

# ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ХИМИИ ИЗ ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

**В.В. Семенов**

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия*

В работе суммированы сведения об узком классе поликонденсированных систем, известных как органо-неорганические гибридные материалы, в которых частицы металлокомплексов внедрены в кремнийоксидную матрицу. Представлены частицы только одного типа – координационные соединения кобальта, хрома, неодима, эрбия и иттербия. Эти материалы получают золь-гель процессом из молекулярных предшественников, которые подвергаются неорганической полимеризации, называемой гидролитической поликонденсацией. Представлены основные сведения о золь-гель процессах. Рассмотрены типы и свойства наиболее распространенных золь-гель мономеров и олигомеров, способы получения металлосодержащих гелей, сделано общее представление о золь-гель процессах, перечислены сферы применения получаемых материалов. Синтезы силоксановых, карбонатных и карбонатно-силоксановых кобальткарбонильных гелей основаны на реакции гомолекулярного диспропорционирования октакарбонила дикообальта под действием 3-аминопропилтриэтоксисилана, пиридина и диметилформамида. Ряд кремнийорганических аминных гелей получен из 3-аминопропилтриэтоксисилана, хлоридов кобальта(II), хрома(III) и триэтоксисилана. Из кремнийорганических аминных комплексов получены золь-гель пленки, содержащие кобальт, хром и неодим, измерены и интерпретированы их электронные спектры поглощения, показаны превращения, происходящие при абсорбции кислорода и хлористого водорода, измерены нелинейно-оптические свойства. Кремнийорганические амидофосфаты синтезированы взаимодействием 3-аминопропилтриэтоксисилана с бис(диметиламино)хлорфосфатом и дифенилхлорфосфатом. На их основе получены комплексы эрбия и иттербия, измерены их спектры поглощения и испускания. Приведены два примера иммобилизации металлокомплексов на поверхности высокопористого гидридполисилоксана и лепидоидного силоксена.

*Ключевые слова:* органоалкоксисиланы, гибридные органо-неорганические соединения, золь-гель процессы, 3-аминопропилтриэтоксисилан, координационные соединения, кобальт, хром, неодим, эрбий, иттербий, кобальткарбонильные гели, гидридполисилоксан, силоксен.

*Светлой памяти  
академика М.Г. Воронкова  
посвящается*

## 1. Основные представления о золь-гель процессах

### 1.1. Понятия и термины

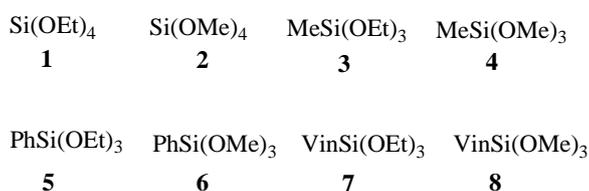
Термины «золь-гель технология», «золь-гель полимеризация», «золь-гель мономер» и т. д. используются для описания процессов, в которых истинный раствор мономера становится вначале золем, а затем подвергается дальнейшей полимеризации и переходит в гель, т. е. становится жесткой, пористой массой [1–5]. Золь – это дисперсия коллоидных частиц (с диаметром от 1 до 100 нм) в жидкости, а гель – взаимопроникающая гибкая сетка с субмикронными порами и полимерными цепочками, длиной больше, чем 1 микрон. Золь-гель техника представляет собой один из самых распространенных способов создания органо-неорганических гибридных материалов. Термин «гибрид» свидетельствует о том, что в полученном материале присутствует как органическая, так и неорганическая составляющие. Органо-неорганические гибриды принято подразделять на два основных класса в зависимости от наличия или отсутствия химической связи между органической и неорганической частями [5–7]. Материалы, в которых они ковалентно связаны друг с другом и неорганическая часть представляет собой силикат, называются «ормосилами»

## Химия элементоорганических соединений

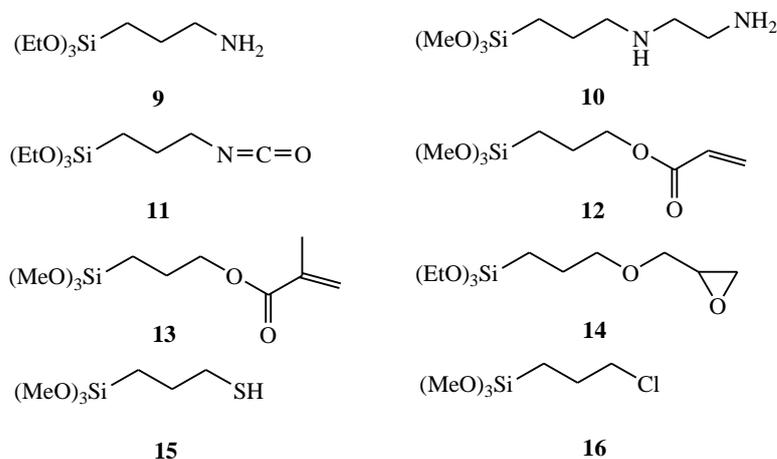
(«ORMOSIL» – ORganically MOdified SILicates). Более широкий термин «ормокеры» («ORMOCERS» – ORganically Modified CERamics) используется для обозначения материалов с различными (т. е. не только кремнийоксидными) неорганическими матрицами. «Керамеры» («CERAMERS» – ceramics modified with polymers) представляют собой модифицированные органическими полимерами неорганические матрицы. Гибриды без ковалентного связывания между органическими и неорганическими частями называются «нанокompозитами». Данный термин обозначает степень сочетания частей в нанометрической шкале.

### 1.2. Исходные продукты

Наиболее дешевыми и распространенными исходными соединениями для золь-гель технологий [1–5] являются соединения кремния – алкоксиды  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и  $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ . Среди них наиболее доступны этокси- и метоксипроизводные с  $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Vin}$ : тетраэтоксисилан (ТЭОС) **1**, тетраметоксисилан **2**, метилтриэтоксисилан **3**, метилтриметоксисилан **4**, фенилтриэтоксисилан **5**, фенилтриметоксисилан **6**, винилтриэтоксисилан **7**, винилтриметоксисилан **8**:



В качестве карбофункциональных кремнийорганических мономеров обычно используют серию продажных препаратов, имеющих функциональную группу в положении 3 органического радикала – 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) **9**, [3-(2-аминоэтиламино)пропил]триметоксисилан **10**, 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан **11**, 3-акрилоилоксипропилтриметоксисилан **12**, 3-метакрилоилоксипропилтриметоксисилан **13**, 3-глицидилоксипропилтриэтоксисилан **14**, 3-меркаптопропилтриметоксисилан **15**, 3-хлорпропилтриметоксисилан **16**:



Весьма популярными производными являются алкоксиды  $\text{R}^{\text{F}}\text{-Si}(\text{OR})_3$  с перфторированными органическими радикалами  $\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m$ - ( $n = 0-7$ ,  $m = 1-3$ ),  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_2)_2$ - ( $n = 2-3$ ,  $m = 2-3$ ), которые дают возможность формирования покрытий с повышенными гидрофобными свойствами и низкими значениями показателя преломления. Из всех алкоксидов кремния тетраэтоксисилан **1** (ТЭОС) является наиболее доступным и дешевым препаратом. Промышленность выпускает его в больших количествах в едином процессе синтеза с этилсиликатом (частично гидролизированным ТЭОС) – одним из самых крупнотоннажных продуктов химии кремния. В качестве модифицирующих добавок в золь-гель процессах используются также диалкоксидиорганосиланы  $(\text{RO})_2\text{SiR}_2$ .

Хлориды кремния  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{RSiCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si-Z-SiCl}_3$  и др. также относятся к классу золь-гель мономеров. Они отличаются от алкоксидов существенно большими скоростями гидролиза и выделением больших количеств хлористого водорода. Образование агрессивной среды и небольшие

возможности регулирования реакции гидролитической поликонденсации служат основной причиной более редкого использования хлоридов кремния в осуществлении процессов «тонкого синтеза» органо-неорганических гибридов. Гидриды кремния  $\text{RSiH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{Si-Z-SiH}_3$  и др. еще реже используются в золь-гель процессах. При этом расщепление связей Si-H осуществляется в присутствии оснований или нуклеофилов.

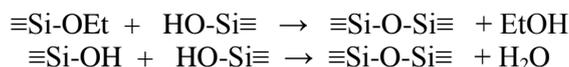
### 1.3. Условия проведения золь-гель процессов и типы получающихся материалов

Методами золь-гель химии могут быть получены 5 основных типов конечных материалов (высушенных гелей или ксерогелей): порошки с различными параметрами пористости, пленки, монолитные стекла, аэрогели, мезопористые кремнеземы. Свойства получающегося конечного материала зависят от химического строения мономера и от условий проведения золь-гель полимеризации. Рассмотрим данный процесс на примере гидролитической поликонденсации простейшего мономера, каковым является тетраэтоксисилан.

Гидролиз осуществляется посредством прибавления воды к раствору ТЭОС в органическом растворителе, чаще всего в этаноле:



Промежуточными продуктами являются этоксисиланолы, которые, конденсируясь, выделяют воду и этиловый спирт. При этом происходит образование дисилоксановых связей и наращивание полисилоксановых цепей:



Реакции гидролиза и поликонденсации катализируются кислотами, основаниями или нуклеофилами (например,  $\text{F}^-$ ). При катализе кислотой вначале происходит быстрое протонирование OR или OH групп, а в присутствии оснований атом кремния атакуется гидроксид или силанольными анионами. Считается, что пятикоординированные интермедиаты образуются в обоих случаях. Для нуклеофильного катализа доказано образование как пяти-, так и шестикоординированного переходных состояний. В условиях катализа кислотами гидролиз протекает медленно, на ранних стадиях образуются линейные молекулы с малой степенью сшивки. Затем полисилоксановые цепи переплетаются, образуют разветвления, и происходит образование геля. При катализе основаниями гидролиз протекает быстро, образуются разветвленные кластеры, которые не проникают друг в друга, т. е. ведут себя как отдельные частицы. Образование геля наступает вследствие связывания кластеров за счет реакций конденсации.

Когда полисилоксановые молекулы становятся достаточно большими, они начинают вести себя как коллоидные частицы или золь. Затем частицы золя связываются с образованием протяженной трехмерной (3D) сетки, вязкость системы резко увеличивается, образуется твердый объект, воспроизводящий форму сосуда. Пространство между связанными частицами в геле заполнено молекулами спирта и воды. Получающийся продукт называется алкогелем. Алкогели, синтезированные при катализе кислотами, часто бывают прозрачными, при катализе основаниями – непрозрачными.

Способ удаления растворителя и воды из взаимопроникающих пор 3D-сетки в алкогеле существенным образом влияет на свойства получающегося продукта. Обычная сушка выпариванием дает ксерогель, в то время как сверхкритическая сушка дает аэрогель [8–9]. Удаление растворителя обычной сушкой приводит к разрушению сетки и дополнительному сшиванию непрореагировавших OH или OR групп. При выпаривании внешне монолитный алкогель подвергается усадке и распадается на отдельные частицы, свойства которых зависят от использованного катализатора. При кислотном катализе и медленном гидролизе образуются мелкопористые ксерогели с высокой плотностью. Диаметр сконденсировавшихся частиц двуокиси кремния и пор меньше длины волны видимого света, поэтому получающиеся частицы высушенного геля часто бывают прозрачными и имеют вид размолотого стекла. В специально подобранных условиях возможно получение монолитных нерастрескивающихся стекол. Обычно это достигается медленным удалением растворителя из алкогеля и использованием некоторых добавок. Все-таки эта задача – получение прозрачных монолитных стекол – считается наиболее трудной по сравнению с получением порошкообразных и пленочных материалов.

Осушка гелей, полученных при катализе основаниями, вызывает меньшую деформацию крупных разветвленных полимерных молекул в результате удаления растворителя. Это приводит к более упорядоченной упаковке индивидуальных частиц, окруженных большими пустотами. Ксерогели, полученные при основном катализе, состоят из связанных частиц  $\text{SiO}_2$  микронных размеров, разделенных крупными порами. Частицы упакованы менее плотно, чем в ксерогелях, полученных кислотным катализом. Лучи видимого света отражаются от поверхности крупных частиц, ксерогель становится непрозрачным.

Формирование пленочных покрытий осуществляется посредством нанесения золя на поверхность подложки. Переход золя в гель и условия осушки в тонких слоях представляются более благоприятными для получения прозрачных нерастрескивающихся пленок. В то же время условия получения и степень созревания золя оказывают определяющее влияние на качество покрытия [10]. При получении прозрачных стекол и пленок используются [1] модифицирующие (пластифицирующие) добавки, предотвращающие помутнение и растрескивание (DCCA – drying controlchemical additive). Одной из таких добавок является диметилформамид.

Аэрогели [8–9], полученные сверхкритической экстракцией (обычно используется жидкий  $\text{CO}_2$ ), отличаются высокой пористостью и очень малой плотностью. Эти качества позволили, например, использовать их в космических кораблях в качестве сборников космической пыли.

В последнее время в золь-гель технологиях начал широко использоваться новый способ получения двуокиси кремния с высокоупорядоченной структурой – так называемых мезопористых кремнеземов [6, 7, 11]. Фигурирующая в названиях аббревиатура МСМ означает «мицеллярно-контролируемые материалы» (micellar-controlled materials) и принадлежность к продукции фирмы Мобил (Mobil composition of matter), разработавшей методы их получения. Кремнеземный остов формируется из алкоксида кремния в эмульсии вокруг поверхности мицеллы. В качестве вспомогательных реагентов, определяющих размеры и форму мицелл, используют разнообразные поверхностно-активные вещества (наиболее часто цетилтриметиламмоний бромид и серию полиэтилен-, полипропилен- и смешанных поли(этилен)(пропилен)гликолей). Удаление растворителя и последующий отжиг на воздухе приводит к образованию высокоупорядоченной двуокиси кремния с контролируемой пористостью: МСМ-41 – гексагональная симметрия, МСМ-48 – кубическая симметрия. Размеры пор составляют от 1,5 до 10 нм, а для семейства мезопористых кремнеземов SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) – 9–30 нм. Весьма активно мезопористые кремнеземы используются в качестве катализаторов [12].

### 1.4. Способы получения металлосодержащих гелей

Включение атомов переходного металла в структуру органосиликатов может осуществляться различными способами. Наиболее изученными являются методы, основанные на взаимодействии алкил(арил)силиконатов натрия с хлоридами и органохлорсиланов с ацетатами металлов [13–15]. Металлосилоксановые гели получают также согидролизом алкоксидов кремния и металла [16–18] или негидролитическим способом – термически инициированными реакциями хлоридов и алкоксидов  $\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{MCl}_n$ ,  $\text{SiCl}_4 + \text{M}(\text{OR})_n$ ,  $\text{SiCl}_4 + \text{MCl}_4 + \text{ROR}$  [19–21]. Гели данного вида состоят из структурных фрагментов Si-O-Si и Si-O-M [13–16]. Существенно отличающийся от металлосилоксановых тип гелей получается при гидролизе кремнийорганических комплексов с периферийными триалкоксисилильными группировками  $[(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-L}]_n\text{M}$ . Ближайшее окружение атома металла составляют органические группы (лиганды L), которые отделяют его от силикатной матрицы. Гели этого класса не содержат связей Si-O-M и состоят из структурных фрагментов Si-O-Si и Si-( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub>-L-M. Они представляют собой координационные соединения, «закапсулированные» в органосиликатную матрицу [22–29]. Тип матрицы и содержание металла легко регулируются разбавлением комплексного соединения соответствующим алкоксидом. Чаще других используются тетраэтокси- и тетраметоксисиланы. Гидролиз обычно производится действием соляной кислоты на раствор координационного соединения в  $\text{Si}(\text{OR})_4$ . Высушенные термообработанные гели используются в качестве гетерогенных катализаторов. Их каталитические свойства можно изменять, производя пиролиз в атмосфере аргона, кислорода или водорода [22–23].

Обычно вначале синтезируют мономер, молекула которого содержит устойчивый комплекс, связанный с триалкоксисилильной группой, а затем производят гидролитическую поликонденсацию. Возможен и обратный вариант, когда катион металла вводится в уже сформированный гель посредством обработки его солью данного металла.

Наличие лигандообразующей группы у атома кремния позволяет ввести заданное количество металла как в исходный мономер, так и в получающийся гель. Соотношение кремний : металл определяется только структурой мономера и не изменяется в процессе гидролиза. Это обстоятельство позволяет преодолеть одну из основных трудностей получения металлосодержащих гелей методом соосаждения, заключающуюся в большой разнице скоростей гидролиза тетраалкоксисилана и алкоксида металла. Большие скорости гидролитической поликонденсации последних по сравнению с  $\text{Si}(\text{OR})_4$  приводят к преждевременному выпадению оксидов металлов из растворов, в то время как смешанные структуры со связями  $\text{SiOM}$  не успевают образоваться.

### 1.5. Практические приложения золь-гель технологии

Заместитель R в золь-гель мономере  $\text{RSi}(\text{OEt})_3$  определяет органическую составляющую гибридного материала. Гидролиз и согидролиз с ТЭОС позволяют ввести в состав ксерогеля если и не любую органическую группу, то очень многие из известных. Определяющими факторами являются в данном случае возможность получения триалкоксиорганосилана и устойчивость связи кремний – углерод по отношению к воде в присутствии электрофильных или нуклеофильных катализаторов. Возможности метода существенно расширяются при введении двух и более триалкоксисилильных групп в молекулу органического соединения, т. е. переход, например, к производным типа  $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ . Поскольку суммарная функциональность соединения увеличивается, становится возможным получать пространственно сшитые структуры из мономеров типа  $(\text{EtO})_2\text{MeSi-R-Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_2\text{MeSi-R-SiMe}(\text{OEt})_2$ ,  $(\text{EtO})_2\text{MeSi-R-SiMe}_2(\text{OEt})$ . Выбор органической группы определяется целевыми свойствами конечного продукта. Если заместитель R является фрагментом мономера, возможны две последовательности осуществления процесса: гидролиз – полимеризация и полимеризация – гидролиз. Данными методами получены многие гибриды органических и неорганических полимеров.

Процессы золь-гель техники можно условно разделить на три категории: 1) крупномасштабные, хорошо освоенные и достаточно давно используемые в народном хозяйстве с большим расходом промышленных мономеров и олигомеров; 2) относительно новые, требующие сравнительно небольших расходов мономеров или олигомеров; 3) поисковые работы в области получения новых исходных соединений для золь-гель процессов и новых перспективных материалов.

Масштабы использования золь-гель техники в промышленности можно показать на примере широко используемого в металлургии и машиностроении способа прецизионного литья [30–31] по выплавляемым моделям. Его основу составляют этилсиликат, мелкодисперсный кварцевый порошок и более грубые дисперсии двуокиси кремния (речной песок). Выполненную из парафина деталь последовательно обмакивают в три ванны с дисперсиями кварца и речного песка разного помола, наращивая таким образом прочную керамическую оболочку на поверхности, после чего выплавляют парафин и заливают в образовавшуюся полость жидкий металл. Расход этилсиликата в литейном производстве составляет сотни тысяч тонн в год. Модификация этого способа заключается [32] в замене этилсиликата на водные растворы стабилизированных золь-гелей диоксида кремния. Последние нашли также применение [32] в текстильной промышленности, производстве бумаги, теплоизоляционных материалов и гетерогенных катализаторов.

Некоторые типы кремнийорганических лаков, выпускаемых промышленностью, представляют собой [33] смесь кремнийсодержащих золь-гель олигомеров, отверждающихся в тонком слое под действием влаги воздуха до твердых прозрачных фото- и термостойких покрытий. В больших количествах золь-гель олигомеры расходуются в нефтедобывающей промышленности [34, 35] для предотвращения обводнения скважин и увеличения их нефтеотдачи.

К процессам средних масштабов можно отнести созданные в СССР технологии синтеза высокоочищенной двуокиси кремния из ТЭОС для волоконной оптики [36], многочисленных изделий из высокотемпературной керамики [37], рафинирующих агентов для адсорбционной очистки мышьяка [38], а также производство кремнеземных гелей для медицины, в частности:

– гидрогелей с восстанавливающими и ранозаживляющими свойствами, получаемых из алкоксидов кремния и полиэтиленгликолей [39];

– диоксида кремния для клинического применения [40] в комплексной терапии инфекционных заболеваний, в хирургии, стоматологии, акушерстве, гинекологии.

## Химия элементоорганических соединений

Функционализированные гибриды [41] используются в процессах экстракции и разделения редких металлов, очистки газов от вредных органических примесей и сточных вод от вредных металлов.

В настоящее время продолжают активные поиски получения методами золь-гель химии гибридных нанокмозитов, содержащих различные полисахариды и ферменты [42], а также материалов с фото- и электролюминесцентными [43, 44], светоотражающими [45, 46], светопреобразующими [47, 48], сенсорными [10, 49], нелинейно-оптическими [50–52], фоторефрактивными [53], фотохромными [54], лазерными свойствами [55]. Очень активно исследуются возможности гибридных материалов в создании новых гетерогенных катализаторов [56], и в частности на основе наночастиц металлов, инкорпорированных в органосиликатные матрицы [57]. Методом золь-гель химии создаются фотонные кристаллы [58], ионопроводящие мембраны для водородной энергетики [59], новые термо- и фотостойкие красители и лаки [33]. Люминофоры могут быть инкорпорированы в золь-гель матрицы [42–44] без предварительной функционализации или посредством введения в молекулу триалкоксисилильной группы. Создание светоотражающих покрытий (например, на лазерных кристаллах) основано на использовании фторкремнийорганических золь-гель мономеров [45], отверждающихся в тонком слое до прозрачной пленки с низким показателем преломления (до 1,302). Во втором способе [46] используется золь ТЭОС-ПАВ, дающий после отверждения и выжигания органической части мезопористое кремнийоксидное покрытие. Пониженное значение показателя преломления (до 1,20) достигается за счет сильного «разбавления» материала воздухом, заполняющим мелкие поры, размеры которых меньше длины волны видимого света. Необходимость проведения операции отжига позволяет наносить покрытия только на высокотемпературные материалы. В солнечной энергетике светопреобразующие материалы – европий- и тербийсодержащие ормосилы – используются в виде покрытий [47, 48] на фотовольтаических ячейках. Сведения о кремнийорганических ионообменных и комплексобразующих сорбентах представлены в работе [60].

### 2. Силоксановые, карбонатные и карбонатно-силоксановые кобальткарбонильные гели

#### 2.1. Силоксановые кобальткарбонильные гели

Метод получения новых гексааминных кобальтсодержащих кремнеземных стекол и порошков [61–63] основан на реакции гомомолекулярного диспропорционирования октакарбонила дикообальта [64, 65] под действием 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и последующем со-гидролизе образующегося гекса(3-аминопропилтриэтоксисилан)кобальт(II)бис(тетракарбонилкобальтата) с избытком АПТЭС, ТЭОС, MeSi(OMe)<sub>3</sub> или PhSi(OMe)<sub>3</sub> (схема 1).

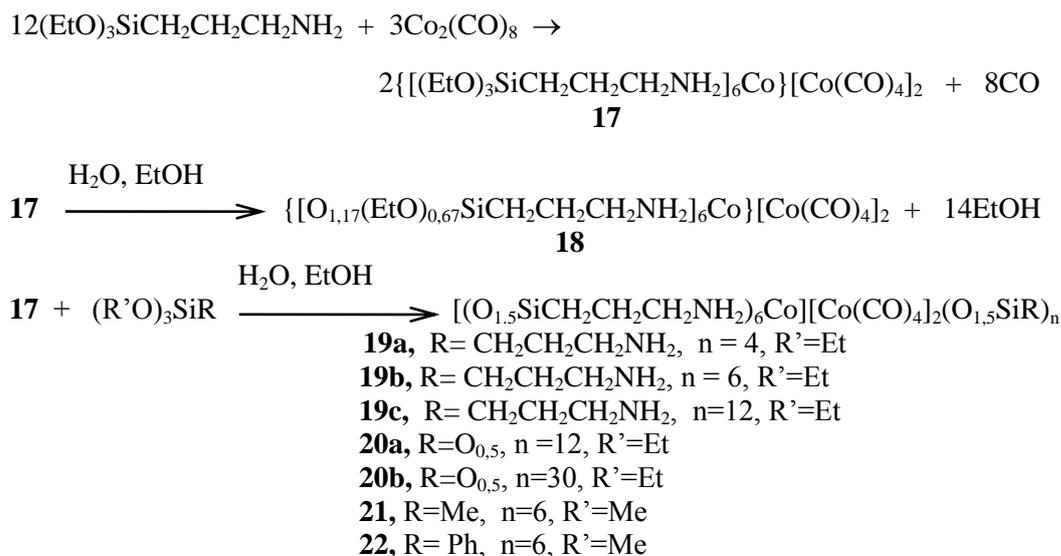


Схема 1. Получение гексааминных кобальткарбонильных кремнеземных гелей

Комплекс **17** представляет собой чувствительную к кислороду и влаге красную жидкость, растворимую в бензоле, эфире,  $\text{CHCl}_3$ , ТГФ и плохо растворимую в гексане. Гидролиз **17** дистиллированной водой не приводит к образованию геля. Удаление спирта из реакционной смеси дает комплекс **18** (прозрачные коричневые гранулы), содержащий остаточные этоксигруппы. Прибавление небольшого избытка воды к раствору **17** в АПТЭС (молярное соотношение **17**:АПТЭС = 1:4, 1:6, 1:12) приводит к образованию геля через 10–12 ч. Удаление спирта дает стекловидные непористые сиреневые стекла **19a-c**. Согидролиз **17** с ТЭОС (молярное соотношение 1:12 и 1:30) приводит к быстрому образованию меловидных пористых гелей **20a** и **20b**. Процесс гелеобразования в случае **21** и **22** завершается за 12–15 ч. Ксерогели **21** и **22** имеют вид прозрачных коричневых стекол. Получение комплекса **17** при атмосферном давлении в аргоне сопровождается выделением только 0,8 моля СО вместо 8 молей, как это следует из схемы 1. Около 90 % СО расходуется в реакции с аминогруппами, при этом образуются амидогруппы, которые входят в координационную сферу  $\text{Co(II)}$  так же, как и  $\text{NH}_2$ -лиганды. Если проводить реакцию октакарбонила дикобальта с АПТЭС в вакууме при периодическом удалении выделяющегося СО, то можно получить комплекс **17**, обогащенный  $\text{NH}_2$ -лигандами.

В ИК-спектрах продуктов **17–22** имеются полосы поглощения 2000–1965 и 1870  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к аниону  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , 1140–1000  $\text{cm}^{-1}$  – к группировке Si-O-Si, 3450–3010  $\text{cm}^{-1}$  – к связи N-H в аминных и (или) амидных лигандах. Полосы 1115, 1075, 950 и 775  $\text{cm}^{-1}$  в спектре **17** относятся к фрагментам  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ . Широкая полоса в области 2730–2500  $\text{cm}^{-1}$  указывает на присутствие групп  $-\text{NH}_3^+$  в соединениях **18–20**. Последние появляются в результате частичного разложения водой комплекса **17**, которое протекает с образованием  $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ . Гидрид тетракарбонилкобальта представляет собой сильную протонную кислоту и взаимодействует с АПТЭС, давая фрагменты  $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . Таким образом, продукты **18–22** наряду с основной структурой  $\{[(\text{O}_{1,5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_6\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2\}$  содержат группировки с амидными заместителями  $\{(\text{O}_{1,5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n[\text{O}_{1,5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{O})\text{H}]_{6-n}\text{Co}\}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , а продукты **18–20** содержат также кобальткарбонильные анионы, нейтрализованные не катионом  $\text{Co}^{++}$ , а аммонийным катионом  $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ . При использовании в реакции согидролиза  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  и  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  в ИК-спектрах ксерогелей имеются полосы поглощения групп Si-Me (1255,760  $\text{cm}^{-1}$ ) и Si-Ph (3060–3000, 730, 690  $\text{cm}^{-1}$ ) и не содержится полос аммонийного катиона  $-\text{NH}_3^+$ .

Твердофазный спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ксерогелей состоит из трех широких линий резонансного поглощения –66, –79 и –82 м. д., которые относятся соответственно к фрагментам  $\text{R}(\text{R}'\text{O})_2\text{SiO}$  ( $\text{T}_1$ ),  $\text{R}(\text{R}'\text{O})\text{SiO}_2$  ( $\text{T}_2$ ) и  $\text{RSiO}_3$  ( $\text{T}_3$ ),  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Me, Ph;  $\text{R}' = \text{Et}$ , Me. Таким образом, в ксерогелях присутствуют все три Т-структуры, которые могут образоваться при гидролизе органотриалкоксисилонов. Отсутствие сигнала в области –90...–110 м. д. свидетельствует о том, что группировок  $\text{SiO}_4$  в продуктах нет. Следовательно, расщепления связей Si-C в процессе гидролиза не происходит. Из данных элементного анализа следует, что брутто-формула получающихся соединений имеет вид  $\{[(\text{EtO})\text{OSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_6\text{Co}\}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{O}_{1,5}\text{SiR}]_n$ .

Стекловидные соединения **18**, **19a**, **b** оказались непористыми, что следует из практически одинаковых значений эффективных и кажущихся плотностей, а также из отсутствия пика десорбции азота при определении удельных поверхностей этих материалов методом БЭТ. Меловидные ксерогели **20a,b** имеют невысокие значения (12–28  $\text{m}^2/\text{g}$ ) удельных поверхностей, соизмеримые с поверхностью (36  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ксерогеля, синтезированного из АПТЭС и ТЭОС. Плотность стеклообразных соединений **18**, **19a**, **b** изменяется в пределах 1,4–1,8. Эффективные плотности меловидных пористых ксерогелей **20a**, **b** различаются незначительно, в то время как кажущиеся – существенно. Эффективная пористость, удельный эффективный объем пор и удельная поверхность соосажденных ксерогелей **20a**, **b** увеличиваются при разбавлении комплекса **17** тетраэтоксисилоном от 1:12 до 1:30.

Термическое разложение было изучено для соединений **19**, **21**, **22**. Ксерогель **19a** не теряет прозрачности при нагревании до 150 °С. Существенных изменений в ИК-спектре не происходит в области 150–200 °С, значительные изменения наблюдаются при 250 °С. Интенсивность полос, относящихся к валентным и деформационным колебаниям СО-групп кобальткарбонильного аниона, сильно уменьшается. То же самое происходит и с полосами поглощения  $\nu(\text{N-H})$  в области 3500–3100  $\text{cm}^{-1}$ , а поглощение в области 2800–2500  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}_3^+$ ) исчезает полностью после термообработки при 250 °С. В то же время интенсивность полос валентного колебания Si-O-Si

1110 и 1070  $\text{cm}^{-1}$  увеличивается. Газовая фаза, образующаяся при пиролизе в интервале температур 200–250  $^{\circ}\text{C}$ , состоит из  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Повышение температуры от 150 до 250  $^{\circ}\text{C}$  сопровождается резким увеличением объема выделяющихся газов (от 0.75 до 9.2 моля на 1 моль ксерогеля). Соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CH}_4$  после нагревания при 150, 200 и 250  $^{\circ}\text{C}$  составляет соответственно 27:73:0, 14:86:0, 33:45:22. Нагревание до 500  $^{\circ}\text{C}$  приводит к полному исчезновению кобальткарбонильных,  $\text{NH}$ - и  $\text{CH}$ -фрагментов. ИК-спектр продукта содержит только две полосы поглощения в области 1150–1000  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к силоксановому остову.

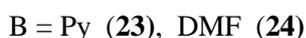
Состав продуктов, получающихся при нагревании, зависит от типа ксерогеля. Так, соотношение этан:этилен:пропан:пропилен:изобутилен составляет для соединения **19b** 9:69:6:0:16 при нагревании 2 ч при 300  $^{\circ}\text{C}$ , а для **6** соответственно 10:4:16:14:56. Разница обусловлена, по-видимому, различным каталитическим действием твердых продуктов пиролиза в реакции Фишера – Тропша между  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , которые выделяются в результате термического разложения ксерогелей. Содержание кристаллических фаз в твердых продуктах зависит от типа исходного ксерогеля и от условий пиролиза. Во всех случаях образуется аморфный кремнезем, который может содержать элементный кобальт в двух кристаллических модификациях, а также его оксиды и карбид. Нагревание ксерогелей до 600  $^{\circ}\text{C}$  в потоке аргона приводит к сильному возрастанию удельных поверхностей образцов **21** и **22**.

### 2.2. Карбонатные кобальткарбонильные гели

#### 2.2.1. Получение карбонатных кобальткарбонильных гелей

Синтез силоксановых гелей из комплекса **17** при действии воды представляет собой традиционный способ получения такого рода соединений. Несколько необычным является образование карбонатных гелей из кобальткарбонильных комплексов [66] не посредством гидролиза, а действием атмосферного кислорода. Такого рода процессы представляют особый интерес, поскольку из огромного числа координационных соединений переходных металлов октаэдрические комплексы кобальта(II) обладают наиболее ярко выраженной способностью к обратимому связыванию кислорода [67]. Полифункциональное кремнийорганическое обрамление комплекса **17** (18 этоксигрупп у 6 атомов кремния) делает его весьма способным к образованию гелей с тетраэтоксисиланом и органоалкоксисиланами. Это позволяет регулировать свойства органосиликатной матрицы. Сочетание указанных качеств создает предпосылки для разнообразных применений полученных материалов и, в том числе для изготовления гетерогенных катализаторов [68], ферромагнитных пленок [69] и аккумуляторов-переносчиков кислорода. В данной главе представлены результаты исследования процессов образования гелей и пленок из комплекса **17** и его пиридинового (Py) и диметилформамидного (DMF) аналогов.

Бескремниевые аналоги комплекса **17** – гекса(пиридин)кобальт(II)бис(тетракарбонилкобальтат) **23** и гекса(диметилформамид)кобальт(II)бис(тетракарбонилкобальтат) **24** получали действием соответственно пиридина или диметилформамида на октакарбонил дикообальта [66]:



Они представляют собой неустойчивые на воздухе порошки рыжего (**23**) или светло-вишневого (**24**) цвета, нерастворимые в диэтиловом эфире и хорошо растворяющиеся в ацетонитриле или лигандообразующих растворителях.

Образование гелей из концентрированных растворов комплекса **17** при действии воды происходит за счет гидролитической конденсации триэтоксисилильных групп. Высушенные гели представляют собой окрашенные монолитные непористые стекла и содержат как гекса(аминоамидные), так и кобальткарбонильные группы. В данном случае мы наблюдали образование гелей из комплексов **17**, **23**, **24** при длительном выдерживании на воздухе их разбавленных растворов в ацетонитриле, диэтиловом эфире, тетрагидрофуране и лигандообразующих растворителях. Застуднение раствора комплекса **17** в  $\text{MeCN}$  с 0,047 моль/л наблюдается через 20 ч, а с 0,016 моль/л – через 5 сут. Получены прозрачные фиолетовые гели. Разложение комплекса **23** под действием

кислорода сопровождается медленным выделением газа и образованием геля. Однако через 30 ч в ИК-спектре раствора соединения **23** в MeCN была зафиксирована интенсивная полоса поглощения  $1870\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о сохранении основного количества анионов  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . При концентрации комплекса  $0,087\text{ моль/л}$  темно-коричневый гель получается через 6 сут, в более разбавленных растворах ( $0,007\text{--}0,040\text{ моль/л}$ ) – через 4 сут. В приблизительно одинаковых условиях образование ярко-фиолетового геля из комплекса **24** происходит в 2 раза быстрее, чем из комплекса **23**. Объем сосуда и растворитель оказывают большое влияние на время застудневания. В больших объемах гели получаются быстрее, чем в малых, что связано со скоростью поглощения кислорода. В лигандообразующих растворителях наблюдается сильное торможение гелеобразования, а в случае комплекса **23** получить гель из его раствора в пиридине не удается даже через 30 сут. Очень медленно получается гель из комплекса **17** в ТГФ и не получается в ацетоне. Ацетонитрил, выделяющийся в процессе созревания гелей, содержит соединения-лиганды: 3-аминопропилтриэтоксисилан, пиридин, диметилформамид. Высушивание гелей в вакууме приводит к катастрофическому сокращению объема и образованию небольших количеств крупнозернистых порошков сиреневого, синего, черного или коричневого цвета. Лиогели **23**, **24** быстро растворяются в кислотах (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , AcOH), давая прозрачные желтые или коричневые растворы. Ксерогели не растворяются и не набухают в ацетонитриле и лигандообразующих растворителях. После застудневания лиогели полностью теряют текучесть, остаются прозрачными, не дают опалесценции и не образуют конуса Тиндаля. Следовательно, их можно отнести к связнодисперсным системам.

### 2.2.2. Механизм образования карбонатных гелей

Методом ИК-спектроскопии было изучено поведение на воздухе растворов и тонких слоев комплексов **17**, **23**, **24**. Устойчивость их зависит как от типа лиганда В, так и от условий, в которых происходит поглощение кислорода. В тонком слое на пластине из КВг разложение протекает быстрее, чем в ацетонитриле. Известно [70], что координационные соединения  $[\text{CoV}_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  растворяются в воде без разложения, а гидрид тетракарбонилкобальта в водных растворах более устойчив, чем в органических растворителях, в конденсированном состоянии или в газовой фазе [71]. Следовательно, главная причина разложения таких комплексов заключается не в действии влаги воздуха, а в действии кислорода. Абсорбция кислорода комплексами **17**, **23**, **24** отчетливо наблюдается при работе с их разбавленными растворами в органических средах. Окраска комплекса **17** в бензоле при доступе воздуха быстро изменяется от зеленой до красно-фиолетовой, в ацетонитриле медленно от фиолетовой до розово-фиолетовой. Желтые растворы комплексов **23**, **24** в MeCN быстро становятся коричневыми при контакте с воздухом.

Жидкий комплекс **1** при отверждении на воздухе за 20 ч превращается в тонкие зеленовато-серые чешуйки (тонкий слой), или во вспученную твердую темную массу (толстый слой). Концентрированные растворы комплексов **23**, **24** в ацетонитриле дают коричневый **23** или светло-сиреневый **24** твердые слои. Во всех случаях наблюдаются очень сильные изменения ИК-спектров после разложения комплексов, которые заключаются в следующем: полностью исчезают полосы поглощения кобальткарбонильного аниона  $2000$  и  $1870\text{ см}^{-1}$ , появляются полосы поглощения гидроксильных групп в области  $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , особенно интенсивные для комплексов **23** и **24**, появляется сильное поглощение в области  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , в спектре соединения **17** появляется слабая силоксановая полоса  $1050\text{ см}^{-1}$ , в то время как полосы  $1080$ ,  $950$  и  $780\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие группам SiOEt, остаются сильными. ИК-спектры ксерогелей и продуктов разложения комплексов в пленках во многом идентичны.

Известно [72], что  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  под действием кислорода превращаются в  $\text{CoCO}_3$ , CO и  $\text{CO}_2$ . Окисление  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  кислородом в нонане приводит к образованию  $\text{CoCO}_3$ , CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , CO и  $\text{CO}_2$  [73]. Наблюдаемая трансформация ИК-спектров свидетельствует в пользу накопления основного карбоната кобальта  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{CoO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  при разложении кобальткарбонильных анионов. Для подтверждения этого были получены  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{CoO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [74] и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [75], записаны их ИК-спектры, проведены реакции с диметилформамидом и 3-аминопропилтриэтоксисиланом. ИК-спектр  $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{CoO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  содержит две широкие интенсивные полосы поглощения в области  $3500\text{--}3000$  (O-H) и  $1550\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и практически идентичен ИК-спектрам продуктов разложения комплексов **23** и **24** на воздухе. В отличие от этого ИК-спектр

## Химия элементоорганических соединений

$\text{Co}(\text{OH})_2$  состоит из острой полосы поглощения  $3600 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{OH}^-$ ), двух широких полос  $500$  и  $450 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Co-O}$ ) и не имеет аналогии со спектрами продуктов разложения комплексов **23** и **24** в пленках или ксерогелей, полученных из этих комплексов на воздухе в растворе  $\text{MeCN}$ .

На фоне интенсивных полос поглощения групп  $\text{OH}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  полосы поглощения органических фрагментов в ИК-спектрах ксерогелей (полученных из комплексов **23** и **24**) малоинтенсивны. Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что значительная часть лигандного окружения катионов  $\text{Co}(\text{II})$  переходит в ксерогели и не удаляется при нагревании их в вакууме или при промывании диэтиловым эфиром. Следовательно, лиогели и ксерогели содержат катионы  $[\text{CoB}_6]^{2+}$ , которые обеспечивают их интенсивную окраску. Наличие в дисперсионной среде (ацетонитриле) соединений – лигандов говорит о том, что гелеобразование сопровождается частичным вытеснением лигандов растворителем. Расчеты состава ксерогелей соответствуют данным элементного анализа только в том случае, если часть лигандов в  $[\text{CoB}_6]^{2+}$  заменить на  $\text{MeCN}$  или  $\text{Et}_2\text{O}$ . Для ксерогелей, полученных из комплексов **17**, **23**, **24**, может быть предложена формула  $[\text{CoB}_x\text{S}_y](\text{OH})_2 \cdot 2[\text{CoCO}_3 \cdot 2\text{CoO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ : **17**,  $\text{B} = (\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{S} = \text{MeCN}$ ,  $x=3$ ,  $y=3$ ; **17**,  $\text{B} = (\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{S} = \text{Et}_2\text{O}$ ,  $x=2$ ,  $y=4$ ; **23**,  $\text{B} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $x = 3$ ,  $y = 3$ ; **24**,  $\text{B} = \text{HC}(\text{O})\text{NMe}_2$ ,  $\text{S} = \text{MeCN}$ ,  $x = 2$ ,  $y = 4$ .

Лигандный обмен в гексааминных или гексаамидных катионах  $\text{Co}(\text{II})$  является наиболее вероятной причиной сильного торможения реакций гелеобразования, если они проводятся в среде комплексобразующих растворителей. Учитывая широко известную способность соединений кобальта(II) к связыванию кислорода, можно предложить следующую схему образования карбонатных гелей. Первая стадия заключается в координации молекулярного кислорода катионной частью и образовании оксигенированного комплекса  $[\text{CoB}_5\text{O}_2][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . После этого происходит окисление анионной части до карбоната кобальта. В присутствии большого избытка растворителя равновесие реакций 1, 3 смещено влево. Вследствие этого вытеснение кислородом лиганда из координационной сферы катиона  $\text{Co}^{2+}$  затрудняется, и комплекс становится более устойчивым.



Поглощение кислорода комплексом **17** было доказано методом ГЖХ (метод позволяет одновременно определить  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Поглощение кислорода комплексом **17** происходит достаточно быстро, в то время как водород выделяется в незначительных количествах в результате медленно протекающей вторичной реакции. Такой реакцией, очевидно, является конденсация гидрида тетракарбонилкобальта, образующегося в виде примеси при гидролизе комплекса **17** влагой воздуха:



Образующиеся из комплексов **17**, **23** ксерогели представляют собой практически непористые материалы, в то время как ксерогель, полученный из комплекса **24**, обладает довольно высоким значением удельной поверхности. Прокаливание ксерогелей в потоке аргона вызывает заметное возрастание  $S_{\text{уд}}$  для геля **17** и уменьшение для геля **24**. В том и другом случае происходит разрушение карбонатного остова геля. Однако в геле **17** после пиролиза остается термически устойчивый кремнеземный скелет, в то время как в геле **24** таковой отсутствует.

Ксерогели, полученные из комплексов **17**, **23**, **24**, рентгеноаморфны и остаются таковыми после нагревания до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме. Однако соединения, полученные из пиридинового и диметилформамидного комплексов, образуют кристаллический оксид кобальта(II) при более высокой температуре ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ar}$ ). Такое превращение является весьма характерным для карбоната ко-

бальта, что можно считать еще одним веским доводом в пользу карбонатного строения гелей. Наряду с  $\text{CoO}$  в продуктах термического разложения зафиксировано образование небольших количеств элементного кобальта в  $\beta$ -форме.

### 2.3. Карбонатно-силоксановые гели

Данные РФА свидетельствуют [66] о том, что структура карбонатного геля, полученного из полифункционального кремнийорганического комплекса **17**, существенно отличается от структуры гелей, синтезированных из органических комплексов **23**, **24**. Изменение, очевидно, вызвано взаимодействием групп  $\text{SiOEt}$  с гидроксильными группами основного карбоната кобальта, в результате чего получающийся гель становится не чисто карбонатным, а смешанным карбонатно-силоксановым. Образование смешанной структуры может происходить уже на стадии формирования лиогеля. Параллельное протекание двух процессов – гидролиз групп  $\text{SiOEt}$  и окисление анионов  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , должно приводить к такого рода структуре. Анализ ИК-спектров свидетельствует в пользу смешанного типа геля с преобладанием карбонатной составляющей. В спектре присутствует очень сильная полоса поглощения аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ , в то время как силоксановая полоса имеет среднюю интенсивность, а полосы, обусловленные колебаниями групп  $\text{Si-OEt}$ , остаются сильными. Наличие дополнительной кремнеземной основы накладывает заметный отпечаток на поведение геля при высушивании в вакууме. При удалении растворителей гели, полученные из комплексов **23** и **24**, постепенно превращаются в порошки уже при комнатной температуре. В отличие от этого гель комплекса **17** дольше сохраняет форму и разрушается до порошка только при нагревании до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Меньшая интенсивность полосы поглощения в области  $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что гидроксильные группы основного карбоната кобальта взаимодействуют с группами  $\text{SiOEt}$ , давая смешанный карбонатно-силоксановый каркас. Удельная поверхность смешанного карбонатно-силоксанового ксерогеля увеличивается до  $33\text{ м}^2/\text{г}$  в том случае, когда после застудневания разбавленного раствора комплекса **17** в ТГФ к нему добавить рассчитанное количество воды и выдержать длительное время для протекания гидролиза групп  $\text{SiOEt}$ . Увеличение удельной поверхности обеспечивается возрастанием вклада сесквиоксановой структуры. Ксерогель при этом приобретает еще большую прочность, сокращение объема при осушке становится несколько меньшим, получающийся продукт приобретает вид мелких гранул с размером  $2\text{--}3\text{ мм}$ .

Нанесенный на поверхность стекла из капельницы комплекс **17** (неразбавленный или этанольный раствор) отверждается под действием кислорода и влаги воздуха за  $20\text{--}25\text{ ч}$  при комнатной температуре, давая прозрачные серо-зеленые чешуйки, легко отслаивающиеся от подложки. Переход окраски от малиново-красной до серо-зеленой происходит в течение  $1\text{--}2\text{ ч}$ . Разбавление комплекса **17** 3-аминопропилтриэтоксисиланом в молярном соотношении  $1:4$ ,  $1:12$ ,  $1:28$  не приводит к получению сплошной пленки. В работе [63] было установлено, что наиболее прочные стекла получают при гидролизе комплекса **17**, разбавленного метил- и фенилтриметоксисиланами, в то время как разбавление тетраэтоксисиланом приводит к образованию сиреневых непрозрачных порошков. Однако композиции, составленные из комплекса **17** и  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  или  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ , при отверждении на воздухе также не дали качественных пленок. В противоположность этому растворы  $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  в  $\text{EtOH}$ , нанесенные на поверхность стекла, дают прозрачные бесцветные пленки. Отрицательное влияние комплекса **17** на образование пленок объясняется его полифункциональностью и жесткостью. Добавление в качестве пластификатора смеси олигодиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолов  $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n = 3\text{--}7$ ) кардинальным образом изменяет ситуацию. Связанные гибкими силоксановыми цепочками молекулы комплекса **17** образуют прочные прозрачные слои, не растрескивающиеся после отверждения. Наилучшие по качеству пленки получены из тройной композиции: комплекс **17** +  $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$  +  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  (массовое соотношение  $1,0:1,1:0,7$ , молярное соотношение  $1:6:6$ ). Малиново-красный цвет комплекса **17** переходит в фиолетовый после смешивания с силоксандиолами. Композиция устойчива в течение  $5\text{--}7$  дней при хранении в вакууме или в атмосфере аргона в холодильнике. Приготовление образцов производилось методом полива из ампулы, заполненной аргоном. Самопроизвольно образующиеся слои толщиной  $100\text{--}300\text{ мкм}$  оказывались подходящими для измерения спектров поглощения в видимой области. Отверждение наступало через  $15\text{--}20\text{ ч}$  и сопровождалось переходом окраски от фиолетовой к бо-

## Химия элементоорганических соединений

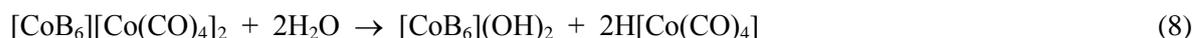
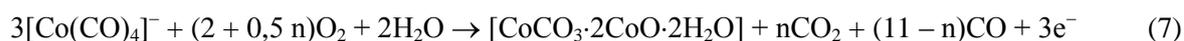
лотно-зеленой. Нанесение композиции, предварительно подвергшейся воздействию воздуха, приводило к вспениванию слоя из-за интенсивного выделения оксида углерода.

При рассмотрении пленок под микроскопом не было обнаружено каких-либо включений, кроме мелких пузырьков газа, заметных только при большом увеличении ( $\times 400$ – $900$ ). Они остаются прозрачными и после нагревания до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Появление трещин наблюдается только после нагревания до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Методы трансмиссионной электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают гомогенное строение пленок.

ИК-спектр неотвержденной композиции [комплекс **17**, олигодиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диола и фенилтриметоксисилан] представляет собой суперпозицию спектров составляющих ее элементов. Отверждение на воздухе сопровождается следующими изменениями: полным исчезновением полос поглощения  $2000$  и  $1870\text{ см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями CO групп в кобальткарбонильном анионе; появлением широкой интенсивной полосы поглощения в области  $1650$ – $1400\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), на которую накладываются полосы аминных и формамидных групп ( $1650$ ,  $1625$ ,  $1550\text{ см}^{-1}$ ) и полосы деформационных колебаний C-H ( $1430$ ,  $1380\text{ см}^{-1}$ ); уширением и усилением полосы поглощения силоксановых связей  $1150$ – $1000\text{ см}^{-1}$ ; понижением интенсивности и размыванием полос поглощения в диапазоне  $950$ – $750\text{ см}^{-1}$ , в котором поглощают группы SiOEt и SiOMe.

Перечисленные изменения в целом идентичны тем, что наблюдаются при образовании геля из комплекса **17**. Они свидетельствуют о выделении основного карбоната кобальта, образовании сшитой карбонатно-силоксановой структуры, в которой сохраняются гекса(аминоамидные) катионы кобальта. Роль фенилтриметоксисилана при отверждении заключается в увеличении длины гибкой полисилоксановой цепи, соединяющей между собой два жестких катиона. Нагревание до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения группировок SiOH ( $3300$ – $3280\text{ см}^{-1}$ ), обеспечивающих дальнейшее протекание процесса термической конденсации. В ИК-спектре прогретой пленки на фоне остаточных силанольных групп становятся все более различимыми полосы поглощения NH и  $\text{NH}_2$  в области  $3400$ – $3100\text{ см}^{-1}$ . Появление при  $150^\circ\text{C}$  малоинтенсивной полосы  $2200\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{Si-H})$  свидетельствует о частичном восстановлении кремнийорганических групп до кремнийгидридных. Роль противоиона для гекса(аминоамидного) катиона кобальта вместо  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  могут брать на себя силанолятный и этоксильный анионы.

Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа определено содержание кобальта и кремния в пленке, полученной из  $0,74\text{ г}$  комплекса **1**,  $0,81\text{ г}$  силоксандиолов,  $0,51\text{ г}$  фенилтриметоксисилана, отвержденной за  $20\text{ ч}$  на воздухе и затем прогретой на воздухе  $2\text{ ч}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . По данным трех измерений содержание кобальта составляет  $3,11$ ;  $2,94$ ;  $3,23\%$ , кремния  $21,11$ ;  $21,00$ ;  $21,35\%$ . Полученные результаты находятся в соответствии (хорошем по Si, удовлетворительном по Co) с теоретически рассчитанными значениями для неотвержденной композиции (Co –  $3,67\%$ , Si –  $21,21\%$ ). Отверждение на воздухе при комнатной температуре сопровождается потерей массы  $12$ – $15\%$  за  $20\text{ ч}$ , последующее нагревание вызывает дальнейшую убыль еще на  $10$ – $12\%$ . Протекающие при структурировании пленки процессы: абсорбция кислорода, превращение кобальткарбонильных анионов в основной карбонат кобальта, гидролиз координационного соединения и периферийных триэтоксисилильных групп, конденсация фрагментов  $\equiv\text{Si-OEt}$  и  $\text{HOSi}\equiv$ , сопровождаются поглощением кислорода и влаги и выделением лиганда B, оксидов углерода, этилового спирта, гидроида тетракарбонилкобальта (реакции (6)–(10)).

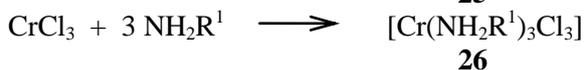
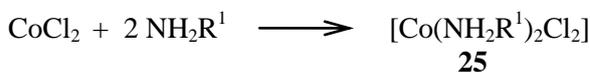


Каждая из этих реакций может в конечном итоге приводить к уменьшению массы пленки за счет испарения летучих продуктов, молекулярные массы которых больше поглощаемых  $O_2$  и  $H_2O$  (реакция 7 также проходит с уменьшением массы твердой фазы). Удаление из тонкого слоя  $CO$ ,  $CO_2$  и  $EtOH$  должно вызывать обогащение пленки кремнием и кобальтом. Полученные данные свидетельствуют, однако, о том, что структурирование сопровождается параллельно протекающими процессами, которые приводят к потере кобальта и кремния. Первый из этих элементов, по-видимому, удаляется в виде летучего  $H[Co(CO)_4]$ , а второй – в виде низкокипящих силоксанов и силоксандиолов. Таким образом, элементный состав глубоко структурированной пленки в значительной степени соответствует составу исходной композиции.

#### 4. Кремнийорганические аминные гели на основе АПТЭС, хлоридов кобальта(II), хрома(III) и триэтоксисилана

##### 4.1. Получение координационных соединений

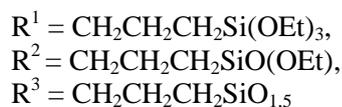
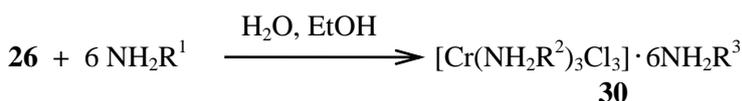
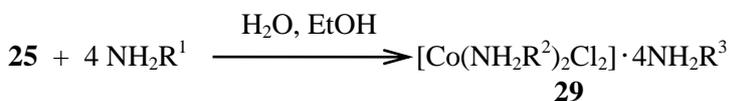
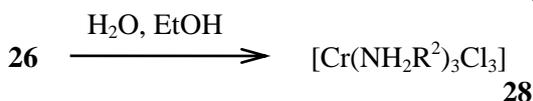
Исходные координационные соединения дихлоро-*бис*(3-аминопропилтриэтоксисилан)кобальт **25** и трихлоро-*трис*(3-аминопропилтриэтоксисилан)хром **26**, содержащие периферийные триэтоксисилильные группы, были получены реакциями безводных хлоридов кобальта и хрома [76] с АПТЭС  $[NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3]$  в дальнейшем  $NH_2R^1$ ,  $R^1 = CH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$ .



Они представляют собой вязкие жидкости ярко-синего **25** и темно-зеленого **26** цвета, хорошо растворимые в спирте, эфире, ацетоне, тетрагидрофуране, толуоле, хлороформе.

##### 4.2. Получение гелей

Прибавление небольшого избытка воды к растворам комплексов **25**, **26** в этиловом спирте приводит к образованию прозрачных гелей голубого **27** или зеленого **28** цвета. Застуднение наступает через 15–20 ч. Согидролит с АПТЭС протекает аналогично и приводит к соосажденным гелям **28**, **30**. Промывание эфиром и высушивание в вакууме дает ксерогели **27–30** в виде порошков синего **27**, голубого **29** или зеленого **28**, **30** цвета. Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что они имеют приблизительно по одной негидролизованной этоксигруппе у каждого атома кремния, входящего в состав комплексного соединения.



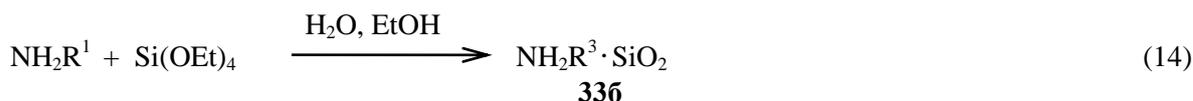
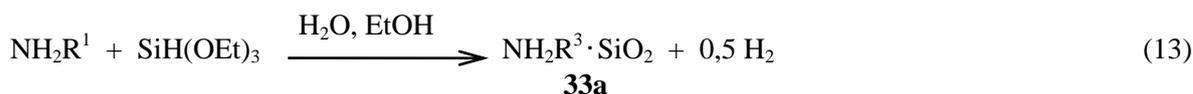
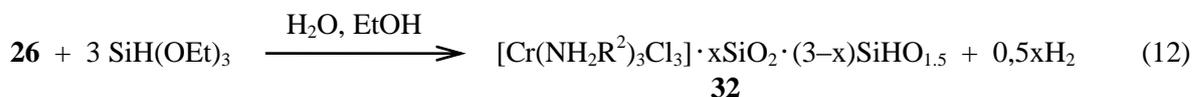
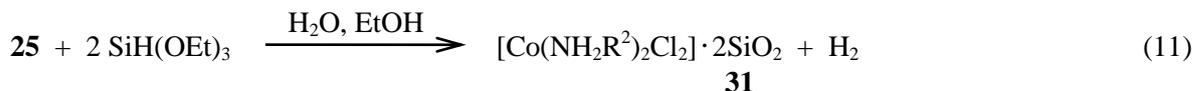
Представленные формулы являются идеализированными, поскольку в такого рода соединениях обычно присутствуют все три из трех возможных структурных фрагментов  $-SiO(OEt)_2$ ,  $-SiO_2(OEt)$  и  $-SiO_3$  [3, 24–27]. Гидролиз чистого комплекса **25** протекает несколько глубже, поэто-

## Химия элементоорганических соединений

му в ксерогеле **27** доля фрагментов  $R^3$  выше, чем в **28–30**. Смешивание комплекса **25** с триэтоксисиланом в 96 % этиловом спирте приводит к выделению водорода, которое резко усиливается после добавления воды. Застудневание реакционной смеси происходит через 20 мин. Промытый и высушенный гель **31** не содержит кремний-гидридных групп. Растворение **25** и  $SiH(OEt)_3$  в тетрагидрофуране не сопровождается выделением газа, однако после добавления воды наступает бурная реакция, смесь разогревается и застывает через 10 мин. В ИК-спектре ксерогеля связи Si-H отсутствуют.

Образование зеленого геля из комплекса хрома **26** и триэтоксисилана в растворе спирта происходит гораздо медленнее (20 ч) и не сопровождается быстрым выделением газа. Промытый эфиром и высушенный гель **32**, судя по данным ИК-спектроскопии, содержит связи Si-H. Однако полоса поглощения  $2240\text{ см}^{-1}$  [ $\nu(Si-H)$ ] имеет небольшую интенсивность. Это свидетельствует о том, что разложение кремний-гидридных групп при соосаждении  $SiH(OEt)_3$  с комплексом **26** все-таки происходит.

Для выяснения причины потери кремний-гидридных групп была проведена реакция согидролиза 3-аминопропилтриэтоксисилана с триэтоксисиланом. Оказалось, что растворение  $NH_2R^1$  и  $SiH(OEt)_3$  в 96%-ном этиловом спирте сопровождается интенсивным выделением водорода, которое еще более ускоряется при добавлении воды. Образование геля происходит очень быстро (через 2–3 мин). ИК-спектр ксерогеля **33a** не содержит полосы поглощения в области  $2240\text{ см}^{-1}$  [ $\nu(Si-H)$ ] и является идентичным спектру соединения **33b**, полученного согидролизом эквимоллярных количеств  $NH_2R^1$  и  $Si(OEt)_4$ . Охлаждение реакционной смеси до  $-10 \div -15\text{ }^\circ\text{C}$  не предотвращает газовыделение. Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что нуклеофильная активность кремнийорганического амина является достаточной для разложения кремний-гидридных групп. Последние, как известно [77], устойчивы в кислых и нейтральных, но неустойчивы в щелочных средах. Протекающие реакции согидролиза могут быть выражены уравнениями реакций (11)–(14).



Данные элементного анализа для соединений **31**, **32** свидетельствуют о том, что в них еще остаются негидролизованные группы SiOEt. В отличие от этого согидролиз 3-аминопропилтриэтоксисилана с три- и тетраэтоксисиланом протекает более полно, вследствие чего состав ксерогелей оказывается близким к структурным формулам **33a**, **б**. Наличие остаточных группировок SiOEt проявляется в ИК-спектрах ксерогелей. Следует заметить, что триэтоксисилан при гидролизе соляной кислотой в спирте дает высокопористый ксерогель гидридполисилоксана  $SiHO_{1.5}$ , сохраняющий основное количество связей Si-H [16]. Разложение кремний-гидридных групп комплексными соединениями объясняется присутствием в реакционной смеси молекул АПТЭС, образующихся в результате протекания равновесной реакции (15).



Сохранение связей Si-H в реакции (12) свидетельствует о том, что для комплекса хрома концентрация свободного  $NH_2R'$  меньше, чем для комплекса кобальта.

### 4.3. Термическое разложение ксерогелей

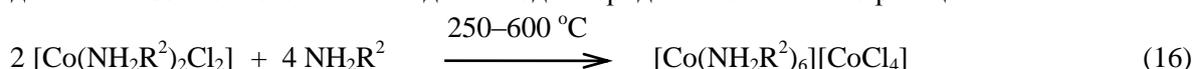
Термообработка кремнезёмов, импрегнированных соединениями переходных металлов, является важнейшей стадией приготовления гетерогенных катализаторов. Активными центрами, на которых происходят превращения органических молекул, обычно являются мелкодисперсные частицы металла или его оксида. Сведения о составе кристаллических фаз, находящихся на поверхности двуокиси кремния, дают возможность прогнозировать каталитические свойства модифицированных кремнезёмов. Термическое воздействие на ксерогели, в которых атомы металла гомогенно распределены в органосиликатной матрице, может приводить к агрегации последних и выделению их в виде кластеров и мелких кристаллов. В зависимости от атмосферы пиролизического разложения (инертной, окислительной, восстановительной) возможно также образование оксидов, хлоридов, карбидов, нитридов и т. д. Отжиг на воздухе или в атмосфере чистого кислорода при 500–600 °С (кальцинирование) представляет собой одну из необходимых стадий приготовления высокоорганизованных мезопористых кремнезёмов [12]. Термическое разложение кобальт- и хромсодержащих аминоорганосиликатов исследовано в интервале температур 250–600 °С. Термообработку при 250 и 350 °С производили в запаянных вакуумированных ампулах, а при 600 °С – в кварцевых пробирках в потоке аргона или кислорода. Нагревание до 600 °С приводит к полной деструкции органической части аминоорганокремнезёма и образованию аморфной двуокиси кремния, содержащей кристаллические фазы металлов, их хлоридов или оксидов. В табл. 1 представлены данные рентгенофазового анализа твердых продуктов термического разложения ксерогелей **27–32**.

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ ксерогелей, отожженных при 600 °С в потоке аргона или кислорода

№	Условия отжига	Идентифицированные фазы
27	Ar	$\alpha$ -Co, $\beta$ -Co
	O <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
28	Ar	CrCl <sub>3</sub> , CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, CrO <sub>3</sub> , CrO
	O <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
29	Ar	$\alpha$ -Co, $\beta$ -Co, CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	O <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
30	Ar	Cr <sub>x</sub> C <sub>y</sub>
	O <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
31	Ar	$\alpha$ -Co, $\beta$ -Co
	O <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoCl <sub>2</sub>
32	Ar	Cr
	O <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Из данных таблицы следует, что формирующаяся при нагревании структура твердого тела зависит как от условий отжига, так и от состава соосажденного ксерогеля. Соединения **27**, **31**, содержащие аминные лиганды только в составе координационной сферы кобальта, при нагревании в потоке аргона образуют аморфный кремнезём, включающий кристаллические фазы элементного кобальта в  $\alpha$ - и  $\beta$ -формах ( $\beta$ -Co – основная фаза,  $\alpha$ -Co – примесная). Избыток амина, имеющийся в соединении **29**, смещает процесс термического разложения в сторону образования хлоридов кобальта CoCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. При этом доля элементного кобальта существенно уменьшается. Соосаждение комплекса **25** с триэтоксисиланом практически не вызывает изменения процесса термического разложения (соединение **31**). Хлориды кобальта присутствуют также и в продуктах пиролиза ксерогелей **27**, **31**, однако их концентрация представляется незначительной. Образование CoCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, по-видимому, происходит через промежуточный анион [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, получающийся при действии избыточного амина на диаминодихлоридный комплекс по реакции:



Нагревание соединений **27**, **29**, **31** в потоке кислорода приводит к образованию оксида, силиката и хлоридов кобальта. В продукте пиролиза ксерогеля **27** хлориды CoCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и оксид Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> присутствуют в соизмеримых количествах, в продукте пиролиза ксерогеля **29** основной фазой

## Химия элементоорганических соединений

является оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ортосиликат  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  содержится в виде примеси, а хлориды отсутствуют. Разбавление фрагментами двуокиси кремния (соединение **31**) вызывает накопление силиката  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , который становится главной кристаллической фазой, при этом хлорид кобальта присутствует только в виде примеси. Изменение интенсивности аморфного гало аналогично тому, что наблюдается при нагревании в потоке аргона.

Состав твердых фаз, получающихся при термическом разложении хромсодержащих ксерогелей в инертной атмосфере, существенным образом зависит от состава исходного соединения. Ксерогель **28** дает хлориды  $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и оксиды хрома  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}$ . Разбавление его фрагментами  $\text{O}_{1,5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  или  $\text{SiHO}_{1,5}/\text{SiO}_2$  приводит к сильной (соединение **30**) или полной (соединение **32**) аморфизации твердых фаз при нагревании. В продуктах пиролиза соединения **30** установлено наличие карбидов хрома, а **32** – элементного хрома на уровне малой примеси. Отжиг в потоке кислорода дает двуокись кремния, содержащую во всех случаях только кристаллическую фазу оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 4.4. Удельные площади поверхности ксерогелей и твердых продуктов их термического разложения

В табл. 2 представлены удельные площади поверхности ксерогелей, а также потери массы при их отжиге в потоке аргона или кислорода.

Таблица 2

Удельные площади поверхности ксерогелей ( $S_{\text{уд}}$ ) и потеря массы ( $(\Delta m \cdot 100)/m$ ) при отжиге ( $600^\circ\text{C}$ ) в потоке аргона и кислорода

№	Исходный ксерогель $S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Отжиг в потоке аргона		Отжиг в потоке кислорода	
		$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$(\Delta m \cdot 100)/m, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$(\Delta m \cdot 100)/m, \%$
<b>27</b>	9	53	34	5	44
<b>28</b>	0	50	39	228	47
<b>29</b>	6	467	24	5	42
<b>30</b>	0	2	32	57	42
<b>31</b>	33	27	39	4	42
<b>32</b>	0	2	37	31	43
<b>33а</b>	58	532	28	251	33
<b>33б</b>	29	572	33	77	36

Исходные соединения представляют собой низкопористые или монолитные твердые тела. Комплекс хрома препятствует формированию пористой структуры как при гидролизе в чистом виде, так и при соосаждении с АПТЭС или триэтоксисиланом (ксерогели **28**, **30**, **32** имеют нулевые значения  $S_{\text{уд}}$ ). Нагревание в потоке аргона приводит к убыли массы на 24–39 % и возрастанию удельной поверхности для всех аминоорганокремнеземов. Однако твердые продукты пиролиза соединений хрома **30** и **32** остаются практически непористыми, так как приращение  $S_{\text{уд}}$  составляет всего  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Наибольший рост  $S_{\text{уд}}$  наблюдается для производного комплекса кобальта, разбавленного АПТЭС **29**, ( $S_{\text{уд}} = 467 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и для ксерогелей **33а,б**, в которых атомы металлов отсутствуют. Только в одном случае (соединение **27**) наблюдались два пика десорбции азота, что может свидетельствовать о наличии микропор или замкнутых полостей с очень узкими каналами, истечение через которые молекул  $\text{N}_2$  осуществляется медленно.

Отжиг в потоке кислорода приводит к большей потере массы (33–47 %), чем отжиг в потоке аргона. В присутствии металла выгорание органической компоненты протекает более эффективно, однако оно не дает заметного преимущества в формировании пористой структуры двуокиси кремния по сравнению с соединениями **33а, б**, в которых кобальт или хром отсутствуют. При нагревании в кислороде хромсодержащие ксерогели **28**, **30**, **32** увеличивают удельную поверхность, в то время как кобальтсодержащие **27**, **29**, **31** – уменьшают. Самое эффективное возрастание  $S_{\text{уд}}$  происходит для соединения **28**, полученного из неразбавленного комплекса **26**. Разбавление препятствует формированию пористой структуры. Ксерогели **33а, б**, не содержащие атомов металлов, при нагревании в кислороде дают менее пористый кремнезем, чем соответствующие продукты пиролиза в потоке аргона. Большие значения  $S_{\text{уд}}$  для последних очевидно объясняются наличием в них сажи. Полученные данные свидетельствуют о том, что методами термического и тер-

моокислительного разложения можно достичь образования кремнезёмов с различной величиной удельной поверхности от практически непористых до средне- и высокопористых. Условия отжига и наличие в ксерогеле металла оказывают существенное воздействие на величину  $S_{уд}$ .

## 5. Растворы и пленки комплексов кобальта, хрома и неодима

### 5.1. Получение и свойства пленок

Комплексы кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{R}^1)_2\text{Cl}_2]$  **25**, хрома  $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{R}^1)_3\text{Cl}_3]$  **26** и неодима  $[\text{Nd}(\text{NH}_2\text{R}^1)_3\text{Cl}_3]$  **34**, нанесенные на поверхность силикатного стекла или кварца слоем 10–200 мкм, отверждаются [52] под действием влаги воздуха за период от 5 до 20 ч, превращаясь в прозрачные тонкие чешуйки, легко отслаивающиеся от подложки. Пленки высокого качества удается получить при добавлении к ним в качестве пластификаторов олигодиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолов  $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n = 2-5$ ) или их смеси с триалкоксисиланами  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{NH}_2\text{R}^1$ . Роль пластификаторов заключается в связывании молекул жестких полифункциональных комплексов длинными гибкими полисилоксановыми цепочками. Структурирование на воздухе осуществляется за 15–20 ч и приводит к образованию прозрачных, прочных, окрашенных в фиолетовый (**25**), зеленый (**26**), или бледно-розовый (**34**) цвет пленок с хорошей адгезией к поверхности стекла и кварца.

Процессы структурирования были проконтролированы методом ИК-спектроскопии. Наиболее заметной трансформации подвергаются полосы поглощения, обусловленные группами  $\text{SiOH}$ ,  $\text{SiOEt}$  и  $\text{SiOSi}$ . Возрастание интенсивности полосы  $3600-3300\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что накопление силанольных групп опережает процесс их конденсации. Как пленки, так и отвержденный чистый комплекс **25** содержат большое количество групп  $\equiv \text{SiOH}$ , которые жестко фиксированы в твердой матрице и не подвергаются последующим превращениям. Образовавшаяся при конденсации вода частично остается в пленке и в отвержденном комплексе **25**, о чем свидетельствует возросшая интенсивность полосы поглощения  $1600\text{ см}^{-1}$ . Изменения в области  $1200-1000\text{ см}^{-1}$  выражаются в увеличении интенсивности полосы асимметрических валентных колебаний связи  $\text{SiOSi}$  ( $1050-1020\text{ см}^{-1}$ ) и одновременном уменьшении величины полос, относящихся к фрагментам  $\text{SiOEt}$  ( $1195-1100\text{ см}^{-1}$ ).

### 5.2. Электронные спектры поглощения комплексов **25**, **26**, **34**

Электронная спектроскопия поглощения служит одним из основных и весьма информативных методов исследования координационных соединений и их превращений [78, 79]. Пленки, получающиеся методом полива на силикатных или кварцевых стеклах, имеют толщины 50–150 мкм, которые оказались подходящими для измерения оптических спектров. Спектр соединения **25** в видимой области имеет полосу поглощения 555 нм ( $18000\text{ см}^{-1}$ ), характерную для четырехкоординационных тетраэдрических комплексов кобальта(II): переход  ${}^4\text{T}_1(\text{P}) - {}^4\text{A}_2$  [78]. Спектр комплекса **26** в УФ-видимой области имеет три полосы: 293, 418 и 589 нм (соответственно  $34130$ ,  $23920$ ,  $16980\text{ см}^{-1}$ ), в ближней ИК-области – одну полосу с максимумом при 1960 нм ( $5100\text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которой приблизительно в 6 раз меньше, чем полосы 418 нм ( $23920\text{ см}^{-1}$ ). Такой вид спектра соответствует шестикоординационному псевдооктаэдрическому комплексу хрома: переходы  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) - {}^4\text{A}_{2g}$  ( $34130\text{ см}^{-1}$ ),  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) - {}^4\text{A}_{2g}$  ( $23920\text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^4\text{T}_{2g} - {}^4\text{A}_{2g}$  ( $16980\text{ см}^{-1}$ ) [52]. Положение полос является промежуточным между гексааминными комплексами хрома(III) и хлоридом хрома(III) [78]. Серия малоинтенсивных пиков 1691, 1703, 1747, 1784, 1837, 1851 нм (соответственно  $5910$ ,  $5870$ ,  $5720$ ,  $5600$ ,  $5440$ ,  $5400\text{ см}^{-1}$ ) принадлежит кремнийорганической матрице и не имеет отношения к катиону  $\text{Cr}^{3+}$ .

Электронный спектр поглощения комплекса неодима содержит 10 полос в области от 30000 до  $10000\text{ см}^{-1}$ , относящихся к f-f переходам [79] в катионе  $\text{Nd}^{3+}$ : 28300, 27850, 23150, 19400, 18950, 17000, 14600, 13300, 12400,  $11400\text{ см}^{-1}$ . Наиболее интенсивными являются полосы сверхчувствительных переходов 17000, 13300 и  $12400\text{ см}^{-1}$ . Измерение спектра тонкой пленки дает только полосы поглощения в УФ-области 40500, 39550, 38650, 37950,  $37000\text{ см}^{-1}$ , обусловленные фенильными группами фрагмента кремнийорганической матрицы  $\text{PhSiO}_x(\text{OEt})_y(\text{OH})_z$ , в то время как малоинтенсивное поглощение катиона  $\text{Nd}^{3+}$  не фиксируется.

### 5.3. Абсорбция кислорода комплексом кобальта

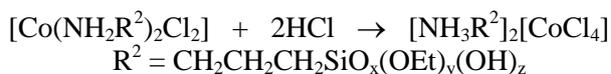
Координационные соединения кобальта являются эффективными переносчиками молекулярного кислорода и служат моделями активных центров в сложных биологических соединениях [67]. При необратимом связывании происходит активация кислорода, вследствие чего координационные соединения становятся способными катализировать автоокислительные реакции [80, 81]. Для комплекса **25** наблюдается обратимая абсорбция  $O_2$ . Поглощение и десорбция наиболее эффективно проявляются при работе с разбавленными растворами в АПТЭС. При напуске воздуха в вакуумированную ампулу ярко-синяя окраска быстро (за 15–20 мин, в тонком слое моментально) переходит в коричнево-фиолетовую. Барботирование аргона или вакуумирование приводят к быстрому восстановлению исходной окраски. Количественные измерения показывают, что в действительности процесс протекает медленно, однако отчетливые изменения цвета происходят уже при весьма незначительных объемах поглощенного кислорода (0,01–0,03 моля  $O_2$  на 1 моль комплекса **25**). При малых конверсиях в ЭСП практически не наблюдается изменений формы и интенсивности сложной полосы поглощения с центром при  $17000\text{ см}^{-1}$ , относящейся к тетраэдрическому комплексу кобальта(II). Переход окраски вызван существенным усилением поглощения выше  $20000\text{ см}^{-1}$ . Вакуумирование раствора приводит к возвращению первоначальной формы спектра. За 24 ч 1 моль соединения **25** в виде 0,008–0,340 М раствора в  $NH_2R^1$  поглощает 1 моль  $O_2$ . Цвет раствора становится коричневым. Спектр в видимой области претерпевает более значительные изменения. Наблюдается гипсохромное смещение полосы  $17000\text{ см}^{-1}$  приблизительно на  $1000\text{ см}^{-1}$  и общее усиление интенсивности поглощения выше  $20000\text{ см}^{-1}$ . Нагревание раствора до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  приводит не к десорбции кислорода, а к его расходу на окисление кремнийорганических лигандов. При этом наблюдается возвращение исходного синего цвета. После охлаждения до комнатной температуры раствор снова начинает медленно поглощать кислород и за 24 ч абсорбирует его еще 1 моль, приобретая темно-коричневый цвет. В ИК-спектре комплекса появляются 2 полосы поглощения средней интенсивности  $1665$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к колебаниям карбонильной группы, появляющейся вследствие окисления метиленовых фрагментов.

### 5.4. Реакция комплекса **25** с хлористым водородом

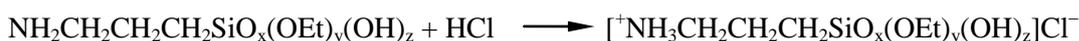
Пленочные материалы, изменяющие свой цвет при действии газов, представляют интерес для конструирования газовых сенсоров. Было испытано поведение окрашенных комплексов **25** и **26**, заключенных в кремнийорганическую матрицу, в атмосфере аммиака, хлористого водорода и окиси азота. Комплекс хрома оказался инертным, в то время как комплекс кобальта проявил активность по отношению ко всем газам. Наиболее отчетливой оказалась его реакция на действие хлористого водорода.

Кремнийорганическая пленка на стеклянной подложке, отвержденная на воздухе и помещенная затем в эксикатор с соляной кислотой, начинает изменять свой первоначальный светло-коричневый цвет через 30 мин и через 2 ч становится ярко-зеленой, сохраняя при этом полную прозрачность. В атмосфере сухого  $HCl$  аналогичные превращения осуществляются за 1 ч. При хранении на воздухе цвет пленки, подвергшейся действию  $HCl$ , не изменяется, вакуумирование при комнатной температуре в течение 1 ч также не приводит к изменению окраски, однако нагревание в вакууме ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч) вызывает ее переход от зеленой к синей. После выдерживания в атмосфере хлористого водорода полоса поглощения исходного комплекса в ЭСП исчезает и появляется серия пиков  $162000$ ,  $15900$ ,  $15000$ ,  $14300\text{ см}^{-1}$ , из которых два низкочастотных являются наиболее интенсивными. Имеет место общий батохромный сдвиг и усиление интенсивности поглощения. В ближней ИК-области появляются две широкие перекрывающиеся полосы с максимумами при  $1630$  и  $1850\text{ нм}$  (соответственно при  $6130$  и  $5400\text{ см}^{-1}$ ), на которые накладываются малоинтенсивные пики матрицы, аналогичные таковым для хромсодержащей пленки. Спектр в деталях совпадает с известными спектрами поглощения [78, 82, 83] тетраэдрических солей  $(R_4N)_2CoCl_4$ , измеренных в растворах, которые содержат избыток  $R_4NCl$  ( $R = n\text{-Bu}$ :  $16230$ ,  $15750$ ,  $14900$ ,  $14300$ ,  $5920$ ,  $5400\text{ см}^{-1}$ ). По данным [83] такой вид спектра соответствует тетраэдрическому аниону  $[CoCl_4]^{2-}$  с двумя аммонийными катионами  $R_4N^+$ . Учитывая эти данные, реакцию с  $HCl$  следует представить как превращение двух нейтральных аминных лигандов в  $[Co(NH_2R^2)_2Cl_2]$  в катионы  $^+NH_3R^2$ , которое вызывает затем существенные преобра-

зования в координационной сфере катиона  $\text{Co}^{2+}$ : переход от диаминодихлоридной структуры в тетрахлоридную.



В кремнийорганической матрице роль хлористого тетраалкиламмония играет аналогичная аммонийная соль, получающаяся при действии  $\text{HCl}$  на первичные аминогруппы гидролизованного АПТЭС, взятого в избытке.



Нагревание пленки в вакууме ( $70^\circ\text{C}$ , 1 ч) вызывает переход окраски от зеленой к синей и небольшое гипсохромное смещение полос поглощения в видимом спектре. Такого рода изменения, по-видимому, обусловлены десорбцией кислорода. Удаление хлористого водорода в вакууме происходит при более высокой температуре ( $110^\circ\text{C}$ , 3 ч), что было зафиксировано методом ИК-спектроскопии по уменьшению полосы поглощения группировок  $-\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  в области  $2750\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ .

### 5.5. Нелинейно-оптические свойства металлокомплексов

Кремнийорганические пленки, содержащие металлокомплексы, были протестированы [52] на наличие кубических нелинейно-оптических свойств. Измерения проводились методом Z-сканирования, который является одним из наиболее чувствительных методов исследования нелинейных свойств материалов, зависящих от интенсивности проходящего через них лазерного излучения. На основе экспериментальных данных были определены значения нелинейного показателя преломления  $n_2$  и кубичной восприимчивости  $\chi^3$  для пленок, содержащих аминок комплексы кобальта, хрома и неодима, которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения нелинейного показателя преломления  $n_2$  и кубичной восприимчивости  $\chi^3$   
для пленок, содержащих комплексы 25, 26, 34

Соединение	Содержание металла в пленке, мас. %	$n_2 \cdot 10^{15}$ , $\text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$	$ \text{Re}(\chi^3)  \cdot 10^{13}$ , СГСЭ
<b>25</b>	1,9	5,6 (5,3)	2,8 (2,6)
<b>25(HCl)</b>	1,8	7,0 (6,8)	3,5 (3,4)
<b>26</b>	3,2	1,5 (7,3)	0,8 (0,4)
<b>34</b>	6,1	-24,0 (-17,1)	12,0 (9,0)

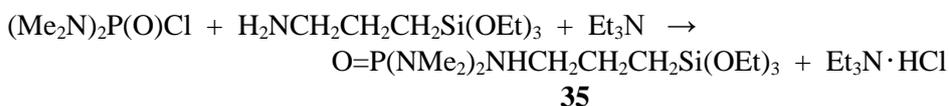
Кремнийорганические матрицы для всех комплексов идентичны и вклад их в величины  $n_2$  и  $\chi^3$  должен быть приблизительно одинаковым. Различия должны определяться главным образом катионом металла и структурой координационного соединения. В связи с этим полученные экспериментальные результаты пересчитаны на эквивалентное содержание металла в пленке (значения приведены в скобках). Из приведенных данных видно, что для комплексов кобальта и хрома наблюдается положительная нелинейная рефракция порядка  $5\text{--}7\text{ см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$ , в то время как для комплекса неодима – отрицательная и существенно большая по величине. Кардинальные изменения структуры соединения **25**, происходящие вследствие обработки его хлористым водородом, вызывают небольшое увеличение значений  $n_2$  и  $\chi^3$ . Комплекс неодима, инкорпорированный в кремнийорганическую матрицу, проявляет самую высокую оптическую нелинейность третьего порядка, а комплекс хрома – самую низкую. Интересным представляется сравнение полученных нами результатов с измерениями  $\chi^3$ , сделанными [84] для комплексов хлоридов меди(II), марганца(II), молибдена(V) и кобальта(II) с 1,5-дипентадиеноном ( $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}$ ) $_2\text{CO}$ , имеющим протяженную систему  $\pi$ -связей ( $\chi^3$  равны 0,7, 1,2, 3,4,  $5,0 \cdot 10^{-13}$  ед. СГСЭ соответственно). При одном и том же лиганде металл существенным образом влияет на величину  $\chi^3$ . Для кобальта получено наибольшее значение нелинейно-оптического коэффициента третьего порядка. В кремнийорганических матрицах исследованных нами металлосодержащих пленок нет сопряженной

$\pi$ -системы, поэтому полученные значения  $\chi^3$  представляются достаточно высокими. Рекордное значение кубичной нелинейности комплекса неодима объясняется двухфотонным поглощением, происходящим из-за наличия в спектре соединения **34** полосы поглощения  $18950 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что варьированием катиона металла и лигандным окружением можно достичь существенных изменений оптической нелинейности кремнийорганических пленок.

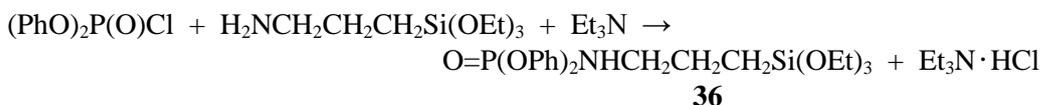
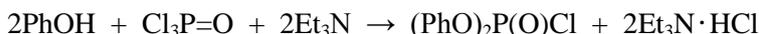
### 6. Комплексы эрбия и иттербия с кремнийсодержащими фосфатами

Молекулы триэтоксисилилпропиламинофосфатов  $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NRP}(\text{O})\text{X}_2$  ( $\text{R} = \text{H, Al}$ ;  $\text{X} = \text{OR, NR}_2$ ) содержат легкогидролизуемую группу  $(\text{EtO})_3\text{Si}$  и амидофосфатный фрагмент  $\text{NRP}(\text{O})\text{X}_2$ , способный к образованию координационных соединений с d- и f-элементами. Способность к золь-гель полимеризации и образованию координационных соединений позволяет получать на их основе металлосодержащие гели, плёнки, прозрачные стёкла. Целевые синтезы такого рода соединений основываются на реакции АПТЭС с производными хлорокиси фосфора  $\text{ClP}(\text{O})\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{OPh, NR}_2$ ). Альтернативный способ синтеза [85] заключается в проведении реакции двух промышленных продуктов – АПТЭС и триорганофосфатов  $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ , которая может приводить к замещению  $\text{RO}$  групп у атома фосфора и выделению спирта. Однако в работе [86] было показано, что взаимодействие АПТЭС с триметилфосфатом  $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{O}$  приводит к выделению на первой стадии не метилового, а этилового спирта и образованию органофосфосиликатов. Замена метильных групп в триорганофосфате на фенильные приводит к кардинальному изменению направления протекания процесса, в котором наблюдается выделение фенола и образование кремнийсодержащих амидофосфатных олигомеров, способных к образованию [87–89] прозрачных термостойких лаковых покрытий.

Бис(диметиламино)(3-триэтоксисилилпропиламино)фосфат **35** получали взаимодействием АПТЭС с бис(диметиламино)хлорфосфатом [90, 91]. Последний синтезировали из гексаметилфосфортриамида и хлорокиси фосфора [92].



Дифенил(3-триэтоксисилилпропиламино)фосфат **36** синтезировали [90, 91] из АПТЭС и дифенилхлорфосфата в соответствии со схемой:



Соединения **35**, **36** представляют собой бесцветные вязкие жидкости. Взаимодействием безводных хлоридов эрбия(III) и иттербия(III) с фосфатами **35**, **36** получены комплексы состава:  $\text{Er}[\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{NHR}]_3\text{Cl}_3$  (**37**),  $\text{Er}[\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2\text{NHR}]_3\text{Cl}_3$  (**38**),  $\text{Yb}[\text{O}=\text{P}(\text{OPh})_2\text{NHR}]_3\text{Cl}_3$  (**39**),  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

В спектрах комплексов эрбия [90, 91] присутствует набор узких полос в области  $28000\text{--}15000 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к f-f переходам в катионе  $\text{Er}^{3+}$ . Их положение мало зависит от лиганда, отклонение составляет не более  $200 \text{ см}^{-1}$ , расщепления или уширения не происходит. Наблюдается увеличение  $\epsilon$  в 2,7–3,5 раза для полос сверхчувствительных переходов  $26370 \text{ см}^{-1}$  ( ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ ) и  $19120 \text{ см}^{-1}$  ( ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ ) относительно аква-катиона эрбия [79]. В спектре комплекса иттербия **39** в измеренной области ( $50000\text{--}12000 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается [90, 91] только полоса поглощения лиганда: триплет  $38900, 38100, 37200 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры фотолюминесценции комплексов **38**, **39** исследованы [90, 91, 93, 94] в растворе ацетонитрила в интервале концентраций  $1,5 \cdot 10^{-5} \div 0,9 \cdot 10^{-4}$  М при возбуждении светом с длиной волны 377 нм ( $26525 \text{ см}^{-1}$ ) для соединения эрбия и 269 нм ( $37175 \text{ см}^{-1}$ ) для соединения иттербия. Спектр соединения **38** имеет сложную структуру. Широкая интенсивная неразрешенная полоса имеет максимум при 405 нм ( $24690 \text{ см}^{-1}$ ) и может быть отнесена к люминесценции катиона эрбия(III) (переход  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ). Плечо в области 390 нм ( $25640 \text{ см}^{-1}$ ) и длинноволновый «хвост», простирающийся до 520 нм, свидетельствуют о том, что испускание с меньшей интенсивностью происходит также с возбужденных уровней  ${}^4\text{G}_{9/2}$  и  ${}^4\text{F}_{7/2}$ . Все три полосы расщеплены, вследствие чего суммарная полоса имеет большую ширину. Ионная люминесценция комплекса иттербия обусловлена единственным возбужденным состоянием катиона  $\text{Yb}^{3+}$  с энергией  $10200 \text{ см}^{-1}$ . Полоса испускания 980 нм соответствует переходу  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  и проявляется при возбуждении линией ртути 546 нм. Воздействие коротковолнового излучения (269 нм,  $37175 \text{ см}^{-1}$ ) позволяет зафиксировать фотолюминесценцию органической части молекулы координационного соединения.

Амидофосфаты **35**, **36**, нанесенные на поверхность силикатного стекла слоем 50–150 мкм, отверждаются [90, 91, 93, 94] на воздухе через 15–20 ч, давая прозрачные прочные пленки, подверженные незначительному растрескиванию при длительном хранении или нагревании до 70–100 °С. Добавление олигодиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолов  $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n = 3-7$ ) в количестве 0,3–0,5 г на 1 г амидофосфата приводит к заметному увеличению времени отверждения (3–5 сут) и улучшению качества пленок. Они выдерживают последовательное нагревание на воздухе до 300 °С в режиме 100–150–200–250–300 °С по 30 мин. Желтый оттенок появляется при 250 °С, при 300 °С пленка еще более желтеет, но не теряет прозрачности, не растрескивается и не отслаивается от подложки. Амидофосфатные комплексы **37**, **38**, **39** отверждаются на воздухе в виде слоя 100–150 мкм через 3–4 ч, давая пленки низкого качества, растрескивающиеся при хранении или нагревании до 100 °С. Добавление силоксандиолов в количестве 50–100 % от массы комплекса приводит к увеличению времени отверждения до 3–5 сут и существенному улучшению качества пленок. Высококачественные прозрачные пленки получены из композиций, содержащих амидофосфатный комплекс, силоксандиолы и трифункциональный органоалкоксисилан  $[\text{MeSi}(\text{OMe})_3, \text{PhSi}(\text{OMe})_3, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3]$  в весовом соотношении от 1:0.5:0.2 до 1:1:0.5. Время отверждения составляет 5–15 ч. Пленки выдерживают нагревание до 200 °С в течение 30 мин без потери прозрачности. Образование трещин наблюдается только для толстых слоев ( $> 100$  мкм).

## 7. Получение органо-неорганических гибридов нанесением карбониллов металлов на поверхность активно-реактивные соединения

В качестве твердых полимерных носителей обычно используют кремнезем в различных его формах, а также оксид алюминия. Они содержат большое количество поверхностных гидроксильных групп, способных связывать металлокомплексы. В случае карбониллов металлов такое взаимодействие приводит к окислению металла и необратимому разрушению металлокомплекса. Эта проблема может быть полностью снята при использовании в качестве твердого носителя гидридполисилоксана (оксогидрида кремния)  $\text{SiHO}_{1/5}$ , поверхность которого изначально гидрофобна и имеет высокую функциональность – гидридную группу у каждого атома кремния. Известно [95–97], что гидриды кремния легко взаимодействуют с карбонилами металлов. В данном разделе сообщается о взаимодействии пентакарбонила железа с оксогидридом кремния и силоксеном  $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , имеющим на поверхности как кремний-гидридные, так и гидроксильные группы.

### 7.1. Нанесение карбониллов металлов на поверхность оксогидрида кремния

Нанесенный из паровой фазы на поверхность высокопористого  $\text{SiHO}_{1/5}$  ( $S_{\text{уд}} 600 \text{ м}^2/\text{г}$ ) пентакарбонил железа в темновой реакции при 100–150 °С выделяет оксид углерода и водород [98] в эквимолярном соотношении. Фотохимическая реакция (рассеянный дневной свет) вызывает выделение только CO в количестве 1 моль на 1 моль прореагировавшего  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Последующее нагревание до 150 °С вызывает дополнительное образование  $\text{H}_2$  и CO в соотношении 1:2. Магнитные свойства оксогидрида кремния, содержащего нанесенный железо-карбонильный комплекс, в значительной степени зависят от способа его нанесения. Продукт, полученный термиче-

## Химия элементоорганических соединений

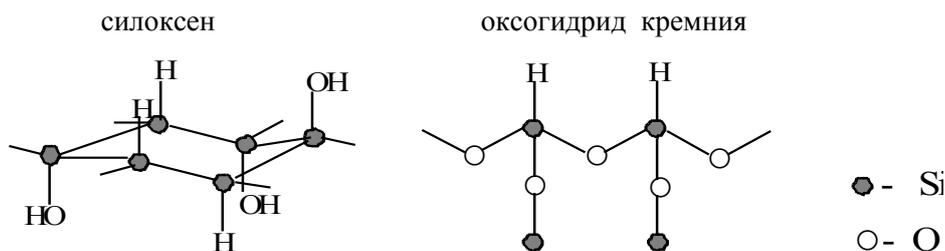
ской реакцией, в основном диаммагнитен, хотя и содержит незначительную парамагнитную примесь. Его магнитная восприимчивость не зависит от напряженности магнитного поля и составляет  $-2,1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Кривая намагничивания образца, полученного последовательным проведением фотохимической и термической реакций, свидетельствует о наличии ферромагнитной фазы. По данным гамма-резонансной спектроскопии ее вклад составляет 34 %. Удельная площадь поверхности образцов ксерогеля после нанесения металлокомплекса несколько уменьшается, но продолжает оставаться достаточно высокой –  $450 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным РФА, все образцы являются рентгеноаморфными. Нанесенный комплекс активирует выделение водорода в термической ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) реакции, приводящей к конденсации гидридсилесквиоксиана до полуторного оксида кремния.



Гетерофазная реакция высокопористого ксерогеля с раствором октакарбонила дикобальта при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и соотношении  $\text{SiH} : \text{Co}_2(\text{CO})_8 = 2$  протекает медленно. Степень замещения гидридных групп составляет 9 %. Еще менее активен гексакарбонил хрома. Для достижения конверсии 7 % требуется одновременное нагревание ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и облучение образца в течение 15 ч.

### 7.2. Нанесение пентакарбонила железа на поверхность силоксена

Силоксен предстает собой двумерный кремниевый полимер, структуру которого составляют состыкованные друг с другом (по типу *транс*-декалина) складчатые шестичленные кольца  $\text{Si}_6$ , имеющие конфигурацию кресла. Каждый атом кремния имеет в качестве заместителя вне плоскости слоя атом водорода или гидроксильную группу.



Двумерные слои связаны друг с другом водородными связями. Интересным представляется сравнение реакционных способностей кремний-гидридных групп в силоксене и оксогидриде кремния. В первом они имеют третичное силановое строение  $\text{Si}_3\text{Si-H}$ , во втором – третичное силоксановое  $(\text{SiO})_3\text{Si-H}$ . Атом водорода во фрагменте  $\text{Si}_3\text{SiH}$  имеет более гидридный характер, чем в  $(\text{SiO})_3\text{SiH}$  [99]. Силоксен образуется [100, 101] при действии соляной кислоты на дисилицид кальция  $\text{CaSi}_2$  [102]. Полученный по методу [103] обработкой дисперсии  $\text{CaSi}_2$  в метаноле соляной кислотой, он представляет собой чувствительный к атмосферному кислороду пылевидный светло-серый порошок с удельной поверхностью около  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Известно [100], что группы  $\text{Si-H}$  в таком продукте легко доступны для действия таких реагентов, как галогены, кетоны, альдегиды.

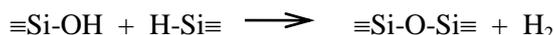
Если пентакарбонил железа наконденсировать к силоксену, то не происходит [104] равномерного распределения жидкого  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  по поверхности твердого  $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , как это наблюдалось в случае оксогидрида кремния. В то же время силоксен смачивается органическими растворителями, поэтому реакции проводили в среде гексана. Нагревание  $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  с пентакарбонилем железа в гексане при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 35 ч приводит к постепенному изменению цвета раствора от желтого до коричневого и наконец до темно-зеленого. Зеленый цвет обусловлен образованием  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . В газовой фазе обнаружены водород и оксид углерода в соотношении 75:25. Силоксен из светло-серого превращается в коричневый. В его ИК-спектре появляется полоса поглощения  $1970 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная присутствием железокарбонильных групп. Интенсивность этой полосы приблизительно в 2 раза меньше, чем полосы  $2080 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{Si-H}$ ). Водород может выделяться в реакции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  как с кремний-гидридными, так и с гидроксильными группами. Действие последних можно исключить, превратив их в эфирные. Такое превращение было осуществлено нагреванием силоксена с избытком гексаметилдисилазана.



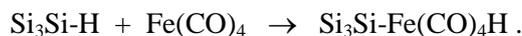
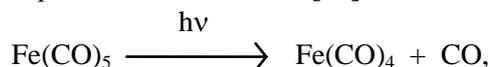
После обработки гексаметилдисилазаном поверхность силоксена приобрела способность смачиваться пентакарбонилем железа. Нагревание силилированного силоксена с пентакарбонилем железа в гексане или без растворителя не привело к иммобилизации железокربонильных групп на его поверхности. Конверсия силоксена составила только 0,8 % (реакция в гексане) и 1,2 % (без растворителя). Эти данные свидетельствуют о том, что кремний-гидридные группы в  $\text{Si}_6\text{H}_3(\text{OSiMe}_3)_3$  неактивны по отношению к  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Активность несилилированного силоксена обусловлена прежде всего гидроксильными группами.



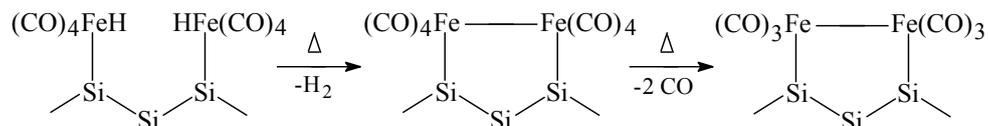
В газовой фазе, однако, соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}$  составляет не 50:50, а 75:25. Дополнительное количество водорода может получаться в реакции гидроксильных групп с кремний-гидридными.



Являясь неактивным в термической реакции, силилированный силоксен взаимодействует [104] с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при облучении УФ-светом. Реакция сопровождается только незначительным накоплением нерастворимого в гексане нонакарбонила дижелеза. Это свидетельствует о том, что основное количество пентакарбонила железа присоединяется к силоксену непосредственно, а не через образование  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Газовая фаза на 97 % состоит из оксида углерода. В ИК-спектре твердого продукта реакции появляется полоса поглощения  $1980 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о присутствии железокربонильных групп. Полученные данные можно объяснить протеканием обычно наблюдающейся в таких случаях реакции окислительного присоединения гидрида кремния к пентакарбонилу железа, инициированной УФ-светом [95].



Если полученный продукт подвергнуть термическому воздействию, то наблюдается его дальнейшее превращение, сопровождающееся выделением газов. Нагревание при  $120^\circ\text{C}$  (2 ч) приводит к выделению  $\text{H}_2$  (39 %) и  $\text{CO}$  (61 %), последующее прокалывание продукта при  $200^\circ\text{C}$  (2 ч) дает только водород. Эти данные свидетельствуют о том, что при умеренном нагревании ( $120^\circ\text{C}$ ) происходит взаимодействие иммобилизованных на поверхности гидриджелезокربонильных групп.



Образование водорода при  $200^\circ\text{C}$  осуществляется за счет групп  $\text{Si}-\text{H}$  силоксена. Представленные выше термические процессы аналогичны установленным для продуктов реакции оксигидрида кремния с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Наибольшей глубины превращения несилилированного силоксена в реакции с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  удалось достичь [104] последовательным проведением фотохимической и термической реакций. Судя по количеству выделившегося водорода, конверсия силоксена составила 34 %. Состав газовой фазы (14 %  $\text{H}_2$  и 86 %  $\text{CO}$ ) сильно отличается от результата, полученного в термической реакции (75 %  $\text{H}_2$  и 25 %  $\text{CO}$ ). Облучение УФ-светом ампулы, содержащей силоксен, пентакарбонил железа и гексан, приводит к постепенному накоплению желтого, нерастворимого  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Количество образующегося нонакарбонила дижелеза намного больше, чем в аналогичной реакции силилированного силоксена. Замедление прямой фотохимической реакции  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с кремний-гидридными группами обусловлено присутствием гидроксильных групп, которые, по-видимому, препятствуют совмещаемости силоксена с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  даже при использовании гексана в качестве

растворителя. Нагревание продуктов фотохимической реакции при 75 °С вызывает исчезновение желтых частиц  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , появление зеленой окраски раствора и углубление коричневой окраски силоксена. Анализ гексанового раствора методом ВЭЖХ показал наличие пентакарбонила железа и додекакарбонилтрижелеза. Превращение  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  в  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  протекают с выделением оксида углерода, чем и объясняется его повышенное содержание в газовой фазе. Для выяснения валентного состояния железа, иммобилизованного на силоксене в результате последовательного проведения фотохимической и термической реакций, использовалась спектроскопия ядерного гамма-резонанса.

Таким образом, в результате последовательно проведенных фото- и термореакций осуществляется взаимодействие как кремний-гидридных ( $h\nu$ ), так и гидроксильных ( $\Delta$ ) групп силоксена с пентакарбонилем железа. Параллельно с этим происходит накопление  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . При нагревании до 75 °С последний нацело превращается по двум направлениям: реагирует с силоксеном и диспропорционирует до  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . При 120 °С происходит превращение иммобилизованного на поверхности силоксена соединения железа(0), имеющего одинаковые с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ГР-параметры одного из дублетов. Додекакарбонилтрижелезо малоактивно по отношению к силоксену. Нагревание при 120 °С (2 ч) не приводит к его заметному расходу.

Сравнение реакционной способности двух форм твердых носителей – оксогидрида кремния и силоксена – показывает, что как в термической, так и в фотохимической реакциях группы  $\text{Si}_3\text{Si-H}$  силоксена менее активны по отношению к  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , чем группы  $(\text{SiO})_3\text{SiH}$  оксогидрида кремния. В термическом процессе реакционная способность гидроксильных групп намного выше, чем кремний-гидридных. Иммобилизацию металлокарбонильных фрагментов на поверхности силоксена за счет связей Si-H можно осуществить только фотохимическим способом при использовании света ртутной лампы, в то время как аналогичный процесс с оксогидридом кремния эффективно инициируется рассеянным дневным светом.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.8 Химия функциональных материалов, рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук при поддержке федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040). Работа поддержана Российской академией наук, Программа № 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

### Литература

1. Khimich, N.N. Synthesis of Silica Gels and Organic-Inorganic Hybrids on Their Base / N.N. Khimich // *Glass Phys. Chem.* – 2004. – V. 30, no. 5. – P. 430–442. DOI: 10.1023/B:GPAC.0000045925.84139.eb
2. Hench, L.L. The Sol-gel Process / L.L. Hench, J.K. West // *Chem. Rev.* – 1990. – V. 90, no. 1. – P. 33–72. DOI: 10.1021/cr00099a003.
3. Corriu, R.J.P. Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors / R.J.P. Corriu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39, no. 8. – P. 1376–1398. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1376::AID-ANIE1376>3.0.CO;2-S.
4. Wojcik, A.B. Transparent Organic-inorganic Hybrid Gels: a Classification Scheme / A.B. Wojcik, L.G. Klein // *Appl. Organomet. Chem.* – 1997. – V. 11, no. 2. – P. 129–135. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(199702)11:2<129::AID-AOC559>3.0.CO;2-0.
5. Ciriminna, R. The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications / R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus et al. // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113, no. 8. – P. 6592–6620. DOI: 10.1021/cr300399c.
6. Zou, H. Polymer/silica Nanocomposites: Preparation, Characterisation, Properties, and Applications / H. Zou, S. Wu, J. Shen // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108, no. 9. – P. 3893–3957. DOI: 10.1021/cr068035q.
7. Wan, Y. On the Controllable Soft-templating Approach to Mesoporous Silicates / Y. Wan, D. Zhao // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107, no. 7. – P. 2821–2860. DOI: 10.1021/cr068020s.

8. Husing, N. Aerogele-luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften / N. Husing, U. Schubert // *Angew. Chem.* – 1998. – В. 110, no. 1/2. – С. 22–47. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I.
9. Pierre, A.C. Chemistry of Aerogels and Their Applications / A.C. Pierre, G.M. Pajonk // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102, no. 11. – P. 4243–4265. DOI: 10.1021/cr0101306.
10. Шилова, О.А. Силикатные наноразмерные пленки, получаемые золь-гель методом, для планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров / О.А. Шилова // *Физика и химия стекла.* – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 270–293. DOI: 10.1007/s10720-005-0044-6.
11. О механизме формирования силикатных пористых мезофаз / В.Н. Романников, В.Б. Фенелонов, А.В. Носов и др. // *Кинетика и катализ* – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 122–130. DOI: 10.1007/BF02756148.
12. Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their Use in Catalysis / A. Corma // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97, no. 6. – P. 2373–2414. DOI: 10.1021/cr960406n.
13. Воронков, М.Г. Гетеросилоксаны / М.Г. Воронков, Е.А. Малетина, В.К. Роман. – Новосибирск: Наука, 1984. – 220 с.
14. Левицкий, М.М. Химия металлоорганосилоксанов. Современные тенденции развития и новые концепции / М.М. Левицкий, Б.Г. Завин, А.Н. Биляченко // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76, № 9. – С. 905–926. DOI: 10.1070/RC2007v076n09ABEH003691.
15. Hetero- and Metallasiloxanes Derived from Silanediols, Disilanols, Silanetriols and Trisilanols / R. Murugavel, A. Voigt, M. Ganaputi, H.W. Roesky // *Chem. Rev.* – 1996. V. 96, no. 6. – P. 2205–2236. DOI: 10.1021/cr9500747.
16. Слиякова, И.Б. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение / И.Б. Слиякова, Т.И. Денисова. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
17. Davis, R.J. Titania–Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System / R.J. Davis, Z. Liu // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, no. 11. – P. 2311–2324. DOI: 10.1021/cm970314u.
18. Corriu, R.J.P. Solution Chemistry for the Elaboration of Solids / R.J.P. Corriu, D. Leclercg // *Comments on Inorganic Chemistry.* – 1997. – V. 19, no. 4. – P. 245–262.
19. A General Nonhydrolytic Sol-Gel Route to Oxides / S. Acosta, P. Arnal, R.J.P. Corriu et al. // *Better ceram. through chem. VI. Mat. res. soc. symp. proc.* – 1994. – V. 346. – P. 43–54.
20. Vioux, A. Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides / A. Vioux // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, no. 11. – P. 2292–2299. DOI: 10.1021/cm970322a.
21. Non-Hydrolytic Sol-Gel Routes to Silica / L. Bourget, R.J.P. Corriu, D. Leclercg et al. // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1998. – V. 242, no. 2–3. – P. 81–87. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00789-3.
22. Schubert, U. New Materials by Sol-Gel Processing: Design at the Molecular Level / U. Schubert // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996. – no. 16. – P. 3343–3348. DOI: 10.1039/DT9960003343.
23. Schubert, U. Hybrid Inorganic–Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alcoxides / U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7, no. 11. – P. 2010–2027. DOI: 10.1021/cm00059a007.
24. Loy, D.A. Bridget Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic–Inorganic Materials / D.A. Loy, K.J. Shea // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95, no. 5. – P. 1431–1442. DOI: 10.1021/cr00037a013.
25. Avnir, D. Organo-Silica Sol-Gel Materials / D. Avnir, L.C. Klein, D. Levy et al. // *The Chemistry of Organosilicon Compounds.* Ed. Y. Apeloig, Z. Rappoport. Chichester: Wiley and Sons. – 1998. – V. 2. – P. 2317–2362.
26. Corriu, R.J.P. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes / R.J.P. Corriu, D. Leclercg // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – V. 35, no. 7. – P. 1420–1436. DOI: 10.1002/anie.199614201.
27. Cerveau, G. Some Recent Developments of Polysilsesquioxanes Chemistry for Material Science / G. Cerveau, R.J.P. Corriu // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 180, no. 2. – P. 1051–1071. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00111-8.
28. Corriu, R.J.P. A New Trends in Metal-Alkoxide Chemistry: the Elaboration of Monophasic Organic–Inorganic Hybrid Materials / R.J.P. Corriu // *Polyhedron.* – 1998. – V. 17, iss. 5–6. – P. 925–934. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00261-1.

29. Помогайло, А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты / А.Д. Помогайло // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 60–89. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEN000506.
30. Стрюченко, А.А. Керамические формы в точном литье по постоянным моделям / А.А. Стрюченко, Э.В. Захарченко. – М.: Машиностроение, 1988. – 124 с.
31. Интенсификация обжига форм для литья по выплавляемым моделям / А.Н. Бушуев, Л.М. Терман, В.В. Семенов, Л.Н. Бушуева // Технология судостроения. – 1988. – № 11. – С. 40–42.
32. Получение и применение гидрозольей диоксида кремния / А.Н. Федосеев, Е.Н. Лебедев, А.И. Горбунов и др. // Обзорная информация. Серия «Элементоорганические соединения и их применение». – М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 56 с.
33. Молотова, В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / В.А. Молотова. – М.: Химия, 1978. – 112 с.
34. Демахин, С.А. Селективные методы изоляции водопритока в нефтяные скважины / С.А. Демахин, А.Г. Демахин. – Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2003. – 164 с.
35. Новые кремнийорганические реагенты для буровых растворов / М.Г. Миллер, А.С. Шапатин, И.В. Демидов, С.Н. Бастриков. // Андриановские чтения: тез. докл. – М., 1995. – С. 83.
36. Рябенко, Е.А. К 75-летию ВНИИ ИРЕА. Глубокая очистка ТЭОС, получение двуокиси кремния высокой чистоты / Е.А. Рябенко // Высокочистые вещества. – 1993. – № 1. – С. 7–18.
37. Стороженко, П.А. Получение высокочистой нанокерамики с использованием в качестве прекурсоров элементоорганических соединений / П.А. Стороженко // Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений», посвященный 90-летию академика М.Г. Воронкова: тез. докл. – С.-Петербург, 2011. – С. 21.
38. Получение особо чистого мышьяка в замкнутом сорбционно-сублимационно-кристаллизационном цикле / В.П. Веденеев, З.Г. Гварамия, О.Ш. Гогишвили и др. // Высокочистые вещества. – 1993. – № 2. – С. 62–67.
39. Khonina, T.G. Synthesis of Hydrogels Based on Silicon Polyolates / T.G. Khonina, E.V. Shadrina, A.A. Boyko et al. // Rus. Chem. Bull. – 2010. – V. 59, no. 1. – P. 75–80. DOI: 10.1007/s11172-010-0047-x.
40. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
41. Voronkov, M.G. Organosilicon Ion-Exchange and Complexing Adsorbents / M.G. Voronkov, N.N. Vlasova, Yu.N. Pozhidaev // Appl. Organomet. Chem. – 2000. – V. 14, no. 6. – P. 287–303. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y.
42. Shipunov, Yu.A. A New Precursor for the Immobilization of Enzymes Inside Sol-Gel Derived Hybrid Silica Nanocomposites Containing Polysaccharides / Yu.A. Shipunov, T.Yu. Karpenko, I.Yu. Bakunina et al. // J. Biochem. Biophys. Methods. – 2004. – V. 58, no. 1. – P. 25–38. DOI: 10.1016/S0165-022X(03)00108-8.
43. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // Chem. Rev. – 2009. – V. 109, no. 9. – P. 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983.
44. Two-Layer Light Emitting Diodes Prepared by the Sol-Gel Route / T.D. De Morias, F. Chaput, J.P. Boilot et al. // C.R. Acad. Sci.: Ser. IV. Phys., Astrophys. – 2000. – V. 1, no. 4. – P. 479–491. DOI: 10.1016/S1296-2147(00)00146-3.
45. Фторсодержащие полисилоксановые покрытия для кристаллов йодата лития / Т.С. Поздеева, Е.Ю. Ладилина, В.В. Семенов и др. // Докл. РАН. – 2007. – Т. 415, № 4. – С. 504–508.
46. Полипропиленгликоли – эффективные добавки в золь-гель процесс при получении просветляющих покрытий на силикатном стекле / Б.Б. Троицкий, Ю.А. Мамаев, А.А. Бабин и др. // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 6. – С. 935–938. DOI: 10.1134/S1070427209060111.
47. Matsui, K. Luminescence Properties of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in Sol-Gel Systems of SiO<sub>2</sub> / K. Matsui, F. Momose // Chem. Mater. – 1997. – V. 9, no. 11. – P. 2588–2591. DOI: 10.1021/cm970186+.
48. High Conversion Efficiency Photovoltaic Cell Enhanced by Lanthanide Complex Phosphor Film Coating / T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi et al. // Chem. Lett. – 1997, no. 2. – P. 171–172. DOI: 10.1246/cl.1997.171.

49. Wolfbeis, O.S. Materials for Fluorescence-Based Optical Chemical Sensors / O.S. Wolfbeis // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15, no. 27–28. – P. 2657–2669. DOI: 10.1039/B501536G.
50. Seddon, A.B. Potential of Organic-Inorganic Hybrid Materials, Derived by Sol-Gel, for Photonic Applications / A.B. Seddon // *Critical Reviews of Optical Science and Technology. CR68 – Sol-gel and Polymer Photonic Devices.* – 1999. – P. 143–171.
51. Jeng, R.J. Thermally Stable NLO Materials Based on Organosilicon Polyimides and an Alkoxysilane Dye via Sol-Gel Process / R.J. Jeng, L.H. Jan, R.H. Lee // *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A.* – 2001. – V. 38, no. 8. – P. 821–837. DOI: 10.1081/MA100104450.
52. Получение и свойства кремнийорганических аминных комплексов кобальта(II), хрома(III) и неодима(III) / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, М.А. Лопатин и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28, № 5. – С. 423–435. DOI: 10.1023/A:1016024626999.
53. Darracq, B. Novel Photorefractive Sol-Gel Materials / B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlin // *Optical Materials.* – 1998. – V. 9, no. 1–4. – P. 265–270. DOI: 10.1016/S0925-3467(97)00151-1.
54. Levy, D. Photochromic Sol-Gel Materials / D. Levy // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, no. 12. – P. 2666–2670. DOI: 10.1021/cm970355q.
55. Lam, D.L. Lasing Behavior of Sol-Gel Silica Doped with UV Laser Dyes / D.L. Lam // *Appl. Phys. B.* – 1998. – V. 66, no. 4. – P. 427–430. DOI: 10.1007/s003400050413.
56. Холдеева, О.А. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений / О.А. Холдеева, Н.Н. Трухин // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75, № 5. – С. 460–483. DOI: 10.1070/RC2006v075n05ABEH001210.
57. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
58. Sinitskii, A.S. Synthesis of SiO<sub>2</sub> Photonic Crystals via Self-organization of Colloidal Particles / A.S. Sinitskii, A.V. Knotko, Y.D. Tret'yakov // *Inorg. Mater.* – 2005. – V. 41, no. 11. – P. 1178–1184. DOI: 10.1007/s10789-005-0283-x.
59. Золь-гель синтез силикофосфатного протонпроводящего стекла / И.Н. Цветкова, О.А. Шилова, М.Г. Воронков и др. // *Физика и химия стекла.* – 2008. – Т. 34, № 1. – С. 88–98. DOI: 10.1134/S1087659608010100.
60. Кремнийорганические ионообменные и комплексобразующие сорбенты / Н.Н. Власова, Е.Н. Оборина, Григорьева О.Ю., Воронков М.Г. // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82, № 5. – С. 449–464. DOI: 10.1070/RC2013v082n05ABEH004301.
61. Кобальткарбонильные кремнийорганические гели на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана, октакарбонила дикообальта и тетраэтоксисилана / В.В. Семенов, Л.Г. Клапшина, В.Н. Седельникова и др. // *Журн. общей химии.* – 1999. – Т. 69, № 12. – С. 1977–1986.
62. Semenov, V.V. Synthesis and Thermal Decomposition of Organosilicon Hexamine Cobalt-containing Xerogels / V.V. Semenov, L.G. Klapshina, W.E. Douglas, G.A. Domrachev // *Mendeleev Commun.* – 2000. – no. 4. – P. 157–159. DOI: 10.1070/MC2000v010n04ABEH001221.
63. Получение и термическое разложение гекса(аминоамидных) кремнийорганических кобальткарбонильных гелей на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана, октакарбонила дикообальта и метил(фенил)триметоксисиланов / В.В. Семенов, Ж.Ю. Фоминых, В.Н. Седельникова и др. // *Журн. общей химии.* – 2000. – Т. 70, no. 10. – С. 1654–1667.
64. Wender, J. The Chemistry of Metal Carbonyls. I. New Concepts to Carbonyls of Cobalt / J. Wender, H.W. Sternberg, M. Orchin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74, no. 5. – P. 1216–1219. DOI: 10.1021/ja01125a023.
65. Hieber, W. Reaktionen des Kobalttetrakarbonyls mit verschiedenartigen Basen / W. Hieber, R. Wiesboeck // *Chem. Ber.* – 1958. – V. 91, no. 6. – P. 1146–1155. DOI: 10.1002/cber.19580910604.
66. Образование гелей и плёнок из гексааминных и гексаамидных кобальт(II)кобальткарбонильных комплексов / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, М.А. Лопатин и др. // *Журн. общей химии.* – 2002. – Т. 72, № 5. – С. 705–715. DOI: 10.1023/A:1019588828253.
67. Братушко, Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом / Ю.И. Братушко. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
68. Лисичкин, Г.В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы / Г.В. Лисичкин, А.Я. Юффа. – М.: Химия, 1981. – 160 с.

69. Котов, Е.П. Ленты и диски в устройствах магнитной записи / Е.П. Котов, М.И. Руденко. – М.: Радио и связь, 1986. – 224 с.
70. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / Е.В. Леонова, В.Х. Сяндюкова, А.А. Коридзе и др. – М.: Наука, 1978. – С. 88–90.
71. The Chemistry of Metal Carbonyls. III. The Reaction between Dicobalt Octacarbonyl and Dimethylamine / H.W. Sternberg, J. Wender, R.A. Friedel, M. Orchin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75, no. 11. – P. 2717–2720. DOI: 10.1021/ja01107a050.
72. Спирина, И.В. Реакции термического, фотолитического и окислительного превращения гомолигандных карбониллов металлов VI–VIII групп периодической системы / И.В. Спирина, В.П. Масленников // *Успехи химии.* – 1994. – Т. 63, № 1. – С. 43–56. DOI: 10.1070/RC1994v063n01ABEH000070.
73. Спирина, И.В. Взаимодействие карбониллов кобальта с кислородом в нонане / И.В. Спирина, А.В. Холодалова, В.П. Масленников // *Журнал общей химии.* – 1992. – Т. 62, № 11. – С. 2411–2415.
74. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – С. 213.
75. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – С. 1768.
76. Кремнийорганические аминные гели на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана, хлоридов кобальта(II), хрома(III) и триэтоксисилана / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, Ж.Ю. Фоминых и др. // *Коорд. химия.* – 2002. – Т. 28, № 7. – С. 530–538. DOI: 10.1023/A:1016205412694.
77. Воронков, М.Г. Свойства и превращения связи Si–H в кремнийорганических соединениях / М.Г. Воронков, В.Б. Пухнаревич // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1982. – № 5. – С. 1056–1076.
78. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер. – М.: Мир, 1987. – 493 с.
79. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова // Киев: Наукова думка, 1989. – 254 с.
80. Ермаков, Ю.И. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе / Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, Б.Н. Кузнецов // Новосибирск: Наука, 1980. – 191 с.
81. Хартли, Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Ф. Хартли. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
82. Erk van, M. Optical Absorption of  $VI_2$  / M. van Erk, C. Haas // *Phys. Stat. Sol.* – 1975. – V. 71b, no. 3. – P. 537–541. DOI: 10.1002/pssb.2220710215.
83. Кузина, М.Г. Спектроскопические проявления водородной связи и координационной полимеризации в растворах хлоридных комплексных соединений  $Co(II)$   $Cu(II)$  / М.Г. Кузина, А.А. Липовский, С.А. Никитина // *Журн. неорган. химии.* – 1971. – Т. 16, № 9. – С. 2461–2466.
84. Давлетбаева, И.М. Металлокомплексные олигомеры, проявляющие нелинейно-оптические свойства / И.М. Давлетбаева, А.В. Теньковцев, Р.А. Былинкин // Тез. докл. 7 Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров. – Пермь. – 2000. – С. 255.
85. Semenov, V.V. Reaction of 3-Aminopropyltriethoxysilane with Triphenylphosphate / V.V. Semenov // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* – 2015. – Т. 7, № 4. – С. 66–79. DOI: 10.14529/chem150409.
86. Синтез и термические превращения полифосфосилоксана на основе триметилфосфата и 3-аминопропилтриэтоксисилана / С.В. Клементьева, Н.Ф. Черепенникова, В.В. Семенов и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – № 11. – С. 2138–2148.
87. Пат. РФ № 2418024. Быстроотверждаемый термостойкий лак и способ его получения / В.В. Семенов, Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова. – № 2009141668/04, заявл. 11.10.2009; опубл. 10.05.2011. Бюл. № 13.
88. Semenov, V.V. Fast Cured Heat Resistant Coatings Based on Phosphorus-containing Organosilicon Varnish / V.V. Semenov // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2013. – V. 86, no. 11. – P. 1779–1784. DOI: 10.1134/S1070427213110244.

89. Семенов, В.В. Покрyтия на основе фосфорсодержащего кремнийорганического лака и кремнийорганического периленового красителя / В.В. Семенов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 7. – С. 40–43.
90. Комплексы эрбия и иттербия с кремнийсодержащими фосфатами и фторсодержащим фосфиноксидом / В. В. Семенов, Н. Ф. Черепенникова, Л.Г. Клапшина и др. // Коорд. химия. – 2004. – Т. 30, № 6. – С. 467–476. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000030166.83903.e0.
91. Novel Erbium and Ytterbium Complexes with Phosphates and Phosphine Oxides / V.A. Bushuk, S.B. Bushuk, N.F. Cherepennikova et al. // Mendeleev Commun. – 2004. – no. 3. – P. 109–111. DOI: 10.1070/MC2004v014n03ABEH001894.
92. Норман, А. Гексаметилфосфортриамид в органической химии / А. Норман // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, № 6. – С. 990–1049. DOI: 10.1070/RC1970v039n06ABEH002000.
93. Спектрально-люминесцентные свойства кремнийорганических амидофосфатов и их комплексов с европием и эрбием в растворах и плёнках / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, Л.Г. Клапшина и др. // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 7. – С. 550–558. DOI: 10.1007/s11173-005-0130-2.
94. Спектры поглощения и флуоресценции кремнийорганических гибридных материалов в растворе и плёнках / С.Б. Бушук, В.Е. Дуглас, Ю.А. Калвинковская и др. // Журн. прикл. спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 6. – С. 788–792.
95. Corey, J.Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products / J.Y. Corey // Chem. Rev. – 2011. – V. 111, no. 2. – P. 863–1071. DOI: 10.1021/cr900359c.
96. Reactions of 1,1,3,3-Tetramethyldisilazane with Dicobalt Octacarbonyl and Iron Pentacarbonyl. Thermal Decomposition of the Cobalt and Iron Carbonyl Silazane complexes / V.V. Semenov, E.Yu. Ladilina, S.A. Khorshev et al. // Rus. Chem. Bul. – 1998. – V. 47, no. 12. – P. 2445–2462.
97. Семенов, В.В. Реакции *трис*(триметилсилил)силана с пентакарбонилем железа / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, Н.П. Макаренко // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69, № 6. – С. 947–949.
98. Нанесение карбонильных металлокомплексов на поверхность оксигидрида кремния / Л.Г. Клапшина, В.В. Семенов, Г.А. Домрачев, В.С. Русаков // Неорганич. материалы. – 1997. – Т. 33, № 8. – С. 957–963.
99. Thirty Years of (TMS)<sub>3</sub>SiH: A Milestone in Radical-Based Synthetic Chemistry / C. Chatgililoglu, C. Ferreri, Y. Landais, V.I. Timokhin // Chem. Rev. – 2018. – V. 118, no. 6. – P. 6516–6572. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00109.
100. Hengge, E. Siloxen und Schichtformig Debaute Siliciumverbindungen / E. Hengge // Fortschr. chem. Forsch. – 1967. – B. 9. – S. 145–164.
101. Weiss, A. The Topochemical Reaction of CaSi<sub>2</sub> to a Two-Dimensional Subsiliceous Acid Si<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> (=Kautskys' Siloxene) / A. Weiss, G. Beil, H. Meyer // Z. Naturforsch. – B. 1980. – B. 35, no. 1. – S. 25–34. DOI: 10.1515/znb-1980-0108.
102. Hengge, E. Farbe und Fluoreszenz Ringförmiger Si-Verbindungen, I. Darstellung eines Siloxens für optische Untersuchungen. Herstellung von reinem CaSi<sub>2</sub> / E. Hengge // Chem. Ber. – 1962. – B. 95, no. 3. – S. 645–647. DOI: 10.1002/cber.19620950311.
103. Kautsky, H. Oberflächenbestimmungen von Lepidoidstrukturen durch Adsorption von Gasen / H. Kautsky, H. Pfleger // Z. anorg. allgem. Chem. – 1958. – B. 295, no. 3–4. – S. 206–217. DOI: 10.1002/zaac.19582950307.
104. Семенов, В.В. Имобилизация железо-карбонильного комплекса на поверхности кремниевого полимера – силксена / В.В. Семенов, Н.Ф. Черепенникова, Л.Г. Клапшина // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2001. – С. 111–119.

**Семенов Владимир Викторович** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, Бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 28 июля 2021 г.

## HYBRID ORGANIC-INORGANIC COMPOUNDS, OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD FROM ORGANOALCOXYSILANES AND METAL COMPLEXES

V.V. Semenov, [vvsemenov@iomc.ras.ru](mailto:vvsemenov@iomc.ras.ru)

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS,  
Nizhny Novgorod, Russian Federation

The paper summarizes information on a narrow class of polycondensed systems known as organic-inorganic hybrid materials, in which particles of metal complexes are embedded in a silicon oxide matrix. There are only one type of particles: coordination compounds of cobalt, chromium, neodymium, erbium, and ytterbium. These materials are prepared by a sol-gel process from molecular precursors that undergo inorganic polymerization called hydrolytic polycondensation. Basic information about the sol-gel processes is presented. The types and properties of the most common sol-gel monomers and oligomers, as well as the methods of obtaining metal-containing gels, are considered, a general idea of the sol-gel processes is described, and the fields of application of the obtained materials are listed. Syntheses of siloxane, carbonate, and carbonate-siloxane cobaltcarbonyl gels are based on the reaction of homomolecular disproportionation of dicobalt octacarbonyl under the action of 3-aminopropyltriethoxysilane, pyridine, and dimethylformamide. A number of organosilicon amine gels have been obtained from 3-aminopropyltriethoxysilane, cobalt(II), chromium(III) chlorides, and triethoxysilane. The sol-gel films containing cobalt, chromium, and neodymium have been obtained from organosilicon amine complexes, their electronic absorption spectra have been measured and interpreted, their transformations during the absorption of oxygen and hydrogen chloride have been shown, and nonlinear optical properties have been measured. Organosilicon amidophosphates are synthesized by the interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane with *bis*(dimethylamido)chlorophosphate and diphenylchlorophosphate. On their basis, complexes of erbium and ytterbium have been obtained, and their absorption and emission spectra have been recorded. Two examples of immobilization of metal complexes on the surface of highly porous polysiloxane hydride and lepidoid siloxene are given.

*Keywords:* organoalkoxysilanes, hybrid organic-inorganic compounds, sol-gel processes, 3-aminopropyltriethoxysilane, coordination compounds, cobalt, chromium, neodymium, erbium, ytterbium, cobaltcarbonyl gels, polysiloxane hydride, siloxene.

### References

1. Khimich N.N. Synthesis of Silica Gels and Organic-Inorganic Hybrids on Their Base. *Glass Phys. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 5, pp. 430–442. DOI: 10.1023/B:GPAC.0000045925.84139.eb.
2. Hench L.L., West J.K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, 1990, vol. 90, no. 1, pp. 33–72. DOI: 10.1021/cr00099a003.
3. Corriu R.J.P. Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, vol. 39, no. 8, pp. 1376–1398. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1376::AID-ANIE1376>3.0.CO;2-S.
4. Wojcik A.B., Klein L.C. Transparent Organic-Inorganic Hybrid Gels: a Classification Scheme. *Appl. Organomet. Chem.*, 1997, vol. 11, no. 2, pp. 129–135. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(199702)11:2<129::AID-AOC559>3.0.CO;2-0.
5. Ciriminna R., Fidalgo A., Pandarus V., Béland F., Ilharco L.M., Pagliaro M. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 8, pp. 6592–6620. DOI: 10.1021/cr300399c.
6. Zou H., Wu S., Shen J. Polymer / Silica Nanocomposites: Preparation, Characterisation, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, no. 9, pp. 3893–3957. DOI: 10.1021/cr068035q.
7. Wan Y., Zhao D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, no. 7, pp. 2821–2860. DOI: 10.1021/cr068020s.

8. Husing N., Schubert U. Aerogele-luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften. *Angew. Chem.*, 1998, B. 110, H. 1/2, S. 22–47. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.0.CO;2-I.
9. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chem. Rev.*, 2002, vol. 102, no. 11, pp. 4243–4265. DOI: 10.1021/cr0101306.
10. Shilova O.A. Silicate Nanosized Films Prepared by the Sol-Gel Method for Use in Planar Technology for Fabricating Semiconductor Gas Sensors. *Glass Phys. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 2, pp. 201–218. DOI: 10.1007/s10720-005-0044-6.
11. Romannikov V.N., Fenelonov V.B., Nosov A.V., Derevyankin A.Yu., Tsybulya S.V., Kolo-miichuk V.N. Mechanism of the Formation of Porous Silicate Mesophases. *Kinet. Catal.*, 2000, vol. 41, no. 1, pp. 108–115. DOI: 10.1007/BF02756148.
12. Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, no. 6, pp. 2373–2414. DOI: 10.1021/cr960406n.
13. Voronkov M.G., Maletina Ye.A., Roman V.K. *Geterosiloksany*. [Heterosiloxanes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1984, 220 p.
14. Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N. Chemistry of Metallasiloxanes. Current Trends and New Concepts. *Rus. Chem. Rev.*, 2007, vol. 76, no. 9, pp. 847–866. DOI: 10.1070/RC2007v076n09ABEH003691
15. Murugavel R., Voigt A., Ganaputi M., Roesky H.W. Hetero- and Metallasiloxanes Derived from Silanediols, Disilanols, Silanetriols and Trisilanols. *Chem. Rev.*, 1996, vol. 96, no. 6, pp. 2205–2236. DOI: 10.1021/cr9500747.
16. Slinyakova I.B., Denisova T.I. *Kremniyorganicheskie adsorbenty. Poluchenie, svoystva, primeneniye*. [Organosilicon Adsorbents. Getting, Properties, Application]. Kiyev, Naukova dumka, 1988, 192 p.
17. Davis R.J., Liu Z. Titania–Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System. *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 11, pp. 2311–2324. DOI: 10.1021/cm970314u.
18. Corriu R.J.P., Leclercg D. Solution Chemistry for the Elaboration of Solids. *Comments Inorg. Chem.*, 1997, vol. 19, no. 4, pp. 245–262.
19. Acosta S., Arnal P., Corriu R.J.P., Leclercg D., Mutin P.H., Vioux A. A General Nonhydrolytic Sol-Gel Route to Oxides. *Better Ceram. Through Chem. VI. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, vol. 346, pp. 43–54.
20. Vioux A. Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides. *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 11, pp. 2292–2299. DOI: 10.1021/cm970322a.
21. Bourget L., Corriu R.J.P., Leclercg D., Mutin P.H., Vioux A. Non-hydrolytic Sol–Gel Routes to Silica. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, vol. 242, no. 2-3, pp. 81–87. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00789-3.
22. Schubert U. New Materials by Sol-Gel Processing: Design at the Molecular Level. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, no.16, pp. 3343–3348. DOI: 10.1039/DT9960003343.
23. Schubert U., Husing N., Lorenz A. Hybrid Inorganic–Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alcoxides. *Chem. Mater.*, 1995, vol. 7, no. 11, pp. 2010–2027. DOI: 10.1021/cm00059a007.
24. Loy D.A., Shea K.J. Bridget Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic–Inorganic Materials. *Chem. Rev.*, 1995, vol. 95, no. 5, pp. 1431–1442. DOI: 10.1021/cr00037a013.
25. Avnir D., Klein L.C., Levy D., Schubert U., Wojcik A.B. Organo-Silica Sol-Gel Materials. *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Ed. Y. Apeloig, Z. Rappoport, Chichester, Wiley and Sons, 1998, vol. 2, pp. 2317–2362.
26. Corriu R.J.P., Leclercg D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, vol. 35, no. 7, pp. 1420–1436. DOI: 10.1002/anie.199614201.
27. Cerveau G., Corriu R.J.P. Some Recent Developments of Polysilsesquioxanes Chemistry for Material Science. *Coord. Chem. Rev.*, 1998, vol. 180, no. 2, pp. 1051–1071. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00111-8.
28. Corriu R.J.P. A New Trends in Metal-Alkoxide Chemistry: the Elaboration of Monophasic Organic – Inorganic Hybrid Materials. *Polyhedron*, 1998, vol. 17, no. 5–6, pp. 925–934. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00261-1.

29. Pomogailo A.D. Hybrid Polymer-Inorganic Nanocomposites. *Rus. Chem. Rev.*, 2000, vol. 69, no. 1, pp. 53–80. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000506.
30. Stryuchenko A.A., Zakharchenko E.V. *Keramicheskiye formy v tochnom lit'ye po postoyannym modelyam*. [Ceramic Molds in Precision Casting on Permanent Patterns]. Moscow, Mashinostroenie, 1988, 124 p.
31. Bushuev A.N., Terman L.M., Semenov V.V., Bushueva L.N. Intensification of Firing of Investment Casting Molds. *Tekhnologiya sudostroyeniya*. [Shipbuilding Technology]. 1988, no. 11, pp. 40–42.
32. Fedoseev A.N., Lebedev E.N., Gorbunov A.I., Dubrovskaya G.A., Popov V.V., Zaitseva M.V. *Polucheniye i primeneniye gidrozoley dioksida kremniya. Obzornaya informatsiya. Seriya "Elementoorganicheskiye soyedineniya i ikh primeneniye"*. [Preparation and Application of Silicon Dioxide Hydrosols. Survey Information. Series "Organoelemental Compounds and Their Application"]. Moscow, NIITEKHIM, 1987, 56 p.
33. Molotova V.A. *Promyshlennoe primeneniye kremniyorganicheskikh lakokrasochnykh pokrytii*. [Industrial Application of Organosilicon Varnish Coatings], Moscow, Khimiya, 1978, 112 p.
34. Demakhin S.A., Demakhin A.G. *Selektivnyye metody izolyatsii vodopritoka v neftyanyye skvazhiny*. [Selective Methods for Isolating Water Inflow into Oil Wells]. Publishing house GosUNC College, Saratov, 2003, 164 p.
35. Miller M.G., Shapatin A.S., Demidov I.V., Batrikov S.N. *Novyye kremniyorganicheskiye reagenty dlya burovykh rastvorov* [New Organosilicon Reagents for Drilling Fluids]. Andrianov's readings, Moscow, 1995, Abstracts, p. 83.
36. Ryabenko E.A. *K 75-letiyu VNII IREA. Glubokaya ochistka TEOS, polucheniye dnuokisi kremniya vysokoy chistoty*. [To the 75th Anniversary of the All-Russian Research Institute of IREA. Deep Purification of TEOS, Obtaining High-Purity Silicon Dioxide]. *Vysokochistyye veshchestva*. [High-purity substances], 1993, no. 1, pp. 7–18.
37. Storozhenko P.A. *Polucheniye vysokochistoy nanokeramiki s ispol'zovaniyem v kachestve prekursorov elementoorganicheskikh soyedineniy*. [Obtaining High-Purity Nanoceramics Using Organoelement Compounds as Precursors]. Symposium "Theoretical, Synthetic, Biological and Applied Chemistry of Organoelement Compounds", dedicated to the 90th anniversary of Academician M.G. Voronkov. St. Petersburg, 2011, Abstracts, p. 21.
38. Vedeneev V.P., Gvaramia Z.G., Gogishvili O.Sh., Lalykin S.P., Nechepurenko V.A., Prokhorov A.P., Samoilenko G.N., Fokin G.A. [Obtaining Especially Pure Arsenic in a Closed Sorption-sublimation-crystallization Cycle]. *Vysokochistyye veshchestva*. [High-purity substances], 1993, no. 2, pp. 62–67. (in Russ.)
39. Khonina T.G., Shadrina E.V., Boyko A.A., Chuphakhin O.N., Larionov L.P., Volkov A.A., Burda V.D. Synthesis of Hydrogels Based on Silicon Polyolates. *Rus. Chem. Bull.*, 2010, vol. 59, no. 1, pp. 75–80. DOI: 10.1007/s11172-010-0047-x.
40. Chuiko A.A. (Ed.) *Meditinskaya khimiya i klinicheskoye primeneniye dioksida kremniya*. [Medical Chemistry and Clinical Applications of Silicon Dioxide]. Kiev, Naukova dumka, 2003, 417 p.
41. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon Ion-Exchange and Complexing Adsorbents. *Appl. Organomet. Chem.*, 2000, vol. 14, no. 6, pp. 287–303. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y.
42. Shipunov Yu.A., Karpenko T.Yu., Bakunina I.Yu., Burtseva Y.V., Zvyagintseva T.N. A New Precursor for the Immobilization of Enzymes Inside Sol-Gel Derived Hybrid Silica Nanocomposites Containing Polysaccharides. *J. Biochem. Biophys. Methods.*, 2004, vol. 58, no. 1, pp. 25–38. DOI: 10.1016/S0165-022X(03)00108-8.
43. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, no. 9, pp. 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983.
44. De Morias T.D., Chaput F., Boilot J.P., Lahlil K., Darracq B., Levy Y. Two-Layer Light Emitting Diodes Prepared by the Sol-Gel Route. *C. R. Acad. Sci.: Ser. IV. Phys., Astrophys.*, 2000, vol. 1, no. 4, pp. 479–491. DOI: 10.1016/S1296-2147(00)00146-3.
45. Pozdeeva T.S., Ladilina E.Yu., Semenov V.V., Babin A.A., Burenina V.N., Domrachev G.A. Fluorine-Containing Polysiloxane Coatings on Lithium Iodate Crystals. *Dokl. Chem.*, 2007, vol. 415, no. 4, pp. 504–508.

46. Troitskii B.B., Mamaev Y.A., Babin A.A., Denisova V.N., Novikova M.A., Khokhlova L.V., Lopatina T.I. Poly(propylene glycols) as Effective Additives to the Sol-Gel Process in Fabrication of Antireflection Coatings onto Silica Glass. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, no. 6, pp. 991–994. DOI: 10.1134/S1070427209060111.
47. Matsui K., Momose F. Luminescence Properties of *Tris*(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in Sol-Gel Systems of SiO<sub>2</sub>. *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 11, pp. 2588–2591. DOI: 10.1021/cm970186+.
48. Jin T., Inoue S., Tsutsumi S., Machida K., Adachi G. High Conversion Efficiency Photovoltaic Cell Enhanced by Lanthanide Complex Phosphor Film Coating. *Chem. Lett.*, 1997, no. 2, pp. 171–172. DOI: 10.1246/cl.1997.171.
49. Wolfbeis O.S. Materials for Fluorescence-Based Optical Chemical Sensors. *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, no. 27–28, pp. 2657–2669. DOI: 10.1039/B501536G.
50. Seddon A.B. Potential of Organic-Inorganic Hybrid Materials, Derived by Sol-Gel, for Photonic Applications. *Critical Reviews of Optical Science and Technology. CR68 – Sol-gel and Polymer Photonic Devices*. 1999, pp. 143–171.
51. Jeng R.J., Jan L.H., Lee R.H. Thermally Stable NLO Materials Based on Organosilicon Polyimides and an Alkoxysilane Dye via Sol-Gel Process. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A.*, 2001, vol. 38, no. 8, pp. 821–837. DOI: 10.1081/MA100104450.
52. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Lopatin M.A., Klapshina L.G., Mushtina T.G., Khorshev S.Ya., Domrachev G.A., Douglas W.E., Bushuk B.A., Rubinov A.I., Bushuk S.B. Organosilicon Amine Complexes of Cobalt(II), Chromium(III), and Neodymium(III): Synthesis and Properties. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 5, pp. 394–406. DOI: 10.1023/A:1016024626999.
53. Darracq B., Chaput F., Lahlin K. Novel Photorefractive Sol-Gel Materials. *Optical Materials.*, 1998, vol. 9, no. 1–4, pp. 265–270. DOI: 10.1016/S0925-3467(97)00151-1.
54. Levy D. Photochromic Sol-Gel Materials. *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 12, pp. 2666–2670. DOI: 10.1021/cm970355q.
55. Lam D.L. Lasing Behavior of Sol-Gel Silica Doped with UV Laser Dyes. *Appl. Phys. B.*, 1998, vol. 66, no. 4, pp. 427–430. DOI: 10.1007/s003400050413.
56. Kholdeeva O.A., Trukhan N.N. Mesoporous Titanium Silicates as Catalysts for the Liquid-Phase Selective Oxidation of Organic Compounds. *Rus. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, no. 5, pp. 411–432. DOI: 10.1070/RC2006v075n05ABEH001210.
57. Pomogailo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh*. [Nanoparticles of Metals in Polymers]. Moscow, Chemistry, 2000, 672 p.
58. Sinitskii A.S., Knotko A.V., Tret'yakov Y.D. Synthesis of SiO<sub>2</sub> Photonic Crystals via Self-organization of Colloidal Particles. *Inorg. Mater.*, 2005, vol. 41, no. 11, pp. 1178–1184. DOI: 10.1007/s10789-005-0283-x.
59. Tsvetkova I.N., Shilova O.A., Voronkov M.G., Gomza Yu.P., Sukhoy K.M. Sol-Gel Synthesis and Investigation of Proton-Conducting Hybrid Organic-Inorganic Silicophosphate Materials. *Glass Phys. Chem.*, 2008, vol. 34, no. 1, pp. 68–76. DOI: 10.1134/S10876596080101000.
60. Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Yu., Voronkov M. G. Organosilicon Ion-Exchange and Complexing Adsorbents. *Rus. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, no. 5, pp. 449–464. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n05ABEH004301>.
61. Semenov V.V., Klapshina L.G., Sedelnikova V.N., Khorshev S.Ya., Kirillov A.M., Domrachev G.A. Cobaltcarbonyl Organosilicon Gels Based on 3-Aminopropyltriethoxysilane, Dicobalt Octacarbonyl and Tetraethoxysilane. *Rus. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 12, pp. 1977–1986.
62. Semenov V.V., Klapshina L.G., Douglas W.E., Domrachev G.A. Synthesis and Thermal Decomposition of Organosilicon Hexamine Cobalt-containing Xerogels. *Mendeleev Commun.*, 2000, vol. 10, no. 4, pp. 157–159. DOI: 10.1070/MC2000v010n04ABEH001221.
63. Semenov V.V., Fominykh Zh.Yu., Sedelnikova V.N., Klapshina L.G., Skobeleva S.E., Mushtina T.G., Kirillov A.I., Domrachev G.A. Preparation and Thermal Decomposition of Hex(aminoamide) Organosilicon Cobaltcarbonyl Gels Based on 3-Aminopropyltriethoxysilane, Dicobalt Octacarbonyl and Methyl(phenyl)trimethoxysilanes. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2000, vol. 70, no. 10, pp. 1654–1667.

64. Wender J., Sternberg H.W., Orchin M. The Chemistry of Metal Carbonyls. I. New Concepts to Carbonyls of Cobalt. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, vol. 74, no. 5, pp. 1216–1219. DOI: 10.1021/ja01125a023.
65. Hieber W., Wiesboeck R. Reaktionen Des Kobaltrtetrakarbonyls Mit Verschiedenartigen Basen. *Chem. Ber.*, 1958, b. 91, no. 6, pp. 1146–1155. DOI: 10.1002/cber.19580910604.
66. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Lopatin M.A., Khorshev S.Ya., Fominykh Zh.Yu., Kirillov A.I., Sedel'nikova V.N., Domrachevet G.A. Formation of Gels and Films from Hexamine- and Hexamidecobalt(II) Carbonylcobalt Complexes. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 5, pp. 657–666. DOI: 10.1023/A:1019588828253.
67. Bratushko Yu.I. *Koordinatsionnyye soyedineniya 3d-perekhodnykh metallov s molekulyarnym kislorodom*. [Coordination Compounds of 3d-Transition Metals with Molecular Oxygen]. Kiev, Naukova dumka, 1988, 192 p.
68. Lisichkin G.V., Yuffa A.Ya. *Geterogennyye metallokompleksnyye katalizatory*. [Heterogeneous Metalcomplex Catalysts]. Moscow, Chemistry, 1981, 160 p.
69. Kotov E.P., Rudenko M.I. *Lenty i diski v ustroystvakh magnitnoy zapisi*. [Tapes and Disks in Magnetic Recording Devices]. Moscow, Radio and communication, 1986, 224 p.
70. Leonova E.V., Syundyukova V.Kh., Koridze A.A., Khandkarova V.S., Rubezhov A.Z. *Metody elementoorganicheskoy khimii. Kobal't, nikel', platinovyye metally*. [Methods of Organoelement Chemistry. Cobalt, Nickel, Platinum Metals]. Moscow, Nauka Publ., 1978, pp. 88–90.
71. Sternberg H.W., Wender J., Friedel R.A., Orchin M. The Chemistry of Metal Carbonyls. III. The Reaction between Dicobalt Octacarbonyl and Dimethylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 11, pp. 2717–2720. DOI: 10.1021/ja01107a050.
72. Spirina I.V., Maslennikov V.P. Thermal, Photolytic, and Oxidative Reactions of the Homoligand Carbonyls of Metals in Groups VI-VIII, *Rus. Chem. Rev.*, 1994, vol. 63, no. 1, pp. 41–53. DOI: 10.1070/RC1994v063n01ABEH000070.
73. Spirina I.V., Kholodalova A.V., Maslennikov V.P. Reaction of cobalt carbonyls with oxygen in nonane, *Rus. J. Gen. Chem.*, 1992, vol. 62, no. 11, pp. 2411–2415.
74. Karyakin Yu.V. Angelov II, *Chistyye khimicheskiye veshchestva*. [Pure Chemical Substances]. Moscow, Chemistry, 1974, p. 213.
75. Brower G. (Ed.) *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu*. [Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie]. Moscow, Mir, 1985, vol. 5, p. 1768.
76. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Fominykh Z.Y., Sedelnikova V.N., Kirillov A.I., Mushina T.G., Domrachev G.A. Organosilicon Amine Gels Based on 3-Aminopropyltriethoxysilane, Cobalt(II) or Chromium(III) Chlorides, and Triethoxysilane. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2002, vol. 28, no. 7, pp. 496–504. DOI: 10.1023/A:1016205412694.
77. Voronkov M.G., Pukhnarevich V.B. Properties and Transformations of the Si-H Bond in Organosilicon Compounds. *Rus. Chem. Bul.*, 1982, no. 5, pp. 1056–1076.
78. Lever A.B.P., *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soyedineniy*. [Inorganic Electronic Spectroscopy]. Moscow, Mir, 1987, 493 p.
79. Poluektov N.S., Kononenko L.I., Efrushina N.P., Beltyukova S.V. *Spektrofotometricheskiye i lyuminescentnyye metody opredeleniya lantanoidov*. [Spectrophotometric and Luminescent Methods for the Determination of Lanthanides]. Kiev, Naukova Dumka, 1989, 254 p.
80. Ermakov Yu.I., Zakharov V.A., Kuznetsov B.N. *Zakreplennyye komplekсы na oksidnykh nositelyakh v katalize*. [Fixed Complexes on Oxide Carriers in Catalysis]. Novosibirsk, Nauka, 1980, 191 p.
81. Hartley F.R. *Zakreplennyye metallokomplekсы. Novoye pokoleniye katalizatorov*. [Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht]. Moscow, Mir, 1989, 360 p.
82. Erk van M., Haas C. Optical Absorption of  $VI_2$ . *Phys. Stat. Sol.*, 1975, vol. 71b, no. 3, pp. 537–541. DOI: 10.1002/pssb.2220710215.
83. Kuzina M.G., Lipovskiy A.A., Nikitina S.A. Spectroscopic Manifestations of Hydrogen Bonding and Coordination Polymerization in Solutions of Chloride Complex Compounds Co(II) and Cu(II). *Rus. J. Inorg. Chem.*, 1971, vol. 16, no. 9, pp. 2461–2466.

84. Davletbaeva I.M., Tenkovtsev A.V., Bylinkin R.A. Metal Complex Oligomers Exhibiting Nonlinear Optical Properties. *Abstr. 7th Intern. Conf. on Chemistry and Physicochemistry of Oligomers*. Perm, 2000, p. 255.
85. Semenov V.V. [Reaction of 3-Aminopropyltriethoxysilane with Triphenylphosphate]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 66–79. DOI: 10.14529/chem150409. (in Russ)
86. Klement'eva S.V., Cherepennikova N.F., Semenov V.V., Kirillov A.I., Lopatin M.A., Kuznetsova O.V., Kurskii Yu.A., Zaitsev A.A., Klapshina L.G., Domrachev G.A. Synthesis and Thermal Transformations of Polyphosphosiloxane Based on Trimethylphosphate and (3-Aminopropyl)triethoxysilane. *Rus. Chem. Bul.*, 2007, vol. 56, no. 11, pp. 2214–2224. DOI: 10.1007/s11172-007-0347-y.
87. Semenov V.V., Ladilina E.Yu., Lyubova T.S. *Bystrootverzhdayemyy termostoykiy lak i sposob yego polucheniya* [Fast-Curing Heat-Resistant Varnish and a Method for its Production]. Pat. RF, no. 2418024, 2011.
88. Semenov V.V. Fast Cured Heat Resistant Coatings Based on Phosphorus-Containing Organosilicon Varnish. *Rus. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 11, pp. 1779–1784. DOI: 10.1134/S1070427213110244.
89. Semenov V.V. Coatings Based on Phosphorus-Containing Organosilicon Varnish and Organosilicon Perylene Dye. *Paints and Varnishes and their Application*, 2011, no. 7, pp. 40–43.
90. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Klapshina L.G., Lopatin M.A., Mushtina T.G., Makarenko N.P., Khorshev S.Ya., Domrachev G.A., Douglas W.E., Bushuk B.A. The Er and Yb Complexes with Silicon-Containing Phosphates and Fluorine-Containing Phosphine Oxide: Synthesis, Spectra, and Films. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2004, vol. 30, no. 6, pp. 435–443. DOI: 10.1023/B:RUCO.0000030166.83903.e0.
91. Bushuk B.A., Bushuk S.B., Cherepennikova N.F., Douglas W.E., Fukin G.K., Grigoriev I.S., Klapshina L.G., van der Lee A., Semenov V.V. Novel Erbium and Ytterbium Complexes with Phosphates and Phosphine Oxides. *Mendeleev Commun.*, 2004, vol. 14, no. 3, pp. 109–111. DOI: 10.1070/MC2004v014n03ABEH001894.
92. Normant H. Hexamethylphosphoric Triamide in Organic Chemistry. *Rus. Chem. Rev.*, 1970, vol. 39, no. 6, pp. 457–484. DOI: 10.1070/RC1970v039n06ABEH002000.
93. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Klapshina L.G., Bushuk B.A., Bushuk S.B., Douglas W.E. Organosilicon Amidophosphates and Their Eu and Er Complexes in Solutions and Films: Spectral and Luminescence Properties. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2005, vol. 31, no. 7, pp. 521–529. DOI: 10.1007/s11173-005-0130-2.
94. Bushuk S.B., Douglas W.E., Kalvinkovskaya Yu.A., Klapshina L.G., Bushuk B.A., Rubinov A.N., Semenov V.V., Stupak A.P. Absorption and Fluorescence Spectra of Hybrid Silicon-Organic Materials in Solutions and Films. *J. Appl. Spectr.*, 2004, vol. 71, no. 6, pp. 788–792.
95. Corey J.Y. Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes and Characterization of the Products. *Chem. Rev.*, 2011, vol. 111, no. 2, pp. 863–1071. DOI: 10.1021/cr900359c.
96. Semenov V.V., Ladilina E.Yu., Khorshev S.A., Makarenko N.P., Kurskii Yu.A., Bochkova O.A. Reactions of 1,1,3,3-Tetramethyldisilazane with Dicobalt Octacarbonyl and Iron Pentacarbonyl. Thermal Decomposition of the Cobalt and Iron Carbonyl Silazane Complexes. *Rus. Chem. Bul.*, 1998, vol. 47, no. 12, pp. 2455–2462. DOI: 10.1007/BF02641554.
97. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Makarenko N.P., Reactions of *Tris*(trimethylsilyl)silane with Iron Pentacarbonyl. *Rus. J. Gen. Chem.*, 1999, vol. 69, no. 6, pp. 947–949.
98. Klapshina L.G., Semenov V.V., Domrachev G.A., Rusakov V.S. Deposition of Carbonyl Metal Complexes on the Surface of Silicon Oxohydride. *Inorg. Mater.*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 957–963.
99. Chatgililoglu C., Ferreri C., Landais Y., Timokhin V.I. Thirty Years of (TMS)<sub>3</sub>SiH: A Milestone in Radical-Based Synthetic Chemistry. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 6, pp. 6516–6572. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00109.
100. Hengge E. Siloxen und Schichtformig Debaute Siliciumverbindungen. *Fortschr. chem. Forsch.*, 1967, b. 9, pp. 145–164.
101. Weiss A., Beil G., Meyer H. The Topochemical Reaction of CaSi<sub>2</sub> to a Two-Dimensional Subsiliceous Acid Si<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> (=Kautskys Siloxene), *Z. Naturforsch., B*, 1980, b. 35, no. 1, pp. 25–34. DOI: 10.1515/znb-1980-0108.

## Химия элементоорганических соединений

---

102. Hengge E. Farbe und Fluoreszenz ringförmiger Si-Verbindungen, I. Darstellung eines Siloxens für Optische Untersuchungen. Herstellung von reinem  $\text{CaSi}_2$ . *Chem. Ber.*, 1962, B. 95, no. 3, S. 645–647. DOI: 10.1002/cber.19620950311.

103. Kautsky H., Pflieger H. Oberflächenbestimmungen von Lepidoidstrukturen durch Adsorption von Gasen. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1958, b. 295, no. 3-4, pp. 206–217. DOI: 10.1002/zaac.19582950307.

104. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Klapshina L.G. [Immobilization of an Iron-Carbonyl Complex on the Surface of a Silicon Polymer – Siloxene]. *Bul. Lobachevsky State University. N. Novgorod*. NNGU Publishing House, 2001, pp. 111–119. (in Russ).

*Received 28 July 2021*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Семенов, В.В. Гибридные органо-неорганические соединения, получаемые методом золь-гель химии из органоалкоксисиланов и металлокомплексов / В.В. Семенов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 19–54. DOI: 10.14529/chem210402

### FOR CITATION

Semenov V.V. Hybrid Organic-Inorganic Compounds, Obtained by the Sol-Gel Method from Organoalcoxysilanes and Metal Complexes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 4, pp. 19–54. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210402

---