

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ- ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА, ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. И. Куликова, Н. В. Золотарева, О. В. Новикова, В. В. Семенов*

*Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук,
ул. Тropicина 49, Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2021 г.
После доработки 6 июня 2021 г.
Принято к печати 13 июня 2021 г.

Взаимодействие 3-аминопропилтриэтоксисилана с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой в среде 96%-ного этилового спирта приводит к образованию 3-окси(этокси)силилпропиламмониевой соли (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты. Соединение растворяется в воде и регенерируется после упаривания и сушки на воздухе и в вакууме. Исходный низкопористый ксерогель и продукты его пиролиза на воздухе и в инертной атмосфере представляют собой аморфные фазы, имеющие примеси кристаллических составляющих. Взаимодействие тетраэтоксисилана с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой приводит к полностью аморфизированному непористому продукту конденсации, теряющему 57% массы после обработки водой.

Ключевые слова: 3-аминопропилтриэтоксисилан, тетраэтоксисилан, соли аминов, (1-гидроксиэтилиден)-дифосфоновая кислота, золь-гель процессы

DOI: 10.31857/S0044460X2112012X

Аморфные и кристаллические фосфосиликаты применяются в качестве кислотных катализаторов в процессах гидрирования и олигомеризации олефинов [1, 2]. Фосфосиликатные стекла, подвергнутые соответствующей обработке, представляют интерес для получения биологически активных материалов [3, 4] и ионных проводников, используемых при изготовлении топливных элементов и химических сенсоров [5–8]. Фосфосиликатные ксерогели различного состава получали, используя в качестве источника кремния $\text{Si}(\text{OMe})_4$ или

$\text{Si}(\text{OEt})_4$, фосфора – H_3PO_4 или POCl_3 [5, 6, 9–12], а также $\text{PO}(\text{OMe})_3$ и $\text{PO}(\text{OEt})_3$ [13–15], предварительно подвергая кремнийсодержащий компонент гидролизу. Эти материалы обладают развитой удельной поверхностью и высокой пористостью.

Мономерные, а также олиго- и полимерные силиловые эфиры фосфорных кислот получают взаимодействием органохлорсиланов с фосфорными кислотами, их эфирами и солями, а также алкокси-, ацилокси- и гидроксисиланов с фосфорными кислотами и их хлорангидридами и пятиокисью

Схема 1.

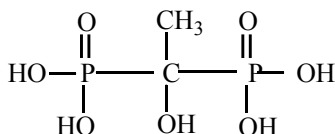
**3** (H₄L)

Схема 2.

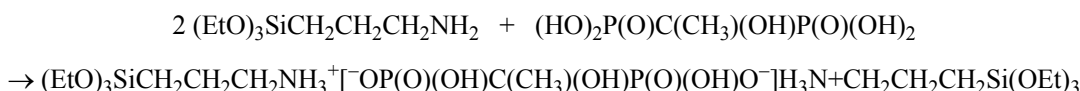
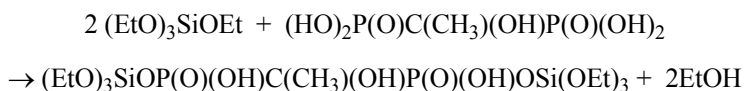


Схема 3.



фосфора. Аминосиланы и гексаалкилдисилазаны также дают силиловые эфиры при взаимодействии с фосфорной кислотой [16, 17]. Во всех перечисленных реакциях фосфорсодержащий компонент несет кислотную функцию, в то время как реагент, содержащий кремний, в целом нейтрален. Реакция 3-аминопропилтриэтоксисилана с триметилфосфатом [18] приводит к образованию полифосфосилоксана, в то время как при взаимодействии с трифенилфосфатом [19] получаются амидофосфатные олигомеры. 3-Аминопропилтриэтоксисилан использовался при создании молекулярно-импринтированных полимеров из тетраэтоксисилана [20], для модификации поверхности фосфатированных магнитомягких композитов [21] на основе железа.

В настоящей работе представлены результаты исследования реакций 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** и тетраэтоксисилана **2** с 1-(гидроксиэтилен)дифосфоновой кислотой **3** (H₄L, схема 1). Она представляет собой сильную четырехосновную кислоту, хорошо растворимую в воде и этаноле.

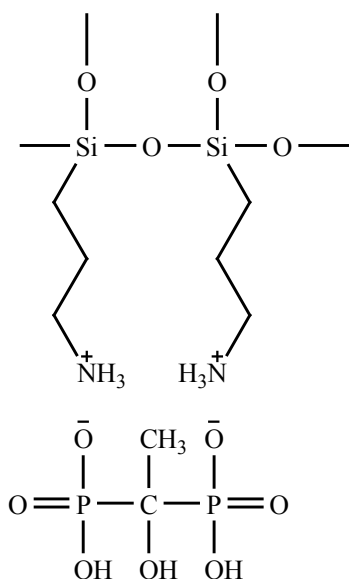
Основной способ получения разнообразных гелей оргоалкоксисиланов заключается во введении в исходный мономер органической группы, в том числе хелатирующей, с последующим прове-

дением полимеризации под действием кислот или оснований. Введенная группировка должна выдерживать условия полимеризации и не отщепляться от атома кремния. Большие возможности для дизайна замещенных органотриалкоксисиланов предоставляет коммерчески доступное соединение – 3-аминопропилтриэтоксисилан **1**. С протонными кислотами он может образовывать аммониевые соли. Введение атомов фосфора в гель можно осуществить посредством реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** с фосфоновыми кислотами (схема 2).

Комплексы органических аминов с полифункциональными фосфоновыми кислотами [17] растворяются в водной среде и выкристаллизовываются из пересыщенных растворов. В реакции с 3-аминопропилтриэтоксисиланом **1** кислота в значительной степени нейтрализуется. При взаимодействии с тетраэтоксисиланом **2** она должна выступать как в качестве реагента, замещающего этоксигруппу, так и в качестве катализатора золь-гель полимеризации (схема 3).

Получающиеся при этом силиловые эфиры фосфоновых кислот гидролитически неустойчивы, поэтому в конечном продукте гидролиза атомы кремния могут быть не связаны посредством фраг-

Схема 4.



ментов Si–O–P. После образования аммониевой соли (быстро протекающей реакции) фрагменты –Si–OEt в кремнийорганической части молекулы могут взаимодействовать с кислотными –P(O)OH и гидроксильными –COH группами кислоты. Полифункциональность реагентов [4 (1), 4 (2), 5 (3)] будет приводить к образованию полимеров уже на стадии их взаимодействия без добавления воды.

Смешивание растворов 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** и 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в этиловом спирте вызывает быстрое помутнение, объясняющееся образованием аммониевой соли. Нагревание приводит к накоплению твердой фазы за счет протекающих реакций конденсации. Содержащиеся в 96%-ном спирте молекулы воды обеспечивают гидролитическую конденсацию олигомерных молекул, однако застудневания смеси не наблюдается. Она представляет собой вязкую суспензию, которая может быть отфильтрована от спирта. После нагревания в вакууме продукт реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой **3** представляет собой легкий белый порошок, растворимый в воде. Упариванием раствора и сушкой на воздухе при 110–120°C ксерогель может быть регенерирован. Свойство растворяться в водной среде характерно для немногих продуктов гидролитической конденсации функционализирован-

ных алкоксисиланов и, в частности, для 3-аминопропилсилсесквиоксана $\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – продукта гидролиза чистого 3-аминопропилтриэтоксисилана **1**.

ИК спектр ксерогеля характеризуется, прежде всего, широкой интенсивной плохо структурированной полосой поглощения при 3500–2200 cm^{-1} , в которую входят N–H-колебания фосфоаммониевых групп $[\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O}]^-\text{NH}_3^+$, колебания CO–H и PO–H фрагментов фосфоновой кислоты. Полоса деформационных колебаний N–H (1620 cm^{-1}) сдвинута в высокочастотную область относительно аналогичной полосы в спектре 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** (1599 cm^{-1}) или 3-аминопропилсилсесквиоксана (1602 cm^{-1}). Вторая серия интенсивных полос лежит в области 1200–950 cm^{-1} , характерной для силоксанов и фосфосиликатов. Растворение ксерогеля в воде и последующее регенерирование оставляет спектр неизменным в области 2000–500 cm^{-1} , но приводит к возрастанию поглощения в диапазоне 3500–2200 cm^{-1} , что объясняется абсорбцией молекул воды и образованием водородных связей с группами ROH и COH. Возвращение исходной формы спектра достигается нагреванием гидроксильированного ксерогеля в вакууме до 150°C. Данные ИК спектроскопии и элементного анализа для ксерогеля, полученного из 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** и 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в молярном соотношении 2:1, хорошо согласуются с приведенной ниже формулой (схема 4).

Ксерогель 3-аминопропилтриэтоксисилан–1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота представляет собой непористое соединение ($S_{\text{уд}}$ 0.4 $\text{m}^2/\text{г}$). при отжиге на воздухе органическая составляющая выгорает, и удельная площадь поверхности возрастает до 9.9 $\text{m}^2/\text{г}$. Пиролиз в токе аргона приводит к незначительному (до 0.8 $\text{m}^2/\text{г}$) увеличению площади. На рис. 1 представлены данные рентгеновского фазового анализа исходного ксерогеля и продуктов его пиролиза.

Как видно из рис. 1, исходный ксерогель и продукты его пиролиза представляют собой аморфные фазы с примесями кристаллических составляющих. В исходном соединении рефлексы кристаллических фаз располагаются справа от аморфного гало (в области малых углов отражения), тогда как

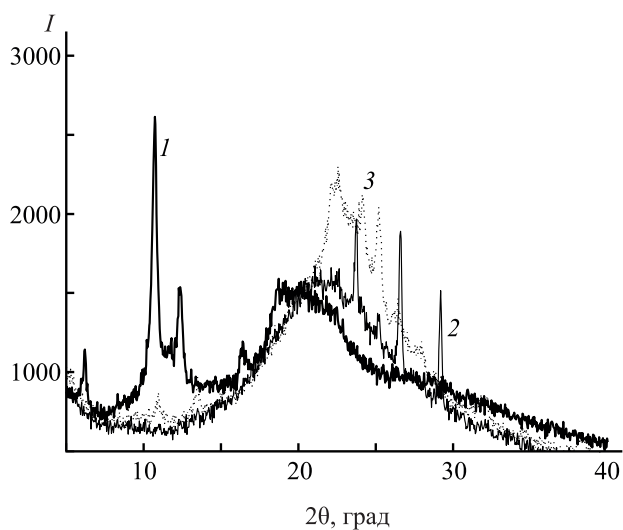


Рис. 1. Дифрактограммы ксерогеля 3-окси(этокси)-силилпропиламмониевой соли 1-(гидроксиэтилиден)-дифосфоновой кислоты (1) и продуктов его пиролиза в инертной атмосфере (2) и на воздухе (3).

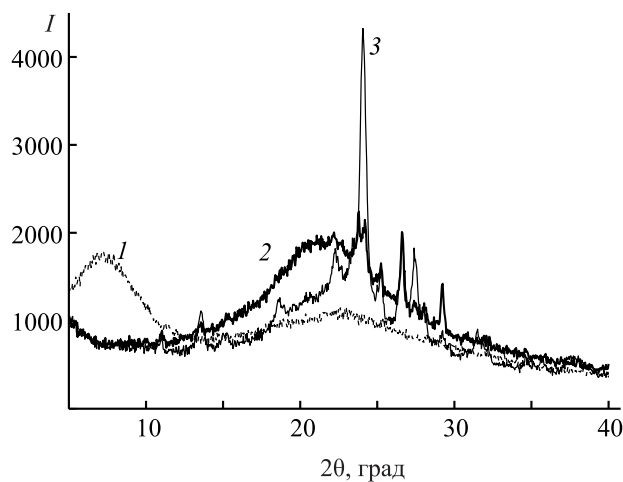


Рис. 2. Дифрактограммы соединения, полученного конденсацией тетраэтоксисилана с 1-(гидроксиэтилиден)-дифосфоновой кислотой (1) и продуктов его пиролиза в инертной атмосфере (2) и на воздухе (3).

в продуктах пиролиза они накладываются на него в большей степени слева. Известно, что аммониевые соли 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты легко кристаллизуются как из водных, так и из спиртовых растворов [22]. Серия интенсивных рефлексов в исходном соединении обусловлена аммониевой солью. При этом доля кристаллической составляющей достаточно велика. Нагревание до 700°C как на воздухе, так и в токе аргона вызывает полное разрушение аммониевой соли, увеличение доли аморфной составляющей и появление новых кристаллических фаз (табл. 1). Состав последних слабо зависит от условий отжига. Как и следовало ожидать, силикофосфат $\text{Si}_5(\text{PO}_4)_6\text{O}$ в наибольшем количестве присутствует в продукте пиролитического разложения при доступе воздуха. Наличие фаз углерода, графита, нитрида углерода при отжиге на воздухе обусловлено малой пористостью соединения, что затрудняет доступ кислорода и протекание реакций окисления. В то же время их присутствие в несколько больших количествах в продуктах пиролиза в токе аргона представляется вполне логичным.

Взаимодействие тетраэтоксисилана 2 с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой 3 приводит к полностью аморфному практически непори-

стому ($S_{\text{уд}}$ 1.4 м²/г) соединению (рис. 2). Продукт конденсации в воде полностью не растворяется. В то же время потеря массы после обработки водой составляет 57%, что обусловлено гидролитической неустойчивостью сложноэфирной связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{P}(\text{O})-$. Вода вымывает 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту и образующийся в результате гидролиза этанол. Рентгенограмма продукта конденсации (до промывания водой) состоит из двух размытых волн гало в области углов отражения 2θ 5–10 и 15–35°. Отсутствие кристаллической составляющей свидетельствует о том, что 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота 3 (кристаллическое соединение) полностью вовлечена в конденсацию с тетраэтоксисиланом 2 и отсутствует в конечном продукте в свободном состоянии. Нагревание до 700°C в инертной атмосфере приводит к возрастанию удельной площади поверхности до 15.0 м²/г, образованию кристаллических фаз и сохранению аморфной составляющей. В отличие от этого, пиролитическое разложение в окислительной атмосфере сдвигает процесс преимущественно в сторону генерирования кристаллических фосфосиликатов, при этом пористость не увеличивается, $S_{\text{уд}}$ 1.5 м²/г. Доля аморфной фазы представляется менее значительной. Среди кри-

Таблица 1. Относительное содержание кристаллических фаз (%), образующихся при нагревании ксерогеля до 700°C на воздухе и в токе аргона

Кристаллическая фаза ^a	Отжиг на воздухе	Отжиг в потоке аргона
Silicon Phosphate Oxide Si ₅ (PO ₄) ₆ O	24	9
Carbon-C-Orthorhombic	15	17
Graphite-3R-C-Rhombo.H.axes	9	11
Carbon Nitride-C ₃ N ₄ -Hexagonal	9	11
Moissanite-33R,syn-SiC-Rhombo.H.axes	–	3

^a Идентифицированы с помощью базы данных PDF-2 Release 2009.

сталлических фаз идентифицируются только графит, моноклинная и кубическая двуокись кремния. Идентифицировать образующиеся фосфосиликаты с помощью базы данных PDF-2 Release 2009 не удалось.

Таким образом, исследование реакций 3-аминопропилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой свидетельствует о существенной разнице в протекании процессов и в свойствах получающихся продуктов. Наличие в молекуле 3-аминопропилтриэтоксисилана аминогруппы приводит к образованию аммонийной соли. Продукт гидролиза (силсесквиоксан) растворяется в воде и может быть регенерирован после ее удаления. Соединение, получающееся в реакции тетраэтоксисилана с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой, характеризуется наличием гидролитически нестойких сложноэфирных связей –Si–O–P(O)–, вследствие чего при обработке водой происходит их разрушение и вымывание образующейся 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и этилового спирта. Термическая обработка продуктов реакций приводит к образованию низкопористых ксерогелей, состоящих из аморфной и кристаллических фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHNS анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации, газ-носитель – гелий марки 6.0. Рентгенографические

исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Удельные площади поверхности образцов определяли методом тепловой десорбции азота из газовой гелиево-азотной смеси на газометре ГХ-1, оснащенным детектором по теплопроводности.

В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту H₄L·H₂O марки Ч (Химпром, Новочебоксарск) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (Алтайхимпром, Славгород).

Реакция 3-аминопропилтриэтоксисилана 1 с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой 3. а. *Соотношение реагентов 4:1.* К раствору 5.00 г (2.23×10⁻² моль) 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в 40 мл 96%-ного этанола прибавляли по каплям при перемешивании 21 мл (19.77 г, 8.92×10⁻² моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана **1**. Реакционная смесь нагревалась до 40°C и мутнела. Через 5 ч осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 160°C. Получали 12.70 г 3-окси(этокси)силпропиламмониевой соли (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в виде белого, легкого мелкодисперсного порошка. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3357, 3167, 2728, 1626, 1531, 1340, 1305, 1218 пл, 1126, 1048, 962, 935, 798, 747, 691, 628. Найдено, %: С 22.32; Н 6.11; N 5.72. С₈H₂₄N₂O₁₁P₂Si₂. Вычислено, %: С 21.72; Н 5.47; N 6.34.

Часть полученного соединения (8.3 г) растворяли в 30 мл дистиллированной воды, раствор фильтровали и упаривали. Остаток сушили на воздухе при 110°C. Получили 6.5 г ксерогеля в виде белой массы, легко разбивающейся до легкого белого порошка. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3500–3000 ш, 1629, 1542, 1340, 1304, 1224 пл, 1140, 1039, 1003, 961,

896, 795, 750, 723, 690, 640, 538. Отжиг на воздухе при 700°C вызывал потерю массы 46% и образование черного спекшегося остатка, трудно размалывающегося до порошка. Нагревание в токе аргона привело к убыли массы 50% и образованию спекшейся светло-серой массы.

б. Соотношение реагентов 2:1. К раствору 1.57 г (7.11×10^{-3} моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** в 10 мл 96%-ного этилового спирта приливали раствор 0.80 г (3.55×10^{-3} моль) 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в 10 мл 96%-ного этилового спирта. Содержание воды в 20 мл 96%-ного этанола составило 3.50×10^{-2} моль, соотношение $H_2O:1 = 5:1$. Смесь перемешивали 5 ч, затем осадок отфильтровывали и нагревали в вакууме до 120°C. Получали 1.30 г ксерогеля в виде белого мягкого порошка. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3390 пл, 3169, 1620, 1528, 1215 пл, 1128, 1048, 1006, 956, 795, 756, 723, 637, 518. Найдено, %: С 22.19; Н 6.04; N 6.24. $C_8H_{24}N_2O_{11}P_2Si_2$. Вычислено, %: С 21.72; Н 5.47; N 6.34.

Реакция тетраэтоксисилана 2 с 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. *а.* К раствору 5.19 г (2.32×10^{-2} моль) 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **3** в 20 мл этанола при перемешивании добавляли 15.70 мл (14.66 г, 7.04×10^{-2} моль) тетраэтоксисилана **2**. Реакционная смесь нагревалась до 45°C. Перемешивание при нагревании продолжали 10 ч. Из полученного прозрачного раствора отгоняли этанол, остаток нагревали в вакууме до 170°C. Получили 11.02 г соединения в виде белой массы, легко растирающейся в порошок. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3321, 2740, 2270, 2180, 1879, 1638, 1295, 1194 пл, 1161, 1084, 971, 801. Промывание дистиллированной водой привело к потере массы 57% за счет удаления 1-(гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и этанола, получающегося при гидролизе остаточных этоксисилильных групп. Отжиг на воздухе при 700°C вызвал потерю массы 36% и образование черного легко перетирающегося порошка. Нагревание в токе аргона привело к образованию спекшегося темно-серого остатка. Потери массы составили 46%.

б. К 15 мл (14.01 г, 6.73×10^{-2} моль) тетраэтоксисилана **2** при перемешивании прибавляли 4.99 г (2.22×10^{-2} моль) мелко растертой 1-(гидроксиэти-

лиден)дифосфоновой кислоты **3**. Через 2 ч нагревания при 90–100°C реакционная смесь закипала вследствие накопления этилового спирта. Через 8 ч нагревания и перемешивания реакционная смесь представляла собой белую вязкую массу. Нагреванием в вакууме до 150°C получали 7.59 г продукта конденсации. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3366, 2281, 1617, 1158, 1084, 971, 804. Найдено, %: С 19.26; Н 4.80; Р 13.57; Si 18.45.

Отжиг на воздухе проводили нагреванием в трубчатой электропечи в открытом кварцевом стакане при температуре красного каления. После выгорания органической компоненты остаток нагревали 1 ч в муфельной печи при 700°C. Отжиг в инертной атмосфере осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в кварцевую трубу, обогреваемую электропечью. Через трубу продували медленный поток аргона.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликова Татьяна Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8397-0146>

Золотарева Наталья Вадимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3209-2929>

Новикова Ольга Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8890-5944>

Семенов Владимир Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2352-773X>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках госзадания (тема № 45.8 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования Аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krawietz T.R., Lin P., Lotterhos K.E., Torres P.D., Barich D.H., Clearfield A., Haw J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. P. 8502. doi 10.1021/ja9813461
2. Fougret C.M., Hölderich W.F. // *Appl. Catal. (A)*. 2001. Vol. 207. P. 295. doi 10.1016/S0926-860X(00)00666-9
3. Hench L.L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74. P. 1487. doi 10.1111/j.1151-2916.tb07132x
4. Knowles J.C. // *J. Mater. Chem.* 2003. Vol. 13. P. 2395. doi 10.1039/B307119G
5. Nogami M., Nagao R., Wong C., Kasuga T., Hayakawa T. // *J. Phys. Chem. (B)*. 1999. Vol. 103. P. 9468. doi Org/10.1021/jp991277s
6. Aparicio M., Klein L. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 28. P. 199. doi 10.1023/A:1026029132719
7. D'Apuzzo M., Aronne A., Esposito S., Pernice P. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2000. Vol. 17. P. 247. doi 10.1023/A:1008720223563
8. Nogami M., Daiko Y., Goto Y., Usui Y., Kasuga T. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2003. Vol. 26. P. 1041. doi 10.1023/A:1020738219538
9. Clayden N.J., Esposito S., Pernice P., Aronne A. // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 3746. doi 10.1039/b205950a
10. Clayden N.J., Esposito S., Pernice P., Aronne A. // *J. Mater. Chem.* 2001. Vol. 11. P. 936. doi 10.1039/b004107f
11. Massiot Ph., Centeno M. A., Carrizosa I., Odriozola J.A. // *J. Non-Cryst. Sol.* 2001. Vol. 292. P. 158. doi 10.1016/S0022-3093(01)00854-7
12. Aronne A., Turco M., Bagnasco G., Pernice P., Di Serio M., Clayden N.J., Marenna E., Fanelli E. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2081. doi 10.1021/cm047768t
13. Aguiar H., Serra J., González P., León B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93. P. 2286. doi 10.1111/j.1551-2916.2010.03733.x
14. Prabhu M., Kavitha K., Suriyaprabha R., Manivasakan P., Rajendran V., Kulandaivelu P. //
15. *J. Nanosci. Nanotech.* 2013. Vol. 13. P. 5327. doi 10.1166/jnn.2013.7474
16. Prabhu M., Kavitha K., Sutha S., Manivasakan P., Rajendran V., Kulandaivelu P. // *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-Met. Chem.* 2015. Vol. 45. P. 92. doi 10.1080/15533174.2013.819894
17. Воронков М.Г., Малетина Е.А., Роман В.К. Кремнекислородные соединения неметаллов. Производные азота и фосфора. Новосибирск: Наука, 1988. 365 с.
18. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеорганические производные фосфора и серы. Л.: Химия, 1968. 292 с.
19. Клементьева С.В., Черепенникова Н.Ф., Семенов В.В., Кириллов А.И., Лопатин М.А., Кузнецова О.В., Курский Ю.А., Зайцев А.А., Клапшина Л.Г., Дуглас В.Е., Домрачев Г.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. № 11. С. 2138; Klement'eva S.V., Cherepennikova N.F., Semenov V.V., Kirillov A.I., Lopatin M.A., Kuznetsova O.V., Kurskii Yu.A., Zaitsev A.A., Klapshina L.G., Douglas V.E., Domrachev G.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2007. Vol. 56. N 11. P. 2214. doi 10.1007/s11172-007-0347-y
20. Semenov V.V. // *Bull. South Ural State Univ. Ser. Chemistry.* 2015. Vol. 7. N 4. P. 66. doi 10.14529/chem150409
21. Wang F., Ling B., Li Q., Abouhany R. // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 20368. doi 10.1039/D0RA01684E
22. Fan L.-F., Hsiang H.-I., Hung J.-J. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 433. P. 133. doi 10.1016/j.apsusc.2017.10.022
23. Семенов В.В. // *Вестн. Южно-Уральск. гос. унив. Сер. «Химия».* 2021. Т. 13. № 1. С. 88. doi 10.14529/chem210109

Preparation and Some Properties of Organosilicon-Phosphorus Hybrid Compounds Based on 3-Aminopropyltriethoxysilane, Tetraethoxysilane and (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid

T. I. Kulikova, N. V. Zolotareva, O. V. Novikova, and V. V. Semenov*

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, 603950 Russia
e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Received April 30, 2021; revised June 6, 2021; accepted June 13, 2021

The reaction of 3-aminopropyltriethoxysilane with (1-hydroxyethylidene) diphosphonic acid in 96% ethanol leads to the formation of 3-hydroxy(ethoxy)silylpropylammonium salt of (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid. The compound dissolves in water and is regenerated after evaporation and drying in air and in a vacuum. The initial low-porosity xerogel and the products of its pyrolysis in air and in an inert atmosphere are amorphous phases with impurities of crystalline components. The interaction of tetraethoxysilane with (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid leads to a completely amorphous non-porous condensation product, which loses 57% of its mass after treatment with water.

Keywords: 3-aminopropyltriethoxysilane, tetraethoxysilane, amine salts, (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid, sol-gel processes