

На правах рукописи

СТРЕЛЬНИКОВА Инна Евгеньевна

**ОСОБО ЧИСТЫЕ АЛКОГОЛЯТЫ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ**

02.00.01 –неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2005

Работа выполнена в Федеральном Государственном Унитарном предприятии «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно – исследовательский институт химических реактивов и особо чистых веществ».

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Рябенко Евгений Александрович
Научный консультант	доктор химических наук, профессор Рахлин Владимир Исаакович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук Калашник Олег Николаевич доктор химических наук Дьячкова Светлана Георгиевна
Ведущая организация:	Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Защита состоится « » 2005 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета К 217.034.01 Федерального Государственного Унитарного предприятия "Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно - исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ", 107076, Москва, Богородский вал, 3, конференц - зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального Государственного Унитарного предприятия «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ».

Автореферат разослан

2005 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
доктор химических наук



Ярошенко А.М.

2006-4
11650

2167696

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие современной науки и техники в области получения новых функциональных материалов для использования в различных высокотехнологичных отраслях невозможно без обеспечения набором исходных соединений заданного состава и высокой степени чистоты.

В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений получения таких материалов является использование в тонком неорганическом синтезе элементоорганических соединений (ЭОС), что создает ряд принципиальных преимуществ по сравнению с применением традиционных неорганических реагентов. Особенно ярко эти преимущества проявляются при разработке процессов получения высокочистых индивидуальных оксидов и композиций на их основе, используемых для производства оптических и волоконно-оптических материалов. Такие процессы основаны как на «золь-гель»-технологии, так и на различных энергостимулируемых процессах (пиролитических, плазмохимических и пр.). Применение элементоорганических соединений позволяет интенсифицировать процессы, получать материалы высокой степени чистоты, дает заметные экологические преимущества по сравнению, например, с использованием галогенсодержащих реагентов. Эффективны данные соединения и для использования в нанотехнологии – передовом рубеже развития высокотехнологичных процессов.

Методы получения простых и сложных оксидов из ЭОС могут быть разнообразными: плазмотронное распыление в окислительной среде, гидролиз в управляемых условиях в паровой или жидкой фазах и т.д. В связи с этим чрезвычайно важным является выбор исходных соединений для осуществления подобных процессов. Удобными объектами для синтеза оксидов, оксинитридов и оксикарибидов являются алкоколяты металлов, содержащие в молекулах один или несколько базовых элементов. Применение последних позволяет гибко регулировать состав целевых

РОС. НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБНОСТИ
С.Петербург
09 300 акт 606

продуктов и метод их синтеза. Высокие значения давления насыщенных паров, присущие алкоголятам, позволяет осуществлять пиролитическис и плазмохимические процессы синтеза в паровой фазе, а высокая чувствительность к влаге – гидролитические в паровой и в жидкой фазах. В последнее время интерес к этим соединениям постоянно растет, их номенклатура расширяется, однако остается много проблем, требующих обоснованных решений. В первую очередь это касается выбора оптимальных способов синтеза и очистки алкоголятов металлов, условий их применения как в традиционных химических технологиях, так и в новых, например, с использованием лазера-стимулированных процессов.

Таким образом, исследование, посвященное разработке технологии синтеза алкоголятов различных элементов, в том числе и смешанных, изучению их свойств, методов очистки и применения, является несомненно актуальным.

Работа выполнялась в рамках Государственного инновационного проекта «Наука-технология-производство-рынок» 2002 г., тема «Разработка технологии получения высокочистых тонкодисперсных порошков оксидов металлов», и Постановления Правительства Москвы от 23.01.2001 №87-ПП «О комплексной программе развития и поддержки малого предпринимательства в г. Москве на 2001-2003 гг» (пункт 2.1.3.), Государственной программы «Малотоннажная химия» 2002-2004 гг.,

Целью работы являлась разработка новых методов получения особо чистых алкоголятов (в том числе и смешанных) щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов, перспективных для использования в современной технологии синтеза высокочистых оксидов и оксидных композиций..

Научная новизна

-впервые обнаружены каталитические свойства безводных тригалогенидов галлия в гомогенном и гетерогенном синтезе алкоголятов металлов из металлов или их оксидов и спиртов, показано влияние природы и концентрации галогенида на скорость процесса;

-на основании математического моделирования процесса гетерогенного синтеза алкоголятов из металлов предложен механизм протекания реакции, включающий 2 стадии – разрушение оксидной пленки на поверхности с дальнейшим каталитическим растворением металла;

-показана возможность и перспективность использования простых и двухядерных алкоголятов металлов для получения оксидных композиций сложного состава для лазерной и электронной техники;

-изучен каталитический синтез целлозольвата кремния-магния в системе «тетраэтоксисилан-магний-этилцеллозольв» - биядерного прекурсора получения форстерита ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$). Показано влияние катализаторов на выход продуктов и состав реакционных смесей, исследовано строение и состав смешанного целлозольвата;

-показана возможность получения высокочистого форстерита с использованием в качестве прекурсора целлозольвата кремния-магния.

Практическая ценность работы. Разработан эффективный каталитический метод получения алкоголятов металлов с использованием в качестве катализатора безводных тригалогенидов галлия, что позволяет повысить экологическую безопасность процесса по сравнению с использованием соединений ртути, применяемых для подобных целей. На основании исследований разработаны методики получения различных алкоголятов ряда элементов - прекурсоров для синтеза высокочистых простых и сложных оксидов элементов II-IV групп и РЗЭ. Показана перспективность использования этих соединений для получения различными методами порошков оксидов элементов, используемых в технологии лазерных и электронных материалов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы представлены в 5 научных статьях и доложены на Семинаре «Кристаллические оптические материалы», Москва, 1992г., 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, 25-29 August, Praga, Czech Republic, XII Менделеевском Съезде, Казань, 2003 г., XII Конференции

«Высокочистые вещества и материалы», Н.Новгород, 2004 г., II научно-практическом семинаре «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности», Екатеринбург, 2004 г., Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Уфа, 2004 г., XIX Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям, С.Петербург, 2003 г., получено 5 патентов Российской Федерации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и выводов. Она содержит ___ страниц машинописного текста, включая ___ рисунков, ___ таблиц, списка литературы из ___ наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ

1.1. Обоснование выбора катализаторов синтеза алкоколятов металлов

Нами была обнаружена уникальная способность галогенидов галлия каталитически влиять на процесс взаимодействия металлов со спиртами. В этом отношении галогениды галлия выпадают из ряда аналогичных солей элементов основной подгруппы III группы, в частности, алюминия и индия. Последние практически не обладают подобными каталитическими свойствами.

Применение галогенидов галлия в реакции имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с использованием других катализаторов. Во-первых, эти соединения не обладают токсичностью, сравнимой с таковой у соединений ртути. Во-вторых, требуются значительно меньшие (в 10-100 раз) концентрации катализаторов, по сравнению, например, с применением для этих же целей элементарного йода. В-третьих, галогениды галлия, как установлено, обладают «продолжительным» действием на синтез

алкоголятов металлов, когда при непрерывном последующем добавлении в процесс исходных веществ, не содержащих катализаторы, реакция продолжалась практически без изменения скорости. Концентрации галлия в смесях при этом составляли 10^{-6} - 10^{-7} % масс.

Предложенные нами в качестве катализаторов тригалогениды галлия были синтезированы взаимодействием металлического галлия с элементарными галогенами при повышенной температуре барботажем паров последних через слой расплавленного металла. Трихлорид галлия был также синтезирован хлорированием оксида галлия четыреххлористым углеродом. Все соединения очищались сублимационной или дистилляционной перегонкой до уровня чистоты по отдельным примесям металлов на уровне 10^{-4} - 10^{-6} % масс. В работе мы использовался, в основном, безводный трихлорид галлия как наиболее доступный и простой для получения.

1.2. Получение алкоголятов металлов

Алкоголяты ряда элементов II-III групп и РЗЭ были получены двумя методами: взаимодействием металлов или их оксидов со спиртами в присутствии катализаторов – безводных галогенидов галлия.

1.2.1. Синтез алкоголятов металлов из оксидов металлов

Синтез 2-алкоксиалкоголятов и гликолятов элементов II группы осуществляли взаимодействием их оксидов с соответствующим спиртом (2-этоксэтанол, 2-пропоксибутанол, 1,2-этандиол, 1,2-пропандиол) в присутствии в качестве водоотнимающего средства бензола или толуола, а в качестве катализатора - трихлорида галлия. Выбранные спирты позволяли повысить температуру синтеза и интенсифицировать процесс синтеза.

Катализаторы вводили растворением в спиртах. Процесс синтеза осуществляли при температуре кипения смеси в реакторе, снабженном насадкой Дина-Старка, позволяющей разделять выделяющийся при реакции азеотроп, содержащий воду, с возвратом в куб азеотропообразующего агента.

Момент окончания реакции определяли по прекращению выделения воды из азеотропной смеси.

Таблица 1

Синтез алкоголятов металлов из оксидов и различных спиртов

№ п/п	Оксид металла	Алкоксиалканол	Катализатор GaCl ₃ , % масс.	Время реакции, мин.	Выход %
1	MgO	1,2-этандиол	$1 \cdot 10^{-4}$	30	96
2	CaO	-«-	$1 \cdot 10^{-4}$	55	-«-
3	BaO	-«-	$2 \cdot 10^{-4}$	80	-«-
4	SrO	-«-	$2 \cdot 10^{-4}$	60	-«-
5	MgO	-«-	$4 \cdot 10^{-4}$	20	95
6	MgO	1,2-пропандиол	$4 \cdot 10^{-4}$	40	90
7	MgO	1,2-этандиол	$1 \cdot 10^{-5}$	48	75
8	MgO	1,2-этандиол	$5 \cdot 10^{-4}$	30	96

В таблице 1 представлены результаты опытов синтеза алкоголятов металлов из оксидов и различных спиртов (на примере 1,2-этандиола и 1,2-пропандиола) при оптимальной концентрации катализатора.

1.2.2. Синтез алкоголятов взаимодействием металлов со спиртами

Алкоголяты ряда элементов, в частности, алюминия, магния, кальция, стронция, бария, иттрия, лантана, были получены взаимодействием названных металлов со спиртами.

Синтез алкоголятов из металлов проводили растворением их в этиленгликоле или этилцеллозолье при кипячении в присутствии катализатора растворения – безводного трихлорида галлия. Скорость процесса и его окончание контролировали по выделению водорода. В качестве катализаторов были использованы также трибромид и трийодид галлия. В табл.2 представлены результаты экспериментов по получению алкоксипроизводных (на примере гликолятов) растворением металлов в спиртах.

Гликоли были использованы для интенсификации процесса синтеза, поскольку их температуры кипения существенно выше, чем температуры кипения алифатических спиртов. Однако, в принципе, обнаруженные

закономерности каталитического эффекта применения безводных тригалогенидов галлия характерны и для синтеза с использованием алифатических спиртов, например, изопропилата и втор-бутилата алюминия.

Таблица 2

Синтез гликолятов металлов из металлов и различных спиртов

№ п/п	Металл	Алкоксиалканол	Катализатор GaCl ₃ мол.%	Время реакции, мин.	Выход %
2	Mg	1,2-этандиол (этиленгликоль)	1·10 ⁻⁴	30	96
3	Ca	-«-	1·10 ⁻²	40	98
4	Ca	-«-	1·10 ⁻³	40	94
5	Sr	-«-	1·10 ⁻³	95	97
6	Ba	-«-	1·10 ⁻²	50	95
7	Sc	-«-	-«-	60	90
8	Y	-«-	-«-	75	90
9	La	-«-	-«-	70	90
10	Mg	1,3-Пропандиол (пропиленгликоль)	1·10 ⁻³	15	90
11	Mg	2,3-Бутандиол (бутиленгликоль)	1·10 ⁻⁴	25	89

Как видно из таблицы 2, применение в качестве катализатора трихлорида галлия в концентрациях на уровне содержания микропримесей приводит к получению целевых продуктов с высоким выходом в течение достаточно малых продолжительностях времени реакции.

На рис.1 представлены результаты синтеза гликолята магния в присутствии различных катализаторов и при использовании в качестве исходного сырья металла с различной удельной поверхностью.

Увеличение удельной поверхности металлов связано, как правило, с увеличением количества оксида металла в форме поверхностной пленки. Кроме того, используемые в промышленности методы получения порошков металлов из слитков приводит загрязнению примесями, обычно ингибирующими процессы растворения.

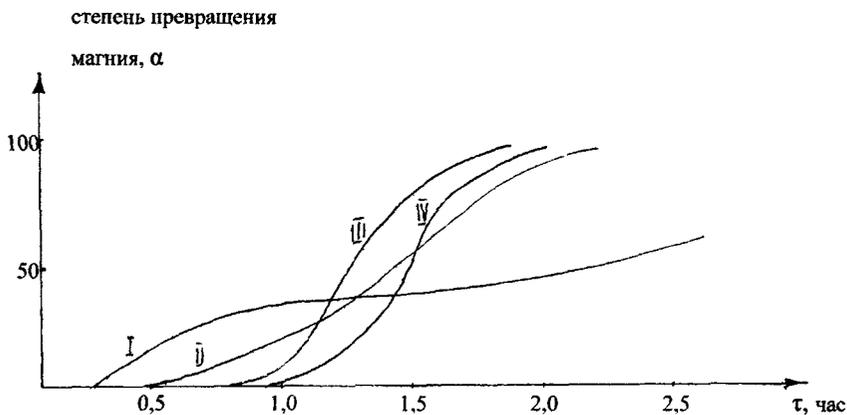


Рис.1. Зависимость скорости синтеза гликолята магния от величины удельной поверхности металла

I – уд. поверхность металла $7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{г}$, катализатор GaCl_3 ; II – уд. поверхность металла $5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$, катализатор GaCl_3 ; III – уд. поверхность $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$, катализатор GaI_3 ; IV – уд. поверхность $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$, катализатор GaCl_3

Очевидно, что применение всех катализаторов является достаточно эффективным, в особенности, триодида галлия. Это может быть связано с определенным взаимным усилением действия обоих элементов молекулы – галлия и йода, каждый из которых в отдельности обладает каталитическими свойствами. Применение ультразвукового перемешивания также приводит к увеличению скорости растворения металлов, что может быть объяснено удалением твердых продуктов реакции с поверхности металлов.

Все рассматриваемые процессы взаимодействия металлов со спиртами обладают довольно значительными индукционными периодами, в ряде случаев достигавшими 10-12 часов в зависимости от влажности спиртов, дисперсности металлов и концентрации катализаторов. При высокой (свыше 0,1% масс) концентрации воды в спиртах процесс взаимодействия вообще не начинался. Увеличение индукционного периода наблюдали и в случае наличия значительного содержания оксидов в металлах. Особенно явно этот эффект проявлялся при сравнении использования слиткового и порошкового металлов. Поэтому при проведении математического моделирования

процесса растворения, которое будет рассмотрено ниже, мы не учитывали первый, «псевдоиндукционный» период, относящийся к процессу разрушения оксидной пленки, которая препятствует протеканию взаимодействию металла со спиртом.

Как следует из результатов экспериментов, использование безводных тригалогенидов галлия в качестве катализатора позволяет получать продукты с высоким выходом по металлам. Скорость образования алкоголятов зависит от состава катализатора (аниона), их концентрации и уровня влажности спиртов.

1.2.3..Моделирование процесса синтеза алкоголятов металлов взаимодействием металлов со спиртами*

На основании экспериментальных данных было проведено моделирование процесса каталитического синтеза алкоголятов металлов на примере растворения металлического магния в этиленгликоле. Скорость растворения металла определяли по выделяющемуся водороду. При этом допускали, что первичная активация поверхности металла происходит за счет воздействия на неё катализатора. Исследования проводили на порошках металлов различной дисперсности при различных концентрациях катализатора. Кинетическая модель выбрана на основе математического аппарата Дельмона-Мампеля для процессов, протекающих на границе раздела фаз в предположении прямой пропорциональности скорости зародышеобразования числу потенциальных центров и фиктивной степени превращения (α_f), связанной с реальной степенью превращения формулой $\alpha_f = \ln(1-\alpha)$. При этом кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{d^2[-\ln(1-\alpha)]}{dt^2} - K_f^2[-\ln(1-\alpha)] = 0 \quad (4), \text{ где } K_f - \text{обобщенная скорость зародышеобразования (с}^{-1}\text{)}.$$

Решение этого дифференциального уравнения:

*Работа проведена совместно с проф. А.М.Бессарабовым (ИРЕА)

$$-\ln(1-\alpha) = K_2 \operatorname{sh}(K_1\tau) + K_3 \operatorname{ch}(K_1\tau). \quad (5), \quad \text{где } K_2 = Z_2 D_0^3 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

безразмерная константа, учитывающая суммарную скорость роста (k_g) и растворения (k_p); Z – частотный фактор; D_0 – начальный диаметр; $\Delta E = E_g - E_p = E_2$ – разность энергий активации процессов роста и растворения, $K_3 = 0$.

В результате обработки экспериментальных данных получены значения кинетических констант для аррениусовских зависимостей:

$$K_{11} = Z_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (6)$$

$$K_2 = Z_2 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (7)$$

где Z_1, Z_2 – частотные факторы; E_1 – энергия активации процесса зародышеобразования; $\Delta E = E_p - E_s$, E_p – энергия активации процесса растворения; E_s – энергия активации процесса роста; R – универсальная газовая постоянная. $Z_1 = 0,364 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$; $Z_2 = 0,217 \cdot 10^{-6}$; $E_1 = 92,6 \text{ кДж/моль}$; $\Delta E = 32,5 \text{ кДж/моль}$.

Наличие солей галлия в случае растворения металлов в спиртах сначала приводит к разрушению ими оксидной пленки, присутствующей на поверхностях. Продолжением этого процесса является «алкоголятная коррозия» металлов с образованием соответствующих алкоксисоединений. Однако существует ряд эффектов, которые не могут быть объяснены подобным образом. В частности, к ним относится зависимость скорости взаимодействия металлов со спиртами от влажности последних при концентрациях воды ниже 0,1% масс. Механизм каталитического действия тригалогенидов галлия требует дальнейшего исследования.

1.3. Получение смешанного целлозольвата Mg-Si*

Особо чистый силикат магния Mg_2SiO_4 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) является одним из наиболее перспективных материалов, используемых в современной

*Работа проведена совместно с к.х.н.Б В Жадановым и к х н Л В.Шмелевым (ИРЕА)

квантово-оптической технике. Основной проблемой для получения высококачественных кристаллов и других изделий из него является чистота применяемых исходных продуктов, как правило, тонкодисперсных порошков стехиометрического состава. В данной работе представлены результаты исследования процесса получения прекурсоров для получения порошков форстерита ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) по «золь-гель»-алкоксидной технологии с использованием в качестве прекурсора смешанного этилцеллозольвата, содержащего связь Mg-O-Si. Данный метод является удобным для дозированного введения в целевой продукт легирующих добавок, оказывающих влияние на его оптические свойства, и открывает новые возможности для получения аналогичных прекурсоров, содержащих связь $\text{E}_1 - \text{O} - \text{E}_2$.

Исследован синтез промежуточных соединений для производства оптической керамики на основе форстерита по «золь-гель-алкоксидной» - технологии, основанный на растворении металлического магния в смеси этилцеллозольва с особо чистым тетраэтоксисиланом (ТЭОС) в присутствии кислоты Льюиса - безводного треххлористого галлия как катализатора. Исследованы взаимодействия, возможные в простых бинарных системах, таких как: «этилцеллозольв-катализатор»; «этилцеллозольв-магний»; «этилцеллозольв-ТЭОС». Прохождение реакции контролировали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии ^1H , ^{13}C и ^{29}Si .

Экспериментальные данные показали, что образуется смешанный целлозольват кремния и магния, химические сдвиги целлозольватных групп в котором совпадают. Ни в одном из проведенных экспериментов превращение этилцеллозольва, взятого в 1,5-кратном избытке от стехиометрии, в конечный продукт не превышало 30% от исходного количества, то есть в формулу реально образующегося смешанного целлозольвата входят около 4-х алкоксидных групп. Окружение атома кремния в смешанном целлозольвате исследовали методом ЯМР ^{29}Si . В

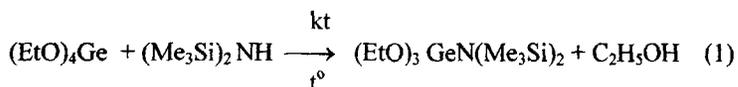
спектре ЯМР ^{29}Si продуктов реакции при соотношении «магний : ТЭОС»=2:1 наблюдались две группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 3:1. Первая, в области $-82,3$ м.д., состояла из трех сигналов $-82,20$ м.д., $-82,31$ м.д., $-82,45$ м.д. (химические сдвиги приведены в δ -шкале от ТМС) и вторая – уширенный сигнал около $-80,40$ м.д. Положение сдвигов сигналов в продуктах близко к положению сигналов ТЭОС в этилцеллозольве ($-81,97$ м.д.) и является характерным для окружения атома кремния четырьмя атомами кислорода. Наблюдаемая при этом неэквивалентность атомов кремния свидетельствует об олигомерном строении смешанного целлозольвата, причем наличие двух групп сигналов указывает на присутствие двух различных продуктов, отличающихся степенью олигомеризации. Эти результаты хорошо коррелируют с соотношением интегральных интенсивностей «целлозольват : этоксигруппа этанола», равным 1,2; 1,1; 1,0 соответственно, в опытах с соотношением «Mg:ТЭОС» 0,5 : 1; 1 : 1; 2 : 1, т.е., число входящих целлозольватных групп соответствует соединению $\text{Mg}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_{4,5}$. Степень вытеснения этоксигрупп из тетраэтоксисилана возрастает с ростом соотношения «Mg : Si». при этом в ИК-спектрах продуктов реакции возрастает интенсивность полосы 929 см^{-1} , относящаяся к колебаниям O-Cz. Полноте вытеснения этоксигрупп соответствует соотношение 2:1, что подтверждается данными ИК-спектров, в которых исчезает полоса 964 см^{-1} , относящаяся к связи O-Et.

Совокупность полученных результатов позволило однозначно доказать образование промежуточного смешанного этилцеллозольвата магния и кремния $\text{Mg}_x\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_n$, $n=4-5$, $x\leq 2$, содержащего связь Si-O-Mg. Полученный этилцеллозольват Mg-Si был использован для синтеза силикатов магния.

1.4. Получение бис(триметилсилил)аминотриалкоксигерманов

Нами была рассмотрена возможность получения кремнийорганических производных алкоколятов германия, используемых для синтеза сложных оксидных и оксинитридных композиций, содержащих кремния и германий.

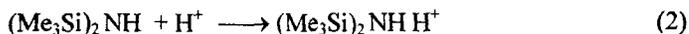
Бис(триметилсилил)аминотриалкоксигерманы общей формулы $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NGe}(\text{OR})_3$, где $\text{R} = \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_7$ были синтезированы по реакции между $\text{C}_1 - \text{C}_3$ алкоколятами германия и гексаметилдисилазаном в присутствии катализаторов безводных трихлорида, трибромиди и трийодида аллия:



Содержание отдельных примесей металлов в исходных веществах составляло $10^{-5} - 10^{-6}\%$ масс. Идентификацию и контроль содержания исходных и конечных компонентов реакционной смеси проводили методами хромато-масс-спектрометрии, ГЖХ, ICP-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии. При использовании различных катализаторов практически не было выявлено существенных различий по составу реакционных смесей.

На рис.2 представлена характерная хроматограмма реакционной смеси. Содержание основного вещества (по определенному методом ГЖХ) не ниже 99,1% масс. Пики 1-3 относятся к примесям исходных соединений и побочного продукта синтеза. Содержание элементов-примесей (Ni, Cr, Mn, Ca, V, Fe и др.), было определено методом ICP и составляло не более $n(10^{-4} - 10^{-5})\%$ масс. каждого.

Для уточнения механизма протекания реакции были проведены синтезы бис(триметилсилил)аминотриэкоксигермана в присутствии гидрохинона. Как было установлено, наличие в смеси гидрохинона как «ловушки» радикалов практически не приводит к изменению скорости реакции, что свидетельствует об отсутствии радикального механизма процесса, и наиболее вероятном прохождении реакции через стадию образования протонированного интермедиата:



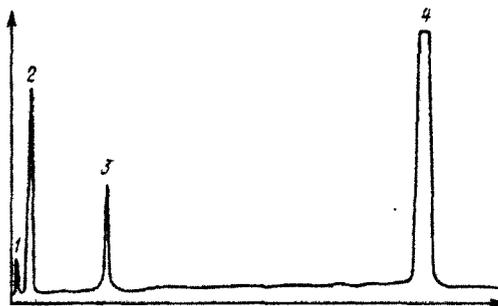


Рис.2. Типичная хроматограмма продуктов синтеза (катализаторы AlCl_3 и GaCl_3): 1 – этанол, 2 – триметилсилилэтанол, 3 – гексаметилдисилазан, 4 – бис(триметилсилил)аминотриэтоксигерманий

На рис.3 представлены кривые зависимости скорости образования бис(триметил-силил)аминотриэтоксигермания с использованием в качестве катализаторов трихлорида и трибромид и трийодида галлия.

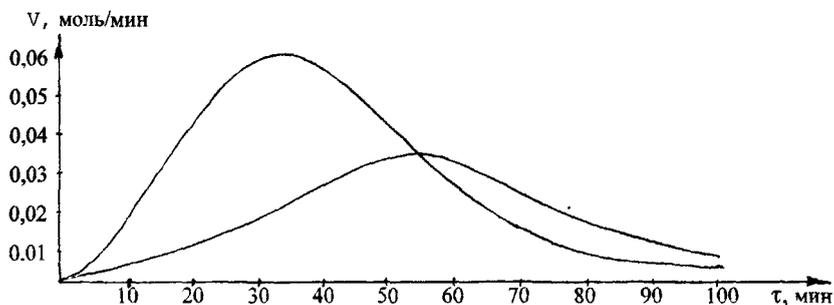


Рис.3. Скорость образования бис(триметилсилил)аминотриэтоксигермания
I – в присутствии трийодида галлия; II – в присутствии трихлорида и трибромид галлия

Как видно из рис.3, при использовании трийодида галлия существенно уменьшается время протекания реакции по сравнению с использованием трихлорида и трибромид галлия. Возможно, этот эффект связан с совместным воздействием на систему галлия и йода, также являющегося катализатором подобных реакций.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ И ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСОБОЧИСТЫХ АЛКОГОЛЯТОВ МЕТАЛЛОВ

2.1. Получение форстерита из смешанного целлозольвата Mg-Si

Для получения порошков форстерита ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) были использованы растворы, содержащие в качестве прекурсора смешанный этилцеллозольват Mg-Si, получение которого описано выше. Растворы были подвергнуты термическому окислению в среде кислорода, паровому и жидкофазному гидролизу особо чистой водой в различных температурных и концентрационных условиях.

Термическая обработка растворов прекурсора в кислородсодержащей среде в интервале температур $650\text{-}950^\circ\text{C}$ приводила к образованию агломератов форстерита серого или черного цвета размером от 1-2 мкм до 2-3 мм с содержанием примеси углерода вплоть до 0,1% масс.

Было обнаружено, что в случае «капельного» гидролиза при практически любых условиях перемешивания реакционных смесей из концентрированных растворов после прокаливании гидролизатов образуются крупные агломераты с размером частиц 500 мкм и более. При использовании сильно разбавленных растворов методом «капельного» гидролиза возможно получение частиц размером 30-50 мкм.

Использование парового гидролиза показало, что после сушки и прокалки полученного гидролизата образуются порошки вплоть до субмикронного размера (50 – 300 нм). Рентгенографическое и аналитическое исследование порошков размером 1-10 мкм показало, что они являются, в основном, форстеритом, в то время как нанометрические порошки были, в основном, рентгеноаморфными.

Термоаналитическое исследование продуктов гидролиза показало наличие двух ступеней потери массы: первая ($80\text{-}250^\circ\text{C}$) характеризуется наибольшей скоростью потери массы – 26-30% от исходной, ей соответствует наибольший эндоэффект. Вторая стадия разложения ($680\text{-}700^\circ\text{C}$)

может быть охарактеризована как экзопроцесс в связи со сгоранием углеводородных остатков. На данной стадии происходит термодеструкция продуктов с образованием более стабильных структур и удаление продуктов реакции. В области 825-835°C наблюдается экзозффект, связанный с кристаллизацией образовавшегося силиката магния.

Представляет особый интерес тот факт, что содержание примесей металлов в конечном продукте – форстерите меньше, чем их содержание в исходных веществах, в особенности магнии. Это является подтверждением правильности выбора смешанного целлозольвата в качестве прекурсора для гидролиза. В табл. представлены результаты анализа полученных образцов форстерита на содержание примесей металлов.

Таблица 3

Содержание примесей металлов в форстерите, полученном различными методами

Примесь Метод получения	Cr	Co	Mn	Fe	Al	Na	Cu
Из смешанного целлозольвата Mg-Si	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Заводской (Ухтинский завод) из смеси MgO- SiO ₂	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 3, форстерит, полученный из смешанного целлозольвата Mg-Si по качеству превосходит продукт, получаемый в промышленных условиях.

2.2. Получение твердых растворов оксидов кремния и германия

Смешанные оксиды кремния и германия в виде твердых растворов получали с использованием *бис*(триметилсилил)аминотриалкоксигерманов.

Из бис(триметилсилил)аминотриалкоксигерманов пиролизом в атмосфере кислорода и гидролизом с последующей термообработкой в атмосфере кислорода были получены порошки твердых растворов оксидов кремния - германия.

Пиролиз проводили в проточном реакторе с резистивным нагревом путем подачи исходного вещества в паровой фазе барботированием через него газа-носителя. В реактор подавали очищенный на фторопластовом фильтре кислород, а твердые продукты улавливали на выходе из реактора аэрозольным фильтром Петрянова.

Термообработку твердых продуктов гидролиза проводили при температуре 650 – 750°C. При этом были получены и идентифицированы тонкодисперсные (0,05-0,5мкм) порошки твердых растворов оксидов кремния и германия с соотношением Ge : Si \approx 1:2.

2.3.Получение станнатов щелочноземельных металлов с использованием алкоголятов

Порошки станнатов щелочноземельных металлов могут быть использованы для получения кристаллов функциональной керамики. В качестве исходных соединений для синтеза мы применяли этокси-, пропокси- и вторбутокси-целлозольваты кальция и бария в растворах в соответствующих спиртах в сочетании с тетрахлоридом олова. Исходные соединения вводили в реакцию в стехиометрических соотношениях. Синтез осуществляли путем подачи в зону реакции газообразного аммиака до достижения pH раствора 9-10, что свидетельствовало о полноте прохождения реакции образования промежуточного соединения, содержащего связь Me-O-Sn. Образующуюся смесь фильтровали от осадка хлорида аммония, фильтрат обрабатывали 4-10-кратным избытком 0,1% водного раствора аммиака. Выделяющийся твердый продукт фильтровали и подвергали термообработке при температуре 200-250°C. Выход станнатов кальция и бария составлял до 80%. Чистота

полученных станнатов по примесям отдельных металлов была на уровне $n \cdot (10^{-3} - 10^{-5})\%$ масс каждого.

Таким образом показана возможность использования в качестве исходных соединений в технологии получения оксидных композиций смесей хлоридов и алколюатов металлов.

ВЫВОДЫ:

1. Разработаны новые методы синтеза соединений 2-алкоксиалкоксидов щелочных, щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов – прекурсоров для получения простых и сложных оксидов этих металлов методами алкоксотехнологии или пиролитического синтеза.

2. Впервые обнаружен каталитический эффект применения безводных тригалогенидов галлия при получении алколюатов гетерогенным синтезом путем взаимодействия металлов со спиртами или взаимодействием оксидов металлов со спиртами. Показано влияние вида аниона галогенида галлия и концентрации катализатора на скорость протекания реакций.

3. На основании математического моделирования процесса синтеза алколюатов путем взаимодействия металлов со спиртами предложен механизм прохождения реакции, состоящий из 2-х стадий – разрушения оксидной пленки на поверхности металла с последующим его каталитическим растворением. Определены кинетические константы процесса каталитического растворения магния в этиленгликоле.

4. Путем взаимодействия тетраэтоксисилана с металлическим магнием в среде этилцеллозольва в присутствии катализатора синтезирован смешанный целлозольват магния-кремния – прекурсор для получения порошков форстерита, и исследованы промежуточные соединения, образующиеся в процессе его синтеза.

5. Разработан метод синтеза бис(триметилсилил)аминотриалкоксигерманов, основанный на реакции тетраалкоксигерманов с гексаметилдисилазаном в присутствии катализаторов – галогенидов галлия. Показано, что

триодид галлия обладает более сильным каталитическим действием, чем трихлорид и трибромид галлия

6. Методами парофазного и жидкофазного гидролиза, а также пиролиза в газовых средах с использованием смесей алколюатов и сложных алколюатов получены простые и сложные оксидные композиции высокой чистоты, удовлетворяющие требованиям оптической техники и функциональной керамики.

Основное результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Гостевский Б.А., Рахлин В.И., Рябенко Е.А., Способ получения 2-алкоксиалкоксидов щелочноземельных металлов./ Пат. Российской Федерации №2049767 от 11.12.1992г. Бюл.№34от 10.12.92.
2. Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Калмычков Г.В., Рахлин В.И., Гостевский Б.А., Конькова О.В., Рябенко Е.А., Способ получения станиатов щелочноземельных металлов./Пат. Российской Федерации №2049064 от 01.12.1992г. Бюл.№33 от 27.11.92.
3. Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Рахлин В.И., Гостевский Б.А., Рябенко Е.А., Шмелев Л.В., 2-алкоксиалкоксидов щелочноземельных или редкоземельных металлов. /Пат. Российской Федерации №2049769 от 11.12.1992г. Бюл.№34 от 27.11.92.
4. Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Гостевский Б.А., Рахлин В.И., Рябенко Е.А., Способ получения 2-алкоксиалкоксидов щелочноземельных металлов./ Пат. Российской Федерации №2036891 от 11.12.1992г.Бюл.№16 от 09.06.95.
5. Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Гостевский Б.А., Рахлин В.И., Рябенко Е.А., Способ получения гликолюатов металлов., Пат. Российской Федерации №2030381 от 11.12.1992г. Бюл.№16 от 10.03.95.
6. Кузнецова Л.Л., Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Шмелев Л.В., Жаданов Б.В., Великодный Ю.А., Получение однофазных

кристаллических веществ системы $MgO-SiO_2$ методом алкоксотехнологии, // Журнал металлоорганической химии, т.5, №2, 1993. С.148-152.

7. Воронков М.Г., Гринберг Е.Е., Стрельникова И.Е., Рахлин В.И., Беляков А.В., Левин Ю.И., Жариков Е.В., Получение нанометрических порошков и тонких слоев форстерита методом алкоксотехнологии, // Труды XIX Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям, С.Петербург, 2003, Т.1, С.68-71.

8. Стрельникова И.Е., Л.В.Шмелев, Гринберг Е.Е., Беляков А.В., Торопов Н.И., Иванов С.В., Рахлин В.И., Воронков М.Г., Исследование промежуточных соединений, образующихся при получении особо чистого форстерита методами 1H , ^{13}C –ЯМР, ^{29}Si - ИК-спектроскопии. // П научно-практический семинар «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности», г.Пермь, 2004г., Материалы семинара, с.206-212.

9. Гринберг Е.Е., Иванов С.В., Стрельникова И.Е., Рахлин В.И., Воронков М.Г., Получение и некоторые свойства *бис*(триметилсилил)аминотриалкоксигерманов. // Материалы XVII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», г.Уфа, 2004 г., с.27 - 34.

10. Стрельникова И.Е., Гринберг Е.Е., Беляков А.В., Ивлева Ю.В., Левин Ю.И., Иванов С.В., Жариков Е.В.. Получение высокочистого форстерита методом алкоксотехнологии. // Ж.Физическая мезомеханика, Т.7, ч.2, 2004, с.97 – 102.

11. E.E.Grinberg, Yu.I.Levin, I.E.Strel'nikova, V.V.Saragev, D.A.Bobrov, O.P.Shumakova, O.V.Istomina, Fine-dispersed aluminium oxide production process development and simulation/15th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praga, Czech Rep., 2002, Summaries 1, P.1.58.

12. Стрельникова И.Е., Гринберг Е.Е., Левин Ю.И., Беляков А.В., Жариков Е.В., Рахлин В.И., Воронков М.Г., Получение ультрадисперсных порошков

форстерита гидролизом смешанных алкоколятов/ Тез. XII Менделеевского съезда по общей им прикладной химии, сентябрь 2003, Т.3, С.289.

13. Стрельникова И.Е., Гринберг Е.Е., Беляков А.В., Ивлева Ю.В., Левин Ю.И., Турова Н.Я., Жариков Е.В.. Получение высокочистого форстерита методом алкоксотехнологии./ Тез. докл. XII конф. Высокочистые вещества и материалы (получение, анализ и применение), Н.Новгород, 31.05.-03.05.2004, С.123.

14. Гринберг Е.Е., Ипатова (Стрельникова) И.Е., Рахлин В.И., Калмычков Г.В., Получение силикатов кальция методом алкоксотехнологии/ Тез. семинара « Кристаллические оптические материалы», М. 1992, с.7.

15. Гринберг Е.Е., Рябенко Е.А., Стрельникова И.Е., Рябцева М.В., Высокочистые алкоксипроизводные для золь-гель технологии оксидов и оксидных композиций/Тез. Докл. VII Международной конференции «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов», С.Петербург, 1998, С.103.

16. Стрельникова И.Е., Гринберг Е.Е., Беляков А.В., Ивлева Ю.В., Вальнин Г.П., Левин Ю.И., Жариков Е.В., Иванов С.В., Получение высокочистого форстерита и оксида иттрия методами золь-гель технологии./ Тез. докл. Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004», г.Екатеринбург, 2004г., Тезисы докладов, С.384.

17. Гринберг Е.Е., Рябенко Е.А., Сараджев В.В., Урусов А.М., Истомина О.В., Гринберг Ю.Е., Рябцева М.В., Стрельникова И.Е., Алкоксиды высокой чистоты для золь-гель технологии/ Тезисы Международной научной конференции «Крисгаллизация в паносистемах», г.Иваново, 2002, С.95.

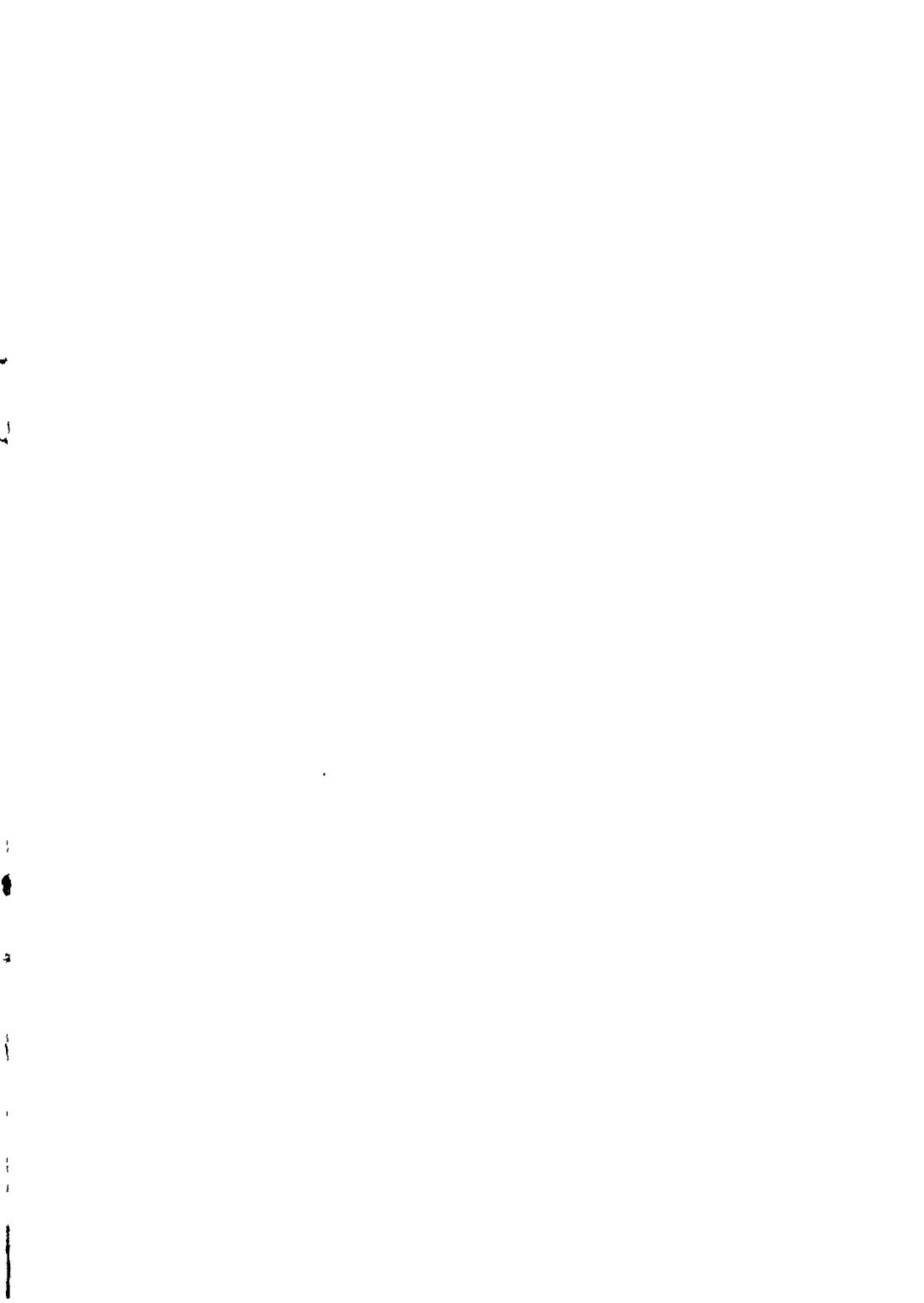
18. Стрельникова И.Е., Гринберг Е.Е., Ивлева Ю.В., Беляков А.В., Чекулаева Е.Ю. Получение прекурсоров синтеза сложных оксидов золь-гель методом/ Тез. XVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и продукты малотоннажной химии», Минск, 2005 г., в печати.

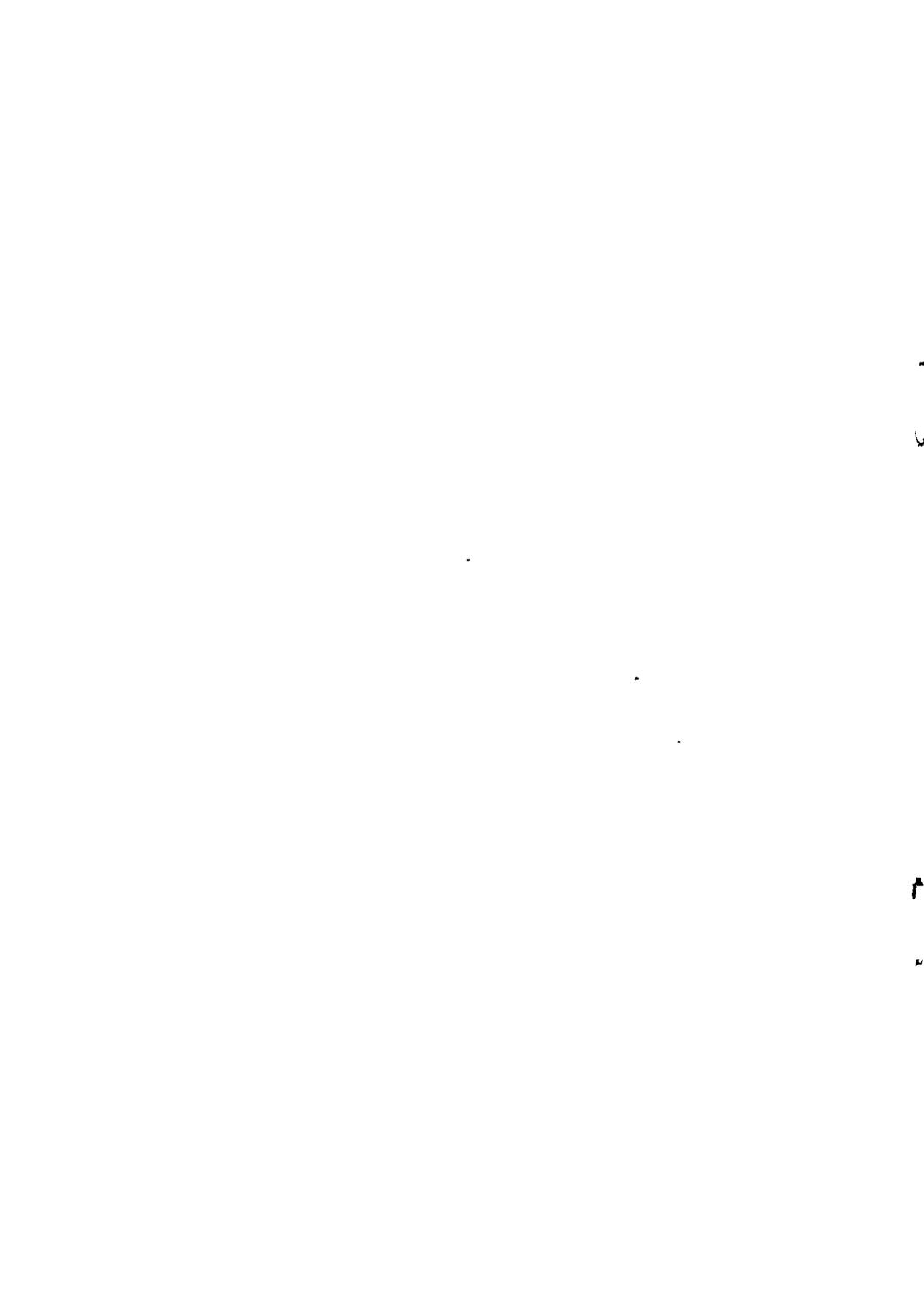
Заказ 75.

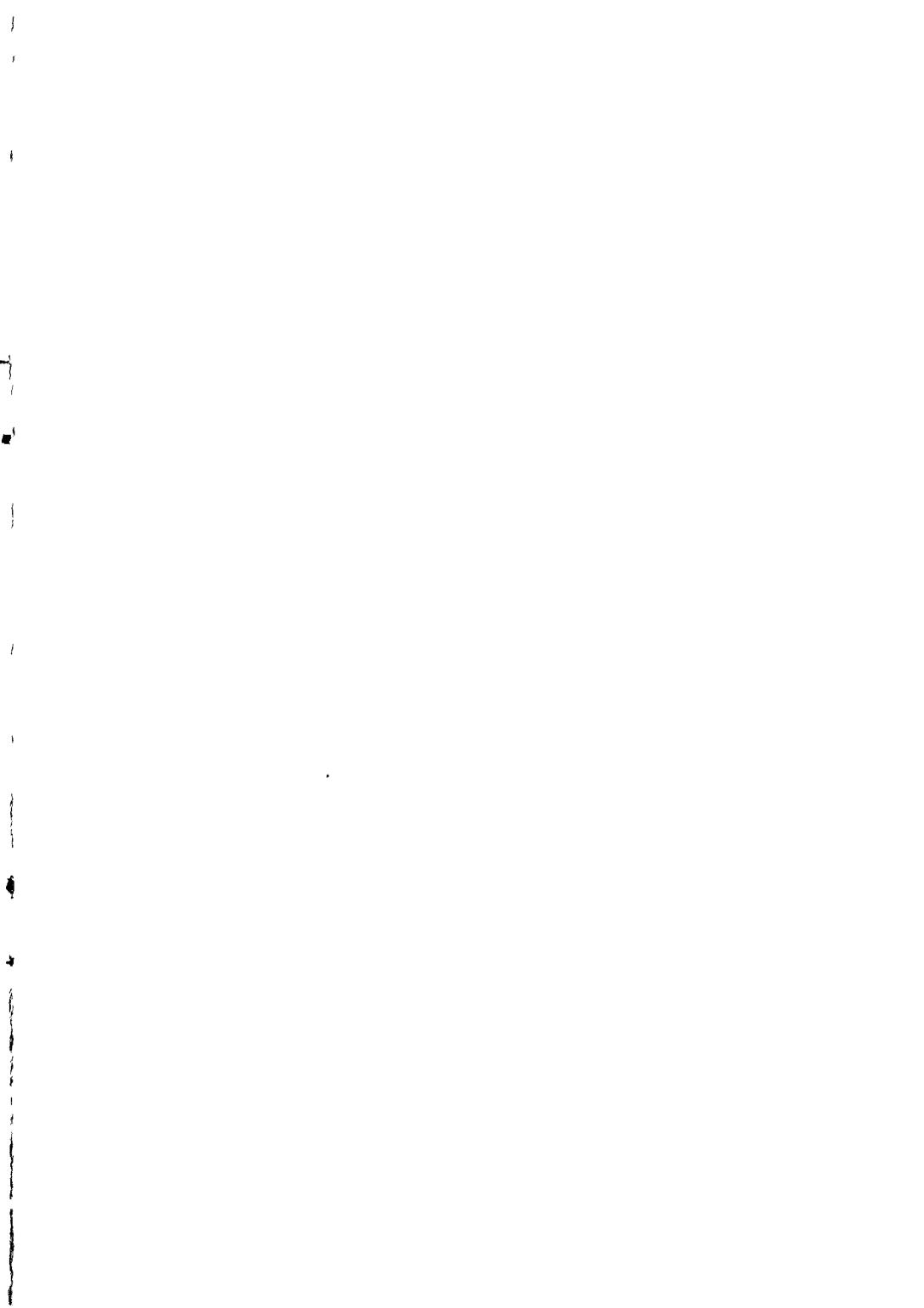
Объем 1,5 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И.Менделеева







№ 1 5 1 4 0

РНБ Русский фонд

2006-4

11650