

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИГАЛОГЕНИДОВ БОРА, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА С ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОМ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Капустина А.А., Либанов В.В., Рюмина А.А., Пузырьков З.Н.

*Дальневосточный Федеральный университет,
 г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, кампус ДВФУ, корпус L, каб. 655,
 e-mail: kapustina.aa@dyfu.ru*

Взаимодействие ацетилацетоната дифторида бора, бис-ацетилацетонатов дихлоридов германия и олова с полифенилсилсесквиоксаном осуществляли в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» с частотой 600 оборотов в минуту, соотношение массы насадки к массе полезной загрузки 1.8, молярное соотношении Si/Э=1:1. Реакционные смеси делили на растворимую и нерастворимую в толуоле фракции (таблица). Состав и строение продуктов синтезов изучались методами элементного, рентгенофазового и гель-хроматографического анализов, ИК- и ЯМР-спектроскопии, ВЭЖХ (ESI-MS/MS).

Исходное производное	№ синт.	W _{фр.} , %	Найдено/вычислено, %				
			Э	Si	C	F (Cl)	Si/Э
F ₂ BAcAc Э=B	1	100	[(PhSi(F)O)OBAcAc] _n				
			3.5/4.1	10.3/10.5	50.3/49.7	7.3/7.1	1.1:1
Cl ₂ Sn(AcAc) ₂ Э=Sn	2	РФ1 38.0	[(PhSiO _{1.5}) _{0.87} (PhSi(Cl)O)(SnO _{0.5} Cl(AcAc) ₂) _n				
		20.5/17.7	9.5/9.0	40.0/41.0	11.5/11.4	1.87:1	
		РФ2 48.3	[(AcAc) ₂ Sn(Cl)O _{0.5}] ₂ OSiPh(OH)				
		27.1/27.1	3.4/3.2	36.1/35.6	14.5/12.1	1:1.88	
Cl ₂ Ge(AcAc) ₂ Э=Ge	3	НФ 54.1	(PhSiO _{1.5}) _{0.09} ·(AcAc) ₂ GeCl ₂ ·0.11CH ₃ C ₆ H ₅				
		20.5/20.0	0.7/0.7	38.4/37.3	20.1/19.5	0.09:1	
		РФ 45.9	[(PhSiO _{1.5}) ₆ (OGe(AcAc) ₂ (OGeCl ₂)·0.61CH ₃ C ₆ H ₅) _n				
		12.5/11.4	13.8/13.1	43.2/43.7	9.8/9.5	2.86:1	

Нерастворимые фракции синтезов 2 и 3 - смесь исходных веществ и продуктов их деструкции. Растворимые фракции синтезов 1 и 3, фракция 1 синтеза 2 - полимерные продукты. Фракция РФ2 - ранее не описанное кристаллическое вещество, формула его приведена в таблице. Реакции протекали с участием галоген-радикала. Наиболее реакционноспособным является радикал фтора, что объясняет соответствие полученного соотношения Si/B заданному и отсутствие нерастворимой фракции.

Результаты синтеза зависели от природы металла. Разрыв связи Sn-Cl происходил легче, чем Ge-Cl из-за большого радиуса атома олова, что приводило к большей доле растворимых фракций в синтезе 2.