

хроматографії, елюент гексан—эфир 70:1. Виход продукту 0.190 г (62 %).

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 0.050 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.052 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.88 с (9H, *t*-Bu), 3.88 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CHF}$ ), 5.48 ддд (1H,  $J=48.6$  Гц, 7.5 Гц и 3.6 Гц,  $\text{CHF}$ ), 7.36 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м. д.): -185.9 ддд ( $J=48.6$ , 28 и 17.7 Гц).

(2*R*)-1-Гидрокси-2-фтор-2-фенилэтан (5). Смесь 0.123 г (0.59 ммоль) фторида (4), 0.185 г (0.59 ммоль) тетрабутиламмоний хлорида в 3 мл тетрагидрофурана перемешивали при комнатной температуре 16 ч. Реакцию контролировали с помощью ТСХ (система гексан—этилацетат 2.5:1). После завершения реакции к смеси добавляли 2 мл насыщенного раствора  $\text{NaHCO}_3$ , экстрагировали эфиром (3×10 мл), объединенные органические вытяжки промывали раствором  $\text{NaCl}$ , сушили сульфатом натрия и упаривали в вакууме водоструйного насоса. Сырой продукт был очищен с помощью колоночной хроматографии, элюент гексан—эфир 5:1. Выход продукта 0.045 г (55 %).

Спектр ПМР ( $\delta$ , м. д.): 2.12 уш. с (1H,  $\text{OH}$ ), 3.89 м (2H,  $\text{CH}_2\text{CHF}$ ), 5.56 ддд (1H,  $J=48.6$ , 7.2

и 3.6 Гц,  $\text{CHF}$ ), 7.36 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , м. д.): -184.8 ддд ( $J=48.6$ , 27 и 16.7 Гц).

РЕЗЮМЕ. Взаємодією хірального (R)-(-)-1-феніл-1,2-етандіола з морфоліносульфурсульфураном одержано суміш відповідних діастереомерних фторидів. Вперше показано застосування сильного захисту в реакції фторування.

SUMMARY. Chiral (R)-(-)-1-phenyl-1,2-ethanediol reacts with morpholinosulfur trifluoride with the formation of the mixture of corresponding diastereomeric fluorides. The use of the silyl protection in the fluorination reaction was shown for the first time.

1. *Filler R., Kobayashi Y.* Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry. -Amsterdam: Elsevier, 1982.
2. *Welch J. T., Eswarakrishnan S.* // Fluorine in Bioorganic Chemistry. -New York: Wiley Interscience, 1991.
3. *Kornilov A. M., Sorochinsky A. E., Kukhar V. P.* // Tetrahedron: Asymmetry. -1994. -5. -P. 1015—1018.
4. *Kornilov A. M., Kulik I. B., Sorochinsky A. E., Kukhar V. P.* // Ibid. -1995. -6. -P. 199—206.
5. *Hudlicky M.* // Organic Reactions. -New York: Wiley, 1988. -P. 513—637.
6. *Shellhammer D. F., Briggs A. A., Miller B. M. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. -1996. -2. -P. 973—977.
7. Доступний, наприклад, в Aldrich, p. 1195.
8. *Dale J. A., Dull D. L., Mosher H. S.* // J. Org. Chem. -1969. -44. -P. 2543—2549.
9. *Kollonitsch J., Marburg S., Perkins L. M.* // Ibid. -1979. -49. -P. 771.

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

Поступила 20.06.20

УДК 66.023:546.28

О. О. Чуйко, І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко

## РОЛЬ СКЛАДУ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ ТА ДИНАМІКИ ГАЗОВОГО ПОТОКУ В ПІРОГЕННОМУ СИНТЕЗІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

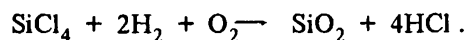
Досліджено вплив складу реакційної суміші та швидкості газового потоку на фізико-хімічні характеристики одержуваних пірогенних кремнеземів. Показано, що цілеспрямовані зміни умов синтезу є надійним засобом одержання кремнеземів із заданими властивостями.

Високодисперсні пірогенні кремнеземи (аеросили) знаходять широке застосування в науці, техніці, господарстві [1, 2]. Технологія їх синтезу, розроблена ще в сорокові роки нашого століття, виявилася дуже ефективною і понині не зазнала принципових змін [1, 3]. Разом з тим оптимальність ряду технологічних рішень, зокрема газодинамічних режимів одержання аеросилів, викликає певні сумніви. У науковій літературі практично не відбито [4], якою мірою співвідношення вмісту реагентів і динаміка газового потоку впливає на фізико-хімічні характеристики одержуваного продукту, хоча інформація такого роду безсумнівно важлива для розв'язання задач оптимізації процесу та синтезу аеросилів із заданими властивостями. Дефіцит систематичних даних про особливості полум'яного гідролізу  $\text{SiCl}_4$  у залежності від умов протікання процесу став основним спонукальним мотивом наших досліджень, виконаних на експериментальній установці, близькій до промислової і дозволяючій широке варіювання співвідношення компонентів реакційної суміші (тетрахлориду кремнію, водню, повітря) і швидкості газового потоку.

© О. О. Чуйко, І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко, 2000

Параметри роботи пальника									Аналітичні характеристики кремнезему					
Номер досліду	Діаметр устя, мм	Витрати SiCl <sub>4</sub> , л.год <sup>-1</sup>	Загальні витрати водню, м <sup>3</sup> .год <sup>-1</sup>	Відношення фактичного водню до стехіометрично необхідного, %	Загальні витрати повітря, м <sup>3</sup> .год <sup>-1</sup>	Відношення фактичного повітря до стехіометрично необхідного, %	Середня швидкість газового потоку, м.с <sup>-1</sup>	Температура полум'я, °С	Питома поверхня, м <sup>2</sup> .г <sup>-1</sup>	Концентрація ОН <sup>-</sup> -груп, мкМоль.м <sup>-3</sup>	Вміст води, що десорбується при 105 °С	Вміст води, що десорбується в інтервалі температур 105-900 °С	рН суспензії	Вміст гірсту, %
1	36	65	26	100	61	100	27.2	1092	376	2.69	1.54	1.72	3.8	0.03
2	36	65	30	120	61	100	28.2	1056	398	2.81	1.96	1.68	4.1	0.01
3	36	65	37	142	61	100	30.2	1064	410	2.20	2.11	1.89	4.2	0.01
4	36	70	28	100	66	100	30.4	1042	366	2.82	1.70	1.64	3.8	0.02
5	36	80	32	100	75	100	33.4	1002	418	2.38	2.10	1.89	3.7	0.03
6	42	65	26	100	61	100	20.2	1162	261	3.67	1.72	1.46	4.0	0.02
7	42	70	28	100	66	100	21.6	1154	300	3.32	1.81	1.69	4.1	0.02
8	42	70	28	100	79	120	24.2	1090	348	3.22	2.05	1.92	3.8	0.04
9	42	70	28	100	92	140	27.0	1034	383	2.68	2.62	2.24	3.7	0.05
10	52	80	32	100	75	100	16.0	1242	144	5.05	1.64	1.70	4.0	0.02
11	52	85	34	100	80	100	17.1	1236	175	4.70	1.62	1.50	4.1	0.02
12	52	100	40	100	94	100	20.1	1218	260	3.67	1.64	1.44	4.1	0.02
13	52	120	48	100	112	100	24.1	1202	362	3.70	1.54	1.62	3.9	0.02
14	52	120	48	100	90	80	21.2	1242	296	3.48	0.59	0.71	4.1	0.006
15	52	120	53	110	73	65	19.6	1298	254	3.81	0.52	0.42	4.2	.002

Як відомо, пірогенний синтез високодисперсних кремнеземів здійснюється шляхом спалювання гомогенної суміші пари SiCl<sub>4</sub>, водню і повітря за допомогою спеціального пальника, що забезпечує рівномірне надходження і перемішування реагентів [3, 4]. Сукупність реакцій, у результаті протікання яких утворюється кремнезем, звичайно виражають узагальноною схемою [1, 5]:

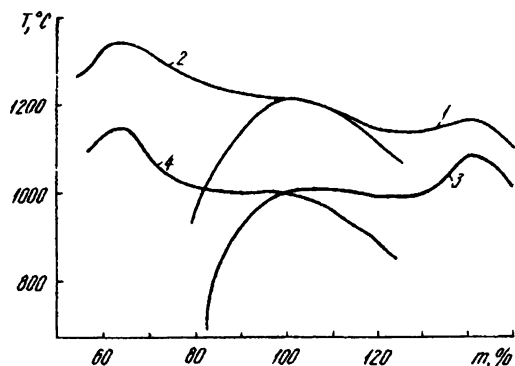


Передбачається, що SiCl<sub>4</sub> гідролізується водою, що утворюється в полум'ї, а частинки кремнезему формуються шляхом конденсації ортокремнівої кислоти (та її олігомерів) [1, 4]. При очевидній спрощеності подібних уявлень про хімію пірогенного синтезу SiO<sub>2</sub> для аналізу отриманого нами матеріалу вони не потребують уточнення.

До числа основних факторів, що визначають умови синтезу, варто віднести швидкість потоку реагентів та їх об'ємний вміст у реакційній суміші, а також температуру. Температуру в реакційній зоні, ступінь турбулентності потоку при даній швидкості надходження реагентів і, отже, умови теплообміну з навколишнім середовищем можна регулювати за допомогою зміни діаметра устя пальника, що визначає товщину полум'яного каналу та об'єм реакційної зони. З метою аналізу впливу умов синтезу на фізико-хімічні характеристики одержуваного аеросилу нами синтезована серія зразків при різних температурах, швидкості витікання реакційної суміші та її складі, що ілюструють дані таблиці.

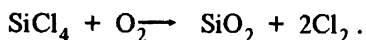
Температура полум'я у факелі є важливим фактором структуроутворення. На неї, як випливає з таблиці, істотно впливають як діаметр устя пальника, так і швидкість газового потоку. Вона

змінюється симбатно об'єму реакційної зони (діаметру устя пальника) і зменшується з прискоренням надходження реагентів. Залежність температури від складу реакційної суміші не монотонна (рисунок). Розглянемо докладно основні фактори впливу співвідношення реагентів у газовому потоці на температуру полум'я.

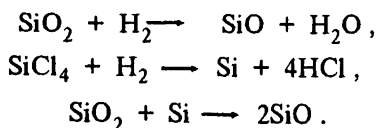


Залежність температури факела від відношення фактичних витрат водню до його стехіометрично необхідного значення (криві 1, 3), при незмінних стехіометрично необхідних витратах повітря —  $75$  і  $94 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ , а також фактичних витратах повітря до стехіометрично необхідних витрат водню —  $32$  і  $40 \text{ м}^3 \cdot \text{год}^{-1}$ , для пальників із діаметром устя  $52 \text{ мм}$  (витрати  $\text{SiCl}_4$   $100 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$  і  $36 \text{ мм}$  (витрати  $\text{SiCl}_4$   $80 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$ ).

У випадку дефіциту водню (достехіометричні ділянки кривих 1 і 3 на рисунку) після його згоряння в надлишку повітря і гідролізу  $\text{SiCl}_4$  водою, що утворилася, головним структуроутворюючим процесом стає екзотермічна реакція прямого окислення  $\text{SiCl}_4$ :



Згадані ділянки характеризуються зростанням температури факела в міру підвищення вмісту водню в газовому потоці, обумовленим тепловими ефектами згоряння  $\text{H}_2$  і  $\text{SiCl}_4$ . Подальший застехіометричний ріст концентрації водню (при стехіометричній кількості повітря) супроводжується порівняно незначним охолодженням факела. Надлишок  $\text{H}_2$  при високій температурі сприяє перебігу ендотермічних відновних процесів, що можна схематично проілюструвати рівняннями:



До певної межі (25 % надлишку водню) згоряння монооксиду  $\text{SiO}$  і кремнію, що відбувається зі значними тепловими ефектами, вна-

слідок порівняно повільної дифузії підсмоктаного вторинного повітря не може компенсувати теплові втрати, обумовлені теплообміном з навколишнім середовищем. Подальше збільшення вмісту  $\text{H}_2$  сприяє інтенсифікації відновних процесів. Зростання швидкості газового потоку (за рахунок надлишкового водню) викликає його зростаючу турбулентність (особливо у випадку пальника з вузьким отвором), а, отже, і більш ефективне підмішування підсмоктаного повітря і згоряння  $\text{SiO}$  і  $\text{Si}$  з підвищенням температури полум'я (аж до 42 % надлишку  $\text{H}_2$ ). Подальший ріст вмісту водню внаслідок більш інтенсивного теплообміну з навколишнім середовищем, викликаного прискоренням газового потоку, уже не здатний підтримувати досягнутий раніше рівень температури полум'я, що ілюструється спадаючими кінцевими ділянками кривих 1 і 3 (рисунок).

Формування пірогенного кремнезему за умов істотного надлишку водню в реакційній суміші (таблиця, досліди 4 і 5), що супроводжується перебігом відновних процесів і наступним окислюванням продуктів, які утворилися, призводить до утворення кремнезему з досить високою дисперсністю (питома поверхня  $S_{\text{пит}}$  складає  $398$  і  $410 \text{ м}^2/\text{г}$ ), порівняно низькою кислотністю водних дисперсій і малим вмістом конгломератів (гріту). Зниження здатності частинок  $\text{SiO}_2$  до агломерації можна зв'язати з тим, що заключні стадії формування частинок у полум'ї відбуваються за умов протікання порівняно повільних вторинних структуроутворюючих процесів (нашарування на поверхні первинних часток  $\text{SiO}_2$  продуктів відновлення та їх подальших перетворень), що зменшує швидкість утворення агломератів та їх вихід.

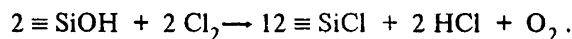
Особливості зміни температури факела в залежності від вмісту повітря в реакційній суміші (при стехіометричній кількості водню) ілюструються кривими 2 і 4. Значний дефіцит повітря, якого бракує для реалізації перетворень наявної кількості  $\text{SiCl}_4$  у  $\text{SiO}_2$  (як у випадку стехіометричного співвідношення реагентів), супроводжується зростанням внеску відновних процесів, аналогічних розглянутим вище. Головна відмінність полягає в тому, що за умов дефіциту повітря основним відновним процесом є, очевидно, утворення елементарного кремнію (його подальше відновлення не розглядається через низьку термостабільність гідридних структур). Відкладення кремнію може відбуватися і за участю проміжних гідридсилільних груп, що утворюються при відновленні термінальних трихлорсилільних груп, доволі ймовірних при наявності надлишку  $\text{SiCl}_4$  (відносно повітря). Кремній, що

відклався, легко окислюється підсмоктаним повітрям з утворенням кремнеземних структур, високим тепловиділенням і підвищенням температури полум'я. Цьому сприяє і згоряння SiO, що має утворюватися при дефіциті кисню. Як і у всіх інших випадках, основний внесок у формування температурного поля вносить згорання водню. До певної межі (65 % від стехіометричного вмісту повітря в реакційній суміші) сукупність екзотермічних процесів обумовлює зростання температури факела. Подальше збільшення концентрації повітря супроводжується зменшенням внеску відновних процесів, падінням виходу Si та SiO і, як наслідок, поступовим охолодженням факела. При цьому відбувається природне підвищення теплообміну з навколишнім середовищем у міру зростання швидкості газового потоку, що викликає подальше зниження температури полум'я.

Дефіцит повітря в реакційній суміші створює специфічні умови формування частинок пірогенного кремнезему (див. таблицю, досліди 14 і 15). Оскільки заключна фаза структуроутворення відбувається за участю вторинних окислювально-відновних процесів з уповільненою кінетикою (у порівнянні з ланцюговим процесом горіння водню), слід очікувати зниження агрегативної здатності частинок у газовій фазі. На їх поверхні певний час можуть існувати негідролізовані хлорвмісні групи, що перешкоджають агрегації частинок на стадії їх формування. Утворення кремнієвих і монооксидних структур на поверхні частинок SiO<sub>2</sub> та їх наступне окислення призводить, ймовірно, до зміни архітектури структурних порожнин поверхневого шару і топографії гідроксильного покриву. Можна гадати, що структура поверхні кремнезему, яка реалізується при цьому, не відповідає будові грані (111) β-кристаліту, найбільш сприятливій для міцної адсорбції води [2]. Відповідно до цього зразки аеросилу (досліди 14 і 15) містять аномально низьку кількість води. Різде зниження вмісту води в цих зразках при досить значній концентрації поверхневих гідроксильних груп є вагомим аргументом на користь негідроксильної природи міцної адсорбції H<sub>2</sub>O. Якщо виходити з концепції координаційного походження центрів міцного зв'язування води [2], можна зробити висновок про те, що координаційна ненасиченість гідроксильованих атомів кремнію визначається будовою їхнього оточення, що істотно впливає на доступність координаційної сфери зазначених атомів, максимальну у випадку структури грані (111) β-кристо-

баліту відповідно до уявлень авторів [2]. Як відзначалося в роботі [4], вміст міцно утримуваної води чітко корелює з кількістю утвореного гріту. Це і спостерігається у випадку зразків аеросилу, отриманих за умов значного дефіциту повітря (досліди 14 і 15), для яких характерний дуже низький вихід гріту.

Надлишок повітря в реакційній суміші також істотно впливає на фізико-хімічні характеристики утвореного кремнезему (таблиця, досліди 8 і 9). Насамперед привертає увагу досить високий вміст води в зразках 8 і 9, порівняно низьке значення рН водяних дисперсій та істотний вихід гріту. Слід зазначити, що надстехіометричний кисень підвищує роль процесів прямого окислення тетрахлориду кремнію. Вихід хлору підвищується і внаслідок окислювання хлористого водню. Зростання кількості хлору сприяє хлоруванню поверхні SiO<sub>2</sub> [6], що ілюструє схема:



З перебігом цього процесу можна пов'язати наступне підкислення водних дисперсій згаданих зразків.

Пряме окислення SiCl<sub>4</sub> надлишковим киснем за умов переважного перебігу звичайних процесів полум'яного гідролізу може, очевидно, призводити до утворення дуже дрібних частинок SiO<sub>2</sub> з підвищеною схильністю до агрегації, що обумовлює, на наш погляд, суттєво більший в порівнянні з іншими зразками вміст гріту (досліди 8, 9).

Таким чином, нами розглянуті закономірності набуття синтезованими зразками пірогенного кремнезему тих чи інших фізико-хімічних характеристик у залежності від умов синтезу, що є серйозною передумовою для цілеспрямованого одержання аеросилів із заданими властивостями.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние состава реакционной смеси и скорости газового потока в пиrogenном синтезе SiO<sub>2</sub> на физико-химические характеристики получаемых аеросилов. Показано, что целенаправленные изменения условий синтеза являются надежным средством получения аеросилов с заданными свойствами.

**SUMMARY.** The influence of the reactive mixture composition and gas flow on physico-chemical characteristics of prepared aerosols in pyrogenous synthesis of SiO<sub>2</sub> is investigated. It is shown that the purposeful variations of synthesis conditions are reliable means of preparation of aerosols with directed properties.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1, 2.
2. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.

УДК 621.891.22:621.892

Г. О. Ковтун, В. В. Суховесв

## ПРОТИЗНОШУВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ: ЗВ'ЯЗОК БУДОВИ З ЕФЕКТИВНІСТЮ

Узагальнено дослідження протизношувальної ефективності комплексів металів  $ML_m$  у складі базових мастильних матеріалів. Зроблено висновки про характер впливу природи центрального атома М, складу і стеричних властивостей хелатного вузла в  $ML_m$ , стереохімії та електронних властивостей замісників в ацидоліганді L, спряжених з координаційним вузлом комплексів  $M[X,Y]_2$  (X, Y = O, S, N, Se) на їх протизношувальну ефективність.

Історія розвитку природознавства останніх десятиліть дала немало прикладів формування наукових напрямків на межах різних областей науки. До їх переліку відноситься хімотологія комплексів металів ( $ML_m$ ), яка вивчає властивості та раціональне використання  $ML_m$  у складі паливно-мастильних матеріалів [1]. Вона виникла як самостійний науковий напрямок на початку 70-х років за умов взаємного проникнення досвіду та ідей координаційної хімії і власне хімотології [2]. Вже перші систематичні дослідження, які були виконані з метою оцінки антиокиснювальних властивостей  $ML_m$  у складі нафтопродуктів, привели до висновку, що  $ML_m$  характеризуються не тільки антиокиснювальними [3—25], але й іншими хімотологічними властивостями — протизношувальними [26—32], антирадіаційними [26, 33], антифрикційними [3—7, 34], антидетонаційними [3—7], біоцидними [26, 35—37] тощо [38, 39], тобто  $ML_m$  є поліфункціональними присадками до нафтопродуктів.

Провідне місце у створенні поліфункціональних присадок належить таким зарубіжним фірмам, як "Exxon", "Texaco", "Mobil", "Shell", "Vanderbildt", "Lubrizol", "Chevron" (США); "Optimol", "Addinol" (ФРН); "CRC" (Бельгія); "British Petroleum", "Monsanto" (Англія) та іншим [1—7, 40—43]. Більшість досліджень у цьому напрямку проводяться на емпіричному рівні і, в основному, ґрунтуються на досвіді та інтуїції хімотологів-практиків, ніж на теоретичних засадах. Роботи, які присвячені створенню наукових основ синтезу та спрямованому підбору поліфункціональних присадок на основі комплексів

металів, мають тривалий (десять років), але епізодичний характер. За останній час нами із співробітниками виконано ряд систематичних досліджень протизношувальної ефективності комплексів металів [26—32]. Узагальнення цього експериментального матеріалу є метою даної роботи.

Об'єктами дослідження в роботах [26—32] використані як відомі з літератури, так і вперше синтезовані комплекси металів. Звернемо увагу, що в цих сполуках різні: природа центрального атома М при його ізолігандному оточенні L; природа хелатного вузла у комплексах загальної формули  $CuL_2$ ; просторова будова замісників у ліганді, розташованих поряд з хелатним вузлом комплексів  $ML_2$ ; електронні властивості замісників у ліганді, спряжено зв'язаних з центральним атомом координаційного вузла в молекулах  $ML_2$ ; різний ступінь окиснення центрального атома ( $Mo^{VI}$  у комплексах  $MoL_m$ ).

Оцінка протизношувальних властивостей комплексів  $ML_m$  проведена за стандартною методикою на 4-х кульковій машині тертя (ЧКМТ) (крапковий фрикційний контакт), трибометри "Тімкен" (лінійний фрикційний контакт), трибометри SRV ("Optimol", ФРН) (площинний фрикційний контакт) у складі базових мінеральних (І-5А, І-12А тощо) або синтетичних олів (на основі естерів пентаеритриту) та пластичних мастил.

Рентгеноелектронні спектри (РЕС) поверхонь тертя та вихідних комплексів  $ML_m$  одержані на приладі "Escalab-5" (анод — Al, зовнішній стандарт  $E_{3B}$  ( $C1s = 285$  eV) за відомими методами [44].

Аналіз результатів, які характеризують зно-