

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ТВЕРДОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Л.В. Береза-Киндзерская, В.А. Тертых, В.В. Янишпольский

*Институт химии поверхности НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164,*

Рассмотрены возможности использования реакции гидросилилирования для получения кремнеземов с химически модифицированной поверхностью. Обобщены данные по изучению особенностей и применению твердофазного каталитического гидросилилирования, включающие и собственные исследования по иммобилизации цинхоновых алкалоидов и акролеина.

Possibilities of application of the hydrosilylation reaction for preparation silicas with chemically modified surface have been analyzed. The data on studies of peculiarities and use of solid-phase catalytic hydrosilylation are summarized including our investigations on immobilization of cinchonic alkaloids and acrolein.

Введение

Направленное изменение свойств дисперсных кремнеземов в результате химического модифицирования их поверхности широко используется для решения разнообразных научных и практических задач [1, 2].

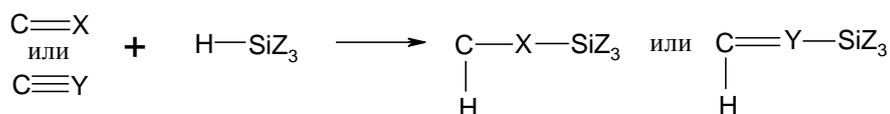
Одним из перспективных методов получения модифицированных кремнеземов с гидролитически стабильными Si-C-связями непосредственно на поверхности является метод твердофазного каталитического гидросилилирования (далее ТФКГС). На возможность проведения реакции ТФКГС впервые указано еще в 1966 г. в работе А.А. Чуйко с сотрудниками [3]. В частности, отмечалось, что гидридкремнезем представляет самостоятельный интерес, так как становится возможным проведение последовательных реакций поверхностных $\equiv\text{SiH}$ -групп с ненасыщенными соединениями, в результате которых образуются на поверхности гидролитически и термически устойчивые Si-C-связи. К настоящему времени этот прогноз полностью подтвердился и данный метод все чаще используется исследователями.

Твердофазное каталитическое гидросилилирование - метод модифицирования кремнеземов с образованием поверхностных соединений с Si-C-связями

Собственно реакция гидросилилирования (ГС), которая была открыта в 1947 г. Соммером, Питружа и Уитмором [4], стала одним из основных методов, применяемых на практике для получения разнообразных карбофункциональных кремнийорганических мономеров. Авторы работы [4] впервые осуществили присоединение трихлорсилана к 1-октену.

Гидросилилирование – это присоединение атома водорода кремнийгидридной группы по кратной связи молекулы органического соединения. Схематически присоеди-

нение гидросиланов к двойным C=C, C=O и тройным C≡C, C≡N связям можно представить следующей общей схемой:



где Z = -Hal, -R; X = C, N, O; Y = C, N.

При гидросилилировании связей C=O или C≡N силильная группа располагается около более электроотрицательных атомов кислорода или азота. Реакция ГС может проходить в двух направлениях с образованием изомеров. В случае 1-алкенов изомер с первичным углеводородным радикалом (β-изомер) образуется, если силильная группа присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода в соответствии с правилом Фармера [5]. α-Изомер с вторичным радикалом может образовываться, если реакция идет вопреки этому правилу. Более сложная картина наблюдается при ГС C≡C-связи, а также если ненасыщенное соединение содержит несколько кратных связей одинакового или разного типа.

Известно также [5-9], что реакция ГС проходит при нагревании (под давлением или без него) как в отсутствие, так и в присутствии гетерогенных или гомогенных катализаторов на основе Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os и Ni, Co, Fe, Cr, Ti, Zn; реакцию инициируют УФ- и γ-излучение, соединения, дающие свободные радикалы - пероксиды (например, третбутилпероксид), озон, азонитрил бис-изомаляной кислоты (α,α'-азоизобутиронитрил) [9].

На практике используют реакцию как гомогенного, так и гетерогенного или твердофазного гидросилилирования, в которой одним из участников процесса выступает кремнезем, содержащий на поверхности группы ≡SiH или ≡SiCH=CH₂. Гомогенное ГС стало одним из распространенных методов синтеза бифункциональных модификаторов для химического закрепления на поверхности и для получения разнообразных кремний-органических соединений. Было установлено, что направление и скорость реакции гомогенного ГС определяются природой взятого катализатора или инициатора, условиями реакции (температура, давление), природой растворителя, структурой ненасыщенного соединения, строением силана [6].

Реакция гидросилилирования, в которой один из взаимодействующих реагентов закреплен на поверхности кремнезема, классифицируется как процесс твердофазного гидросилилирования [2, 10-12]. Некоторые методы получения гидридкремнезёмов и возможные схемы прохождения реакции ТФГС представлены в табл. 1.

Каталитическая реакция ГС обычно проходит в мягких условиях (от комнатной температуры до температуры кипения растворителя). Для проведения ТФГС простых жидких олефинов не нужен дополнительный растворитель, однако для олефинов, обладающих высокой реакционной способностью (например, метакрилатов, эпоксидов и других соединений, имеющих повышенную тенденцию к полимеризации), а также для твердых соединений, которые имеют ненасыщенные C=C-связи, применяют такие растворители как бензол, толуол, хлороформ, диоксан, насыщенные простые углеводороды и др. Также часто используют избыток олефина по отношению к количеству взятых ≡SiH-групп. Величина такого избытка зависит от природы заместителей в ненасыщенном соединении.

Разные катализаторы и инициаторы исследуются и используются для снижения температуры и повышения скорости реакции, а также для увеличения выхода продуктов присоединения и направления процесса в сторону образования желаемого изомера [5-7].

Катализатор, который чаще всего используется при ГС двойной C=C и тройной C≡C связей, представляет собой раствор гексахлороплатиновой кислоты (H₂PtCl₆·6H₂O) в органическом растворителе. Обычно используют 0,1 М раствор H₂PtCl₆·6H₂O в изопропанолe или, как иначе называют этот раствор, катализатор Спэйера [9-11]. H₂PtCl₆ можно растворять как в инертных растворителях (бензоле, толуоле, ксилоле), так и в полярных: спиртах (*трет*-бутиловом спирте, этаноле [6]), диоксане, тетрагидрофуране [5, 6], гликолях, сложных эфирах. Реакция гомогенного ГС больше зависит от природы компонентов силан-олефин, чем от природы катализатора. Но тип катализатора и природа растворителя, в котором происходит ГС, также влияют на ход реакции. Обычно берут от 10⁻⁶ до 10⁻² моль платины на 1 моль ненасыщенного соединения для эффективного протекания реакции ГС.

Таблица 1. Методы получения гидридкремнезёмов и пути прохождения реакции ТФКГС.

Тип реакции или последовательность превращений	Схемы прохождения реакций
а) Получение ≡SiH-групп на поверхности кремнезёма	<p>1a) $\equiv\text{Si}-\text{OH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \equiv\text{Si}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \equiv\text{Si}-\text{H}$</p> <p>2a) $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HSi}(\text{Cl})_2\text{CH}_3 \longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{Si}}}-\text{H} + \text{HCl}$</p> <p>3a) $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3 \xrightarrow{t > 600^\circ\text{C}} \equiv\text{Si}-\text{H} + \text{HC} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$</p> <p>4a) $\begin{matrix} \\ \text{O} \\ \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{matrix} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH} \xrightarrow[0,1 \text{ M HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \begin{matrix} & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \end{matrix}$</p>
б) Твердофазное каталитическое гидросилилирование (ТФКГС)	<p>б) $\equiv\text{Si}-\text{H} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}\Phi \xrightarrow{\text{Pt-кат-р}} \equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}\Phi$</p> <p>где RΦ - соответствующий органический радикал с разнообразными функциональными группами.</p>

Как катализаторы реакции ГС используют также такие соединения платины, как PtCl₂, PtO₂ [14 - 15], K₂PtCl₄ [5]. Так как H₂PtCl₆ может образовывать комплекс с исходным этиленовым или ацетиленовым соединением, в качестве катализаторов ГС были предложены комплексы платины со многими ненасыщенными соединениями [6], например, очень часто используется катализатор Карстеда - это комплекс Pt(0) с дивинилтетраметилдисилоксаном общей формулы Pt⁰-x[ViMe₂Si-O-SiMe₂Vi] [13, 15-17], комплекс хлорид дидициклопентадиенилPt(II) в хлороформе состава PtCl₂(C₅H₆)₂ [11, 16], комплексы платины [PtCl₂-олефин]₂ и H[PtCl₃-олефин], например, [(C₂H₄)PtCl₂]₂, [PtCl₂-C₃H₆]₂, и комплексы Pt⁰(ЦОД)₂, PtCl₂(ЦОД), PtPh₂(ЦОД=1,5-циклооктадиен) [17]. Комплексы платины с олефинами удобны тем, что обладают высокой растворимостью в олефинах и не требуют дополнительного растворителя. Применяются также такие Pt-катализаторы, как дикарбонилдихлоридPt(II) PtCl₂(CO)₂, цис-дихлоридбис-(ацетонитрил)Pt(II)

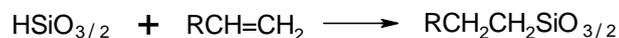
$\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, дихлоридбис(трифенилфосфин)Pt(II) $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [13 - 15], комплексы $\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_4$ [5, 17], $\text{Pt}^0[(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$, $\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_3$ [5]. Также используются комплексы и соединения платины на неорганических и органических полимерных носителях [5-6].

Одной из основных проблем, известных в практике ГС, является дезактивация катализатора до окончания реакции [11, 13 - 14]. В ходе реакции происходит потемнение реакционной смеси, вызванное восстановлением Pt-катализатора и соответственно уменьшением каталитической активности. Степень дезактивации катализатора зависит от температуры реакции, природы переходного металла, лигандов, которые образуют комплекс с металлом, от структуры силана и олефина. В работах [13, 14] отмечается, что восстановленный Pt-катализатор может быть вновь реактивирован в реакции ГС, если он некоторое время был в контакте с молекулярным кислородом. Пропускание O_2 , кислородосодержащего инертного газа (N_2 , Ar) или просто воздуха является одним из методов реактивации катализатора. В [13] считают, что во время активации верхний поверхностный слой катализатора взаимодействует с кислородом с образованием Pt-O-связей, или образуется комплекс платины, который содержит молекулярный кислород $\text{Pt}(\text{O}_2)$. В данном случае кислород можно считать сокатализатором реакции ГС.

В ряде работ [15, 16, 18] исследовались соединения, которые вместе с Pt-катализатором значительно ускоряют скорость реакции ГС и увеличивают выход β -изомера. В работах [15, 18] в качестве таких ускорителей применяли ненасыщенные кетоны, альдегиды, ацетиленовые эфиры, ацетиленовые спирты. Особенно эти ускорители эффективны при реакции ГС ненасыщенных циклических соединений, например, циклопентена, циклогексена. При этом данные ускорители рассматриваются как сокатализаторы реакции ГС, их концентрация должна быть достаточной для увеличения скорости процесса ГС и для восстановления активности основного катализатора. Обычно берут от 0,01 до 20 масс.% по отношению к ненасыщенному соединению. В работе [16] как сокатализатор реакции ГС успешно использовали β -циклодекстрин, в присутствии которого значительно увеличивается скорость реакции и выход β -изомера.

Что касается катализаторов на основе других переходных металлов, то по своей каталитической активности системы на основе Rh(I) аналогичны платине [5-7, 13]. Каталитические системы на основе других металлов являются малоэффективными катализаторами реакции ГС, так как при их использовании продукты реакции образуются с низким выходом.

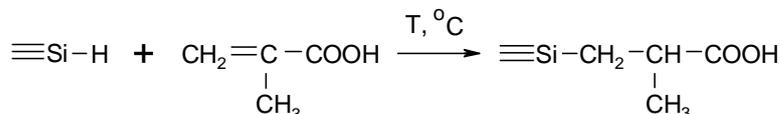
Получение функциональных органокремнеземов с использованием реакции твердофазного гидросилилирования. В работе [19] описывается проведение первых реакций полигидросилоксана с некоторыми алкенами. Было получены данные, свидетельствующие о том, что реакция может идти по схеме:



Авторами [19] были проведены реакции с этиленом и циклогексеном при 350 °С и с 1-пентеном при 80 °С в присутствии перекиси бензоила. Хотя степень взаимодействия между поверхностными $\equiv\text{SiH}$ -группами и олефинами с образованием $\equiv\text{Si-C}$ -связей была невысокой, но это были первые удачные гетерофазные каталитические процессы с использованием реакции ГС.

В работе [20] была описана реакция между гидридкремнеземом и метакриловой кислотой. Для получения гидридкремнезема поверхность кремнезема обрабатывалась парами метилдихлорсилана при комнатной температуре. Затем полученный кремнезем с $\equiv\text{SiH}$ -группами находился в парах метакриловой кислоты при 400 °С. Анализ ИК-спектра модифицированного кремнезема показал значительное уменьшение полосы

поглощения Si-H-связей (2280 см^{-1}) и появление характерной полосы поглощения с максимумом около 1720 см^{-1} , отвечающей колебаниям C=O связей метакриловой кислоты. Из ИК-спектральных данных был сделан вывод о прохождении в поверхностном слое кремнезема реакции по схеме:

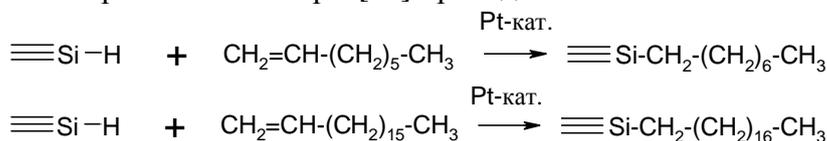


Авторы работ [11, 12] провели реакцию ТФГС между поверхностными $\equiv\text{SiH}$ -группами кремнезема и олефинами - октеном и октадеценом. Гидридкремнезем был получен последовательными шагами модифицирования поверхности - хлорированием (хлорирующий агент SOCl_2) и восстановлением (восстанавливающий агент LiAlH_4):



Модифицированный кремнезем с $\equiv\text{SiH}$ -группами обрабатывали разбавленной соляной кислотой, чтобы удалить хемосорбированный алюминийсодержащий побочный продукт.

Реакции ТФГС для получения привитых октильных и октадецильных фаз на поверхности кремнезема авторы [11] проводили по схемам:



В первой реакции как катализатор использовали 0,1 М раствор гексахлороплатиновой кислоты в изопропанол, а в другой - 0,05 М раствор дициклопентадиенилPt(II)хлорида в хлороформе. Было найдено, что количество привитых алкильных групп составляет $4,4 \text{ мкмоль/м}^2$ для октильных и $2,5 \text{ мкмоль/м}^2$ для октадецильных групп. Авторы [11] утверждают, что полученные с помощью реакции ТФГС модифицированные кремнеземы имеют большую гидролитическую стабильность в водных растворах, содержащих трифторуксусную кислоту, по сравнению с модифицированными кремнеземами, полученными методом взаимодействия с алкокси(галогено)-органосиланами. Полученные модифицированные кремнеземы использовались как стационарные фазы в ВЭЖХ. Анализ ИК-спектров модифицированных кремнеземов показал наличие интенсивных полос поглощения в области $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$, принадлежащих валентным колебаниям C-H-связей углеводородной цепи, и значительное уменьшение поглощения $\equiv\text{SiH}$ -групп при 2260 см^{-1} . ^{13}C ЯМР спектры октильных и октадецильных фаз, привитых к поверхности, похожи для обоих модифицированных кремнеземов и отличаются лишь интенсивностью пиков из-за разницы в длине углеводородной цепи. Химический сдвиг около 12 м.д. относится к совместным вкладам сигналов как терминальных метильных групп алкильной цепи, так и метиленовой группы, непосредственно связанной с атомом кремния. Спектр ЯМР на ядрах ^{29}Si гидридкремнезема содержит пик при $-110,4 \text{ м. д.}$, представляющий $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$ каркасные структуры, химический сдвиг при $-100,9 \text{ м. д.}$ соответствует $(\text{HO})\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_3$ видам, при $-80,3 \text{ м. д.}$ - геминальным силанольным группам $(\text{HO})_2\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_2$, при $-85,3 \text{ м.д.}$ - $\text{HSi}^*(\text{OSi}\equiv)_3$ видам, а химический сдвиг при $-74,8 \text{ м. д.}$ представляет $(\text{H})\text{Si}^*(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_2$ виды. Спектры ЯМР на ядрах ^{29}Si для модифицированных кремнеземов, полученных в ходе реакции ТФГС, также содержат три характерных химических сдвига, что и гидридкремнезем, при $-110,2$, $-100,8$, и $-89,9 \text{ м. д.}$, причем в спектрах не проявляются пики при -85 и -75 м. д. , а наблюдаются

сдвиги при $-66,2$ и $-54,6$ м. д., которые относятся к $\text{CSi}^*(\text{OSi}\equiv)_3$ и $\text{C}(\text{OH})\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_2$ видам соответственно.

Авторы работ [10, 21, 22] представили результаты исследований реакций ТФГС гидридкремнезема и ряда функциональных олефинов: винилтриметилсилана $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, винилтрихлорсилана $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{SiCl}_3$, ацетилацетона $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$, винилацетата $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$, акриламида $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, стирола $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$. Гидридкремнезем авторы работ [10, 23, 24] получали обработкой диоксида кремния (исходный кремнезем - аэросил с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$) метилдихлорсиланом в газофазном и жидкофазном режиме. Содержание $\equiv\text{SiH}$ -групп составило $2,4 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$. Взаимодействие кремнезема с $\equiv\text{SiH}$ -группами и функциональных олефинов осуществляли при температуре кипения растворителя (изопропанола) в присутствии катализатора Спэйера или в автоклаве при высоких температурах и давлениях без катализатора. Реакцию ТФГС между гидридкремнеземом и стиролом проводили без растворителя, без доступа света при 100°C в присутствии катализатора Спэйера. Те же авторы в работах [10, 22, 24] изучали взаимодействие гидридкремнезема с простыми терминальными олефинами (гексен, октен, децен, тетрадецен, гексадецен, октадецен) в присутствии катализатора Спэйера. Контроль за прохождением реакций осуществляли методом ИК-спектроскопии. Содержание закрепленных органических групп определяли весовым термическим анализом. Значения привитых $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -групп ($\text{мкмоль}/\text{м}^2$) составило: гексен - $3,47$, октен - $3,01$, децен - $2,05$, тетрадецен $0,99$, гексадецен - $0,88$, октадецен - $0,71$. На основании полученных ИК-спектров модифицированных кремнезёмов было доказано, что реакция ТФГС между выбранными функциональными, а также простыми олефинами и $\equiv\text{SiH}$ -группами кремнезема проходит с образованием поверхностных Si-C-связей.

Исследования взаимодействия между разными функциональными олефинами и поверхностными $\equiv\text{SiH}$ -группами кремнезема в присутствии H_2PtCl_6 показывают, что ТФГС обеспечивает более низкий выход продукта реакции, чем в случае простых терминальных олефинов. Также реакция ТФГС функциональных олефинов протекает в более жестких условиях по сравнению с гидросилилированием терминальных простых олефинов. С учетом данных работ [10, 21-23], рассмотренные олефины были расположены в ряд по их способности вступать в реакцию ТФГС:

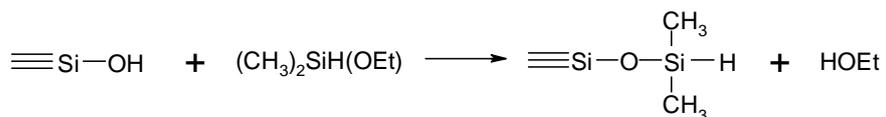
простые олефины > винилсиланы > ацетилацетон > стирол > винилацетат > акриламид
95 % 80-85 % 77 % 64 % 55 % 32 %.

Снижение реакционной способности функциональных олефинов в процессах ГС связывают [10, 21] с уменьшением электронной плотности на C=C-связи молекул реагентов, которая для ненасыщенных соединений определяется мезомерным эффектом заместителей, наибольшее снижение наблюдается для функциональных олефинов, в молекулах которых присутствуют сопряженные двойные связи.

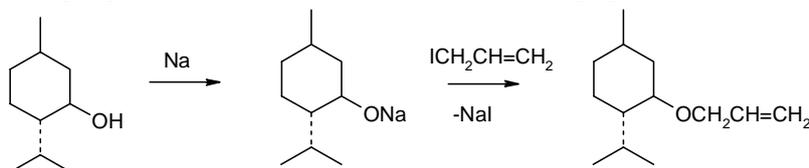
В работе [25] исследовано каталитическое и термическое ТФГС акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$. Было обнаружено, что термическое ТФГС включает ГС как C=C, так и C=O-связей. Кроме того, было установлено, что идет побочный процесс гидролиза $\equiv\text{SiH}$ -груп как при каталитическом (катализатор - раствор H_2PtCl_6 в изопропаноле), так и при термическом (при повышенном давлении) ГС.

В работе [26] приводится методика получения реакцией ТФГС привитого к поверхности кремнезема слоя (-)-ментильных групп. Полученный модифицированный кремнезем использовали как стационарную фазу для хроматографического разделения энантиомеров. Авторы работы [26] вначале синтезировали гидридкремнезем взаимо-

действием моноалкоксисилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}(\text{OEt})$ с силикагелем, причем было достигнуто высокое поверхностное покрытие $\equiv\text{SiH}$ -группами ($4,4 \text{ мкмоль/м}^2$). Реакция проходит по схеме:



Для закрепления (-)-ментола на поверхности кремнезема реакцией ТФКГС сначала осуществляли его превращение в (-)-ментилаллиловый эфир по схеме:

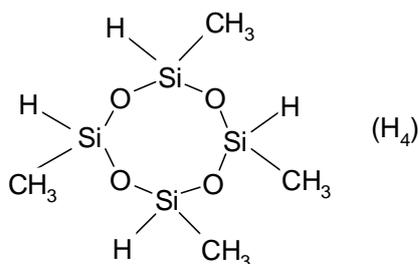


Связывание (-)-ментилаллилового эфира с $\equiv\text{SiH}$ -группами поверхности кремнезема было проведено с использованием реакции ТФКГС. Авторы работы применяли как катализатор фосфиновый комплекс родия $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Как считают в работе [26], использование этого комплекса имеет преимущества перед катализатором Спэйера, который дезактивируется по ходу реакции ГС. Модифицированные кремнеземы были охарактеризованы [26] с помощью ИК-спектроскопии и методом ЯМР на ядрах ^{29}Si и ^{13}C . ^{29}Si ЯМР спектр гидридкремнезема содержит такие характерные сигналы: химический сдвиг -110 м. д. отвечает $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$ каркасным структурам, пик при -101 м. д. принадлежит $\text{HOSi}^*(\text{OSi}\equiv)_3$ видам, сдвиг -92 м. д. отвечает $(\text{HO})_2\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_2$ видам. Указанные пики присутствуют и в спектре исходного кремнезема. Но в случае кремнезема с привитыми $\equiv\text{SiH}$ -группами наблюдается небольшой химический сдвиг при $-6,7 \text{ м. д.}$, отвечающий $(\text{HO})(\text{CH}_3)_2\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)$ видам и является результатом частичного гидролиза $\equiv\text{SiH}$ -групп, значительный пик при $0,8 \text{ м. д.}$, принадлежащий $(\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)$ видам, а также на совместном большом пике $\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_4$ и $\text{HOSi}^*(\text{OSi}\equiv)_3$ видов наблюдается небольшое плечо остаточных геминальных силанольных групп $(\text{HO})_2\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)_2$ видов, не вступивших в реакцию. ^{29}Si ЯМР спектр кремнезема с привитыми (-)-ментильными группами содержит также характерные химические сдвиги при $-110, -101, -92 \text{ м. д.}$, но появляется незначительный пик при -10 м. д. , который отвечает частичному гидролизу $\equiv\text{SiH}$ -групп, наблюдается небольшой пик при $0,8 \text{ м. д.}$, принадлежащий $\equiv\text{SiH}$ -группам, не вступившим в реакцию, и появляется значительный пик при 12 м. д. , характеризующий Si-C-связи на поверхности кремнезема.

В ^{13}C ЯМР спектре гидридкремнезема наблюдается лишь один интенсивный сдвиг при $-2,3 \text{ м. д.}$, относящийся к атомам углерода двух метильных групп $(\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{Si}^*(\text{OSi}\equiv)$ видов. Обе метильные группы эквивалентны, поэтому наблюдается один пик. Может также проявляться широкий пик при $-58,8 \text{ м. д.}$, который относится к сигналу атома углерода в $-\text{OCH}_3$ группе. Этот сдвиг может появиться при адсорбции на поверхности кремнезема этанола, который образуется как побочный продукт в ходе получения гидридкремнезема. В ^{13}C ЯМР спектре кремнезема с (-)-ментилпривитыми группами наблюдаются характерные сдвиги в области $0-80 \text{ м. д.}$, которые отвечают атомам углерода (-)-ментола, пик при 15 м. д. относится к атому углерода, непосредственно связанному с атомом кремния поверхности кремнезема. ИК-спектр гидридкремнезема содержит характерную полосу поглощения $\equiv\text{SiH}$ -групп при 2148 см^{-1} . ИК-спектр кремнезема с привитыми (-)-ментильными группами имеет полосы поглощения при $2850-3000 \text{ см}^{-1}$, отвечающие алифатическим C-H симметричным и ассиметричным ва-

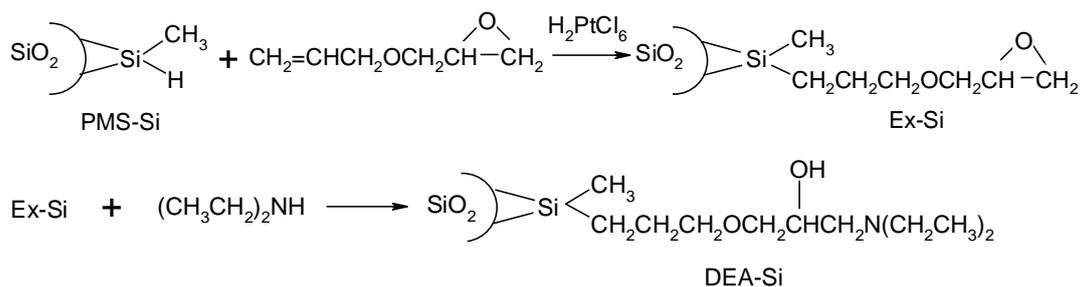
лентным колебаниям, поглощение между 2000-2200 см^{-1} отвечает $\equiv\text{SiH}$ -группам, не вступившим в реакцию. Концентрация привитых (-)-ментильных группами составила 1,7 $\mu\text{моль}/\text{м}^2$.

В работе [27] описан метод закрепления полиметилгидросилоксана (PMS) на поверхности кремнезема. В дальнейшем кремнезем с нанесенным PMS (PMS-Si) путем последовательных превращений, включая ТФКГС, модифицировали для получения анионообменника, содержащего диэтиламинные группы. Гидридкремнезем получали методом химического парового осаждения, покрывая силикагель 1,3,5,7-тетраметилциклотетрасилоксаном (H_4) общей формулы:



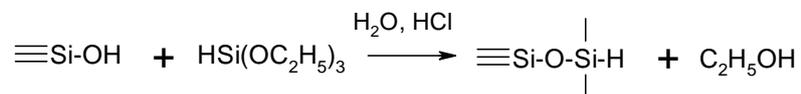
Для этого силикагель был помещен в автоклав и обработан парами H_4 в течении 20 ч при 80 $^{\circ}\text{C}$, потом полученный продукт был высушен в течении 4 ч при 120 $^{\circ}\text{C}$ для удаления остатков H_4 . Таким образом, H_4 был нанесен на поверхность силикагеля с образованием мономолекулярного слоя PMS, причем поры силикагеля остаются незакрытыми. Толщина пленки PMS составила 0,6 нм. Поверхность PMS-Si является гидрофобной из-за присутствия Si-CH_3 -групп на поверхности. Большая часть поверхности PMS-Si покрыта линейными полимерными молекулами, которые, как считают авторы [27], являются адсорбированными на поверхности силикагеля. Удельная поверхность PMS-Si намного меньше - 160 $\text{м}^2/\text{г}$, по сравнению с исходным силикагелем (300 $\text{м}^2/\text{г}$), также меньше радиус пор PMS-Si - 5,3 нм, в то время как радиус пор чистого силикагеля равен 5,9 нм. Авторы статьи [27] определили, что силикагель покрыт 13,5 мас.% PMS.

Анионный ионообменник (DEA-Si) получали реакцией ТФКГС аллилглицидилового эфира с $\equiv\text{SiH}$ -группами PMS-Si и последующей реакцией модифицированного кремнезема с диэтиламином. Схема последовательных реакций:

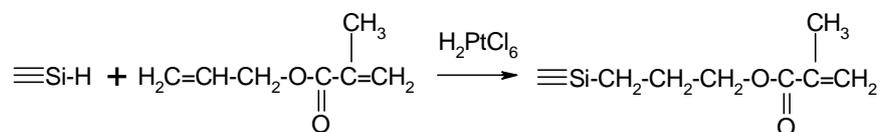


В ИК-спектре модифицированного кремнезема (PMS-Si) наблюдали полосу поглощения $\equiv\text{SiH}$ -групп при 2170 см^{-1} и Si-CH_3 -групп при 2980 см^{-1} . С помощью ИК-спектроскопии, ЯМР на ядрах ^{13}C и ^{29}Si был охарактеризован модифицированный кремнезем [27], полученный в ходе реакции ГС, и было подтверждено химическое присоединение аллилглицидилового эфира по $\equiv\text{SiH}$ -группам к поверхности кремнезема с образованием Si-C -связей.

В работах [28, 29] описывается покрытие полимерами кварцевых капиллярных колонок и их использование в капиллярном зонном электрофорезе для разделения протеинов. В ходе синтезов для получения модифицированных кварцевых капиллярных колонок, поверхность которых покрыта полимерами, использовали реакцию ТФКГС. Для получения $\equiv\text{SiH}$ -групп на поверхности кварцевых капилляров проводили реакцию взаимодействия триэтоксисилана с кремнеземной матрицей в присутствии HCl и H_2O , используя диоксан, как растворитель. Схема реакции:



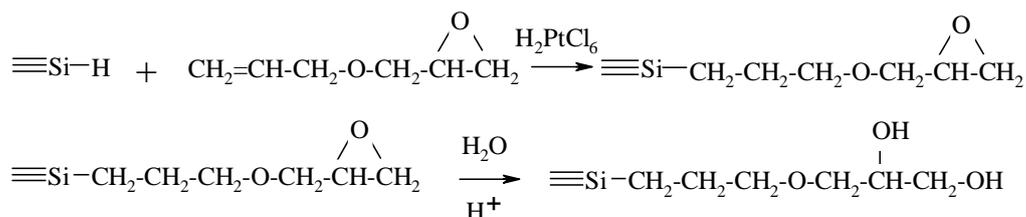
Затем авторами [29] была проведена реакция ТФКГС между функциональным олефином - аллилметакрилатом и поверхностными $\equiv\text{SiH}$ -группами кварцевых капиллярных колонок в присутствии Pt-катализатора для того, чтобы активировать поверхность кремнеземной матрицы γ -метакрилоксипропильными группами. Схема реакции:

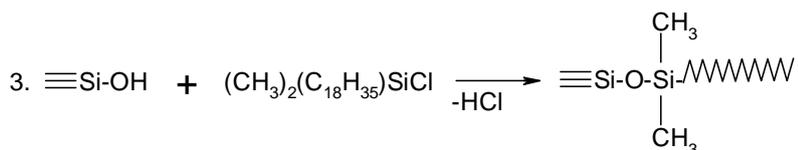


Далее к γ -метакрилоксипропилаktivированной поверхности кварцевых капилляров добавляли отдельно четыре разных раствора мономеров, чтобы получить различные полимерные покрытия на поверхности кремнеземной матрицы. При проведении полимеризации во всех случаях добавляли катализатор N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин и инициатор пероксидисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Полимеризацию проводили 12 ч при комнатной температуре. Как мономеры использовали следующие соединения: [(N-акрилоиламино)этокси]этил- β -D-глюкопиран, мономер, несущий моносахаридные остатки; N,N-диметилакриламид; акриламид; [(N-акрилоиламино)этокси]этанол.

В работах [30-32] модифицировали внутренние стенки кварцевых капилляров для использования в электрохроматографии при разделении протеинов, пептидов, тетрациклинов. Сначала проводили взаимодействие между силанольными группами кварцевых капилляров и триэтоксисиланом для получения поверхностных $\equiv\text{SiH}$ -групп. Потом реакцией ТФКГС в присутствии Pt-катализатора прививали октадецен-1 и олефин с двумя гидроксильными группами (7-октен-1,2-диол) к поверхности внутренних стенок капилляров для получения привитых октадецил- и диолсодержащих органических соединений.

В работах [43, 44] использовали два способа синтеза для получения на поверхности органических соединений с диольными группами. В обоих случаях использовали реакцию ТФКГС. Первый путь включал обработку гидридкремнезема аллилглицидиловым эфиром, с последующей обработкой модифицированного кремнезема раствором кислоты для раскрытия эпоксидного кольца:



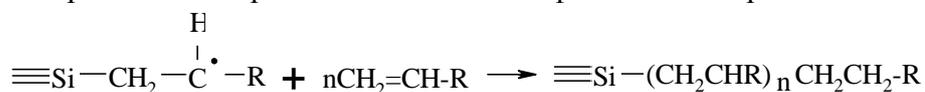


Хотя степень прививки октадецильных групп больше по уравнению 3, чем при проведении соответствующих превращений в соответствии со схемами 1 и 2, но разделение десятикомпонентной смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов лучше происходит на силикагелях, модифицированных по реакциям 1 и 2. Вероятно, как считают в [33], это связано с большей доступностью привитых алкильных групп. Модифицированные кремнеземы, полученные по реакциям, представленным на схемах 1 и 2, были охарактеризованы с использованием ИК-спектроскопии и ЯМР на ядрах ^{29}Si и ^{13}C . Анализ этих данных подтверждает химическое присоединение алкильных групп к поверхности кремнезема. В ИК-спектре кремнезема с привитыми октадецильными группами методом, включающим реакцию ГС, вместе с полосой поглощения С-Н-групп в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ есть небольшая полоса поглощения при 2150 см^{-1} $\equiv\text{SiH}$ -групп, не вступивших в реакцию.

В работе [34] описана реакция ТФГС [60]фуллерена. Сначала получали на поверхности кремнезема $\equiv\text{SiH}$ -группы, обрабатывая поверхность метилдиэтоксисиланом $(\text{EtO})_2\text{SiHMe}$ и потом в присутствии катализатора проводили реакцию ТФГС [60]фуллерена. Как утверждают авторы [34], на поверхности кремнезема могут образовываться как свернутые фуллерены, так и их полимерные формы. Полученный модифицированный кремнезем $\text{SiO}_2\text{--C}_{60}$ может быть использован в катализе.

В работе [35] хиральный селектор R(+)-1-(α -нафтил)этиламин был привит к поверхности кремнезема последовательными шагами: сначала присоединением селектора к 4-аллилоксибензойной кислоте и потом реакцией ТФГС к поверхности кремнезема. Несмотря на небольшое значение поверхностного покрытия ($0,6\text{ мкмоль/м}^2$), достигается неплохое разделение оптических изомеров. Модифицированные кремнеземы охарактеризованы ИК-спектроскопией и ЯМР на ядрах ^{13}C .

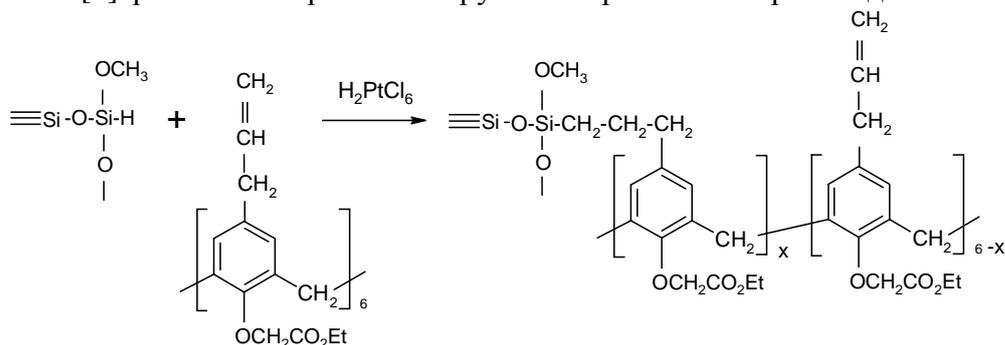
Авторы работы [9] исследовали реакцию ТФГС, где вместо катализатора Спэйера, применяли соединения-инициаторы, дающие свободные радикалы (α,α' -азоизобутиронитрил AIBN или третбутилпероксид). Таким образом инициированной реакцией ТФГС к поверхности кремнезема были привиты следующие олефины: 1-октен, 1-триаконтен, 2-метил-3-бутеннитрил, 7-октен-1,2-диол, 3-бутен-1-ол, пропиоловая кислота. Как побочный процесс, в ходе реакции ТФГС между гидридкремнеземом и данными олефинами при участии радикального инициатора наблюдалась полимеризация на поверхности кремнезема короткоцепочечных олефинов. Схема реакций:



В работе [36] описывается синтез новых каликскраунов и их присоединение реакцией ТФГС к поверхности силикагеля для хроматографического разделения ионов Cs^+ и K^+ . Новые соединения 1,3-очередности каликс[4]аренкраун-6 и каликс[4]арен-краун-5, являющиеся селективными для ионов Cs^+ и K^+ соответственно, были привиты реакцией ТФГС к поверхности силикагеля. Полученные модифицированные кремнеземы удачно применялись как стационарные фазы для хроматографического разделения этих ионов.

В работе [37] осуществлена иммобилизация двумя разными путями каликсаренов на поверхности кремнеземной матрицы. Первый метод включал получение реакцией ГС триэтоксикаликс[4]арена и последующую его иммобилизацию на поверхности

кремнезема для получения привитой каликс[4]аренттетраамидной фазы. Другой метод включал реакцию ТФКГС между гидридкремнеземом и *n*-аллилкаликс[6]арен-гексаэфиром в присутствии катализатора Спэйера для получения привитых каликс[6]-аренгексаэфирных групп к поверхности кремнезема. Макроциклические соединения, иммобилизованные на поверхности кремнезема, использовали в хроматографии как стационарные фазы для селективного разделения аминокислотных сложных эфиров и ионов щелочных металлов. Для получения модифицированного кремнезема вторым методом (с использованием ТФКГС) сначала [37] был синтезирован гидридкремнезем, для этого проводили реакцию диметоксиметилсисилана с кремнеземной матрицей в диоксане в присутствии H₂O и HCl. После проведения ТФКГС полученный модифицированный кремнезем с привитой каликс[6]аренгексаэстерной фазой был охарактеризован ¹³C и ²⁹Si ЯМР спектроскопией. Анализ этих спектров доказывает, что взаимодействие каликс[6]аренгексаэстера с ≡SiH-группами кремнезема происходит по схеме:

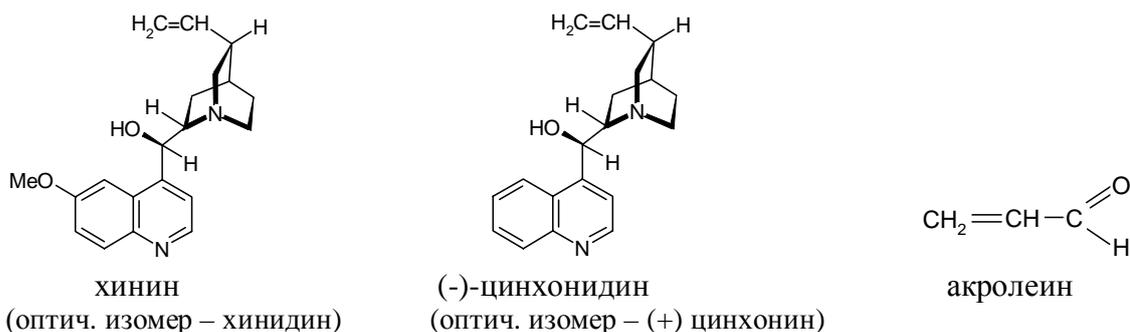


Однако в [37] отмечено, что не все винильные группы каликс[6]аренгексаэстера взаимодействуют с ≡SiH-группами и количество привитых групп меньше, чем при взаимодействии триэтоксисилильного производного каликс[4]аренттетраамида с поверхностными силанольными группами.

В работе [38] с использованием реакции ТФКГС получали Pt-катализатор, иммобилизованный на поверхности кремнезема. Сначала реакцией с триэтоксисиланом получали ≡SiH-группы на поверхности кремнезема. Далее проводили реакцию ТФКГС между винильными группами катализатора Карстеда (Pt_x(1,1,3,3,-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан)_y) и ≡SiH-группами кремнезема, получая Pt-катализатор, закрепленный на неорганическом носителе.

В работах [39-42] вначале получали ≡SiH-группы нанесением слоя полигидросилоксана (проводили гидролиз триэтоксисилана в присутствии HCl) на поверхности оксидов Si, Al, Zr, Ti, Th. Дальше проводили реакцию ТФКГС между терминальными олефинами и оксидами с поверхностными ≡SiH-группами, получая на поверхности оксидов привитые органические соединения через гидролитически устойчивые Si-C-связи. Эти модифицированные оксиды использовали как стационарные фазы в ВЭЖХ, а капилляры с модифицированными стенками - в электрохроматографии.

В работах [45-47] проведена иммобилизация цинхоновых алкалоидов(+)-цинхонина, хинина, (-)-цинхонидина, хинидина, а также акролеина с использованием реакции твердофазного каталитического гидросилилирования. Для этой цели использовали кремнезем с содержанием ≡SiH-групп 0,7 ммоль/г, который получали обработкой силохрома раствором триэтоксисилана в изопропанолем. Формулы использованных соединений:



В работах [45-47] приведена подробная методика проведения реакции твердофазного гидросилилирования цинхоновых алкалоидов. Количественный анализ привитых к поверхности органических соединений проводили спектральным методом на приборе Spexord UV-VIS. Идентичность спектров выбранных функциональных олефинов в растворе изопропанола и щелочи позволила осуществить определение концентрации привитых органических групп. Для этого растворяли навеску (10 мг) соответствующего органокремнезема в 4 мл 1 М раствора KOH и снимали спектр, по которому определяли оптическую плотность раствора, а далее по калибровочной кривой для соответствующего соединения с С=C-связями находили концентрацию закрепленных групп. Концентрации привитых органических соединений, определенные с помощью УФ-спектроскопии и соответствующих калибровочных кривых для стандартных растворов алкалоидов в изопропаноле, представлены в табл. 2.

Концентрацию привитых карбонильных групп при хемосорбции акролеина определяли спектрофотометрическим методом с использованием 2,4-динитрофенил-гидразина.

Таблица 2. Иммобилизация хиральных селекторов на поверхности гидридкремнеземов

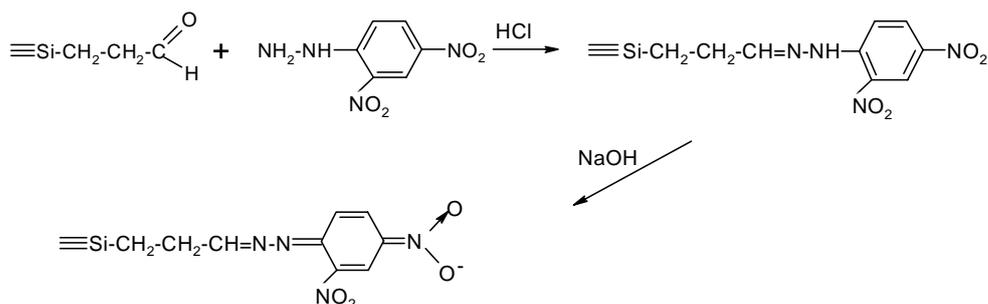
Закрепляемое соединение	Количество взятого олефина*, ммоль	Количество иммобилизованного на поверхности олефина, ммоль/г
Цинхонин	0,340	0,021
Хинин	0,340	0,034
Цинхонидин	0,340	0,032
Хинидин	0,340	0,023

*Для растворения олефинов добавляли свежеперегнанные 9,66 мл толуола и 0,04 мл CH₃COOH, потом добавляли 0,3 мл 0,01 М раствора H₂PtCl₆·6H₂O в 2-пропаноле, 1 г кремнезема с группами ≡SiH, реакцию твердофазного гидросилилирования проводили 10 ч при 80°C.

На основании полученных данных [45-47] можно констатировать, что реакция твердофазного гидросилилирования при участии закрепленных на поверхности ≡SiH-групп и функциональных олефинов протекает с невысоким количественным выходом по отношению к центрам поверхности. Как считают авторы [45-47], указанные трудности могут быть объяснены с позиций предложенного Льюисом [17, 48] механизма реакции гидросилилирования. По этой схеме реакция гидросилилирования, катализируемая Pt-содержащими катализаторами, происходит с образованием Pt-коллоида (в котором платина имеет нулевую валентность) и атака силана предшествует атаке олефина. Учитывается также не менее важное влияние кислорода как сокатализатора, без которого не

происходит образование платинового коллоида. Также этот механизм учитывает побочные реакции, такие как гидролиз и алкоксилирование силана. С указанных позиций одна из трудностей проведения реакции твердофазного каталитического гидросилилирования, в отличие от аналогичных процессов, происходящих в растворах, может быть связана с тем, что образующийся Pt-коллоид не может свободно мигрировать по поверхности кремнезема. Поэтому присутствие в системе гидридкремнезем-Pt-катализатор-олефин двух компонентов реакции в виде твердой фазы, а именно гидридных групп на поверхности кремнезема и частичек платины в растворе, замедляет прохождение каталитической реакции.

В работе [45] представлены также результаты иммобилизации на поверхности кремнезема функционального олефина - акролеина с помощью реакции ТФКГС. Закрепление акролеина данным методом позволяет получать кремнеземные матрицы с альдегидными группами для последующей иммобилизации на поверхности широкого ряда аминоксодержащих органических реагентов и биологически важных соединений. Гидридкремнезем с содержанием $\equiv\text{SiH}$ -групп 0,2 ммоль/г получали модифицированием силохрома парами трихлорсилана в аппарате кипящего слоя (в потоке азота). Реакцию твердофазного каталитического гидросилилирования проводили без растворителя при избытке акролеина и в присутствии катализатора Спэйера. Было показано, что закрепленные альдегидные группы реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином в мягких условиях по схеме:



Качественная реакция основана на взаимодействии карбонильных групп с 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии кислоты (кислота выступает в роли катализатора), образующийся гидразон щелочью переводится в хиноидный ион, дающий красное окрашивание. На этой реакции основано и количественное определение закрепленных на поверхности кремнезема карбонильных групп. Спектрофотометрический метод основан на взаимодействии карбонильных групп с оранжевым раствором 2,4-динитрофенилгидразина (полоса поглощения 355 нм) и определении их концентрации по изотерме адсорбции. Было установлено, что вместе с реакцией гидросилилирования на поверхности кремнезема в исследуемых условиях происходит также и полимеризация акролеина. Концентрация привитых карбонильных групп составила 0,28 ммоль/г.

Модифицированные кремнеземы с привитыми функциональными группами были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии и методом ЯМР в твердом теле на ядрах ^{13}C (спектры кремнезема с закрепленными карбонильными группами представлены на рис. 1, 2).

В ИК-спектре (рис. 1) модифицированного кремнезема наблюдаются полосы поглощения в области $2850\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, отвечающие симметрическим и ассиметрическим валентным колебаниям связей С-Н привитых углеводородных групп; полосы поглощения в области $1370\text{-}1470\text{ см}^{-1}$ деформационным колебаниям С-Н-связей в CH_2 -группах. Также в спектре проявляется полоса поглощения при 1730 см^{-1} , принадлежащая валент-

ным колебаниям С-О-связей. В ИК-спектре отсутствует полоса поглощения при 2250 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям Si-H-связей.

В ^{13}C ЯМР-спектре (рис. 2) кремнезема, модифицированного акролеином, наблюдаются характерные сдвиги в области 0-100 м.д., отвечающие атомам углерода акролеина. Сдвиг при 95 м. д. соответствует атому углерода, связанному с атомом кислорода двойной связью, а при 30 м. д. сигналам двух атомов углерода метиленовых групп, один из которых непосредственно связан с атомом кремния.

Вышеизложенный материал свидетельствует о довольно широком использовании реакции твердофазного гидросилилирования в синтезе поверхностных химических соединений. Показано развитие данного метода – от химического закрепления на поверхности кремнезема простых олефинов до иммобилизации довольно сложных функциональных соединений с двойными С=C-связями, его усовершенствование (в части условий проведения синтеза, подбора катализатора). Рассмотрены также некоторые методы исследования модифицированных органокремнеземов и перспективы применения полученных матриц.

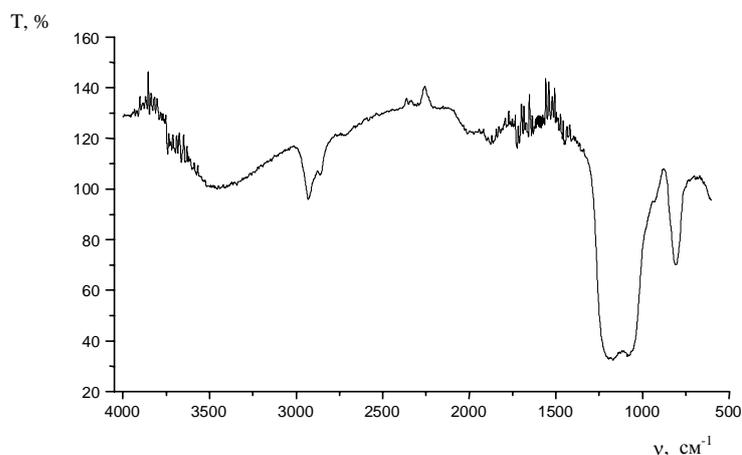


Рис. 1. ИК-спектр диффузного отражения с Фурье-преобразованием кремнезема с иммобилизованным акролеином.

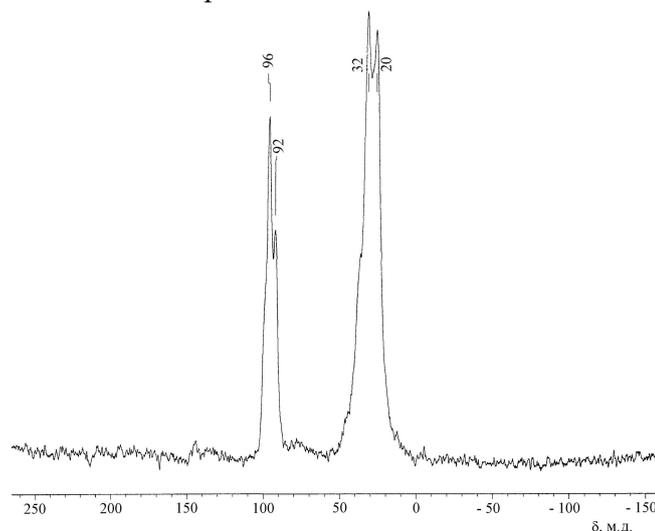


Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектр кремнезема с иммобилизованным акролеином.

Выводы

Проанализированы результаты модифицирования поверхности кремнезема разными органическими соединениями, содержащими С=C-связи, с использованием реакции твердофазного каталитического гидросилилирования. Показана перспективность использования данного метода для получения функциональных органокремнеземов. Проведена иммобилизация цинхоновых алкалоидов и акролеина на поверхности силохрома и доказано с помощью спектральных методов анализа закрепление этих соединений через поверхностные Si-C-связи.

Литература

1. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А Чуйко. – Киев, 2001. – Ч. 1. - 736 с. – Ч. 2. - 500 с.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 264 с.
3. Чуйко А.А., Тертых В.А., Храновский В.А., Егоров Ю.П., Роев Л.М. Исследование взаимодействия гидридхлорсиланов с поверхностью аэросила методом ИК-спектроскопии // Теорет. и эксперим. химия. - 1966. - Т. 2, № 2. – С.247-254.
4. Sommer L.H., Pietrusza E.W., Whitmore F.C. Redoxide-catalyzed addition of trichlorosilane to 1-octene // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69. – P.188.
5. Юрьев В.П., Салимгареева И.М. Реакция гидросилилирования олефинов. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
6. Лукевиц Э.Я. Новейшие исследования реакции гидросилилирования // Усп. химии. – 1977. – Т. 46, № 3. – С.507–529.
7. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Ed. by B. Marciniak. – Oxford, New York, Seoul, Tokyo: Pergamon Press, – 1992. – 766 p.
8. Linford M.B., Chidsey C.E.D. Molecular layers covalently bonded to silicon surfaces // US Patent 5429708. Jul 4, 1995.
9. Pesek J.J., Matyska M.T., Williamsen E.J., Evanchic M., Hazari V., Konjuk K., Takhar S., Tranchina R. Synthesis and characterization of alkyl bonded phases from a silica hydride via hydrosilylation with free radical initiation // J. Chromatogr. A. – 1997. – V. 786, N 2. – P.219–228.
10. Tertykh V.A., Belyakova L.A. Solid-phase hydrosilylation reactions with participation of modified silica surface // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Ed. by A. Dabrowski and V.A. Tertykh. – Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo: Elsevier, – 1996. – P.147–189.
11. Sandoval J.E., Pesek J.J. Hydrolytically stable bonded chromatographic phases prepared through hydrosilylation of olefins on a hydride-modified silica intermediate // Anal. Chem. – 1991. – V. 63, N 22. – P.2634–2641.
12. Montes M.C., C. Van Amen, Pesek J.J., Sandoval J.E. Chromatographic evaluation of alkyl-bonded phases prepared through olefin hydrosilylation on a hydride-silica intermediate // J. Chromatogr. A. – 1994. – V. 688, N 1–2. – P.31–45.
13. Kleyer D.L., Nguyen B.T., Hauenstein D.E., Davern S.P., Schulz W.J. Method for controlling hydrosilylation in a reaction mixture // US Patent 5359111. Oct. 25, 1994.
14. Onopchenko A., Sabourin E.T. Tetraalkylsilane synthetic fluids // US Patent 4578497. Mar. 25, 1986.
15. Bank H.M., Decker G.T. Aldehydes as accelerator for hydrosilylation // US Patent 5616763. Apr. 1, 1997.

16. Lewis L.N., Sumpter C.A. Cyclodextrin modification of the hydrosilylation reaction // *J. Mol. Catal. A. Chemical.* – 1996. – V. 104, N 3. – P.293–297.
17. Lewis L.N., Lewis N. Platinum-catalyzed hydrosilylation – colloid formation as the essential step // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108, N 23. – P.7228–7231.
18. Bank H.M., Decker G.T. Unsaturated ketones as accelerators for hydrosilylation // US Patent 5424470. June 13, 1995.
19. Wagner G.H., Pines A.N. Silicon oxyhydride // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. – V. 44, N 2. – P.321–326.
20. Павлик Г.Е. Поверхностные химические соединения с кислотными функциональными группами на кремнеземах // Автореф. дис... канд. хим. наук. – Киев, 1968. – 20 с.
21. Белякова Л.А., Симуров А.В., Ляшенко Д.Ю., Тертых В.А. Реакции твердофазного гидросилилирования с участием $\equiv\text{SiH}$ групп поверхности кремнезема и некоторых функциональных олефинов // *Укр. хим. журн.* – 1992. – V. 58, № 8. – С.630–635.
22. Варварин А.М., Белякова Л.А., Тертых В.А. Термическое присоединение 1-олефинов к гидридкремнезему // *Укр. хим. журн.* – 1993. – Т. 59, № 3. – С.272–276.
23. Tertykh V.A., Tomachinsky S.N. Chemisorption of styrene on the silica hydride surface // *Functional Materials.* – 1995. – V. 2, N 1. – P.58–63.
24. Tertykh V.A., Belyakova L.A., Simurov A.V. A prospective route for the conversion of Si-O-C-bonds into Si-C in chemisorbed compounds. // *Mendeleev Commun.* – 1992. – N 2. – P.46–47.
25. Varvarin A.V., Belyakova L.A., Tertykh V.A., Leboda R., Charmas B. Chemisorption of acrylic acid on hydride silica surface // *Colloids and Surfaces, A.* – 1996. – V. 110. – P.129–134.
26. Lynch B., Glennon J.D., Tröltzsch C., Menyes U., Pursch M., Albert K. A (–)-menthyl bonded silica phase for chiral separations: synthesis and solid state NMR characterization. // *Anal. Chem.* – 1997. – V.69, N 9. – P.1756–1762.
27. Suhara T., Kutsuna H., Fukui H., Yamaguchi M.. Modification of silica gel with diethyl-amino group by novel reaction and its characterization. // *Colloid & Polymer Science.* – 1993. – V. 271, N 5. – P.486–493.
28. Chiari M., Nesi M., Sandoval J.E., Pesek J.J. Capillary electrophoretic separation of proteins using stable, hydrophilic poly(acryloylaminoethoxyethanol)-coated columns // *J. Chromatogr. A.* – 1995. – V.717, N 1–2. – P.1–13.
29. Chiari M., Dell'Orto N., Gelai A. Synthesis and characterization of capillary columns coated with glycoside-bearing polymer // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68. – P.2731–2736.
30. Pesek J.J., Matyska M.T. Electrochromatography in chemically modified etched fused silica capillaries // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 736, N 1–2. – P.255–264.
31. Pesek J.J., Matyska M.T., Mauskar L. Separation of protein and peptides by capillary electrochromatography on diol- and octadecyl-modified etched capillaries // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 763, N 1–2. – P.307–314.
32. Pesek J.J., Matyska M.T., Cho S. Open tubular electrokinetic chromatography in etched, chemically modified 20 micron i.d. capillaries // *J. Chromatogr. A.* – 1999. – V. 845. – P.237–246.
33. Akapo S.O., Dimandja J.-M. D., Matyska M.T., Pesek J.J. Improvement of gas chromatographic performance of cyclic siloxane bonded phases by incorporation of *n*-alkyl groups // *Anal. Chem.* – 1996. – V.68, N 11. – P.1954–1959.
34. Planeix J.M., Coq B., DeMenorva L.C., Medina P. Grafting [60]fullerene on high surface area silica // *Chemical Communications.* – 1996. – N 17. – P.2087–2088.
35. Pesek J.J., Matyska M.T., Kamath S. Synthesis and characterization of a chiral stationary phase on a silica hydride surface // *Analisis.* – 1997. – V. 25, N 8. – P.253–257.

36. Arena G., Casnati A., Contino A., Mirone L., Sciotto D., Ungaro R. Synthesis of new calixcrowns and their anchoring to silica gel for the selective separation of Cs⁺ and K⁺ // Chem. Commun. – 1996. – N 19. – P.2277–2278.
37. Brindle R., Albert K., Harris S.J., Troltsch C., Horne E., Glennon J.D.. Silica-bonded calixarenes in chromatography. 1. Synthesis and characterization by solid-state NMR spectroscopy // J. Chromatog. A. – 1996. – V. 731, N 1–2. – P.41–46.
38. Ketelson H.A., Brook M.A., Pelton R., Heng Y.M.. Hydridosilsesquioxane modified silica-supported platinum nanoparticles // Chem. Mater. – 1996. – V. 8, N 9. – P.2195.
39. Pesek J.J., Sandoval J.E., Su M.G. New alumina-based stationary phases for HPLC. Synthesis by olefin hydrosilation on a silicon hydride modified alumina intermediate // J. Chromatogr. – 1993. – V.630, N 1–2. – P.95–103.
40. Pesek J.J., Tang V.H. The modification of alumina, zirconia, thoria and titania for potential use as HPLC stationary phases through a silanization/hydrosilation reaction scheme // Chromatographia. – 1994. – V. 39, N 11–12. – P.649–654.
41. Pesek J.J., Matyska M.T., Sandoval J.E., Williamsen E. Synthesis, characterization and applications of hydride-based surface materials for HPLC, HPCE and electrochromatography // J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol. – 1996. – V. 19, N 17–18. – P.2843–2865.
42. Pesek J.J., Matyska M.T., Ramakrishnan J. Synthesis and characterization of titania based stationary phases using the silanization/hydrosilation method // Chromatographia. – 1997. – V. 44, N 9–10. – P.538–544.
43. Pesek J.J., Matyska M.T. Synthesis and spectroscopic characterization of a true diol bonded phase // J. Chromatogr. A. – 1994. – V. 687, N 1. – P.33–44.
44. Matyska M.T., Pesek J.J., Siouffi A.M. Evaluation of mono-ol and diol columns prepared *via* olefin hydrosilation on a silica hydride intermediate for the separation of tetracyclines // Chem. Anal. (Warsaw). – 1995. – V. 40, N 4. – P.517–530.
45. Береза Л.В., Янишпольский В.В., Тьортых В.А. Каталитическое гидросилилирование с участием ≡SiH групп поверхности кремнезема и акролеина // II Межд. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (С.-Петербург (Россия), 1998). - С.155.
46. V.A., Yanishpolskii V.V., Bereza-Kindzerska L.V., Pesek J.J., Matyska M.T. Hydrosilylation reactions in synthesis of surface chemical compounds // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces / Ed. by A.A. Chuiko. – Kyiv: KM Academia, 2001. – Iss. 4-6. - P.69-90.
47. Тьортых В.А., Янишпольский В.В., Береза-Киндзерская Л.В. Песек Дж., Матыска М.Т. Имобилизация оптически активных и комплексообразующих олефинов с использованием реакций твердо- и жидкофазного каталитического гидросилилирования // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т. 37, № 5. – С.314-318.
48. Lewis L.N. On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation: proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – V. 112, N 16. – P.5998–6004.