

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

На правах рукопису  
УДК 541.183

СІМУРОВ ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

РЕАКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО ГІДРОСИЛІЛЮВАННЯ  
ЗА УЧАСТЮ ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНИХ  
КРЕМНЕЗЕМІВ

02.00.18 -- хімія, фізика і технологія поверхні

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00778647 (\$)

Дисертацією є рукопис

Наукові керівники: доктор ~~технічних наук~~,  
професор Тюртих Валентин Анатолійович  
кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник Велякова  
Людмила Олексіївна

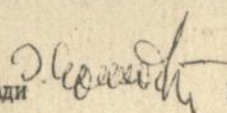
Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
Свідерський Валентин Анатолійович  
кандидат хімічних наук  
Воронін Євген Пилипович

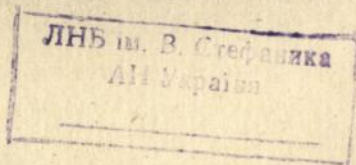
Провідна організація:  
Київський університет ім. Тараса Шевченка

Захист відбудеться "23" червня 1994 р. о 14 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 016.62.01 в  
МНТК "Хімія поверхні" НАН України за адресою:  
252022, Київ, просп. Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту  
хімії поверхні НАН України, 252022, Київ, просп. Науки, 31

Автореферат розісланий "20" травня 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  Приходько Г.П.



Актуальність. Модифіковані кремнеземи знаходять широке використання як високоспецифічні адсорбенти, селективні каталізатори, активні наповнювачі полімерів, ефективні загусники дисперсійних середовищ. Тому модифіковані покриття повинні мати достатню гідролітичну та хімічну стійкість, що забезпечує довготривале та багаторазове використання модифікованих матриць без втрати їх властивостей. Разом з тим відомі методи хімічної обробки кремнеземів з різних причин не завжди відповідають вказаним вимогам. Тому задача розробки нових методів модифікування кремнеземів з метою створення на їх поверхні термічно і гідролітично стабільних покриттів не втрачає своєї актуальності.

Мета роботи полягала в тому, щоб встановити принципову можливість проведення реакції твердофазного гідросиліювання за участю поверхні кремнезема для отримання термічно і гідролітично стабільних модифікуючих покриттів.

Наукова новизна. Вперше встановлені оптимальні умови проведення реакції каталітичного гідросиліювання за участю  $\equiv\text{Si-H}$  (рівної природи) та  $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$  груп, закріплених на поверхні кремнезему.

Запропоновано і здійснено метод проведення реакції гідросиліювання для синтезу Si-C зв'язку на поверхні кремнезему без використання елементарно-органічних реагентів та будь-яких оподук кремнію.

Досліджено механізм твердофазного каталітичного гідросиліювання. Показано, що такі реакції проходять через стадію виникнення олефін-кремнійгідрид-платинового комплексу, незалежно від того, який з учасників процесу ( $\equiv\text{Si-H}$  чи  $\text{CH}_2=\text{CH-}$  групи) опершу був закріплений на поверхні.

Практичне значення роботи. Використання реакції твердофазного гідросиліювання

- дозволяє отримати модифіковані кремнеземні матриці, що

мають високу гідрофобність, гідролітичну стабільність і відворюваність властивостей поверхні з різною довжиною прищеплених вуглеводневих радикалів;

- відкриває нові можливості синтезу модифікованих кремнеземних матриць з різними функціональними групами в прищепленому шарі, якщо взяти до уваги труднодоступність і часто високу вартість відповідних кремнійорганічних реагентів.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на II школі-семінарі з хімії поверхні дисперсних твердих тіл (Славско, 1999), IV симпозиумі "Вудова і реакційна здатність кремнійорганічних сполук" (Іркутськ, 1989), III науковій конференції молодих вчених Інституту хімії поверхні АН України (Київ, 1990), міжнародній конференції з хімії поверхні оксидів і механізмів реакцій (Київ, 1992), X міжнародному симпозиумі з хімії кремнійорганічних сполук (Повань, 1993).

Публікації. Одержані результати викладені в 5 статтях, 3 авторських свідоцтвах на винаходи та два з Б доповідей.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з огляду літератури (глава 1), опису об'єктів і методів досліджень (глава 2), способів синтезу гідрид- і вінілкремнеземів (глава 3), викладення результатів вивчення реакції гідросиліювання за участю поверхні кремнезему (глава 4) та основні висновки.

Робота викладена 147 на сторінках машинописного тексту, містить 10 таблиць, 23 рисунків і бібліографію (142 найменування).

Автор вносить до захисту наступні основні положення:

- дослідження каталітичної взаємодії реагентів із Si-H і C-C функціональними групами, один з яких знаходиться в хімічно закріпленому на поверхні кремнезему стані (реакції твердофазного каталітичного гідросиліювання);

- дослідження механізму реакції каталітичного гідросиліювання за допомогою ІЧ- і УФ-спектроскопії;

- систематичне вивчення структурно-сорбційних характерис-

тик органокремнеземів із закріпленими довголанцюговими алкільними групами, одержаних за допомогою твердофазного каталітичного і термічного гідросилілювання.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### Синтез гідрид- і вінілкремнеземів.

Вихідними матрицями для синтезу гідрид- і вінілкремнеземів були: аеросил А-300 (питома поверхня  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та силочром С-120 ( $S_p = 140 \text{ м}^2/\text{г}$ ), попередньо їх вакуумували на протязі 2г при  $400^\circ\text{C}$ . Гідридкремнезем одержували двома методами:

Метод 1. Кремнезем обробляли паром метилдихлорсилана 2г при  $300^\circ\text{C}$



В ІЧ-спектрі такого гідридкремнезему не виявляється смуга поглинання  $3750 \text{ см}^{-1}$ , що відноситься до валентних коливань  $*Si-OH$  груп, в'являються смуги  $2204 \text{ см}^{-1}$   $\nu(Si-H)$ , а також  $\nu_{as,s}(C-H)$  2984, 2931  $\text{см}^{-1}$  і  $\delta(C-H)$  1400  $\text{см}^{-1}$  метильних груп.

Метод 2. Полягає у термодеструкції метоксикремнезему. При цьому в ІЧ-спектрі спостерігали різке зменшення інтенсивності смуг поглинання метоксигруп, появу достатньо інтенсивної смуги поглинання  $2280 \text{ см}^{-1}$   $\nu(Si-H)$  і  $3750 \text{ см}^{-1}$  силанольних груп середньої інтенсивності. Для усунення вірогідних побічних ефектів, пов'язаних з появою силанольних груп, проводили дообробку поверхні паром гексаметилдисилагану при  $100^\circ\text{C}$ .

Вінілкремнезем отримували шляхом обробки кремнезему паром вінілтрихлорсилана 2г при  $300^\circ\text{C}$ :



При цьому в ІЧ-спектрі в'являються смуги поглинання  $\nu(C-H)$  при С-С 3082, 3032 і 3004  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu(C-C)$  1602  $\text{см}^{-1}$ , смуга поглинання валентних коливань ізольованих силанольних груп майже не проявляється. Для усунення залишкових  $*Si-OH$  груп вінілкремнезем піддали ендкеппінгу гексаметилдисилаганом. При цьому в ІЧ-спектрі в'являються смуги поглинання  $\nu(C-H)$  2970 и 2910

$\text{cm}^{-1}$  в триметилсилільних групах.

### ГІДРОСИЛІЛОВАННЯ НА ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Взаємодія термінальних простих олефінів з  $\text{Si-O-Si-H}$  групами, закріпленими на поверхні кремнезему. Дослідження показали, що проведення реакції між  $\text{Si-O-Si-H}$  групами, закріпленими на поверхні кремнезему, і простими термінальними олефінами в газовій або рідкій фазах у відсутності каталізатора та при помірних температурах неefективне. Застосування каталізатора Спейера (0,1 н. розчин платиноклористоводневої кислоти в ізопропіловому спирті) дозволяє провести реакцію майже кількісно. Спектрально (рис.1, кр.3) це проявляється таким чином: змень-

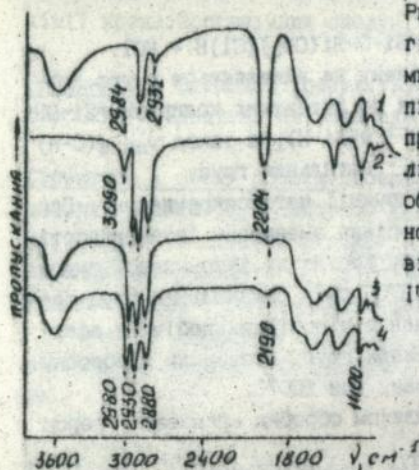
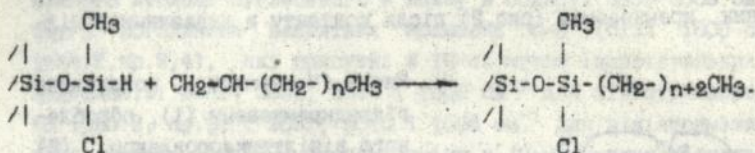


Рис.1 ІЧ-спектри поглинання гідридкремнезему в закріпленіми  $\text{Si-O-Si-H}$  групами (1), після взаємодії із 1-октенем при  $100^\circ\text{C}$  в присутності каталізатора Спейера (3), після обробки паром води в присутності піридину 1г при  $25^\circ\text{C}$  і відкачки 1г при  $300^\circ\text{C}$  (4). ІЧ-спектр 1-октена (2).

шуться (>90%) інтенсивність смуги поглинання Si-H зв'язків, збільшується інтенсивність смуг поглинання  $\nu(\text{C-H})$  в метильних групах, з'являється смуга  $2880 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C-H})$  метиленових ланок. Збільшення поверхневої концентрації зв'язків C-H проявляється також и поглинанням в області  $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ , що відноситься

до деформаційних коливань метильних і метиленових груп (рис.1, кр.3). В ІЧ-спектрі модифікованого кремнезему відсутня смуга поглинання валентних коливань С-Н в  $\text{CH}_2\text{-CH-}$  групах ( $3090 \text{ см}^{-1}$ ), які проявляються в спектрі вихідного октену (рис.1, кр.2). Ці результати є доказом того, що на поверхні гідридкремнезему проходить реакція гідросилілування:



Додатковим підтвердженням утворення Si-C зв'язів на поверхні кремнезему слугують дані про гідролітичну стабільність органокремнеземів, одержаних внаслідок реакції гідросилілування. Обробка синтезованих аераків паром води в присутності піридину не призводить до суттєвих змін в ІЧ-спектрі (рис.1, кр.4). Появу смуги поглинання  $3750 \text{ см}^{-1}$ , що належить силанольним групам, можна легко пояснити гідролізом  $\text{=Si-Cl}$  груп в поверхневих сполуках типу  $\text{=Si-O-Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})(\text{CH}_3)\text{Cl}$ .

Паралельно встановлено, що одночасно з процесом твердофазного гідросилілування можуть протікати наступні реакції:

- 1) гідролізу  $\text{=Si-H}$  груп в поверхневих сполуках  $\text{=Si-O-Si}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_n$ ;
- 2) приєднання ізопропанолу до поверхні як вихідного, так і гідридкремнезему;
- 3) хемосорбція 1-олефінів на поверхні вихідного кремнезему.

Між тим, запропоновані оптимальні умови проведення реакції: 1-1,5 г при  $100^\circ\text{C}$  в присутності каталізатора Спейера, а також попередня осушка реагентів та максимальна конверсія  $\text{=Si-OH}$  груп в  $\text{=Si-O-Si-H}$  групи, дозволяє звести побічні процеси до мінімуму.

Взаємодія -Si-O-Si-H груп, закріплених на поверхні кремнезему, з вінілсиланами. Для виявлення потенційних можливостей реакції твердофазного каталітичного гідросиліювання до поліфункціональних ненасичених сполук, кремнезем з закріпленими -Si-O-Si-H групами обробляли на протяві 1г при температурі кипіння в присутності каталізатора Спейера триметилвінілсиланом або трихлорвінілсиланом. Встановлено, що в ІЧ-спектрах модифікованих кремнеземів (рис.2) після контакту з вказаними вініл-

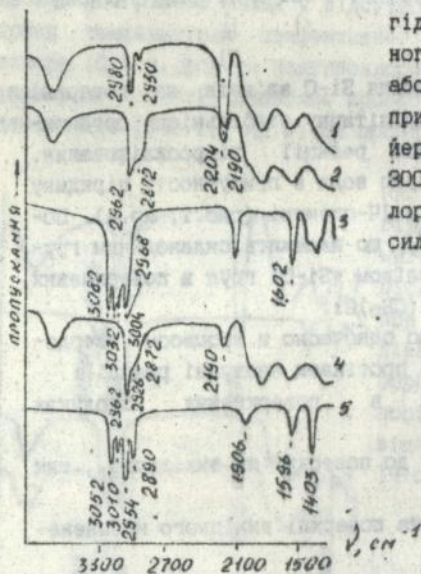
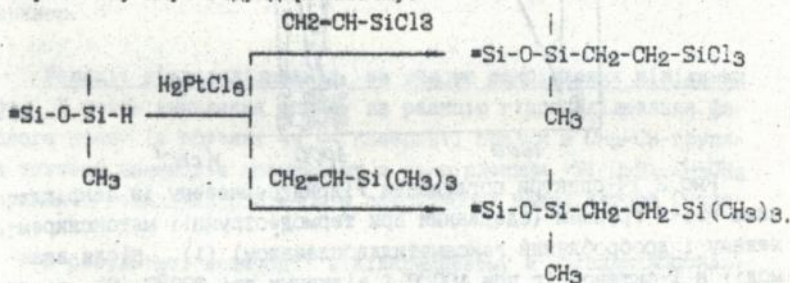


Рис.2 ІЧ-спектри поглинання гідридкремнезему (1), обробленого вінілтрихлорсиланом (2) або вінілтриметилсиланом (4) в присутності каталізатора Спейера і відкачаного 1г при 300°C. ІЧ-спектри вінілтрихлорсилана (3) і вінілтриметилсилана (5).

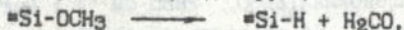
силанами спостерігається суттєве зменшення (на 80 - 95%) інтенсивності смуги поглинання валентних коливань Si-H зв'язків (2204 см<sup>-1</sup>), поява смуг поглинання, що належать асиметричним (2928 см<sup>-1</sup>) та симетричним (2853 см<sup>-1</sup>) валентним колеванням C-H зв'язків в метиленових групах (рис.2, кр.2,4). Збільшуєть-

оя також інтенсивність смуг поглинання, що належать валентним коливанням С-Н зв'язків в метильних групах (2962 і 2972  $\text{см}^{-1}$ ) у випадку взаємодії гідридкремнезему з триметилвінілсиланом (рис.2, кр.4). Крім того, в ІЧ-спектрах модифікованих вінілсиланами кремнеземів відсутні смуги поглинання  $\nu(\text{C-H})$  біля подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в області 3090-3000  $\text{см}^{-1}$  і смуга поглинання валентних коливань С-С (біля 1600  $\text{см}^{-1}$ ) (рис.2, кр.2,4), які присутні в ІЧ-спектрах індивідуальних вінілсиланів: 3082, 3032, 3004 і 1602  $\text{см}^{-1}$  для вінілтрихлорсилана (рис.2, кр.3) і 3052, 3010 і 1596  $\text{см}^{-1}$  для вінілтриметилсилана (рис.2, кр.5). Описані зміни в ІЧ-спектрах свідчать про те, що вже в м'яких умовах йде перетворення Si-H зв'язків в Si-C за рахунок перебігу реакції гідросилілювання в поверхневому шарі гідридкремнезему:



Таким чином, запропонована реакція може бути використана для синтезу функціональних органокремнеземів.

Взаємодія термінальних простих олефінів з =Si-H групами поверхні кремнезему. При взаємодії =Si-H груп поверхні кремнезему, одержаних термодеструкцією метоксикремнезему:



з 1-октенем в присутності каталізатора Спейера (1г, 100°C) в ІЧ-спектрі (рис.3, кр.2) суттєво (>90%) зменшується смуга пог-

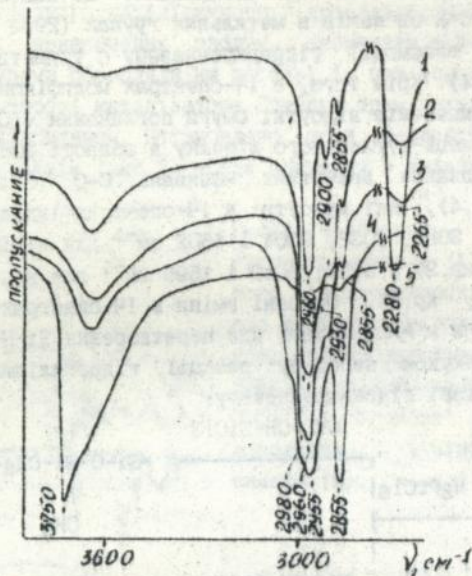
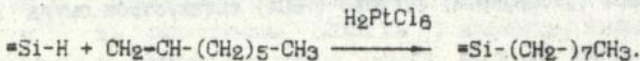


Рис.3 ІЧ-спектри поглинання гідридкремнезему із закріпленими «Si-H групами (одержаний при термодеструкції метоксикремнезему і дооброблений гексаметилдисилаваном) (1), після взаємодії з 1-октенем 1г при 100°C і відкачки при 300°C (2), після обробки водою в присутності піридина при 25°C 1г і відкачки 1г при 300°C (3). ІЧ-спектри метоксикремнезему до (4) і після гідролізу в присутності піридина при 25°C 1г і відкачки 1г при 300°C (5).

линання, яка належить «Si-H групам. Одночасно збільшуться інтенсивність смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням С-Н зв'язків в метиленових (2930, 2855 см<sup>-1</sup>) і метильних (2980, 2900 см<sup>-1</sup>) групах. Це доводить перетворення «Si-H груп в хімічно закріплені вуглеводневі радикали:



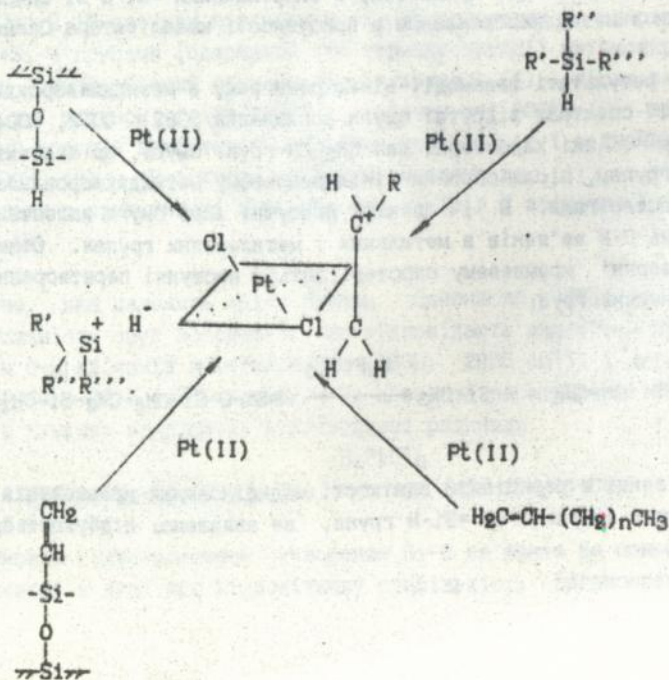
Додатковим підтвердженням утворення Si-C зв'язків на поверхні кремнезему є дані про гідролітичну стабільність органокремне-



практично повна участь закріплених груп в реакції гідросилілювання в утворенням поверхневих сполук із зв'язком Si-C.

Вивчення механізму твердофазного каталітичного гідросилілювання. За допомогою ІЧ-спектроскопії встановлено, що в результаті контакту каталізатора Спейера з гідрид- і вінілкремнеземом відбувається активація каталізатором як Si-H, так і C-C зв'язків молекул реагентів. Це виявляється в спектрі гідридкремнезему у зменшенні інтенсивності (чи зникненні) смуги поглинання  $2204 \text{ cm}^{-1}$ , що належить  $\text{*Si-H}$  групам, в той же час, в спектрі вінілкремнезему не спостерігаються смуги  $\text{-HC-CH}_2$  груп -  $3070$  і  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

Електронні спектри, одержані при вивченні системи, яка складається з каталізатора Спейера, гідридкремнезему, 1-децену, вказують на те, що, незалежно від порядку додавання реагентів і каталізатора, проходженню реакції твердофазного каталітичного гідросилілювання передув виникнення каталітично активної проміжної сполуки, в яку входять обидва реагенти і каталізатор:



Розгляд структури проміжних комплексів дозволяє зробити висновок, що внутрішньоконплексні перетворення, які ведуть до продуктів гідросилілювання, можна віднести до процесів нуклеофільного приєднання до атома кремнія. В загальному випадку, збільшення електрофільності атома кремнію у гідридкремнеземі (або гідросилані) та збільшенні комплексоутворюючої здатності олефіна (або олефінокремнезема) повинно приводити до зростання виходу продукта твердофазного гідросилілювання. Треба відзначити роль поверхні модифікованого кремнезему в одночасній активації катализатором Спейера і Si-H, і C-C зв'язків, а також зростаюче значення стеричних факторів і адсорбційних взаємодій при утворенні проміжних поверхневих комплексів, що призводять до продуктів твердофазного гідросилілювання.

Дослідження будови та адсорбційно-структурних характеристик кремнеземів з закріпленими на поверхні довголанцюговими алкільними групами. Вивчена будова та адсорбційно-структурні характеристики кремнеземів із закріпленими на поверхні довголанцюговими алкільними групами, одержаних твердофазним гідросилілюванням як каталітичним способом, так і термічним - в використанні високх температур і тиску. Ці дослідження показали, що для кремнеземів з довголанцюговими алкільними групами, одержаних обома методами, спостерігається зниження адсорбції води при зростанні довжини закріпленого вуглеводневого радикалу. Гідрофобність одержаних органокремнеземів вища при здійсненні термічного гідросилілювання у порівнянні з каталітичним методом та ще більше зростає після ендкепінгу. Ці результати анаходяться у добрій відповідності з даними термічного аналізу синтезованих органокремнеземів (табл.1,2). Для  $C_nH_{2n+1}$ -кремнеземів з однаковим  $n$  спостерігається збільшення концентрації прищеплених органічних груп як після ендкепінгу вразків, так і при термічному варіанті твердофазного гідросилілювання. При збільшенні довжини закріплених алкільних груп, а також після ендкепінгу спостерігається зниження сумарного об'єму пор  $C_nH_{2n+1}$ -кремнеземів (табл.1,2). Концентрація силанольних груп на кремнеземі, зв'язому для синтезу модифікованих кремнеземів, складає  $3,8 \text{ мкмоль/м}^2$ , а ступінь залучення їх у реакцію з

Таблиця 1  
Структурно-сорбційні характеристики  $C_nH_{2n+1}$ -органокремнеземів, отриманих за допомогою твердофазного гідросилілювання у присутності каталізатора Спейера

Кремнезем	Твердофазне гідросилілювання у присутності каталізатора Спейера					Після ендкеппінга триметилдосиланом			
	C		$S_n$ ,	$V_z$ ,	$d_c$ ,	$C$ ,	$S_n$ ,	$V_z$ ,	$\theta$ ,
	мг/г	$\frac{\mu\text{кмоль}}{M^2}$	$M^2/г$	$CM^3/г$	$\text{Å}$	мг/г	$M^2/г$	$CM^3/г$	град
Силохром С-120	24,0*	3,78	140	1,16	330	24,0	141	1,16	90
Гідридкремнезем	13,6	2,94	132	1,12	340	-	132	1,12	105
$C_6H_{13}$	57,2	3,47	132	1,08	325	72,4	116	0,99	-
$C_8H_{17}$	61,6	3,01	131	1,06	325	-	113	0,98	96
$C_{10}H_{21}$	50,1	2,05	128	1,05	330	63,9	112	0,95	-
$C_{14}H_{29}$	32,0	0,99	127	1,05	330	47,6	111	0,94	-
$C_{16}H_{33}$	31,9	0,88	125	1,04	335	45,3	101	0,92	-
$C_{18}H_{37}$	29,5	0,71	125	1,04	335	39,8	101	0,92	108

\* за хемсорбцією триметилдосиланом

Таблиця 2  
Структурно-сорбційні характеристики  $C_nH_{2n+1}$ -органокремнеземів, отриманих твердофазним термічним гідросилілюванням

Кремнезем	Твердофазне термічне гідросилілювання					Після ендкеппінга триметилдосиланом			
	C		$S_n$ ,	$V_z$ ,	$d_c$ ,	$S_n$ ,	$V_z$ ,	$\theta$ ,	
	мг/г	$\frac{\mu\text{кмоль}}{M^2}$	$M^2/г$	$CM^3/г$	$\text{Å}$	$M^2/г$	$CM^3/г$	град	
$C_6H_{13}$	54,5	3,30	129	1,01	315	112	0,94	136	
$C_{10}H_{21}$	79,1	3,24	125	0,99	320	110	0,90	123	
$C_{14}H_{29}$	87,3	2,70	124	0,99	320	110	0,89	-	
$C_{16}H_{33}$	49,5	1,37	122	0,94	310	108	0,89	97	
$C_{18}H_{37}$	52,9	1,32	121	0,91	300	108	0,88	130	

метилдихлоросиланом 80-85 %. Вміст прищеплених алкільних радикалів, що перевищує кількість «Si-O-Si-H груп (2,94 мкмоль/м<sup>2</sup>), можна пояснити участю у взаємодії з 1-олефінами й інших центрів поверхні гідридкремнезему.

В табл.3 для C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-кремнеземів приведені дані щодо товщини прищепленого органічного шару, одержані експериментально (як різниця між радіусами пор до і після модифікування) та розраховані. Очевидно, що товщина органічного шару, одержана із експериментальних даних, суттєво менша за розраховану довжину відповідного органічного радикалу, за винятком величини для n = 6. Таким чином, закріплені на поверхні кремнезема C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-групи не утворюють щільну структуру, а вуглеводневі ланцюги розміщуються похило до поверхні кремнезему. Цим пояснюється і збільшення гідрофобності поверхні C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-кремнеземів, і кривого кута змочування із зростанням n, не дивлячись на суттєве зниження вмісту прищеплених алкільних груп (табл.1,3).

Отже, запропонований метод твердофазного гідросилілювання дозволяє отримувати на кремнеземах ефективні і стабільні гідрофобні модифікуючі покриття.

Таблиця 3  
Довжина C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-радикалів, закріплених на поверхні кремнезему реакцією твердофазного гідросилілювання

Радикал -Si-O-Si-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>		n				
		6	10	14	18	18
Довжина, Å	Розрахункові значення	11	16	22	24	26
	Експериментальні дані	7	6	5	10	15

\* Округлена до цілих значень.

ВИСНОВКИ

1. Показана принципова можливість проведення реакції гідросиліювання на поверхні гідрид- і вінілкремнеземів (твердофазне каталітичне гідросиліювання).

2. Встановлено, що перебіг реакції твердофазного каталітичного гідросиліювання не залежить від того, який з реагентів ( $\equiv\text{Si-H}$  або  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  групи) закріплений на поверхні кремнезему.

3. Встановлено перебіг при твердофазному каталітичному гідросиліюванні побічних процесів: гідролізу  $\equiv\text{Si-H}$  груп; взаємодія ізопропілового спирту з поверхнею як вихідного кремнезему, так і гідридкремнезему; хемсорбція 1-олефінів на поверхні вихідного кремнезему.

4. Знайдені оптимальні умови проведення каталітичного твердофазного гідросиліювання за участю термінальних простих олефінів.

5. Встановлено, що реакція твердофазного гідросиліювання може проходити за участю  $\equiv\text{Si-H}$  груп, одержаних при термодеструкції  $\text{CH}_3\text{O}$ -груп метоксикремнезему. Така схема дозволяє отримати модифікувальні покриття, пов'язані з поверхнею кремнезему міцним  $\text{Si-C}$  зв'язком, без застосування магній-, літій- і кремнійорганічних сполук.

6. Досліджено механізм твердофазного каталітичного гідросиліювання і встановлено, що реакція проходить через стадію утворення олефін-кремнійгідрид-платинового комплексу незалежно від того, які групи попередньо прищені на поверхні ( $\equiv\text{Si-H}$  або  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

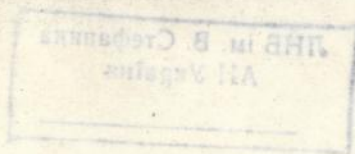
7. На прикладі взаємодії гідридкремнезему з вінілсиланами показано, що реакція каталітичного твердофазного гідросиліювання може використовуватись для одержання функціональних організокремнеземів.

8. Встановлено, що реакцію каталітичного твердофазного гідросиліювання можна використовувати для одержання організокремнеземів з стійким гідрофобним покриттям.

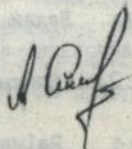
9. При проведенні адсорбційно-структурних досліджень отриманих  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -організокремнеземів ( $n=6,8,10,14,16,18$ ) встановлено, що тільки  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ -кремнеземи мають найбільш близьку до циточної структуру, в інших випадках  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -радикали розміщуються похило до поверхні.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Симунов А.В., Велякова Л.А. Хемосорбція 1-октена на поверхності гидридкремнезема // Теа. докл. II школы-семинара по химии поверхности дисперсных твердых тел. Славско 6-9 марта 1989г.- Славско, 1989.- С.134.
2. Тертых В.А., Велякова Л.А., Симунов А.В. Реакционная способность метилдихлорсилана, закрепленного на поверхности кремнезема, в процессах гидросилилирования // Теа. докл. IV симпозиума "Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений". Иркутск сент. 1989г.- Иркутск, 1989.- С.154.
3. Тертых В.А., Велякова Л.А., Симунов А.В. Процесс гидросилилирования с участием закрепленных на поверхности кремнезема \*Si-H групп // Журн. физ. химии.- 1990.- Т.64,№5.- С.1410-1413.
4. Симунов А.В. Исследование процессов гидросилилирования на поверхности кремнезема // Матер. III науч. конф. мол. ученых Института химии поверхности АН УССР, Киев, 20-21 июня 1990г.- ИХП АН УССР, Киев, 1990.-С.2-7. (Деп. в ВИНТИ 12.12.90 N 6197-В90).
5. Тертых В.А., Велякова Л.А., Симунов А.В. Твердофазное гидросилилирование в синтезе поверхностных соединений со связью Si-C // Доклады АН СССР.- 1991.-Т.318, №3.- С.647-653.
6. Tertykh V.A., Belyakova L.A., Simurov A.V. Reactions of hydrosilylation with participation silica bonded an Si-H groups // ACS Meeting and Fourth North American Chemical Congress, New York City August 26-30 1991.-New York, 1991.-P.94.
7. Tertykh V.A., Belyakova L.A., Simurov A.V. A prospective route for the conversion of Si-O-C bonds into Si-C in chemisorbed compounds // Mendeleev Comm.- 1992.- N.2.-P. 46-47.



8. Simurov A.V., Belyakova L.A., Tertykh V.A. Solid-phase hydrosilylation in synthesis of surface compounds with bond Si-C. // Int. Conf. on Oxide Surface Chemistry and Reaction Mechanisms, Kiev, Ukraine September 13-20 1992, extended abstracts.-Kiev,1992.-V.2.-P.226-229.
9. Tertykh V.A., Belyakova L.A., Simurov A.V., Lyashenko D.Yu. Hydrosilylation in the synthesis of surface chemical compounds //X-th Int. Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznan, Poland August 15-20 1993.- Poznan, 1993.- P.111.
10. Белякова Л.А., Симуров А.В., Тертых В.А. Строение и адсорбционно-структурные характеристики кремнезёмов с закрепленными на поверхности длинноцепочечными алкильными группами // Укр. хим. журн.- 1994.- Т.60, №2.- С.170-173.
11. Способ модифицирования кремнезёма / Белякова Л.А., Симуров А.В., Иванова В.Г., Сидорчук В.В., Тертых В.А. // А.с. 1724574 опубл. 07.04.92. Взд.№ 13.
12. Способ модифицирования кремнезёма / Белякова Л.А., Симуров А.В., Сидорчук В.В., Тертых В.А. // А.с. 1742208 опубл. 23.06.92. Взд.№ 23.
13. Способ получения модифицированного кремнезёма / Белякова Л.А., Иванова В.Г., Симуров А.В., Тертых В.А. // А.с. 1791384 опубл. 30.01.93. Взд.№ 4.



Підп. до друку 16.05.94. Формат 80х84/16. Папір офс. Офс.друк.  
Ум.друк.арк. 0,9. Обл.-взд.арк. 1,0. Тираж 100 прим. Зем. 65.

Поліграфічна дільниця Інституту економіки АН України,  
282011 м. Київ 11, вул.Павла Мирного,26.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України



AB 30.249