.
22. *Рудаков Е. С., Ярошенко А. П., Замачиков В. В.* Кипетические изотопные эффекты и механизмы активации молекулярного водорода металлокомплексами и другими реагентами.— В кн.: *Межмолекулярное взаимодействие и механизмы органических реакций*. Киев: Наук. думка, 1982, с. 100—142.

Институт физико-органической химии
и углеймин АН УССР, Донецк

Поступила
16.12.82

УДК 511.183

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЛЮМОМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ АДСОРБЕНТОВ

И. Б. Слиякова

Задача получения новых кремнийэлементорганических сорбентов сводится не только к разработке способа их синтеза, но и к изысканию методов регулирования их пористой структуры. В связи с этим представляет интерес установить закономерности формирования пористой структуры кремнийэлементорганического сорбента — ксерогеля полиалюмометилсилоксана (ПАМС), что позволит получать его с регулируемыи структурно-сорбционными характеристиками.

На основании ранее разработанных методов синтеза кремнийорганических сорбентов ксерогелей полиорганосилоксанов [1, 2] был получен пористый кремнийэлементорганический полимер — ксерогель полиалюмометилсилоксан [3—5].

Синтез и свойства непористых полимеров ПАМС описаны в работах [6—8]. Но эти полимеры не могут быть использованы в качестве адсорбентов, так как не обладают развитой пористой структурой и, кроме того, растворяются в органических растворителях. Для получения ПАМС с разнообразными структурно-сорбционными характеристиками были найдены условия гелеобразования и предложена коллоидно-химическая схема формирования конденсационных пористых структур ксерогелей полиалюмометилсилоксанов.