



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 207 190** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 01 J 45/00, C 07 F 7/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

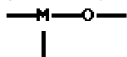
(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000113194/04, 28.10.1998
(24) Дата начала действия патента: 28.10.1998
(30) Приоритет: 29.10.1997 FR 9713565
(43) Дата публикации заявки: 10.05.2002
(46) Дата публикации: 27.06.2003
(56) Ссылки: JP 03170529 A, 24.07.1991. RU 2058317 C1, 24.04.1996. RU 2074187 C1, 27.02.1997. US 4203952 A, 20.05.1980. US 4278803 A, 14.07.1981. RU 2052271 C1, 20.01.1996. SU 906998 A1, 23.02.1982. SU 213875 A1, 20.03.1968.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 29.05.2000
(86) Заявка РСТ: FR 98/02309 (28.10.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 99/21654 (06.05.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой, рег.№ 112

(71) Заявитель:
КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ АТОМИК (FR)
(72) Изобретатель: МЕЙЕР Даниель (FR),
КОНОКАР Оливье (FR), МОРО Жоэль
(FR), ВОНГ ШИ МАН Мишель (FR)
(73) Патентообладатель:
КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ АТОМИК (FR)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

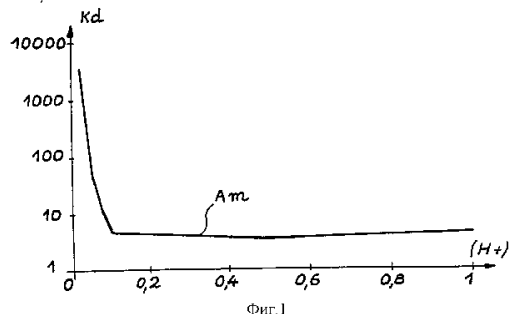
(54) **ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТАКИХ КАК ЛАНТАНИДЫ И АКТИНИДЫ, И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИХ ГЕЛЕЙ**

(57)
Описывается способ экстрагирования присутствующих в водных растворах ионов, относящихся к группе ионов актиноидов и/или лантанидов, заключающийся в том, что водный раствор вводят в контакт с гибридным органо-неорганическим гелем, содержащим сетку из неорганических звеньев формулы:



где М обозначает Si, Ti, Zr или Al, в которую (сетку) интегрированы органические молекулы, образующие комплексы с экстрагируемыми ионами, причем каждая органическая молекула ковалентно связана с одним или несколькими атомами М сетки, и отделяют гель, связавший ионы. Техническим

результатом является органо-неорганический гель, в структуру которого экстрагирующаяся группа интегрируется в процессе приготовления геля. 2 с. и 15 з.п. ф-лы, 4 ил., 2 табл.



Фиг.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 207 190** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 45/00, C 07 F 7/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

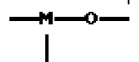
(21), (22) Application: 2000113194/04, 28.10.1998
 (24) Effective date for property rights: 28.10.1998
 (30) Priority: 29.10.1997 FR 9713565
 (43) Application published: 10.05.2002
 (46) Date of publication: 27.06.2003
 (85) Commencement of national phase: 29.05.2000
 (86) PCT application:
FR 98/02309 (28.10.1998)
 (87) PCT publication:
WO 99/21654 (06.05.1999)
 (98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoj, reg.№ 112

(71) Applicant:
KOMMISSARIAT A L'EhNERZHI ATOMIK (FR)
 (72) Inventor: MEJER Daniel' (FR),
KONOKAR Oliv'e (FR), MORO Zhoehl'
(FR), VONG Shi MAN Mishel' (FR)
 (73) Proprietor:
KOMMISSARIAT A L'EhNERZHI ATOMIK (FR)
 (74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) ORGANOMINERAL HYBRID GELS FOR EXTRACTION OF MINERALS SUCH AS LANTHANIDES AND ACTINIDES AND METHODS FOR PREPARING THESE GELS

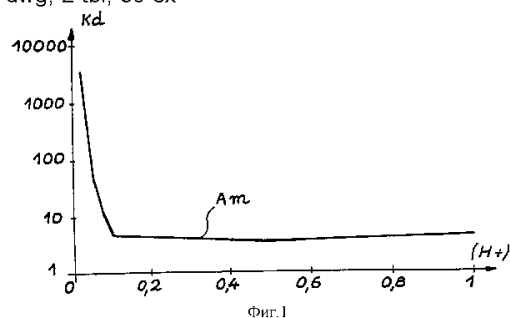
(57) Abstract:

FIELD: rare metal recovery methods.
 SUBSTANCE: ions belonging to actinide and/or lanthanide groups are extracted from aqueous solutions by bringing the latter into contact with organomineral hybrid gel with lattice composed of following inorganic motifs:



, wherein M represents Si, Ti, Zr, or Al, and in which lattice, organic molecules capable of complexing ions to be recovered are integrated, each organic molecule being covalently bound to one or several lattice M atoms. EFFECT: extended

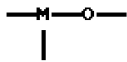
choice of rare metal extractants. 17 cl, 4 dwg, 2 tbl, 30 ex



Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть). То

Формула изобретения:

1. Способ экстрагирования присутствующих в водных растворах ионов, относящихся к группе ионов актинидов и/или лантанидов, заключающийся в том, что водный раствор вводят в контакт с гибридным органо-неорганическим гелем, содержащим сетку из неорганических звеньев формулы



где М обозначает Si, Ti, Zr или Al,

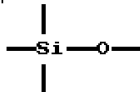
в которую интегрированы органические молекулы, образующие комплексы с экстрагируемыми ионами, причем каждая органическая молекула ковалентно связана с одним или несколькими атомами М сетки, и отделяют гель, связавший ионы.

2. Способ по п.1, в котором комплексообразующие органические молекулы содержат по меньшей мере одну функциональную группу из числа amino-, эфирной, гидроксильной, амидной, пиридиновой и бипиридиновой групп или любых других органических групп, включающих электронодонорный атом типа O, N или S.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором комплексообразующие органические молекулы геля отвечают одной из следующих формул (см. графическую часть),

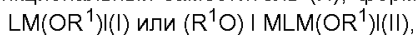
в которых (М) обозначает ковалентную связь молекулы с атомом М, представляющим собой Si, Ti, Zr и/или Al в неорганических звеньях сетки.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором неорганическими звеньями являются звенья



5. Способ по п.4, в котором гель представляет собой гибридный силикагель, отвечающий одной из следующих формул (см. графическую часть).

6. Способ по любому из пп.1-3, в котором гибридный гель получен по методике золь-гель, согласно которой полимеризация осуществляется путем поликонденсации в присутствии воды по меньшей мере одного алкоксида металла, имеющего функциональный заместитель (I), формулы



в которой М обозначает Si, Ti, Zr или Al;

L обозначает комплексообразующую органическую группу, отвечающую одной из следующих формул (см. графическую часть),

R¹ обозначает органическую группу,

преимущественно алкил;

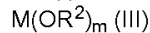
l = 3, когда М обозначает Si, Ti, или Zr или

l = 2, когда М обозначает Al.

7. Способ по п.6, в котором алкоксид металла содержащий функциональную группу(ы), соответствует одной из следующих формул (см. графическую часть),

в которых R обозначает органическую, преимущественно алкильную группу.

8. Способ по любому из пп.6 и 7, в котором содержащий функциональную группу(ы) алкоксид металла полимеризован с алкоксидом металла формулы:



в которой М обозначает Si, Ti, Zr или Al,

R² обозначает органическую,

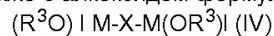
преимущественно алкильную группу;

m = 4, когда М является Si, Ti или Zr,

или m = 3, когда М обозначает Al.

9. Способ по п.8, в котором М обозначает Si.

10. Способ по любому из пп.6-9, в котором алкоксид металла, содержащий функциональную группу(ы), полимеризован также с алкоксидом формулы



в которой М обозначает Si, Ti, Zr или Al;

R³ обозначает органическую,

преимущественно алкильную группу;

X обозначает не образующую комплекса органическую группу;

l=3, когда М обозначает Si, Ti или Zr,

или l=2, когда М обозначает Al.

11. Способ по любому из пп.6-10, в котором полимеризация проведена в присутствии этанола, воды и фторида аммония.

12. Способ по п.7, в котором полимеризован только содержащий функциональную группу(ы) алкоксид кремния, отвечающий одной из формул (см. графическую часть).

13. Способ по п.7, в котором содержащий функциональную группу(ы) алкоксисилан полимеризован с 1-5 эквивалентами тетраэтоксисилана.

14. Способ по любому из пп.6-13, в котором полимеризация проведена в присутствии экстрагируемого элемента, который после этого удаляют промывкой, с целью придания гелю эффекта отпечатка этого элемента и улучшения селективности геля при экстракции подобных элементов.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором гель имеет форму порошка.

16. Способ по любому из пп.1-14, в котором гель имеет форму мембраны.

17. Алкоксид кремния, содержащий функциональную группу(ы) одной из следующих формул (см. графическую часть).

Настоящее изобретение относится к гибридным органо-неорганическим гелям для экстракции химических элементов из водных растворов.

Изобретение относится, в частности, к экстракции химических элементов, представляющих собой либо катионы металлов, таких как актиниды, лантаниды и переходные металлы, либо анионы, такие как нитраты и сульфаты.

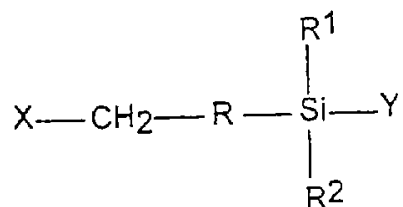
Изобретение может быть использовано в различных областях, например, в ядерной области, например, для экстракции актинидов из стоков, таких как рафинаты, образующие при обработке облученного топлива, или для обеззараживания радиоактивных стоков, а также в области экологии, например для очистки воды от тяжелых металлов или любых других вредных химических веществ.

Среди методов экстракции химических веществ или элементов из водных растворов имеется большое количество методов экстракции типа твердое вещество-жидкость с применением различных твердых фаз, таких как органические или неорганические смолы, обеспечивающие экстракцию путем обмена ионов, и

носителей неорганической или органической природы, на которых фиксированы, например, путем прививки или пропитки, соединения, обладающие специфическим сродством к экстрагируемому химическому веществу.

В частности, в документе US-A-4,203,952 (1) описывается способ удаления из растворов тяжелых металлов и переходных металлов таких как платина путем введения раствора в контакт с твердой неорганической фазой, содержащей на своей поверхности гидроксильные группы, к которым привиты соединения кремния, содержащие реактивные функции типа тиоловой группы или аминогруппы, которые обладают сродством к экстрагируемому металлу.

Соединение, связываемое путем реакции с гидроксильными группами на поверхности носителя отвечает формуле:



в которой Y обозначает алкокси-группу или атом галогена, способные реагировать с гидроксильными группами носителя, и X обозначает тиоловую группу, аминогруппу или азотсодержащий гетероцикл.

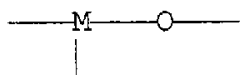
Описанная в названном документе методика приводит таким образом к прививке экстрагирующей группы на поверхности подложки, которая может представлять собой диоксид кремния или силикатель, в то время как во внутренней структуре носителя никакого связывания с экстрагирующей группой не происходит.

В документе Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 141, n°1, p. 107-115⁽²⁾, описывается использование октил(фенил)-N,N'-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида (КМФО), нанесенного на твердый носитель на основе диоксида кремния для экстракции европия и актинидов из водных растворов. Для приготовления носителя с нанесенным КМФО используют носитель, состоящий из частиц SiO₂, на котором экстрагент КМФО фиксируют путем метода испарения растворителя.

В последнем случае, экстрагент не связывается с носителем ковалентной связью и не интегрируется в ее структуру с образованием химических связей.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к гибридным органо-неорганическим гелям, в структуру которых экстрагирующая группа интегрируется в процессе приготовления геля.

Согласно изобретению, гибридный органо-неорганический гель для экстракции по меньшей мере одного химического элемента из водного раствора содержит сетку из неорганических звеньев формулы:



где М обозначает Si, Ti, Zr или Al, в которую (сетку) интегрированы органические молекулы, образующие комплексы с экстрагируемым элементом или элементами, причем каждая органическая молекула ковалентно связана с одним или несколькими атомами М сетки.

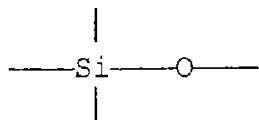
Органические молекулы в геле содержат по меньшей мере одну функциональную группу, обладающую комплексующими свойствами в отношении к экстрагируемому элементу.

Эти молекулы выбирают таким образом с учетом природы экстрагируемого химического элемента.

В том случае, когда экстрагируемым химическим элементом является катион металла такого как актинид и/или лантанид, названная выше функциональная группа может быть выбрана из числа amino-, эфирной, гидроксильной, амидной, пиридиновой и бипиридиновой групп или же она может быть любой другой органической группой, включающей электронодонорный атом (O, N, S).

Неорганические звенья в геле изобретения могут относиться к типу звеньев силикагеля, геля оксида титана, геля оксида циркония или геля оксида алюминия.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения, гибридный гель является гелем на основе диоксида кремния, при этом неорганическими звеньями сетки являются звенья:



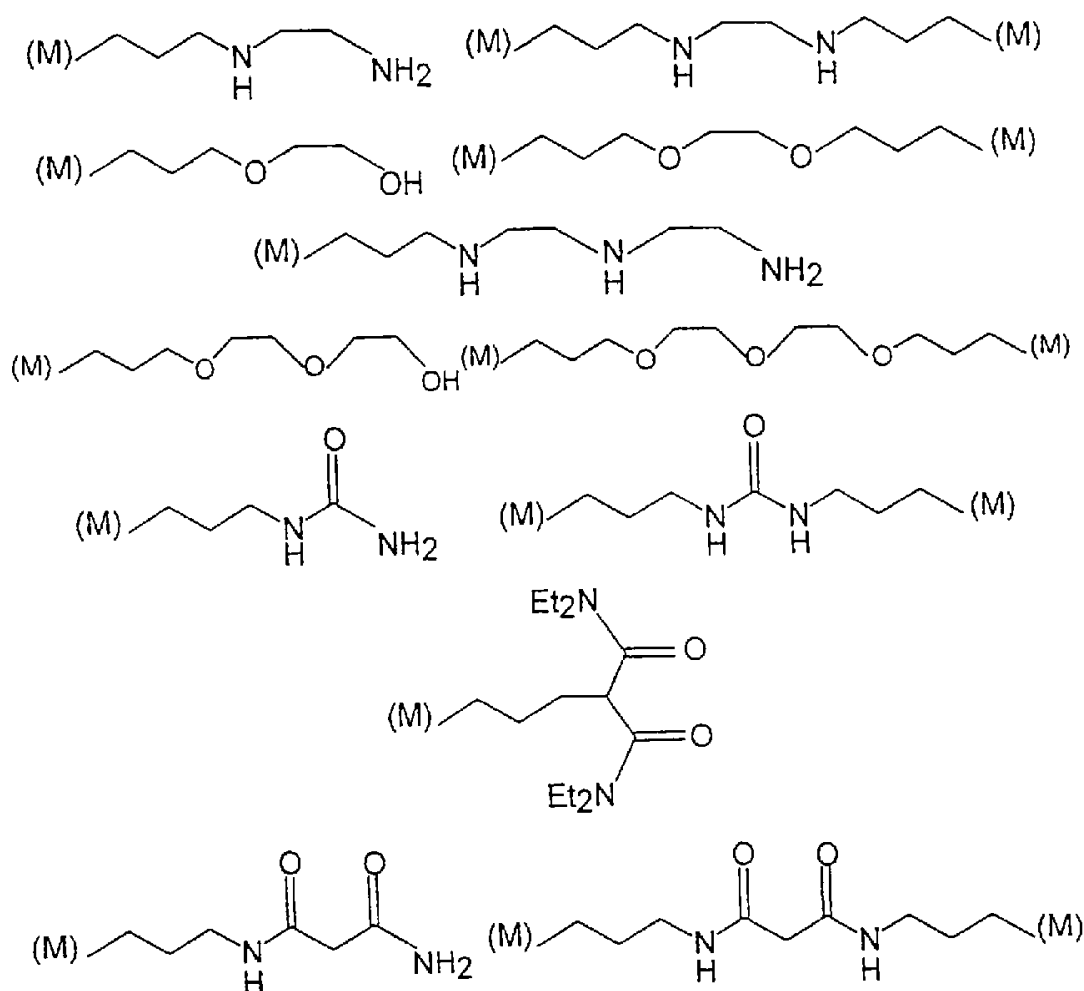
Согласно первому варианту осуществления изобретения, все атомы М сетки в гибридном органо-неорганическом геле связаны с органической комплексообразующей молекулой.

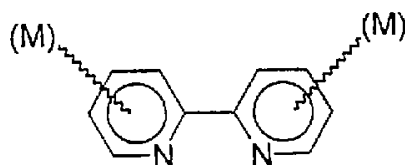
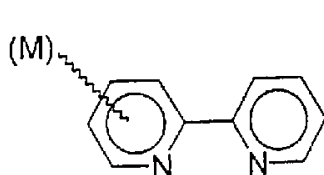
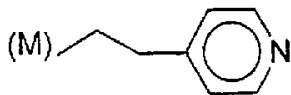
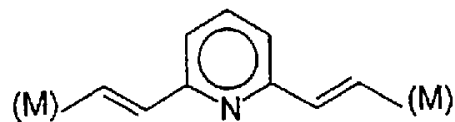
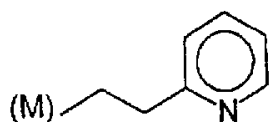
Гель такого типа представляет особый интерес, так как он обладает очень высокой плотностью комплексообразующих мо-

лекул, обладающих сродством к одному или более экстрагируемым химическим элементам.

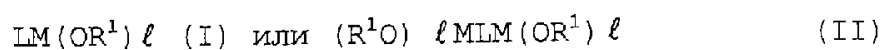
В соответствии со вторым вариантом осуществления изобретения, только часть атомов М сетки связана ковалентными связями с комплексообразующей органической молекулой. В этом случае по меньшей мере 9% атомов М сетки связаны с комплексообразующими молекулами.

В качестве комплексообразующих молекул могут быть названы молекулы, отвечающие следующим формулам:





Изобретение относится также к способу получения описанного выше гибридного органо-неорганического геля исходя из алкоксидов кремния, замещенных органическими функциональными группами и, возможно, из алкоксидов кремния. В этом способе используют методику золь-гель и осуществляют полимеризацию путем поликонденсации в присутствии воды по меньшей мере одного имеющего функциональные заместители алкоксида металла формулы:



в которой М обозначает Si, Ti, Zr или Al;

- L обозначает органическую группу, содержащую по меньшей мере одну органическую комплексообразующую функцию;

- R^1 обозначает органическую группу, преимущественно алкил; и

- ℓ равно 3, когда М обозначает Si, Ti, Zr и

- ℓ равно 2, когда М обозначает Al.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, осуществляют полимеризацию содержащего функциональную группу(ы) алкоксида металла, отвечающего приведенной выше формуле I или II, с алкоксидом металла формулы:

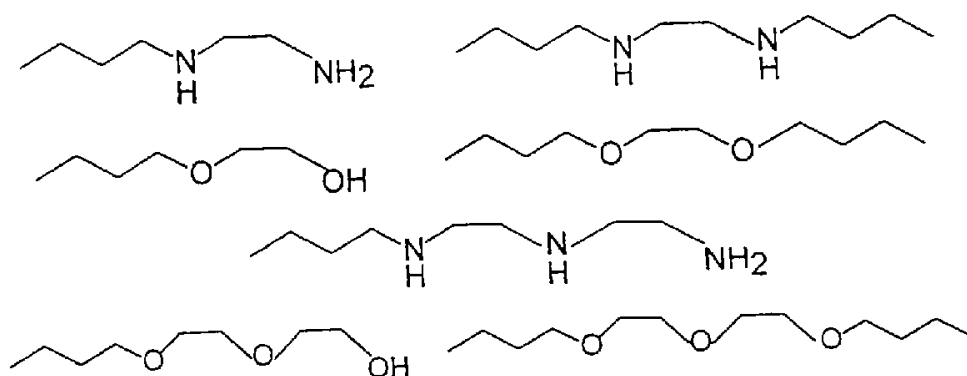


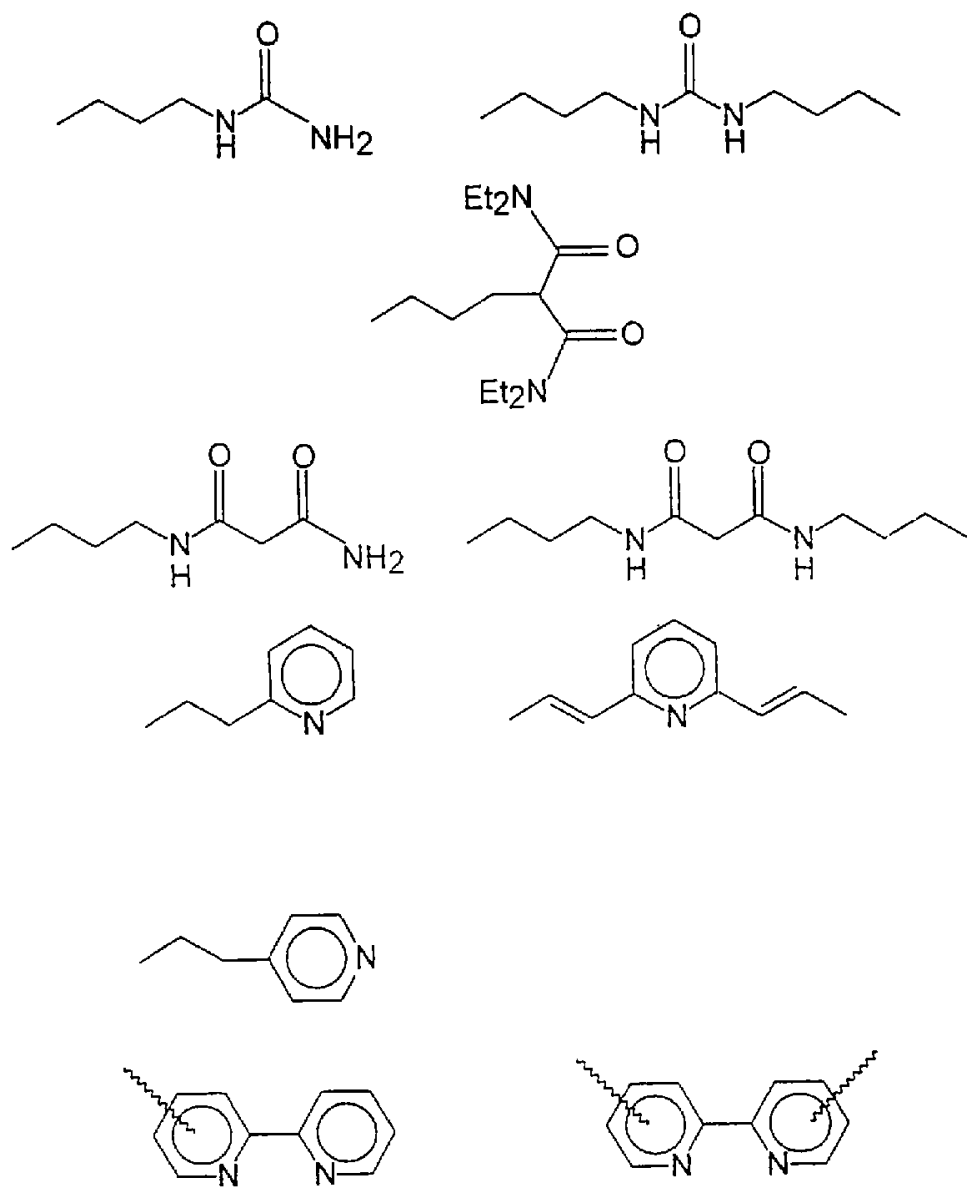
в которой M обозначает Si, Ti, Zr или Al, R^2 обозначает органическую, преимущественно алкильную группу и m равно 4, когда M является Si, Ti или Zr, или m равно 3, когда M обозначает Al.

Используемые в R^1 и R^2 алкильные группы преимущественно содержат от 1 до 12 атомов углерода. Могут быть, в частности, использованы группы метил и этил.

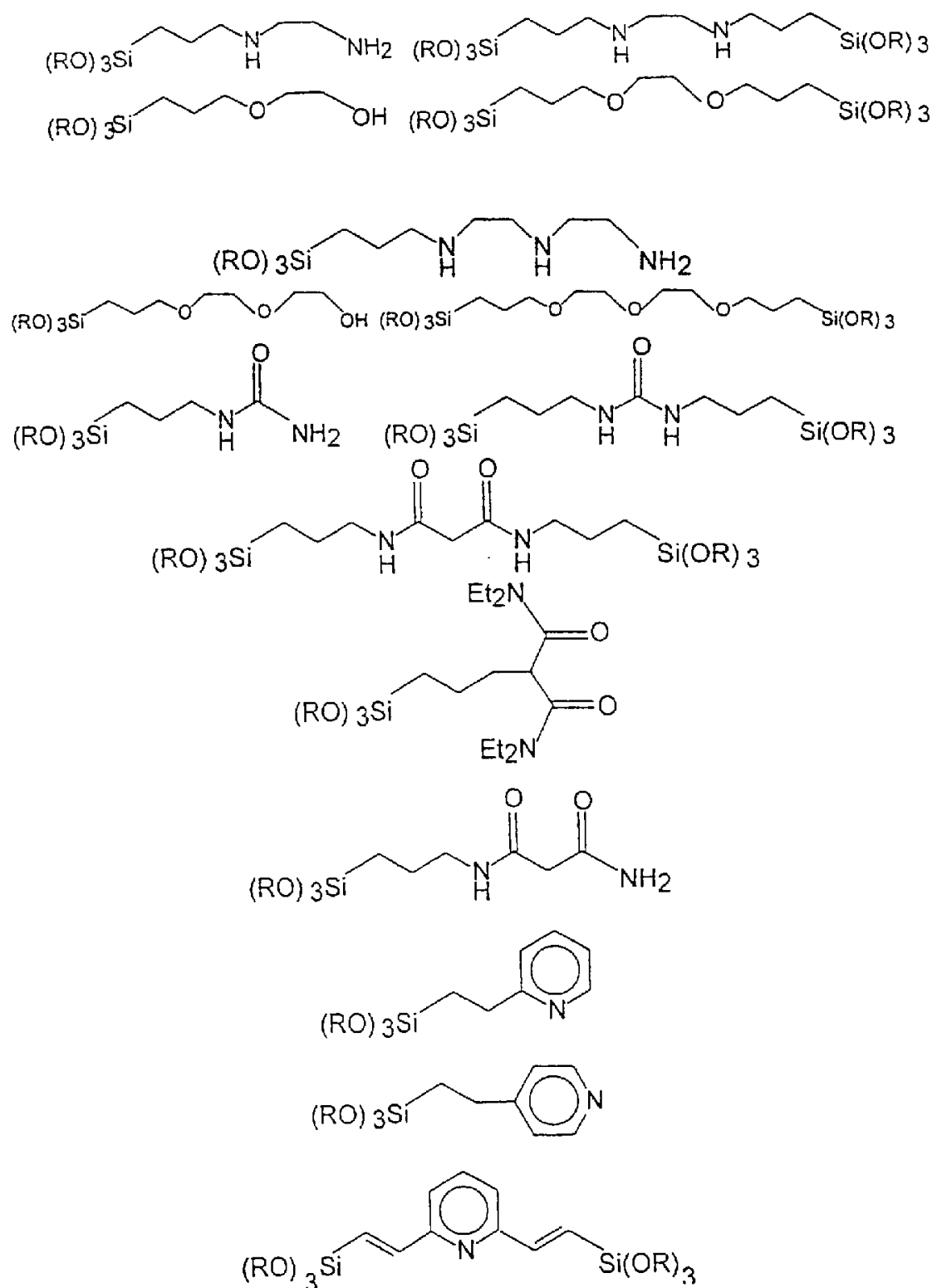
Согласно изобретению, комплексообразующая органическая функция или функции, содержащиеся в органической группе L, могут быть, в частности, амино-, эфирной, гидроксильной, амидной, пиридиновой или бипиридиновой группами.

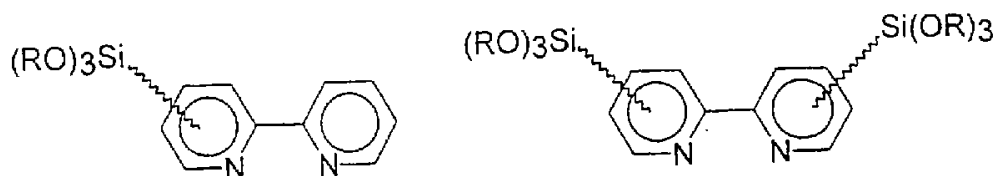
Группы L могут, например, отвечать следующим формулам:





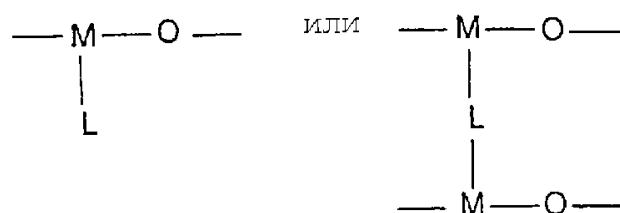
В качестве примеров, содержащих функциональные группы алкоксидов металлов, пригодных для использования в способе изобретения, могут быть названы соединения, отвечающие следующим формулам:



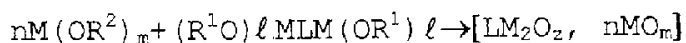
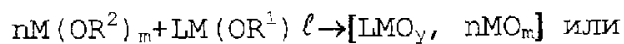


в которых R обозначает органическую, преимущественно алкильную группу, имеющую, например, от 1 до 12 атомов углерода, в частности метильную или этильную группу.

В том случае, когда гибридные гели получают только из алкоксидов кремния, содержащих функциональные группы, гелевая сетка образуется из следующих органо-неорганических звеньев:



В том случае, когда гибридные гели получают из содержащих и не содержащих функциональные группы алкоксидов металлов, образование геля соответствует следующим схемам:

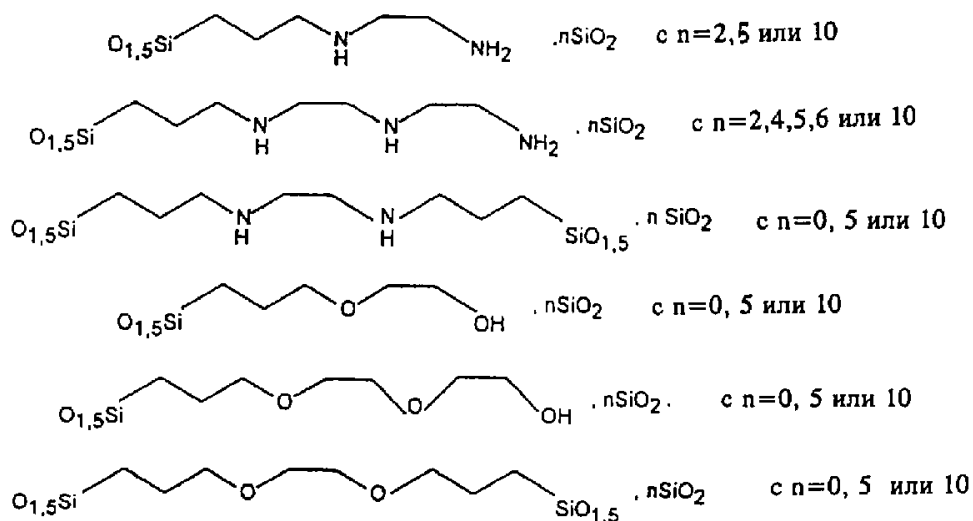


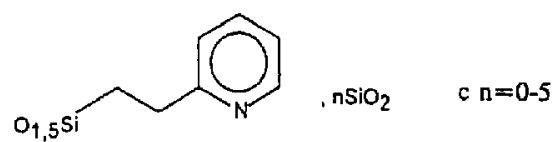
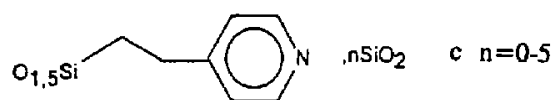
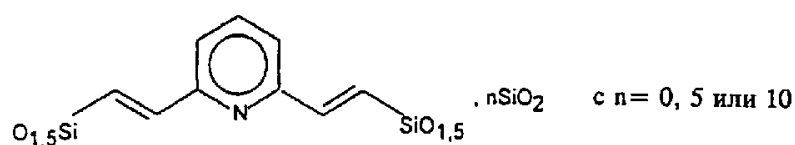
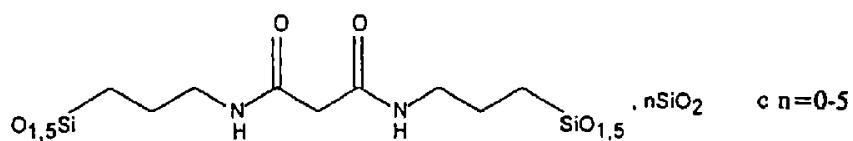
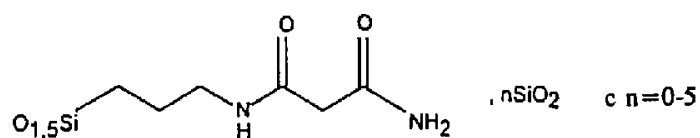
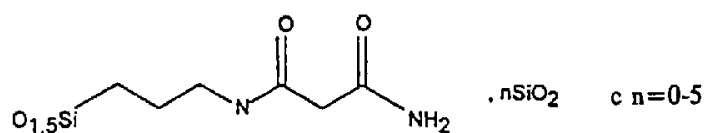
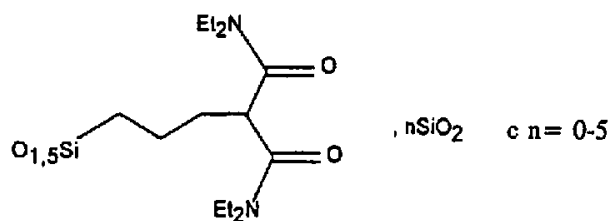
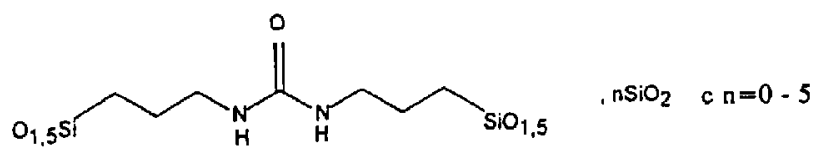
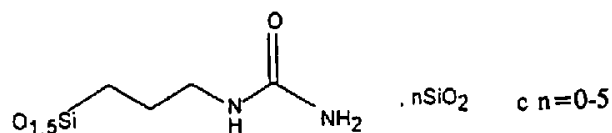
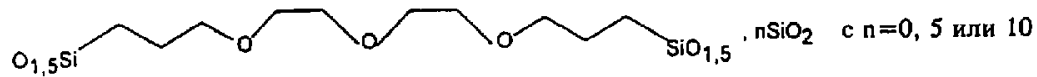
в которых M, R^1 , R^2 , ℓ и m определены выше, n обозначает целое число от 1 до 1000, а y и z являются числами от 1 до 4.

В результате образуется гибридный гель оксида металла М, в который в процессе образования твердой гелевой фазы с помощью ковалентной связи интегрированы органические молекулы L, обладающие экстрагирующими свойствами.

Такой способ приготовления гибридного геля отличается от традиционных прививочных способов тем, что минеральный носитель, т.е. гель, образуется одновременно с интегрированием в материал органических звеньев. Благодаря этому, можно точно регулировать стехиометрию и молекулярную структуру твердого вещества. Благодаря этому также можно, подбирая соответствующим образом органическую группу L и минеральный скелет, варьировать некоторые свойства получаемого геля, например, селективность в отношении экстрагируемых химических элементов, таких как актиниды, и трехмерную молекулярную структуру материала.

В качестве примеров соответствующих изобретению гибридных кремниевых гелей можно назвать гели, отвечающие следующим формулам:



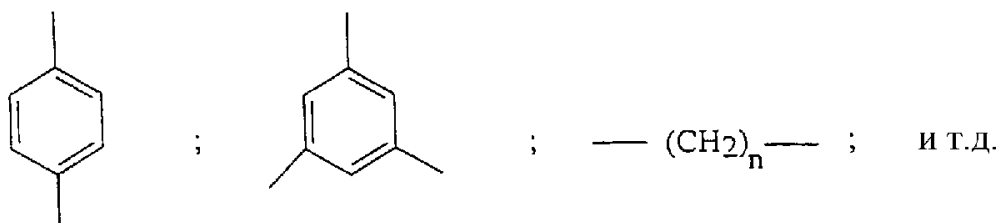


Следует уточнить, что приведенные выше формулы для гелей изобретения, а также способ их получения соответствуют полностью конденсированной трехмерной сетке. Обычно степень конденсации получаемых гелей составляет от 70 до 90%. При этом остаются неконденсированными несколько групп OH и OR, а $L\text{SiO}_{1,5}$ в этом случае превращается в $L\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$, где $1 \leq x \leq 1,5$ и $0 \leq y + z \leq 0,5$.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, можно также дополнительно интегрировать в структуру геля еще одну химическую структуру, образованную из соответствующего алкоксида, например формулы $(\text{R}^3\text{O}) \ell \text{M}-\text{X}-\text{M}(\text{OR}^3) \ell$

(IV), в которой M и ℓ определены выше, R^3 обозначает органическую, преимущественно, алкильную группу, имеющую, например, от 1 до 12 атомов углерода, и X является органической группой, не образующей комплекса с экстрагируемым элементом или элементами, что делает возможным варьирование пространственно-ориентационных свойств геля для получения новых результатов.

В качестве примера органических групп этого типа могут быть названы ароматические или алифатические группы, в частности такие, которые отвечают следующим формулам:



С целью осуществления способа получения гибридного геля согласно изобретению, как правило, алкоксиды металлов растворяют в подходящем растворителе, таком как этанол и затем добавляют воду и какой-либо нуклеофильный катализатор, например фторид аммония. Могут быть также использованы основные или кислотные катализаторы.

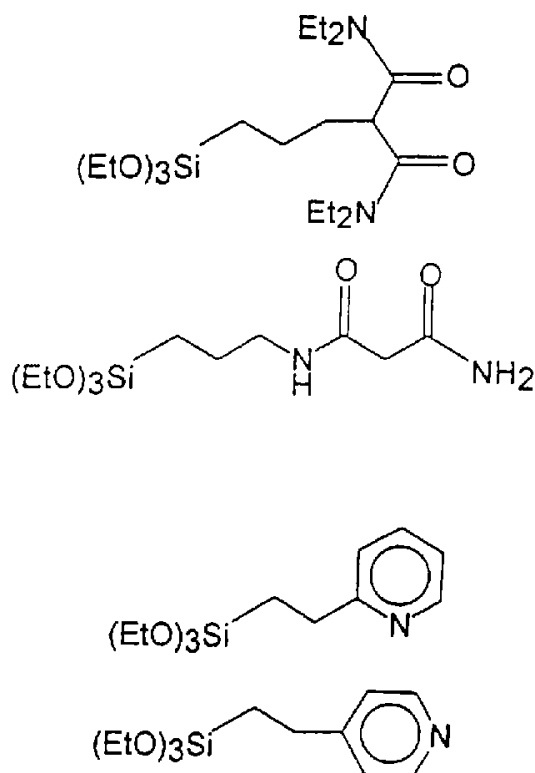
Количества растворителя обычно таковы, что они соответствуют 0,5-1 мл этанола на 1 ммоль кремния, а количество добавляемой воды должно соответствовать по меньшей мере 0,5 эквивалента воды на одну алкоксильную группу OR^1 и, возможно, OR^2 и OR^3 , которые присутствуют в используемых алкоксидах металлов. В том случае, когда металл М является кремнием, количество катализатора обычно составляет 0,1% по отношению к кремнию.

Реакцию можно проводить при комнатной температуре и перемешивании, оставляя после этого реакционную смесь до образования геля с последующим старением в течение, например, одной недели.

Чтобы улучшить характеристики получаемого таким способом геля, можно дополнительно проводить гелеобразование в присутствии экстрагируемого химического элемента с целью его включения в гель в процессе приготовления последнего, после чего гель подвергается промывке с целью удаления этого элемента. Такая процедура, благодаря эффекту отпечатка на молекулярной структуре или текстуре (пористость, удельная поверхность) геля (эффект шаблона) позволяет улучшить селек-

RU 2207190 C2

RU ? 207190 C2



RU 2207190 C2

Эти гели могут быть использованы в процессе экстракции присутствующих в водных растворах ионов путем введения водного

раствора в контакт с гелем и последующего отделения геля со связанными экстрагируемыми ионами. Экстрагируемыми ионами могут, например, быть ионы актинидов и/или лантанидов. В том случае, когда гель используется в форме порошка процесс экстракции соответствует хроматографической экстракции и может проводиться в колонке, заполненной порошкообразным гелем.

В том случае, когда гель используется в виде мембраны экстракцию можно проводить с использованием метода мембранного разделения путем циркуляции содержащего экстрагируемые ионы водного раствора с одной стороны мембраны и служащего для повторной экстракции водного раствора с другой стороны мембраны.

Другие характеристики и преимущества изобретения станут более наглядными при чтении приведенного ниже описания примеров осуществления изобретения со ссылками на приложенные рисунки.

Фигура 1 представляет собой график, иллюстрирующий результаты, полученные при экстракции америция из водного раствора с помощью гибридного геля изобретения. Эта фигура демонстрирует зависимость коэффициента распределения K_d америция от кислотности содержащего америций водного раствора.

Фигура 2 иллюстрирует результаты, полученные при экстракции плутония с помощью геля фигуры 1 и демонстрирует зависимость коэффициента K_d от кислотности водного раствора.

Фигура 3 иллюстрирует результаты, полученные при экстракции америция, плутония и неодима с использованием друго-

го геля изобретения. Она демонстрирует зависимость коэффициента K_d от кислотности водного раствора.

Фигура 4 иллюстрирует результаты, полученные при экстракции америция с использованием другого геля изобретения. Она демонстрирует зависимость коэффициента K_d от концентрации азотной кислоты (в моль).

Приведенные ниже примеры иллюстрируют синтез гибридных гелей настоящего изобретения и их применение для экстракции америция, плутония и неодима из водных растворов.

Приложенная таблица 1 иллюстрирует алкоксисиланы, имеющие функциональные группы, использованные в примерах с 6 по 25 для приготовления гибридных гелей изобретения.

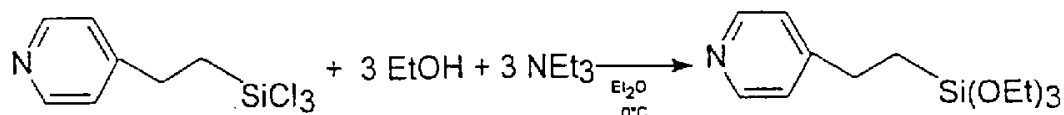
Примеры 1-5 иллюстрируют синтез алкоксисиланов, содержащих функциональные группы (соединения 2-7 из таблицы 1).

При синтезе содержащих функциональные группы алкоксисиланов все операции производятся в атмосфере азота с использованием вакуумной системы. Реакции проводят в трубках Шленка, в трехгорлой колбе или в герметизированной трубке с применением механического или магнитного перемешивания. Используются безводные и перегнанные растворители и коммерческие реактивы (Aldrich, Across и Gelest).

Инфракрасные (ИК) спектры были зарегистрированы на спектрометре PERKIN-ELMER 1000 с Фурье-преобразователем, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C на BRUKER AC 200 и ^{29}Si на BRUKER AC 250. Масс-спектры (МС) были получены на аппарате JEOL JMS-DX 300.

Пример 1: Получение 4-[2-(триэтоксисилил)этил]пиридина
(соединение 3)

Ниже приведена схема синтеза:



Последовательность операций

Использована 500-мл трехгорлая колба, оборудованная механической мешалкой и капельной воронкой. В колбу помещают 250 мл простого эфира, 3,42 г (0,074 моль) этанола и 7,5 г (0,074 моль) триэтиламина. Содержимое колбы охлаждают до 0°C и прибавляют по каплям 5,72 г (0,024 моль) 4-[2-(трихлорсилил)этил]пиридина (Gelest, 25%-ный раствор в толуоле). После этого температура поднимается до комнатной и продолжают перемешивание в течение 12 час.

Реакционную смесь после этого фильтруют и упаривают на ротаторном испарителе. Продукт выделяют перегонкой (1,9 г, выход 27%).

Физические характеристики соединения 3

После перегонки следы примесей обнаруживаются в спектре ЯМР ^{13}C (при 26,3 и 14,18 м.д.) и ^1H (мультиплет при 2,70 м.д.). Элементный анализ тем не менее соответствует теоретическому расчету.

Т.кип. $_{0,025}$ =72°C, бесцветная жидкость.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д.): 0,94 (CH_2Si , 2H, м); 1,17 (CH_3 , 9H, т); 2,70 (CH_2 , 2H, м); 3,76 (OCH_2 , 6H, кв); 7,1 (CH , 2H, д); 8,45 (CH , 2H, д).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 11,31 (CH_2Si); 18,25 (CH_3); 28,35 (CH_2); 58,46 (OCH_2); 123,29 (CH); 153,3 (C); 149,63 (CH).

ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , δ м.д.): -46,68.

ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{C-H aryl}}$ =3069; $\nu_{\text{C=C aryl}}$ =1600; $\nu_{\text{Si-O}}$ =1081; $\nu_{\text{Si-C}}$ =1390.

МС (EI^+) (m/e , относительная интенсивность): 268 (60, M^+); 163 (77, $\text{Si}(\text{OEt})_3^+$); 106 (90, $\text{M-Si}(\text{OEt})_3^+$).

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NSi}$: C=57,96%, H=8,60%, N=5,20%; измерено: C=58,07%, H=8,60%, N=6,50%.

Пример 2: Получение 2-[2-(триэтоксисилил)этил]пиридина (4)

Схема синтеза та же, что в примере 1. В спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H не обнаружено никаких примесей.

Последовательность операций

Использована 1-л трехгорлая колба, оборудованная механической мешалкой и капельной воронкой. В колбу помещают 13,94 г (0,058 моль) 2-[2-(трихлорсилил)этил]пиридина (Gelest), суспендированного в 450 мл эфира и 40 мл триэтиламина (0,27 моль). Содержимое колбы охлаждают до 0°C и прибавляют по каплям 12,32 г (0,27 моль) этанола, разбавленного 40 мл эфира. После этого температура поднимается до комнатной и продолжают перемешивание в течение 12 час. Продукт выделяют перегонкой (7,46 г, выход 48%).

Физические характеристики соединения 4

Т.кип. $\delta_{15}=90^{\circ}\text{C}$, бесцветная жидкость.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д.): 1,01 (CH_2Si , 2H, т); 1,12 (CH_3 , 9H, т); 2,82 (CH_2 , 2H, м); 3,73 (OCH_2 , 6H, т); 6,96 (CH , 1H, т); 7,07 (CH , 1H, д); 7,46 (CH_2 , 1H, т); 8,41 (CH_2 , 1H, д).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 10,44 (CH_2Si); 18,19 (CH_3); 31,38 (CH_2); 58,28 (OCH_2); 120,75 (CH); 122,00 (CH); 136,16 (CH); 149,03 (CH), 163,6 (C).

ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , δ м.д.): -45,85.

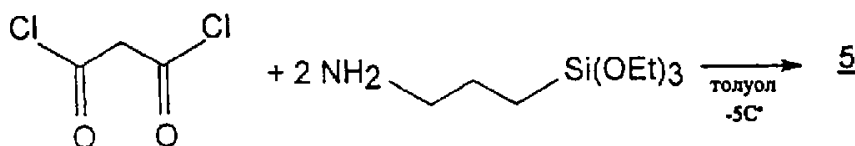
ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1080$; $\nu_{\text{Si-C}}=1389$; $\nu_{\text{C-H aryl}}=3068$; $\nu_{\text{C=C aryl}}=1592$, 1474 и 1434..

МС (EI^+) (m/e , относительная интенсивность): 269 (19, M^+); 163 (19, $\text{Si}(\text{OEt})_3^+$); 106 (100, $\text{M-Si}(\text{OEt})_3^+$).

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NSi}$: C=57,96%, H=8,60%, N=5,20%; измерено: C=57,80%, H=8,83%, N=5,20%.

Пример 3: Получение диамида N,N'-ди(триэтоксисилил-пропил)пропан-1,3-дикарбоновой кислоты (5)

Ниже приведена схема синтеза:



Очистку продукта осуществить не удалось: он разлагается при перегонке и при пропускании через колонку с кремнеземом, даже если последний защищен. Тем не менее, в спектре ЯМР было обнаружено очень мало примесей. Наблюдаемое в элементном анализе отклонение от теоретического расчета может быть обусловлено частичным гидролизом до или во время анализа.

Последовательность операций

Использована 500-мл трехгорлая колба, оборудованная механической мешалкой, капельной воронкой и термометром. Загружают 200 мл толуола, 34,48 г (0,156 моль) аминопропилтриэтоксисилана и 16 г (0,158 моль) триэтиламина. Температуру реакционной смеси понижают до -15°C и прибавляют по каплям малонилдихлорид таким образом, чтобы температура не поднималась выше -5°C . После этого позволяют температуре подняться до комнатной и продолжают перемешивание в течение 12 час.

Реакционную смесь фильтруют и толуол упаривают на ротационном испарителе. Следы толуола удаляют с помощью вакуумной системы. Получают 28 г продукта (выход 70%).

Физические характеристики соединения 5

Очень вязкая оранжевая жидкость

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д.): 0,61 (CH_2Si , 4H, т); 1,21 (CH_3 , 18H, т); 1,62 (CH_2 , 4H, м); 3,13 (CH_2 в положении 2, 2H, с); 3,21 (NCH_2 , 4H, кв); 3,78 (OCH_2 , 12H, кв); 7,26 (NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 7,43 (CH_2Si); 18,19 (OCH_2CH_3); 22,69 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$); 42,01 (CH_2NH); 42,61 (CH_2 в положении 2); 58,47 (OCH_2); 167,49 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , δ м.д.): -46,57.

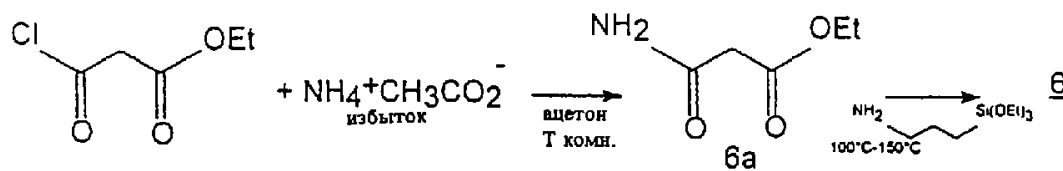
ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1081$; $\nu_{\text{Si-C}}=1390$; $\nu_{\text{C(=O)}}=1665$.

МС (EI^+) (m/e , относительная интенсивность): 510 (0,88, M^+); 163 (100, $\text{Si}(\text{OEt})_3^+$); 465 (8,36, M-EtO^+).

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{O}_8\text{N}_2\text{Si}_2$: C=49,48%, H=8,90%, N=5,50%; измерено: C=47,87%, H=8,91%, N=5,53%.

Пример 4: Получение диамида N-(триэтоксисилилпропил)пропан-1,3-дикарбоновой кислоты (6)

Ниже приведена схема синтеза:



Стадия 1: синтез малонамата 6a

Последовательность операций

В 1-л трехгорлую колбу, оборудованную капельной воронкой и механической мешалкой, загружают 500 мл ацетона и 60 г (0,78 моль) ацетата аммония. Затем прибавляют по каплям 53,2 г (0,35 моль) хлорангидрида моноэтилмалоната. После этого продолжают перемешивание в течение 2 час. Реакционную смесь

фильтруют и удаляют растворитель на роторном испарителе. Продукт выделяют перегонкой (10 г, выход 22%).

Физические характеристики соединения 6а

Желтая жидкость с $t_{\text{кип.1}} = 110^{\circ}\text{C}$.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д.): 1,21 (CH_3 , 3H, т); 3,24 (CH_2 , 2H, с); 4,12 (OCH_2 , 2H, кв); 6,5 (NH); 7,6 (NH).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 13,96 (CH_3); 41,30 (CH_2); 61,51 (OCH_2); 168,13 ($\text{C}(\text{O})$); 168,99 ($\text{C}(\text{O})$).

ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{C}(\text{O})\text{сл.эфир}} = 1731$; $\nu_{\text{C}(\text{O})\text{амид}} = 1684$

МС (EI^+) (m/e , относительная интенсивность): 130 (30, M^+); 28 (100, CO^+); 58 (62, $^+\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), 115 (7, $\text{M}-\text{NH}_2^+$).

Стадия 2: синтез диамида N-(триэтоксисилилпропил)пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 6

Последовательность операций

В герметизируемую трубку, оборудованную магнитным перемешиванием, загружают 1,32 г (0,01 моль) малонамата 6а и 2,5 г (0,01 моль) аминопропилтриэтоксисилана. После этого создают вакуум, герметизируют трубку и нагревают ее при температуре от 100 до 150°C в течение 12 час. Удаляют образовавшийся этанол путем испарения с использованием вакуумной системы.

Физические характеристики соединения 6

Очень вязкая оранжевая жидкость.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д.): 0,59 (CH_2Si , 2H, т); 1,17 (CH_3 , 9H, т); 1,55 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H, м); 3,14 (CH_2 в положении 2, 2H, с); 3,18 (NHCH_2 , 2H, м); 3,77 (OCH_2 , 6H, кв).

ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, δ м.д.): 6,82 (CH_2Si); 17,80 (CH_3); 22,09 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 41,38 (CH_2NH); 42,81 (CH_2 в положении 2); 57,84 (OCH_2); 167,28 ($\text{C}(\text{O})$), 169,91 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , δ м.д.): -45,74.

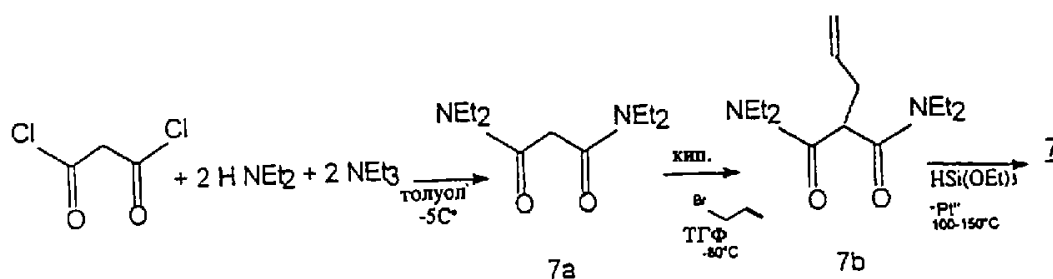
ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1080$; $\nu_{\text{Si-C}}=1390$; $\nu_{\text{C(O)}}=1669$.

МС (EI^+) (m/e , относительная интенсивность): 307 (0,4, M^+); 163 (100, $\text{Si}(\text{OEt})_3^+$); 261 (20, M^-EtO^+).

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2\text{Si}$: C=47,04%, H=8,55%, N=9,14%; измерено: C=47,0%, H=8,78%, N=9,29%.

Пример 5: Получение диамида N,N,N',N' -тетраэтил-2-(пропилтриэтоксисилил)пропан-1,3-дикарбоновой кислоты (7)

Ниже приведена схема синтеза:



Все промежуточные продукты могли быть очищены либо перегонкой (7a), либо пропусканием через колонку с кремнеземом (7b). Конечный продукт 7 очищали (удаляя катализатор) перегонкой.

**Стадия 1: Синтез диамида N,N,N',N'-тетраэтилпропан-1,3-
дикарбоновой кислоты (7a)**

Последовательность операций

В 500-мл трехгорлую колбу, оборудованную капельной воронкой и механической мешалкой, загружают 53 г (0,72 моль) диэтиламина и 200 мл толуола. Понижают температуру до -15°C и прибавляют по каплям 50 г (0,35 моль) малонилдихлорида и перемешивают реакционную смесь в течение 2 час. После этого смесь фильтруют и удаляют толуол с помощью роторного испарителя и затем вакуумной системы. Диамид 7a выделяют перегонкой, получая 19,6 г продукта с выходом 26%.

Физические характеристики соединения 7a

Вязкая желтая жидкость. $T_{\text{кип.}, 0,015} = 110^{\circ}\text{C}$.

ЯМР ^{13}H (CDCl_3 , δ м.д.): 1,14 (CH_3 , 12H, м); 3,43 (CH_2 , 2H, с); 3,38 (NCH_2 , 8H, м)

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 12,70 и 13,98 (NCH_2CH_3), 40,06 и 42,43 (NCH_2), 40,44 (CH_2), 166,19 ($\text{C}(\text{O})$).

ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{C}(\text{O})} = 1636$.

МС (EI^+) (m/e, относительная интенсивность): 214(10, M^+); 215(20, $\text{M}+1^+$); 72 (100, NEt_2); 142(20, M-NEt_2^+).

**Стадия 2: Синтез диамида N,N,N',N'-тетраэтил-2-пропен-1-
илпропан-1,3-дикарбоновой кислоты (7b)**

Последовательность операций

В 500-мл трехгорлую колбу, оборудованную двумя капельными воронками, термометром и магнитной мешалкой, загружают

250 мл тетрагидрофурана (ТГФ) и 11,26 г (0,0526 моль) диамида 7а. Охлаждают смесь до -80°C и добавляют одновременно 33 мл бутиллития (1,6 М, 0,053 моль) и 6,5 г (0,0537 моль) бромистого аллила, разбавленного 27 мл ТГФ. Температура при добавлении не должна подниматься выше -50°C . После добавления температура поднимается до комнатной и продолжают перемешивание в течение 3 час.

ТГФ удаляют с помощью роторного испарителя. Оставшуюся жидкость повторно растворяют в хлористом метиле, промывают водой, сушат над сульфатом магния и вновь упаривают с помощью роторного испарителя и вакуумной системы. Очистку осуществляют на колонке с кремнеземом, используя в качестве элюэнта этилацетат ($R_f=0,55$). Получают 8 г соединения 7b (выход 60%).

Физические характеристики соединения 7b

Вязкая желтая жидкость.

ЯМР ^{13}H (CDCl_3 , δ м.д.): 1,13 (CH_2 , 12H, т); 2,64 (CH_2 , 2H, т); 3,35 (NCH_2 , 8H, м); 3,63 (CH , 1H, д); 5,06 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 2H, м); 5,86 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 1H, м).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ м.д.): 12,63 и 14,00 (CH_3); 33,86 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 40,22 и 41,42 (NCH_2); 49,57 (CH); 116,28 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 136,10 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 168,15 ($\text{C}(\text{O})$).

ИК (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{C}(\text{O})}=1633$.

МС (EI^+) (m/e, относительная интенсивность): 255 (15, M^+); 72 (100, NEt_2^+); 182 (10, M-NEt_2^+).

Элементный анализ: рассчитано для $C_{14}H_{26}O_2N_2$: C=66,11%, H=10,30%, N=11,0,1%; измерено: C=65,80%, H=10,14%, N=10,88%.

Стадия 3: Синтез диамида N,N,N'-тетраэтил-2-(пропил-триэтоксисилил)пропан-1,3-дикарбоновой кислоты (7)

В герметизируемую трубку с намагниченным бруском загружают 5,84 г (0,023 моль) соединения 7b, 4,71 г (0,0287 моль) триэтоксисилана и 92 мг 10,7%-ного раствора Pt (0,2% в расчете на диамид). Создают вакуум, герметизируют трубку и нагревают ее при 120°C в течение 5 час и затем в течение ночи при 70°C. Продукт выделяют перегонкой.

Физические характеристики соединения 7

Вязкая желтая жидкость с т.кип._{0,01}=140°C

ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ м.д.): 0,64(CH_2Si , 2H, т); 1,06(CH_3 , 21H, м); 1,40($CH_2CH_2CH_2$, 2H, м); 1,84 ($CHCH_2$, 2H, кв); 3,37(NCH_2 , 8H, кв); 3,45(CH , 2H, т); 3,72(OCH_2 , 6H, кв).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ м.д.): 10,31(CH_2Si); 12,61 и 13,99(NCH_2CH_3); 18,20(OCH_2CH_3); 21,71($CH_2CH_2CH_2$); 32,73($CHCH_2$); 40,25 и 41,4(NCH_2); 50,22(CH), 58,23(OCH_2); 168,59($C(O)$).

ЯМР ^{29}Si ($CDCl_3$, δ м.д.): -45,22.

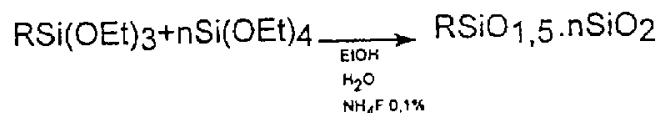
ИК (CCl_4 , cm^{-1}): ν_{Si-O} =1081; $\nu_{C(O)}$ =1630.

МС (EI^+) (m/e , относительная интенсивность): 419(40, M^+); 163(40, $Si(OEt)_3^+$); 72 (73, NEt_2^+); 346(25, $M-EtO^+$).

Элементный анализ: рассчитано для $C_{20}H_{42}O_5N_2Si$: C=57,38%, H=10,11%, N=6,69%; измерено: C=57,46%, H=9,98%, N=6,77%.

Следующие далее примеры с 6 по 25 иллюстрируют синтез гибридных силикагелей в соответствии с изобретением. Их синтезируют с помощью гидролиза и каталитической (NH₄F) поликонденсации содержащих функциональные группы алкоксисиланов из таблицы 1, возможно с тетраэтоксисиланом Si(OEt)₄.

Ниже приведена схема синтеза:



где n равно от 0 до 5.

Во всех примерах в качестве растворителя используют этанол, для гидролиза используют воду и в качестве катализатора используют NH₄F в следующих количествах:

- этанол: 1 мл на 1 ммоль кремния;
- вода: 0,5 эквивалента на одну этоксигруппу;
- NH₄F: 0,1 мол.% в расчете на кремний.

Данные относительно гелей и использованных для их приготовления алкоксисиланов приведены в приложенной таблице 2.

Реакцию проводят при комнатной температуре в трубке Шленка, оборудованной магнитным перемешиванием. Воду и катализатор добавляют в последнюю очередь. Смесь оставляют до образования геля, которому дают вызреть затем в течение недели. Вызревший гель далее обрабатывают следующим образом. Из геля удаляют этанол при нагревании (70°C) в вакууме в течение 12 час. Полученный твердый материал измельчают и промывают эфиром. Эфир удаляют при нагревании в вакууме и материал вновь измельчают.

Для определения физических характеристик геля были зарегистрированы инфракрасные спектры на спектрометре PERKIN-ELMER 1000, спектры ЯМР твердых продуктов ^{13}C и ^{29}Si на BRUKER ETAM 300. Адсорбционно-десорбционные кривые по азоту для расчета по методу BET и BJH были получены на аппарате Micro-metrics 2375.

Пример 6: Получение гибридного силикагеля 8a

Использованы следующие количества реактивов:

8,3 г алкоксисилана 1 из таблицы 1 в виде 50%-ного раствора в метаноле (15,7 ммоль);

10,5 мл метанола;

407 мг воды (22,6 ммоль);

16 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (16 $\mu\text{моль}$).

По истечении трех недель получают непрозрачный белый гель. Его обрабатывают как описано выше, получая 2,11 г продукта.

Физические характеристики геля 8a

Белый порошок

ИК (KBr , cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1025$; $\nu_{\text{O-H}}=3359$; $\nu_{\text{C=O}}=1664$; $\nu_{\text{N-H}}=1560$ и 1602 ; $\nu_{\text{C-H}}=2939$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 10,51 (CH_2Si); 23,93 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ и остаточный OCH_2CH_3); 42,60 (CH_2NH); 50,00 (OCH_3 метоксигрупп, обменивающихся с этоксигруппами); 60,47 (остаточный OCH_2); 160,92 (C(O)).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-58,95$ (T^2), $-66,54$ (T^3), $T^3 > T^2$.

В.Е.Т.: $S \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_{2,5}\text{Si}$: $\text{C}=31,36\%$, $\text{H}=5,92\%$, $\text{N}=18,29\%$; $\text{O}=26,11\%$, $\text{Si}=18,33\%$ при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{4,11}\text{H}_{10,92}\text{N}_{1,6}\text{O}_{3,39}\text{Si}$, $\text{C}=29,84\%$, $\text{H}=6,66\%$, $\text{N}=13,64\%$, $\text{O}=32,86\%$, $\text{Si}=17\%$.

Пример 7: Получение гибридного силикагеля 8b

Использованы следующие количества реактивов:

9,68 г алкоксисилана 1 в виде 50%-ного раствора в метаноле (18,3 ммоль); 7,66 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (36,8 ммоль);

55 мл метанола;

1,81 г воды (0,101 моль);

55 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (55 $\mu\text{моль}$).

Непрозрачный белый гель получен по истечении времени менее 12 час. После обработки получено 5,4 продукта.

физические характеристики геля 8b

Белый порошок

ИК (KBr , см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1070$; $\nu_{\text{O-H}}=3372$; $\nu_{\text{C=O}}=1666$; $\nu_{\text{N-H}}=1557$ и 1602 ; $\nu_{\text{C-H}}=2949$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): $9,94$ (CH_2Si); $24,40$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $18,85$ (остаточный OCH_2CH_3); $44,13$ (CH_2NH); $51,96$ (OCH_3 метоксигрупп, обменивающихся с этоксигруппами); $61,62$ (остаточный OCH_2); $162,3$ ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-51,2(T^1)$, $-58,5(T^2)$, $-66,2(T^3)$, $-92,3(Q^2)$, $-102,1(Q^3)$, $-109,8(Q^4)$, $T^3 > T^2 > T^1$, $Q^4 > Q^3 > Q^2$.

В.Е.Т.: $S \approx 6 \text{ м}^2/\text{г}$

Элементный анализ: $\text{C}_{1,33}\text{H}_{3,67}\text{N}_{0,17}\text{O}_{2,17}\text{Si}$: $\text{C}=17,57\%$, $\text{H}=3,32\%$, $\text{N}=10,25\%$; $\text{O}=38,05\%$, $\text{Si}=30,82\%$ при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{1,29}\text{H}_{4,03}\text{N}_{0,55}\text{O}_{2,90}\text{Si}$, $\text{C}=15,26\%$, $\text{H}=3,99\%$, $\text{N}=7,61\%$, $\text{O}=45,54\%$, $\text{Si}=27,60\%$.

Пример 8: Получение гибридного силикагеля 8с

Использованы следующие количества реактивов:

5,75 г алкоксисилана 1 в виде 50%-ного раствора в метаноле (10,87 ммоль);

11,24 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (54,04 ммоль);

62 мл метанола;

2,47 г воды (0,137 моль);

66 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (55 $\mu\text{моль}$)

Непрозрачный белый гель получен по истечении времени менее 12 час. После обработки получено 5,4 г продукта.

Физические характеристики геля 8с

Белый порошок

ИК (KBr , см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1075$; $\nu_{\text{O-H}}=3402$; $\nu_{\text{C=O}}=1660$; $\nu_{\text{N-H}}=1557$ и 1602 ; $\nu_{\text{C-H}}=2949$.

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-57,2(T^2)$, $-66,3(T^3)$, $-93,4(Q^2)$, $-102,8(Q^3)$, $-109,8(Q^4)$, $T^3 > T^2$, $Q^3 > Q^4 > Q^2$.

В.Е.Т.: $S \approx 454 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $V_{\text{тр}} = 0,3768 \text{ см}^3/\text{г}$; удельная поверхность микропор $S_{\text{мр}} = 16 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $\Phi_{\text{м}} = 33 \text{ \AA}$.

Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{0,8}\text{H}_{1,8}\text{N}_{0,4}\text{O}_{2,5}\text{Si}$: C=11,29%, H=2,13%, N=6,58%; O=47,0%, Si=33,00% при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{0,95}\text{H}_{6,77}\text{N}_{0,29}\text{O}_{2,13}\text{Si}$, C=13,47%, H=8,09%, N=4,83%, O=40,31%, Si=33,30%.

Пример 9: Получение гибридного силикагеля 9a

Использованы следующие количества реактивов:

8,35 г алкоксисилана 2 в виде 60%-ного раствора в метаноле (11,36 ммоль);

2,3 мл этанола;

613 мг воды (34 $\mu\text{моль}$);

23 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (23 $\mu\text{моль}$).

Непрозрачный белый гель получен по истечении времени менее 12 час. После обработки получено 2,77 г продукта.

Физические характеристики геля 9a

Белый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}} = 1070$; $\nu_{\text{O-H}} = 3401$; $\nu_{\text{O-C}} = 1654$; $\nu_{\text{N-H}} = 1570$; $\nu_{\text{C-H}} = 2949$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 10,01 (CH_2Si); 24,39 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 17,62 (остаточный OCH_2CH_3); 42,57 (CH_2NH); 58,07 (OCH_2CH_3); 159,68 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -61,9 (T^2), -66,91 (T^3), $\text{T}^3 > \text{T}^2$.

Элементный анализ: $C_7H_{14}N_2O_4Si_2$: C=34,13%, H=5,73%, N=11,37%;
O=25,98%, Si=22,80% при полной конденсации; измерено:
 $C_{8,22}H_{19,85}N_{1,73}O_{5,66}Si_2$, C=34,08%, H=6,91%, N=8,35%, O=31,26%,
Si=19,40%.

Пример 10: Получение гибридного силикагеля 9b

Использованы следующие количества реактивов:

7,00 г алкоксисилана 2 в виде 60%-ного раствора в этаноле (9,52 ммоль);

9,9 г $Si(OEt)_4$ (47,60 ммоль);

63 мл этанола;

2,23 мг воды (0,124 ммоль);

67 μ л 1 М NH_4F (60 μ моль).

Непрозрачный белый гель получен по истечению времени менее 12 час. После обработки получено 5,55 г продукта.

Физические характеристики геля 9b

Белый порошок

ИК (KBr, cm^{-1}): ν_{Si-O} =1075; ν_{O-H} =3429; ν_{C-O} =1654; ν_{N-H} =1570; ν_{C-H} =2982.

Элементный анализ: $C_{1,6}H_{3,6}N_{0,8}O_5Si_2$: C=11,29%, H=2,13%,
N=6,58%; O=47,00%, Si=33% при полной конденсации; измерено:
 $C_{1,89}H_{13,54}N_{0,58}O_{4,25}Si_2$, C=13,47%, H=8,09%, N=4,83%, O=40,31%,
Si=33,30%.

Пример 11: Получение гибридного силикагеля 10a

Использованы следующие количества реактивов:

1,24 г алкоксисилана 3 (4,61 ммоль);

3,85 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (18,51 ммоль);

23 мл этанола;

0,78 г воды (43,33 ммоль);

23 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (74 $\mu\text{моль}$).

Непрозрачный белый гель получен по истечению 24-36 час.
После обработки получено 2,06 г продукта.

Физические характеристики геля 10a

Белый порошок

ИК (KBr , cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1068$; $\nu_{\text{O-H}}=3420$; $\nu_{\text{C-арил}}=1613$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 17,2 (CH_3), 28,8 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 57,3 (OCH_2);

123,6 ($\text{CH}_{\text{арил}}$); 148,7 ($\text{CH}_{\text{арил}}$); 155,5 ($\text{C}_{\text{арил}}$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -66,8 (T^3), -102,1 (Q^3), -110,3 (Q^4).

В.Е.Т.: $S=406 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 12: Получение гибридного силикагеля 11a

Использованы следующие количества реактивов:

3,98 г алкоксисилана 4 (14,90 ммоль);

12,26 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (59,50 ммоль);

74 мл этанола;

2,55 г воды (0,142 ммоль);

74 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (74 $\mu\text{моль}$).

Непрозрачный белый гель получен по истечению 24-36 час.
После обработки получено 5,27 г продукта.

Физические характеристики геля 11а

Белый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1072$; $\nu_{\text{O-H}}=3401$; $\nu_{\text{C-C}}=2982$; $\nu_{\text{C-C арил}}=1602, 1573, 1482, 1442$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): $14,4 (\text{CH}_2\text{Si})$, $17,4 (\text{CH}_3)$, $30,8 (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si})$; $59,0 (\text{OCH}_2)$, $121,7 (2\text{CH}_{\text{арил}})$; $136,5 (\text{CH}_{\text{арил}})$, $147,7 (\text{CH}_{\text{арил}})$, $163,4 (\text{C}_{\text{арил}})$.

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-61,9 (\text{T}^2)$, $-66,8 (\text{T}^3)$, $-102,0 (\text{Q}^3)$; $-110,1 (\text{Q}^4)$.

В.Е.Т.: $S=355 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 13: Получение гибридного силикагеля 12а

Использованы следующие количества реактивов:

3,4 г алкоксисилана 5 (6,67 ммоль);

16 мл этанола;

432 мг воды (20 ммоль);

16 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (16 $\mu\text{моль}$).

Непрозрачный белый гель получен по истечению 12 час. Гель обрабатывается как описано выше. Получено 2,50 г продукта.

Физические характеристики геля 12а

Белый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1044$; $\nu_{\text{C-H}}=3447$; $\nu_{\text{C=O}}=1654$; $\nu_{\text{N-H}}=1541$; $\nu_{\text{C-H}}=2936$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 10,53 (CH_2Si); 18,49 (остаточные OCH_2CH_3), 23,16 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 43,33 (CH_2NH); 58,70 (остаточные OCH_2CH_3); 170,40 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -53,49 (T^1), -61,08 (T^2), -67,39 (T^3), $\text{T}^3 > \text{T}^2 > \text{T}^1$.

В.Е.Т.: $S \approx 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Элементный анализ: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$: C=37,48%, H=5,59%, N=9,71%; O=27,74%, Si=19,48% при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{9,44}\text{H}_{19,35}\text{N}_{1,88}\text{O}_{6,65}\text{Si}_2$, C=35,24%, H=6,06%, N=8,18%, O=33,07%, Si=17,45%.

Пример 14: Получение гибридного силикагеля 12b

Использованы следующие количества реактивов:

3,29 г алкоксисилана 5 (6,65 ммоль);

1,38 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (6,64 ммоль)

20 мл этанола;

581 мг воды (32,3 ммоль);

20 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (20 $\mu\text{моль}$).

По истечении одной недели образования геля все еще не происходит. Добавляют 200 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F - гель начинает образовываться через несколько минут. После обработки получают 2,27 г продукта.

Физические характеристики геля 12b

Желтый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1049$; $\nu_{\text{O-H}}=3423$; $\nu_{\text{C=O}}=1667$; $\nu_{\text{N-H}}=1552$; $\nu_{\text{C-H}}=2944$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 10,16 (CH_2Si); 17,07 (остаточные OCH_2CH_3), 22,66 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 42,14 (CH_2NH); 58,28 (остаточные OCH_2CH_3); 168,25 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -53,60 (T^1), -60,00 (T^2), -67,39 (T^3), -101,8 (Q^3), -109 (Q^4); $\text{T}^3 > \text{T}^2 > \text{T}^1 \approx \text{Q}^3 > \text{Q}^4$.

В.Е.Т.: $S \approx 106 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $V_{\text{tp}} = 0,0955 \text{ см}^3/\text{г}$, отсутствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_{\text{m}} = 38 \text{ \AA}$.

Элементный анализ: $\text{C}_6\text{H}_{10,60}\text{N}_{1,33}\text{O}_{4,66}\text{Si}_2$: C=31,02%, H=4,63%, N=8,043%, O=32,14%, Si=24,18% при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{6,98}\text{H}_{14,18}\text{N}_{1,23}\text{O}_{6,04}\text{Si}_2$, C=31,26%, H=5,33%, N=6,42%, O=36,04%, Si=20,95%.

Пример 15: Получение гибридного силикагеля 12с

Использованы следующие количества реактивов:

2,46 г алкоксисилана 5 (4,82 ммоль);

2,00 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (9,65 ммоль)

20 мл этанола;

602 мг воды (33,3 ммоль);

20 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (20 $\mu\text{моль}$).

По истечении одной недели образования геля все еще не происходит. Добавляют 200 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F - гель начинает образовываться через несколько минут. После обработки получают 2,03 г продукта.

Физические характеристики геля 12с

Желтый порошок

ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1046$; $\nu_{\text{O-H}}=3309$; $\nu_{\text{C=O}}=1560$; $\nu_{\text{N-H}}=1560$; $\nu_{\text{C-H}}=2941$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 10,01 (CH_2Si); 16,97 (остаточные OCH_2CH_3), 22,35 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 42,96 (CH_2NH); 57,42 (остаточные OCH_2CH_3); 168,38 (C(O)).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -53,20 (T^1), -58,00 (T^2), -65,1 (T^3), -100,5 (Q^2), -104,4 (Q^3), -110,1 (Q^4); $\text{T}^3 > \text{T}^2 > \text{T}^1$, $\text{T}^2 \approx \text{Q}^2 \approx \text{Q}^4 > \text{Q}^3$.

Пример 16: Получение гибридного силикагеля 12d

Использованы следующие количества реактивов:

2,06 г алкоксисилана 5 (4,04 ммоль);

2,52 г Si(OEt)_4 (12,1 ммоль)

24 мл этанола;

640 мг воды (35,56 ммоль);

24 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (24 $\mu\text{моль}$).

По истечении одной недели образования геля все еще не происходит. Добавляют 200 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F - гель начинает образовываться через несколько минут.

Физические характеристики геля 12d

Желтый порошок

ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1059$; $\nu_{\text{O-H}}=3423$; $\nu_{\text{C=O}}=1669$; $\nu_{\text{N-H}}=1558$; $\nu_{\text{C-H}}=2941$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 9,76 (CH_2Si); 16,91 (остаточные OCH_2CH_3), 21,86 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 42,44 (CH_2NH); 57,34 (остаточные OCH_2CH_3); 168,35 (C(O)).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -65,8 (T^3), -100,5 (Q^2), -109 (Q^3), $\text{T}^3 > \text{Q}^2 \approx \text{Q}^4$.

В.Е.Т.: $S \approx 467 \text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор $V_{\text{тр}} = 0,4716 \text{ см}^3/\text{г}$; отсутствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_m = 40 \text{ \AA}$.

Пример 17: Получение гибридного силикагеля 12e

Использованы следующие количества реактивов:

2,3 г алкоксисилана 5 (4,51 ммоль);

3,75 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (18,04 ммоль)

27 мл этанола;

890 мг воды (49,4 ммоль);

20 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (20 $\mu\text{моль}$).

По истечении одной недели образования геля все еще не происходит. Добавляют 200 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F – гель начинает образовываться через несколько минут. После обработки получено 2,87 г продукта.

Физические характеристики геля 12e

Желтый порошок

ИК(KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}} = 1062$; $\nu_{\text{O-H}} = 3401$; $\nu_{\text{C=O}} = 1668$; $\nu_{\text{N-H}} = 1558$; $\nu_{\text{C-H}} = 2941$.

В.Е.Т.: $S \approx 436 \text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор $V_{\text{тр}} = 0,4396 \text{ см}^3/\text{г}$; удельная поверхность микропор $S_m = 8 \text{ м}^2/\text{г}$; средний диаметр пор $\phi_m = 40 \text{ \AA}$.

Пример 18: Получение гибридного силикагеля 12f

Использованы следующие количества реактивов:

4,1 г алкоксисилана 5 (9,6 ммоль);

9,98 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (48 ммоль)

67 мл этанола;

2,25 г воды (0,125 моль);

67 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (67 $\mu\text{моль}$).

Поскольку по истечении одной недели образования геля все еще не происходит, то добавляют 270 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F . Аналогичным образом спустя две недели добавляют еще 700 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F . В этом случае гель начинает образовываться через несколько минут. После обработки получают 5,2 г продукта.

Физические характеристики геля 12f

Желтый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1049$; $\nu_{\text{O-H}}=3306$; $\nu_{\text{C=O}}=1664$; $\nu_{\text{N-H}}=1549$.

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-67,3(\text{T}^3)$, $-102,3(\text{Q}^3)$, $-112,7(\text{Q}^4)$, $\text{T}^3 \approx \text{Q}^3 \approx \text{Q}^4$.

В.Е.Т.: $S \approx 282 \text{ м}^2/\text{г}$; общий объем пор $V_{\text{tp}}=0,7988 \text{ см}^3/\text{г}$; отсутствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_{\text{m}}=113 \text{ \AA}$.

Элементный анализ: $\text{C}_{2,57}\text{H}_{4,57}\text{N}_{0,57}\text{O}_{4,29}\text{Si}_2$: C=18,36%, H=2,74%, N=4,76%, O=40,76%, Si=33,39% при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{2,54}\text{H}_{6,26}\text{N}_{0,54}\text{O}_{5,37}\text{Si}_2$, C=16,36%, H=3,38%, N=4,08%, O=46,08%, Si=30,1%.

Пример 19: Получение гибридного силикагеля 13а

Использованы следующие количества реактивов:

740 мг алкоксисилана 6 (2,4 ммоль);

2,01 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (9,67 ммоль)

12 мл этанола;

440 мг воды (24,4 ммоль);

24 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (24 $\mu\text{моль}$).

Менее чем через 14 час образуется полупрозрачный светло-желтый гель. Его обрабатывают описанным выше способом.

Физические характеристики геля 13а

Желтый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1076$; $\nu_{\text{O-H}}=3426$; $\nu_{\text{C=O}}=1676$; $\nu_{\text{N-H}}=1560$; $\nu_{\text{C-H}}=2983$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 9,31 (CH_2Si); 17,67 (остаточные OCH_2CH_3), 22,75 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 42,45 (CH_2NH); 59,54 (остаточные OCH_2CH_3); 168,48 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -58,7 (T^2), -66,1 (T^3), -102,9 (Q^3), -111,3 (Q^4).

В.Е.Т.: $S \approx 197$ м²/г; общий объем пор $V_{\text{tp}}=0,2184$ см³/г; отсутствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_m=44$ Å.

Пример 20: Получение гибридного силикагеля 14а

Использованы следующие количества реактивов:

2,01 г алкоксисилана 7 (4,78 ммоль);

1,98 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (9,52 ммоль)

14 мл этанола;

464 мг воды (25,78 ммоль);

13 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (13 $\mu\text{моль}$).

Менее чем через 24 час образуется полупрозрачный светло-желтый гель. Его обрабатывают описанным выше способом, получая 1,34 г продукта.

Физические характеристики геля 14а

Желтый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1078$; $\nu_{\text{O-H}}=3401$; $\nu_{\text{C=O}}=1641$; $\nu_{\text{C-H}}=2939$ и 2979.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 13,58 (NCH_2CH_3); 18,16 (остаточные OCH_2CH_3), 41,95 (NCH_2CH_3); 58,80 (остаточные OCH_2CH_3); 169,09 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -60,9 (T^2), -65,5 (T^3), -102,7 (Q^3), -110,3 (Q^4); $\text{Q}^3 \approx \text{Q}^4 > \text{T}^3 \approx \text{T}^2$.

В.Е.Т.: $S \approx 2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Элементный анализ: $\text{C}_{4,67}\text{H}_9\text{N}_{0,67}\text{O}_{2,5}\text{Si}$: C=39,33%, H=6,36%, N=6,55%, O=28,06%, Si=19,7% при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{3,18}\text{H}_{6,93}\text{N}_{0,41}\text{O}_{2,71}\text{Si}$, C=31,19%, H=5,71%, N=4,7%, O=35,45%, Si=22,95%.

Пример 21: Получение гибридного силикагеля 14b

Использованы следующие количества реактивов:

1,73 г алкоксисилана 7 (4,14 ммоль);

2,55 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (12,3 ммоль);

16 мл этанола;

553 мг воды (30,7 ммоль);

16 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (16 $\mu\text{моль}$).

Менее чем через 24 час образуется полупрозрачный светло-желтый гель. Его обрабатывают описанным выше способом, получая 1,69 г продукта.

Физические характеристики геля 14b

Желтый порошок

ИК(KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1078$; $\nu_{\text{O-H}}=3401$; $\nu_{\text{C=O}}=1644$; $\nu_{\text{C-H}}=2939$ и 2980.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ м.д.): 13,60 (NCH_2CH_3); 17,87 (остаточные OCH_2CH_3), 41,58 (NCH_2CH_3); 59,14 (остаточные OCH_2CH_3); 168,89 ($\text{C}(\text{O})$).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-58,6(\text{T}^2)$, $-65,7(\text{T}^3)$, $-103,4(\text{Q}^3)$, $-109,9(\text{Q}^4)$; $\text{Q}^3 \approx \text{Q}^4 > \text{T}^3 \approx \text{T}^2$.

Элементный анализ: $\text{C}_{3,5}\text{H}_{6,75}\text{N}_{0,5}\text{O}_{2,38}\text{Si}$: C=34,48%, H=5,58%, N=5,74%, O=31,17%, Si=23,04% при полной конденсации; измерено: $\text{C}_{3,24}\text{H}_{6,37}\text{N}_{0,35}\text{O}_{2,61}\text{Si}$, C=32,42%, H=5,35%, N=4,08%, O=34,75%, Si=23,40%.

Пример 22: Получение гибридного силикагеля 14с

Использованы следующие количества реактивов:

2,0 г алкоксисилана 7 (4,79 ммоль);

4,03 г $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (19,4 ммоль);

23 мл этанола;

795 мг воды (44,17 ммоль);

23 $\mu\text{л}$ 1 М NH_4F (23 $\mu\text{моль}$).

Менее чем через 24 час образуется полупрозрачный светло-желтый гель. Его обрабатывают описанным выше способом, получая 2,24 г продукта.

Физические характеристики геля 14с

Желтый порошок

ИК(KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1077$; $\nu_{\text{O-H}}=3430$; $\nu_{\text{C=O}}=1646$; $\nu_{\text{C-H}}=2939$ и 2982 .

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-58,9(\text{T}^2)$, $-64,8(\text{T}^3)$; $-102,1(\text{Q}^3)$, $-109,4(\text{Q}^4)$; $\text{Q}^3 \approx \text{Q}^4 > \text{T}^3 \approx \text{T}^2$.

В.Е.Т.: $S \approx 2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Элементный анализ: $\text{C}_{2,3}\text{H}_{5,4}\text{N}_{0,4}\text{O}_{2,3}\text{Si}$: C=30,7%, H=4,97%, N=5,11%, O=33,59%, Si=25,64% при полной конденсации; изме-

рено: $C_{2,26}H_{5,23}N_{0,29}O_{2,72}Si$, $C=25,17\%$, $H=4,88\%$, $N=3,71\%$,
 $O=40,24\%$, $Si=26\%$, $Pt=100$ м.д.

Пример 23: Получение гибридного силикагеля 14d

Использованы следующие количества реактивов:

0,97 г алкоксисилана 7 (2,32 ммоль);

2,41 г $Si(OEt)_4$ (11,6 ммоль);

8,5 мл этанола;

500 мг воды (27,8 ммоль);

9 μ л 1 М NH_4F (9 μ моль).

Менее чем через 24 час образуется полупрозрачный свет-
ло-желтый гель. Его обрабатывают описанным выше способом.

Физические характеристики геля 14d

Желтый порошок

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-59(T^2)$, $-64,2(T^3)$, $-102,6(Q^3)$,
 $-108,9(Q^4)$; $Q^3 \approx Q^4 \gg T^3 \approx T^2$.

В.Е.Т.: $S \approx 236$ м²/г, общий объем пор $V_{tp} = 0,5383$ см³/г; отсут-
ствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_m = 91$ Å.

Элементный анализ: $C_{2,33}H_{4,3}N_{0,33}O_{2,25}Si$: $C=27,66\%$, $H=4,48\%$,
 $N=4,60\%$, $O=35,54\%$, $Si=27,75\%$ при полной конденсации; изме-
рено: $C_{2,18}H_{4,77}N_{0,25}O_{2,41}Si$, $C=25,92\%$, $H=4,75\%$, $N=3,4\%$,
 $O=38,18\%$, $Si=27,66\%$.

В примерах с 6 по 23, как это следует из присутствия
полос Т в спектрах ЯМР ^{29}Si CP-MAS из сходства между спектрами
ЯМР ^{13}C мономеров и материалов и из инфракрасных спектров, в
процессе гидролиза и конденсации не происходит разрыва свя-

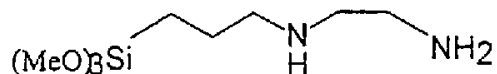
зей Si-C. Кроме того, относительное обилия ядер T^3 и Q^4 в спектрах ЯМР ^{29}Si указывает на не полностью, но сильно сконденсированную сетку. К сожалению, применяемый способ не позволяет достичь количественной конденсации материала. Тем не менее, полуколичественный расчет позволяет оценить порядок степени конденсации этоксисиланов равный 90%.

В условиях эксперимента гибридные силикагели, синтезируемые из моносилилированных уреидных и пиридиновых (примеры 6-12) или пропандикарбоксамидных (примеры 13-23) алкоксисиланов (изображаемых в виде $\text{RSiO}_{1,5} \cdot n\text{SiO}_2$) являются среднепористыми материалами при значениях n , превышающих приблизительно 4 или 5. Удельные поверхности в этих случаях превышают $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а распределение значений диаметра пор является относительно узким. В зависимости от материала средний диаметр пор варьирует от 20 до $110 \text{ \AA}$. Более «органические» материалы не могут рассматриваться как пористые ($S < 10 \text{ м}^2/\text{г}$).

Такого же типа закономерности наблюдаются для кремнеземов, синтезированных из бисилилированных алкоксисиланов. Однако, в этом случае пористость возникает, начиная с $n=1$ (см. Гибридный гель 12b).

Пример 24: Получение геля 15a

Повторяют операции, описанные в примерах 6-23, для приготовления геля в отсутствие катализатора NH_4F , используя следующие количества реактивов: 1,11 г (5 ммоль) имеющего функциональные группы алкоксисилана 8 формулы:

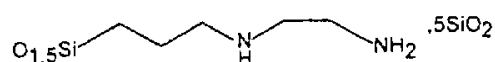


3,8 г (25 ммоль) $\text{Si}(\text{OMe})_4$;

25,5 мл этанола;

103,5 мг (57,5 ммоль) воды.

Через 1 мин получается непрозрачный белый гель. Гель обрабатывают как описано выше, получая 2,33 г геля 15а:



Физические характеристики геля 15а

Белый порошок

ИК (KBr, см^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1119$; $\nu_{\text{O-H}}=3420$; $\nu_{\text{C-H}}=2950$.

ЯМР ^{13}C с CP-MAS (δ , м.д.): 9,43 (SiCH_2); 21,44 (SiCH_2CH_3), 40,29 (NCH_2); 50,64 (остаточные SiOCH_3).

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): -66,4 (T^3), -101,4 (Q^3), -108,4 (Q^4);

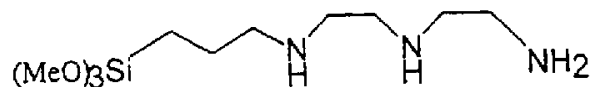
$$\text{Q}^4 \approx \text{Q}^3 \gg \text{T}^3.$$

В.Е.Т.: $S \approx 269 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $V_{\text{тп}}=0,9741 \text{ см}^3/\text{г}$, отсутствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_{\text{м}}=119,5 \text{ \AA}$.

Пример 25: Получение геля 16а

Повторяют операции, описанные в примерах 6-23, для приготовления геля в отсутствие катализатора NH_4F , используя

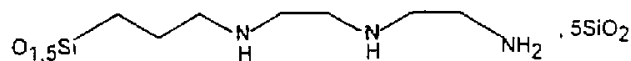
следующие количества реактивов: 1,06 г (4 ммоль) имеющего функциональные группы алкоксисилана 9 формулы:



20,5 мл этанола;

828 мг (46 ммоль) воды.

Через 1 мин образуется непрозрачный белый гель. Гель обрабатывают как описано выше, получая 1,88 г геля 16а:



Физические характеристики геля 16а

Белый порошок

ИК (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{Si-O}}=1045$; $\nu_{\text{O-H}}=3460$.

ЯМР ^{29}Si с CP-MAS (δ м.д.): $-63,6(\text{T}^3)$, $-99,2(\text{Q}^3)$, $-108,3(\text{Q}^4)$; $\text{Q}^3 \approx \text{Q}^4 \gg \text{T}^3$.

В.Е.Т.: $S \approx 109,8 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор $V_{\text{тп}}=0,3897 \text{ см}^3/\text{г}$, отсутствие микропористости; средний диаметр пор $\phi_{\text{м}}=159,5 \text{ \AA}$.

Приведенные ниже примеры 26-28 иллюстрируют применение гибридных гелей 12а, 15а и 16а для экстракции актинидов и лантанидов из водного раствора.

Пример 26: экстракция америция

В этом примере использован гель 15а, полученный в примере 24, для экстракции америция из азотнокислотного раство-

ра, содержащего 13 мг/л америция, и изучено влияние кислотности на экстракцию в пределах концентраций ионов H^+ от 0 до 1.

Для проведения экстракции в течение 15 мин осуществляют контакт 1 мл водного раствора с 70-100 мг геля, после чего центрифугированием отделяют раствор от геля и определяют коэффициент распределения между твердым веществом и жидкостью K_d , который выражается следующей формулой:

$$K_d = \frac{\text{масса элемента в г на 1 г геля}}{\text{масса элемента в г на 1 г раствора}}$$

Измерения на растворе производят путем измерения интенсивности α -излучения.

Для определения количества элемента, связанного гелем, устанавливают разницу между количеством элемента в исходном растворе и количеством элемента в растворе после экстракции.

Полученные результаты приведены на фиг. 1, которая демонстрирует зависимость коэффициента распределения K_d для америция от кислотности.

Можно заметить, что америций сильно экстрагируется при слабой кислотности.

Пример 27: экстракция плутония

В этом примере проводят те же операции, что и в примере 26, для экстрагирования плутония из азотнокислотного водного раствора, содержащего 131 мг/л плутония, используя тот же гель 15а, приготовленный в примере 24.

Полученные результаты приведены на фиг. 2, которая демонстрирует зависимость коэффициента распределения K_d для плутония от кислотности в пределах концентраций ионов H^+ от 0 до 6.

Плутоний измеряют путем измерения интенсивности α -излучения.

На фиг. 2 видно, что плутоний связывается с гелем при сильной и слабой кислотностях и что он может быть элюирован из геля при кислотности близкой к 0,5 М.

Пример 28: экстракция америция, неодима и плутония

В этом примере проводят те же операции, что и в примерах 26 и 27, для экстрагирования Pt, Am и Nd из водного азотнокислотного раствора, содержащего:

131 мг/л Pu;

13 мг/л Am; и

125 мг/л Nd,

но используя при этом гель 16а, приготовленный в примере 25.

Полученные результаты приведены на фиг. 3, которая демонстрирует зависимость коэффициентов распределения K_d для Pu, Am и Nd от кислотности в пределах концентраций азотной кислоты от 0 до 2 моль/л.

Измерения количеств неодима производились в плазменном факеле в сочетании с масс-спектрометрией (ICP-МС).

На фиг. 3 видно, что все элементы проэкстрагированы при слабой кислотности и имеется возможность их разделения.

Пример 29: экстракция америция

В этом примере проводят те же операции, что и в примере 26, для экстрагирования америция из водного азотнокислотного раствора, содержащего 13 мг/л америция, используя гель 12а, приготовленный в примере 13 в количестве от 60 до 80 г при времени контакта 120 мин.

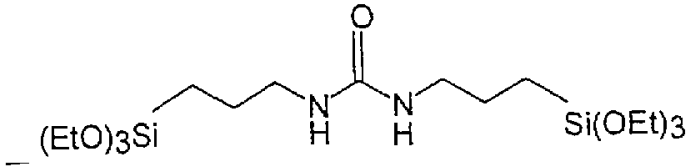
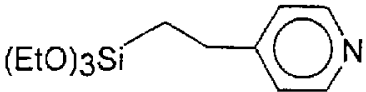
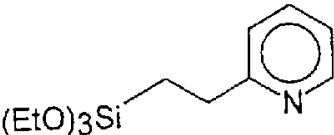
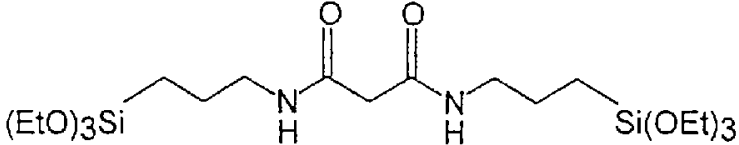
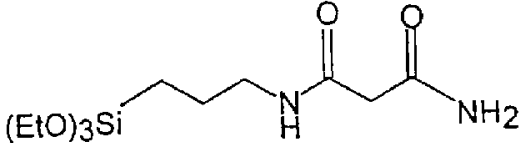
Полученные результаты приведены на фиг. 4, которая демонстрирует зависимость коэффициента распределения K_d для америция от концентрации азотной кислоты в пределах от 0 до 6 моль/л.

На фиг. 4 видно, что экстракции благоприятствует концентрация HNO_3 5 моль/л и что элюция возможна с использованием азотной кислоты с концентрацией ниже 1 моль/л.

Гели настоящего изобретения представляют таким образом большой интерес, так как они позволяют, в зависимости от природы геля и кислотности водного раствора, экстрагировать и разделять актиниды и лантаниды с последующим их выделением путем элюции азотнокислотных растворов.

Таблица 1

Соединение №	Алкоксисилан с функциональными группами
1	Уреидопропилтриэтоксисилан (продукт, поставляемый фирмой Gelest) <chem>CCOC[Si](CCOC)CCOCNCC(=O)N</chem>

2	Бис[3-(триэтоксисилил)пропил]мочевина (продукт, поставляемый фирмой Gelest) 
3	4-[2-(триэтоксисилил)этил]пиридин 
4	2-[2-(триэтоксисилил)этил]пиридин 
5	Диамид N,N'-бис(триэтоксисилилпропил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 
6	Диамид N-(триэтоксисилилпропил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 
7	Диамид N,N,N',N'-тетраэтил-2(триэтоксисилилпро-

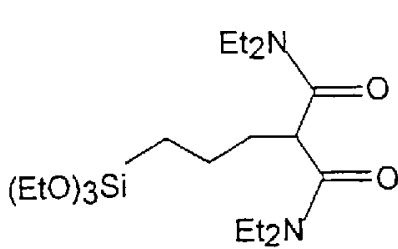
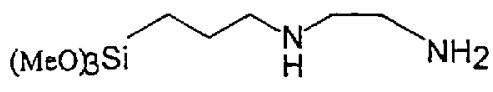
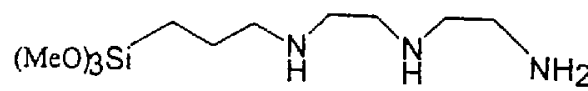
	пил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 
8	N- (триметоксисилилпропил) этилендиамин 
9	N- (триметоксисилилпропил) -N'-(аминоэтил) этилендиамин 

Таблица 2

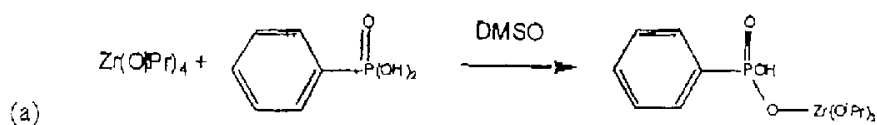
При- мер	Алкоксисилан с функциональ- ными группами	Si (OEt) ₄ (n)	Шифр геля
6	Уредопропилтриэтоксисилан 1	0	8a
7	Уредопропилтриэтоксисилан 1	2	8b
8	Уредопропилтриэтоксисилан 1	5	8c
9	Бис[3- (триэтоксисилил) этил]моче- вина 2	0	9a
10	Бис[3- (триэтоксисилил) этил] - мочевина 2	5	9b

11	4-[2-(триэтоксисил)этил]пи- ридин 3	4	10a
12	2-[2-(триэтоксисил)этил]пи- ридин 4	4	11a
13	Диамид N,N'-ди(триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 5	0	12a
14	Диамид N,N'-ди(триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 5	1	12b
15	Диамид N,N'-ди(триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 5	2	12c
16	Диамид N,N'-ди(триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 5	3	12d
17	Диамид N,N'-ди(триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 5	4	12e
18	Диамид N,N'-ди(триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 5	5	12f
19	Диамид N - (триэтоксиси- лилпропил) пропан-1,3-дикар- боновой кислоты 6	4	13a
20	Диамид N,N,N',N'-тетраэтил-2-	2	14a

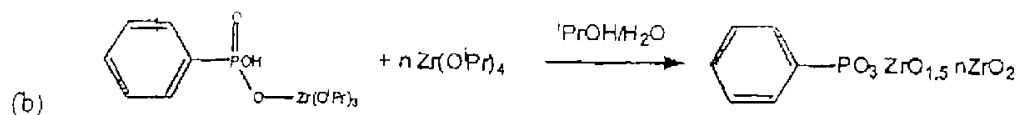
	(пропилтриэтоксисилил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 7		
21	Диамид N,N,N',N'-тетраэтил-2-(пропилтриэтоксисилил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 7	3	14b
22	Диамид N,N,N',N'-тетраэтил-2-(пропилтриэтоксисилил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 7	4	14c
23	Диамид N,N,N',N'-тетраэтил-2-(пропилтриэтоксисилил) пропан-1,3-дикарбоновой кислоты 7	5	14d
24	N-(триметоксисилилпропил) этилендиамин 8	5	15a
25	N-(триметоксисилилпропил) - N'-(аминоэтил) этилендиамин 9	5	16a

Пример 30. Получение гибридного геля на основе циркония.

На первом этапе соединение со связью P-O-Zr получают негидролитической конденсацией тетра-изопропилоксида циркония с фенилфосфонатом в диметилсульфоксиде:



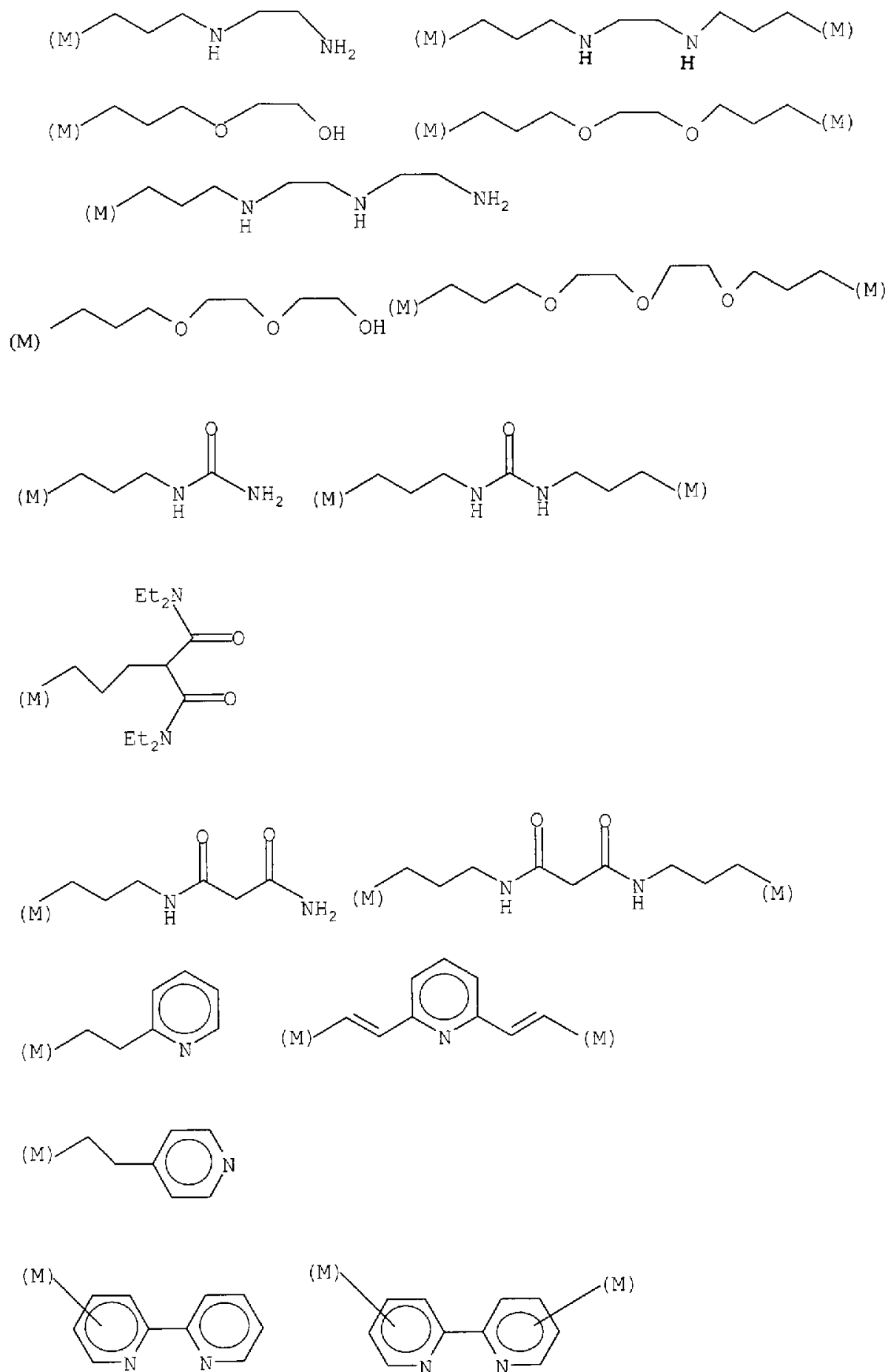
Затем, на втором этапе получают фосфонат циркония согласно реакции:



Фенильные группы могут быть заменены на другие органические группы.

Полученный гель обладает экстрагирующей способностью, аналогичной гелям на основе Si.

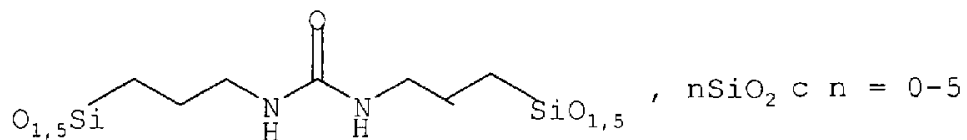
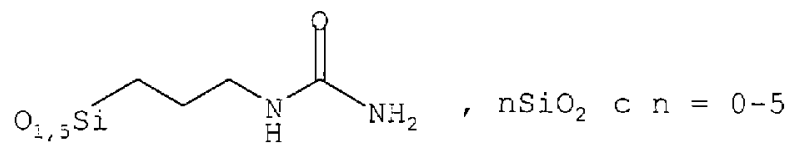
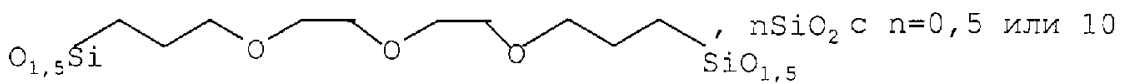
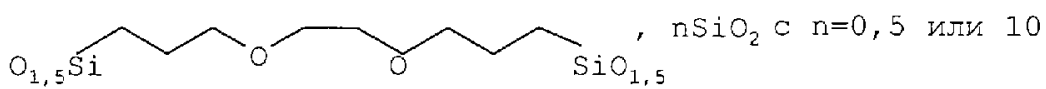
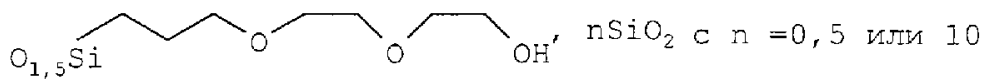
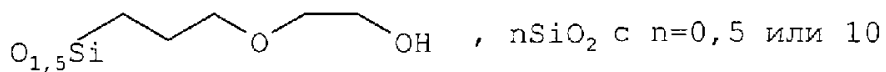
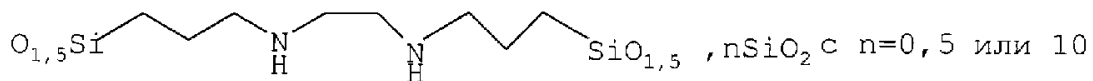
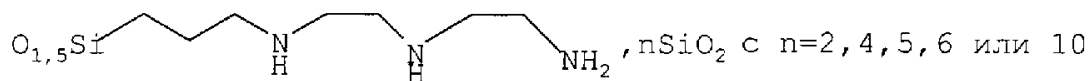
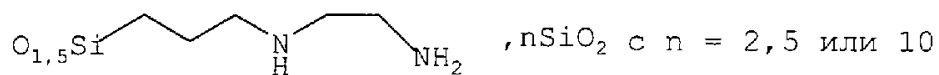
К п.3 формулы

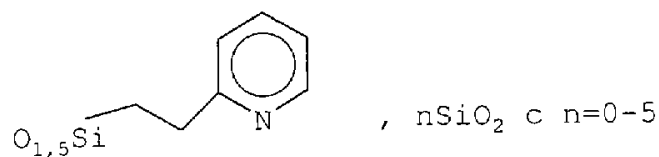
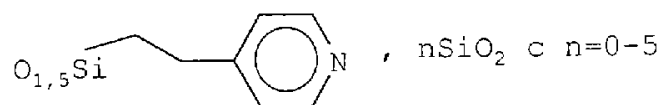
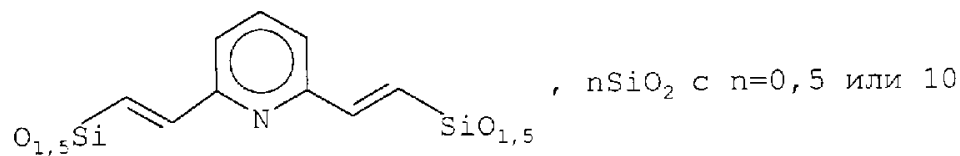
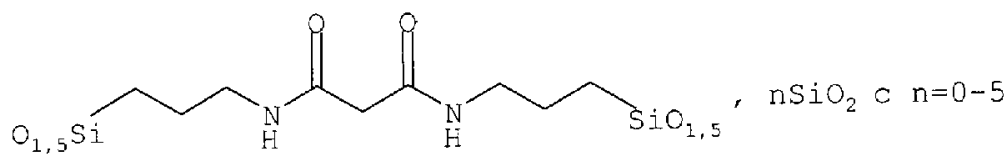
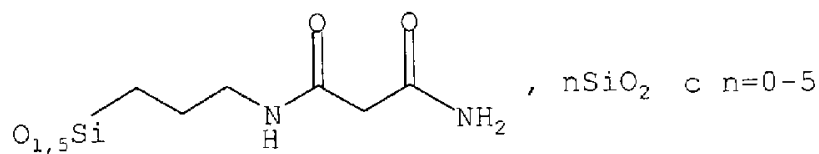
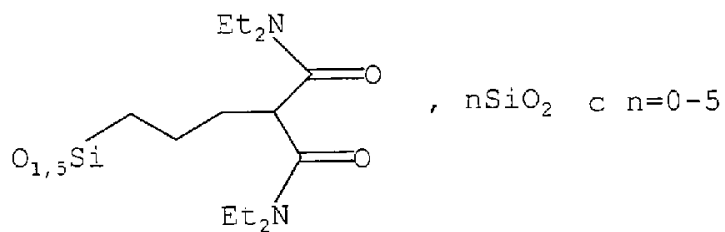


RU 2207190 C2

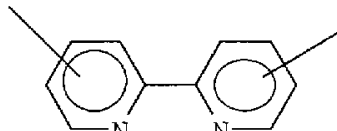
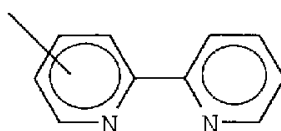
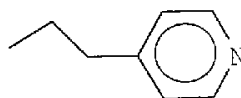
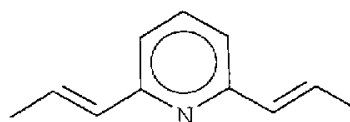
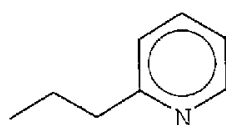
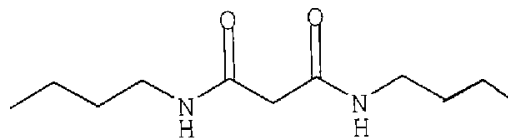
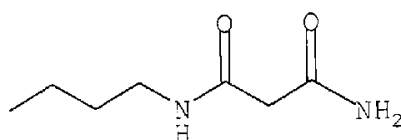
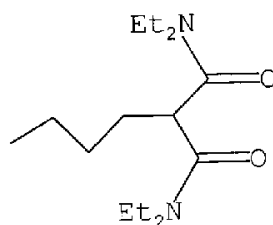
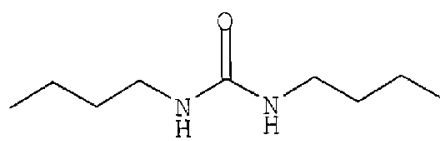
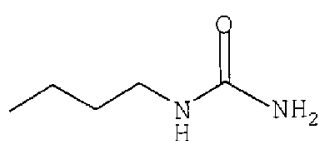
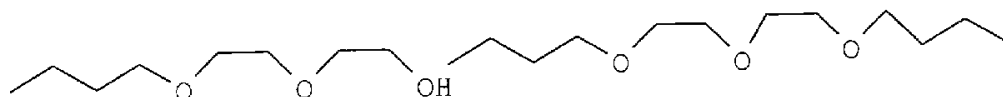
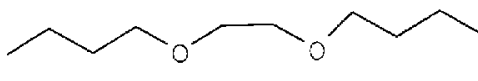
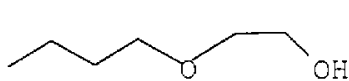
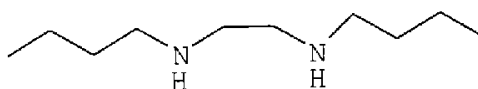
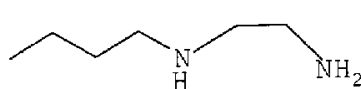
RU 2207190 C2

К п.5 формулы

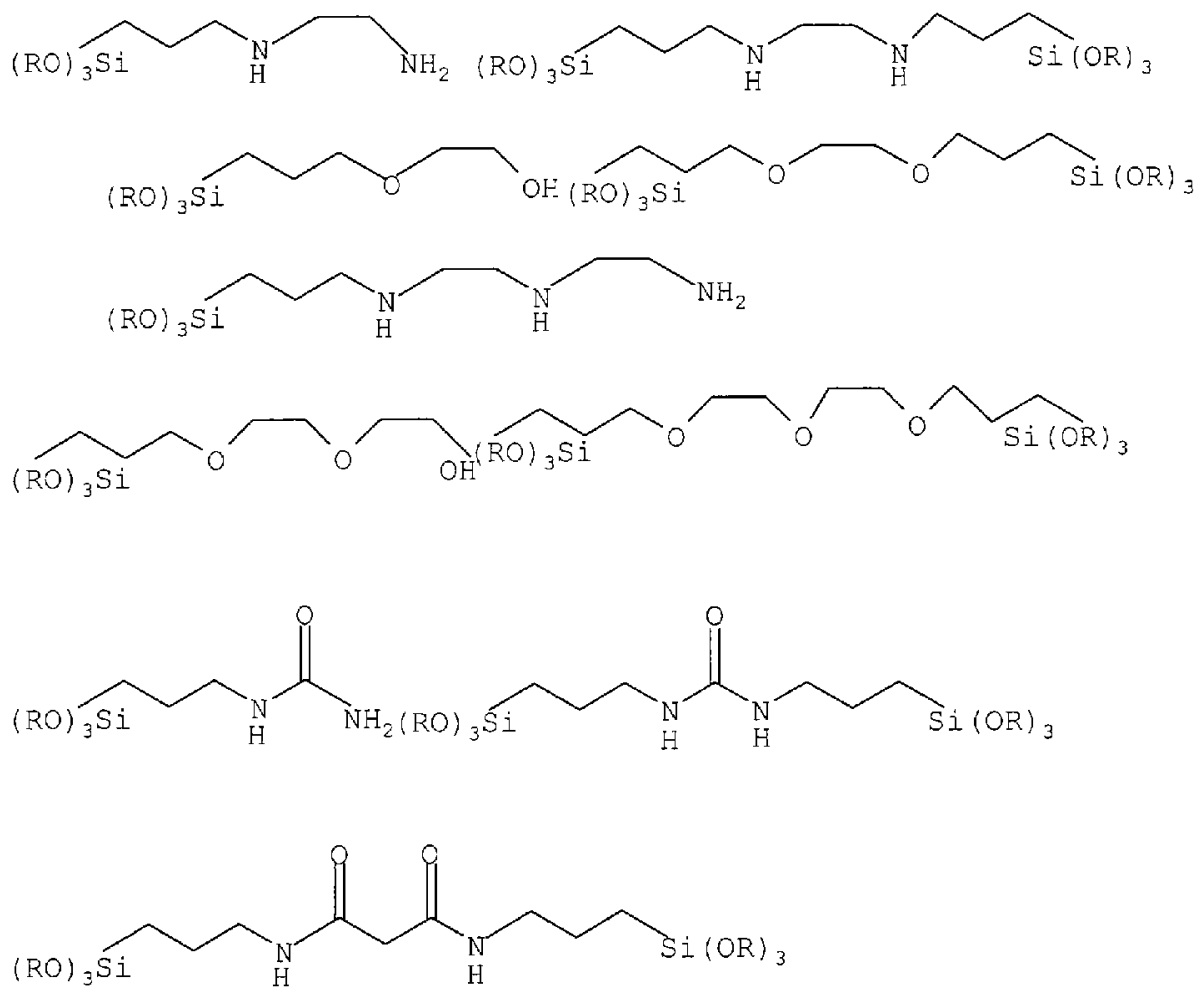




К п.6 формулы

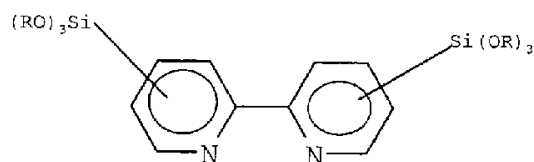
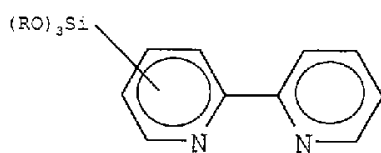
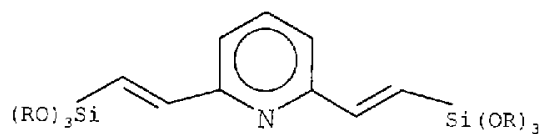
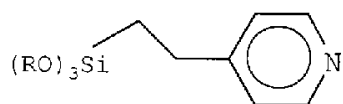
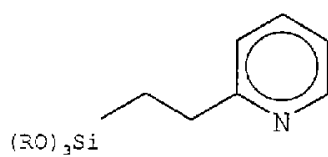
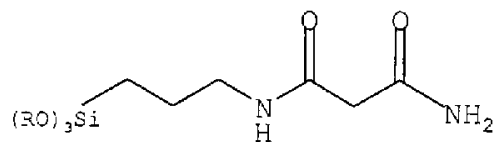
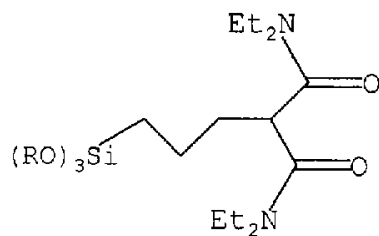


К п. 7 формулы

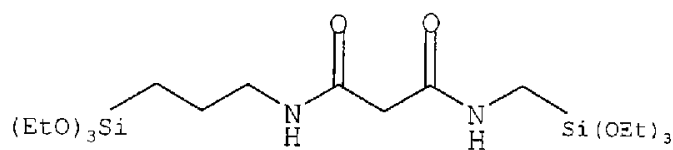
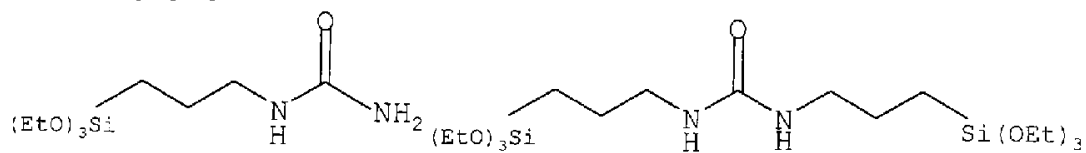


RU 2207190 C2

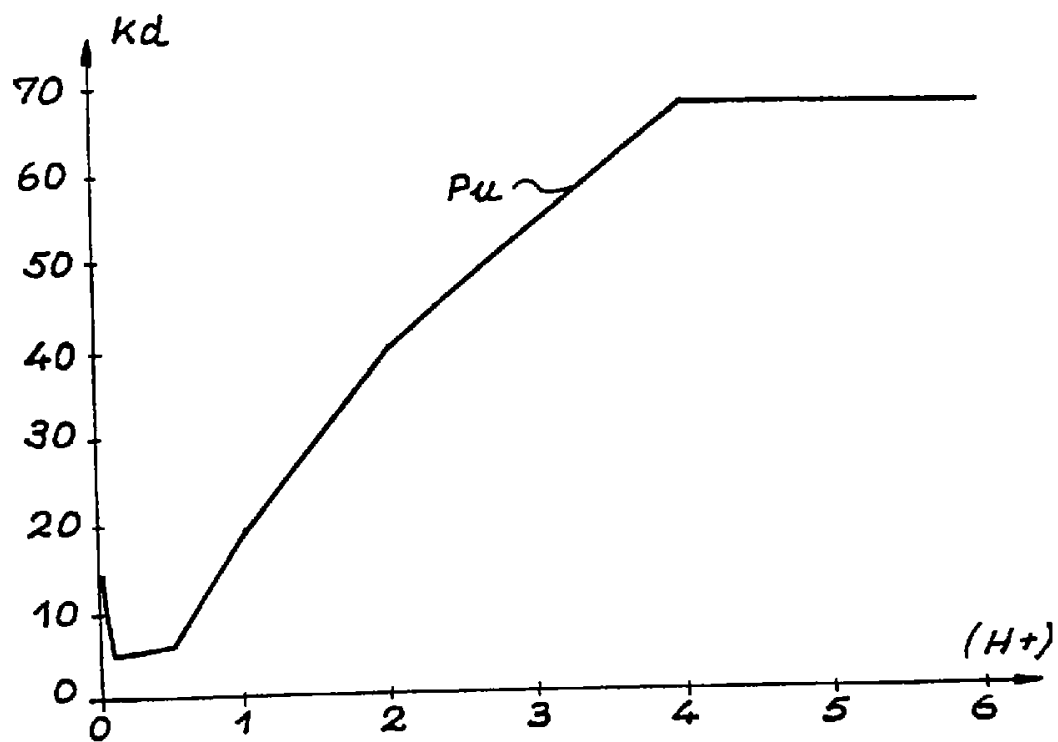
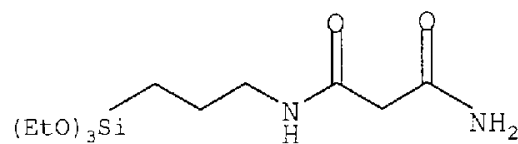
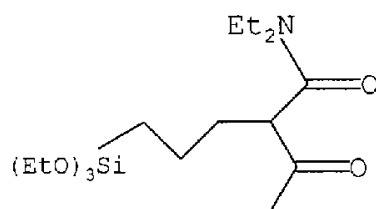
RU 2207190 C2



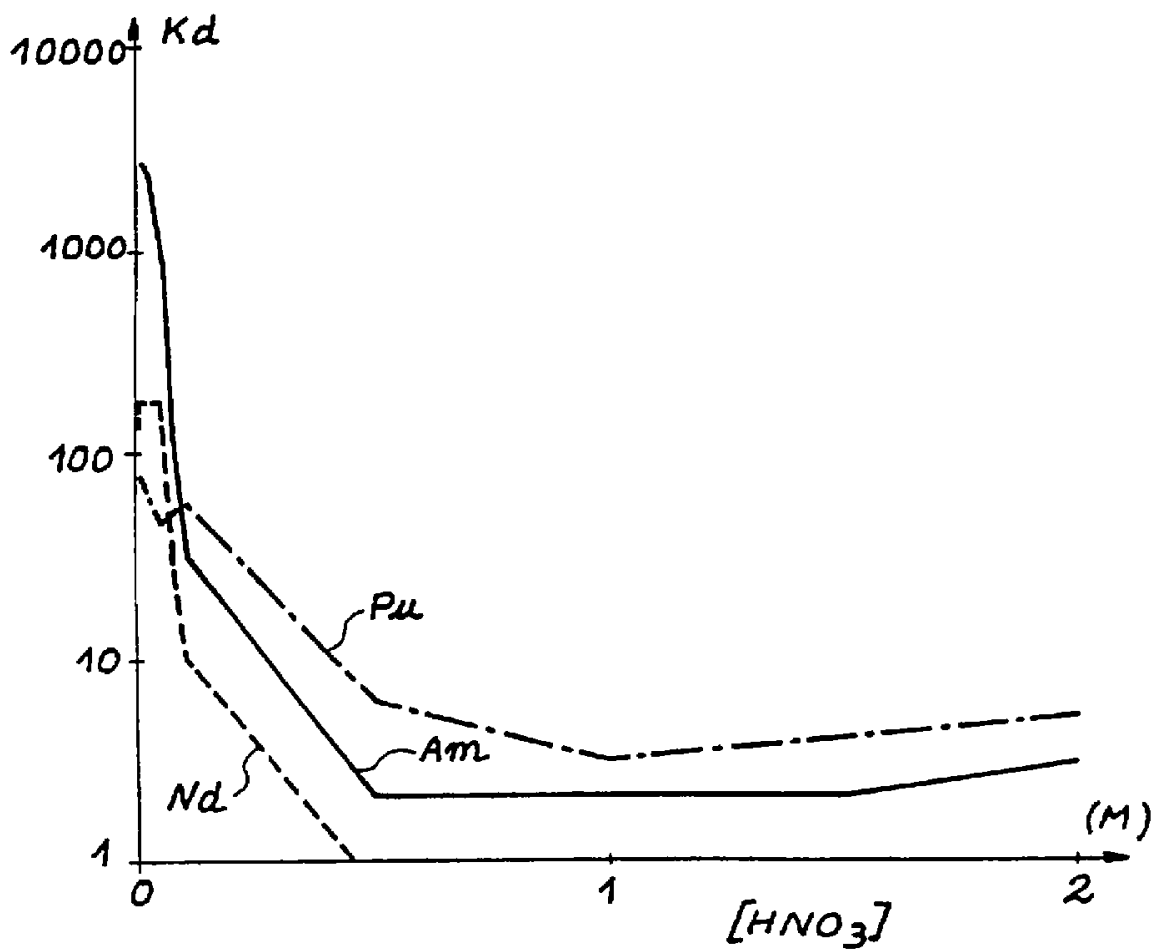
К п.12 формулы



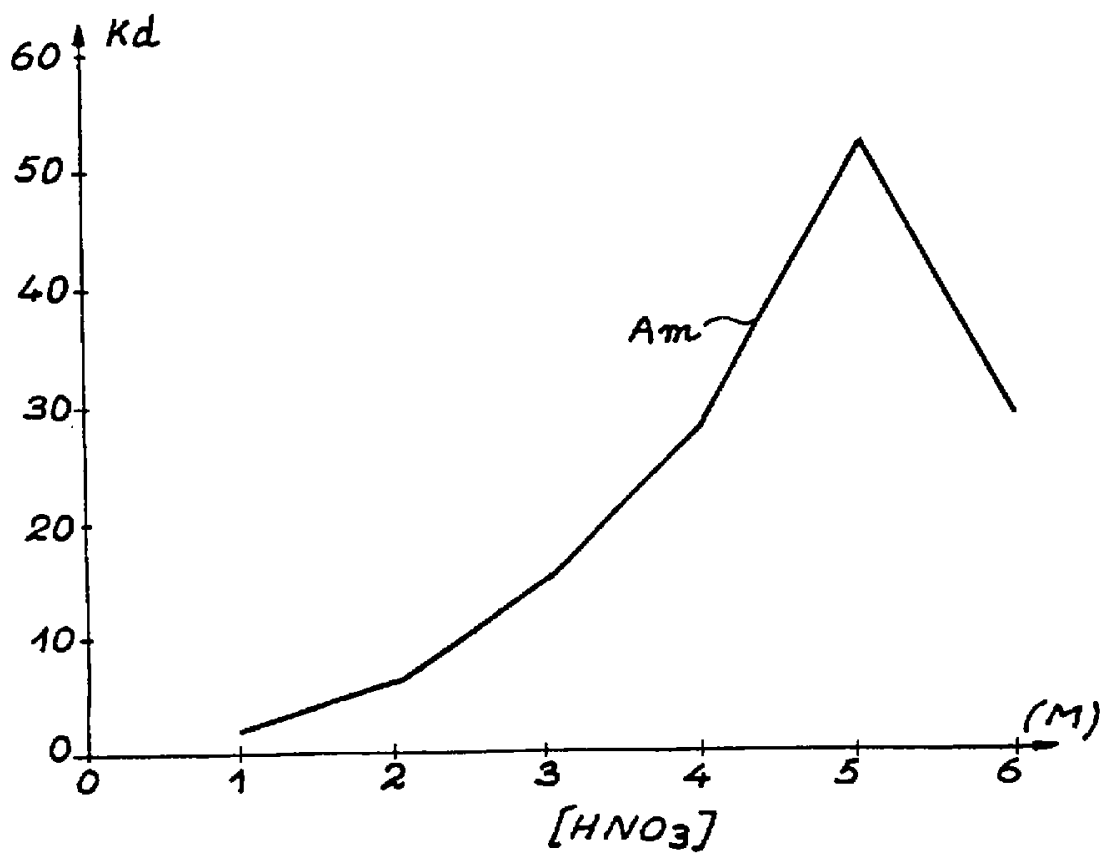
К п.17 формулы



Фиг.2



Фиг.3



Фиг.4