РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
С.В. ВОЛКОВ

Заместители главного редактора
А. Г. БЕЛОУС
В.И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ
В. П. АНТОНОВИЧ
В. Н. БЕЛЯКОВ
А. И. ВОВК
В. В. ГОНЧАРУК
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. П. КУХАРЬ
Е. В. ЛЕБЕДЕВ
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Э. В. ПАНОВ
В. И. ПЕХНЬО
А. Ф. ПОПОВ
Н. С. СЛОБОДЯНИК
Ю.И. ТАРАСЕВИЧ
И. О. ФРИЦКИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:
Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А.ОМЕЛЬЧУК
Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 18.07.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 97 экз. Заказ 4634.

Типография ИД "Академпериодика" НАН Украина. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.
Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В. И. ВЕРНАДСКОГО
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 4

Том 82
апрель
2016

Научный журнал | Основан в январе 1925 года | Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ЖЕЛЕЗНОВА Л.І, СЛЮСАРЧУК Л.І., ТРУНОВА О.К. Гетерофазний синтез біметалічних гексафторацетилацетонатних комплексів індію з перехідними металами 69

ЗІНЧЕНКО В.Ф., КОШКІНА Л.Ф., ПАВЛІНЧУК С.О., НЕЧИПОРЕНКО Г.В., ДОГА П.Г. Вплив процесів старіння на люмінесценцію застиглих плавів сульфідів і селенідів Eu(II) у системі NaCl—KCl 76

БУЛАВІН В.І., В'ЮНИК І.М. Конверсія іонів ліонію у катіони Цунделя в *н*-спиртах і у воді 80

КИСЕЛЬОВ Д.В., ТЕРЕБІЛЕНКО К.В., СЛОБОДЯНИК М.С. Вплив співвідношення К/Р у фосфатно-молібдатних розплавах на утворення фосфатів лантану 88

ЛАПКО В.Ф., СВАРКОВСЬКА І.П., КАНІБОЛОЦЬКИЙ В.А., ГЕРАСИМЮК І.П. Особливості формування нанокластерів Ag, Au і Pd в умовах відновної сорбції на кремнеземах з поверхнею різної природи 92

ШАРАНДА М.Є. Перетворення деяких альдегідів в карбонові кислоти при взаємодії з водою на Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3-каталізаторі 102

Електрохімія

ГРИЦАЙ Л.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Отримання цирконію електрохімічнним відновленням його діоксиду в оксидно-хлоридних розплавах 107

БУРЯК М.І., КОЗІН В.Х. Електрохімічне відновлення срібла з карбамід-хлоридного розплаву 111

Хімія високомолекулярних сполук

БАБКІНА Н.В., ІГНАТОВА Т.Д., ШУМСЬКИЙ В.П., ГЕТЬМАНЧУК І.П., ВОРОНЦОВА Л.О. Фазова структура поліметилметакрилату, модифікованого сітчастим поліуретаном 115

ДУТКА В.С., КОВАЛЬСЬКИЙ Я.П., ДУТКА Ю.В. Полімеризація вінілових мономерів за наявності модифікованих аеросилів 122

Інформація. Хроніка

ВОЛКОВ СЕРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ (1935—2016) 128

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., СЛЮСАРЧУК Л.И., ТРУНОВА Е.К. Гетерофазный синтез биметаллических гексафторацетилацетонатных комплексов индия с переходными металлами 69

ЗИНЧЕНКО В.Ф., КОШКИНА Л.Ф., ПАВЛИНЧУК С.А., НЕЧИПОРЕНКО А.В., ДОГА П.Г. Влияние процессов старения на люминесценцию застывших плавов сульфидов и селенидов Eu(II) в системе NaCl—KCl 76

© Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, 2016

БУЛАВИН В.И., ВЬЮННИК И.Н. Конверсия ионов лиония в катионы Цунделя в *н*-спиртах и в воде 80

КИСЕЛЕВ Д.В., ТЕРЕБИЛЕНКО К.В., СЛОБОДЯНИК Н.С. Влияние соотношения K/P в фосфатно-молибдатных расплавах на образование фосфатов лантана 88

ЛАПКО В.Ф., СВАРКОВСКАЯ И.П., КАНИБОЛОЦКИЙ В.А., ГЕРАСИМЮК И.П. Особенности формирования нанокластеров Ag, Au и Pd в условиях восстановительной сорбции на кремнеземах с поверхностью различной природы 92

ШАРАНДА М.Е. Превращение некоторых альдегидов в карбоновые кислоты при взаимодействии с водой на Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3-катализаторе 102

Электрохимия

ГРИЦАЙ Л.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Получение циркония электрохимическим восстановлением его оксида в оксидно-хлоридных расплавах 107

БУРЯК Н.И., КОЗИН В.Ф. Электрохимическое восстановление серебра из карбамид-хлоридного расплава 111

Химия высокомолекулярных соединений

БАБКИНА Н.В., ИГНАТОВА Т.Д., ШУМСКИЙ В.Ф., ГЕТМАНЧУК И.П., ВОРОНЦОВА Л.А. Фазовая структура полиметилметакрилата, модифицированного сетчатым полиуретаном . . . 115

ДУТКА В.С., КОВАЛЬСКИЙ Я.П., ДУТКА Ю.В. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии модифицированных аэросилов 122

Информация. Хроника

ВОЛКОВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ (1935—2016) 128

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

ZHELEZNOVA L.I., SLIUSARCHUK L.I., TRUNOVA Ye.K. The heterophase synthesis of bimetallic hexafluoroacetylacetonate complexes of indium with transition metals 69

ZINCHENKO V.F., KOSHKINA L.F., PAVLINCHUK S.A., NECHYPORENKO A.V., DOGA P.G. Influence of processes of ageing on the luminescence stiffened melts of sulfides and selenides Eu(II) in system NaCl—KCl 76

BULAVIN V.I., VYUNNIK I.N. Conversion of lionium ions to Zundel cations in primary alcohols and in water 80

KYSELYOV D.V., TEREBILENKO Ye.V., SLOBODYANIK N.S. The influence of K/P ratio in phosphate-molybdate melts on lanthanum phosphates formation 88

LAPKO V.F., SVARKOVSKAYA I.P., KANIBOLOTSKIY V.A., GERASIMYUK I.P. The peculiarities of nanoclusters Ag, Au and Pd formation in reductive sorption conditions on silicas with various nature of surface 92

SHARANDA M.E. Conversion of selected aldehydes into carboxylic acids due to interaction with water over Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3-catalyst 102

Electrochemistry

GRYTSAY L.V., OMELCHUK A.A. Zirconium production of its oxide electrochemical reduction in oxide-chloride melts 107

BURYAK N.I., KOZIN V.F. Electrochemical reduction of silver from a carbamide-chloride melt 111

Chemistry of High-Molecular Compounds

BABKINA N.V., IGNATOVA T.D., SHUMSKY V.P., GETMANCHUK I.P., VORONTSOVA L.A. Phase structure of poly(methyl methacrylate) modified by crosslinked polyurethane 115

DUTKA V.S., KOVALSKYI Ya.P., DUTKA Yu.V. Polymerization of vinyl monomers in the presence of modified aerosils 122

Information. News Items

VOLKOV SERGEI VASILYEVICH (1935—2016) 128

УДК 546.682+54-386+543.42+543.57

Л.И.Железнова, Л.И.Слюсарчук, Е.К.Трунова

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИНДИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Предложен метод синтеза гетероядерных гексафторацетилацетонатных комплексов, который основан на взаимодействии металлического индия, растворенного в среде НГФА, и ацетонитрила (AN) в присутствии окислителя (кислорода воздуха), с оксидом или хлоридом переходного металла. Синтез комплексов происходит в мягких условиях без использования агрессивных реагентов, высоких температур и специальной аппаратуры. Получены новые гетерометаллические комплексы состава $MIn(ГФА)_nAN_m$ (M — Co(II), Cu(II), Zn(II), Nd(III)). По данным ИК-спектроскопии, ЭСП и ДТА установлено, что в комплексах с 3*d*-металлами координационный центр Co(II) и Cu(II) имеет строение искаженного октаэдра, а ГМК с неодимом — симметрию C_{4v} с координационным числом Nd(III) 8. На основании сопоставления термического анализа моно- и гетероядерных гексафторацетилацетонатов показано, что для ГМК характерен более широкий интервал стабильности в газовой фазе и низкие температуры сублимации.

Ключевые слова: комплексы, 3*d*-металлы, неодим, индий, β-дикетоны, синтез, спектры.

ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия исследователями уделяется внимание поиску путей синтеза новых гетерометаллических комплексов (ГМК), что позволяет создавать на их основе функциональные материалы с совокупностью определенных свойств (оптических, магнитных люминесцентных, каталитических и др.). В большинстве работ для синтеза ГМК используются лиганды ациклического типа, с O-, N-содержащими фрагментами (карбоновые и полиаминокарбоновые кислоты, β-дикетоны). Известны полиядерные комплексы β-дикетонатов 3*d*-металлов, представляющие собой димеры и тримеры с мостиковой координацией лиганда [1, 2], а также гетероядерные разнолигандные комплексы β-дикетонатов [3—5], содержащих одновременно 3*d*- и 4*f*-металлы. В работах [6—9] изучено раскрытие хелатного цикла в β-дикетонатах металлов как один из путей образования полиядерных комплексов. Квантово-химическими методами получены данные относительно оптимальной структуры и особенностей электронного строения комплексов и показано, что мостиковое координирование раскрытого лиганда β-дикетонатов является предпосылкой для образования моно- и гетерометаллических полиядерных комплексов, способных формировать цепочки различной длины (в зависимости от количества атомов металла), замкнутые и пространственные конструкции. Показана термодинамическая допустимость образования таких комплексов. Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения.

β-дикетонаты металлов могут быть получены взаимодействием суспензии порошка металла (окислительное растворение в неводных растворителях) или его безводной соли в органическом растворителе с β-дикетоном [10, 11]:

$$M^0 + 2(R_1COCH_2COR_2) + 0.5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow M(R_1COCHCOR_2)_2 + H_2O\ ;$$
$$MX_n + n(R_1COCH_2COR_2) \rightarrow$$
$$\rightarrow M(R_1COCHCOR_2)_n + nHX\ .$$

По этому способу синтеза к суспензии порошка металла или безводной суспензии соли металла в органическом растворителе непосредственно добавляют β-дикетон (в соотношении, превышающем стехиометрическое) и нагревают с обратным холодильником до прекращения выделения газа. После отгонки растворителя полученный β-дикетонат перекристаллизовывают из подходящего органического растворителя или

© Л.И.Железнова, Л.И.Слюсарчук, Е.К.Трунова , 2016

очищают фракционной сублимацией.

Цель настоящей работы — синтез и исследование новых гетерометаллических комплексов индия с переходными металлами (Co, Cu, Zn, Nd) на основе гексафторацетилацетона (НГФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для получения гетерометаллических комплексов использовали металлический индий, хлориды кобальта (II), меди (II), цинка (II) (х.ч.), оксид неодима Nd_2O_3 (х.ч.), гексафторацетилацетон (ч.). Синтез комплексов проводили при эквимолярном соотношении компонентов в среде ацетонитрила (ос.ч.) по реакциям:

$$MCl_2 + In + 5НГФА + mAN + 0.75O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow MIn(ГФА)_5AN_m + 2HCl + 1.5H_2O$$
$$(M = Co,\ Cu,\ Zn);$$

$$Nd_2O_3 + 2In + 12НГФА + mAN + 1.5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NdIn(ГФА)_6AN_m + 6H_2O.$$

Комплексы выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы методами ИК- и электронной спектроскопии, ДТА. Проведен химический анализ гетерометаллических комплексов на содержание металлов. Результаты анализа отвечают эквимолярному соотношению M : In = 1:1, где M — Co(II), Cu(II), Zn(II), Nd(III). ИК-спектры комплексов записывали на спектрофотометре Specord M-80 в области 4000—400 $см^{-1}$ в таблетках с KBr; электронные спектры диффузного отражения — на спектрометре MDR-23 LOMO в диапазоне 320—800 нм; термограммы — на дериватографе Q-1500° D системы Paulik–Paulik–Erdey в интервале температур 20—500 °C со скоростью нагрева 5 ° C/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для подтверждения индивидуальности синтезированных ГМК были сняты их ИК-спектры и спектры механической смеси комплексов $M(ГФА)_n{\cdot}mH_2O$ с $In(ГФА)_3{\cdot}mH_2O$, отнесение важнейших полос поглощения в которых проведено в соответствии с данными литературы для моноядерных β-дикетонатов, исходного лиганда (НГФА) и растворителя (ацетонитрила) [12—14]. На рис. 1 в качестве примера приведен ИК-спектр комплекса $ZnIn(ГФА)_5{\cdot}AN_m$; положение, интенсивность и форма полос в ИК-спектрах других ГМК имеют аналогичный характер.

В ИК-спектрах смеси комплексов $M(ГФА)_n{\cdot}mH_2O$ с $In(ГФА)_3{\cdot}mH_2O$ наблюдаются полосы, принадлежащие спектрам индивидуальных $M(ГФА)_n{\cdot}mH_2O$ соединений. В случае биметаллического комплекса положение характеристических частот меняется, их количество увеличивается, что свидетельствует об образовании новых координационных соединений.

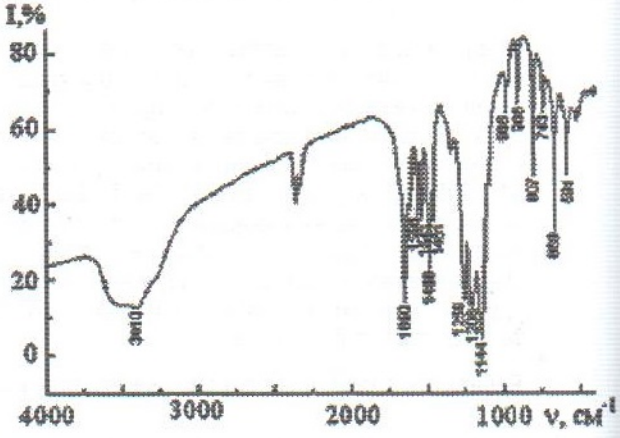


Рис. 1. ИК-спектры гетерометаллического комплекса In и Zn с гексафторацетилацетоном.

В ИК-спектрах β-дикетонатных комплексов наблюдаются полосы поглощения в области 400—600 $см^{-1}$, соответствующие связи металл–кислород, подтверждающие образование комплексов. Причем в гетерометаллических комплексах по сравнению с моногексафторацетилацетонатными их количество увеличивается, их разная энергия свидетельствует в пользу неравноценности связи металлов с карбонильными атомами кислорода ГФА, что говорит об искажении симметрии этих комплексов.

Область 1400—1700 $см^{-1}$ характеризуется сигналами, относящимися к асимметричным и симметричным валентным колебаниям C–C-, C–O- и C=O-групп лиганда. Эти полосы в спектрах комплексов относительно аналогичных полос в спектрах чистого гексафторацетилацетона существенно смещены в область низких частот, что подтверждает образование соединений. При 1420—1510 $см^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы, соответствующие асимметричным валентным колебаниям связи C–O, в диапазоне 1560—1650 $см^{-1}$ проявляются полосы колебаний C–C (ν_{as}) и C–O (ν_s) групп. Колебания при 1200—1250 $см^{-1}$ являются характерными для ν(C–F) и ν_s(C–C) (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические частоты ($см^{-1}$) в ИК-спектрах гетерометаллических комплексов

Комплекс	Отнесение основных колебательных частот, $см^{-1}$					
	$\nu(M–O) + \delta_{хел.кольца}$	$\nu(C–F)$, $\nu_s(C–C)$	$\nu_{as}(C–O)$	$\nu_{as}(C–C) + \nu_s(C–O)$	$\nu(C\equiv N)$	$\nu(H_2O)$
$In(ГФА)_3$	475, 490	1250	1510	1560, 1575	—	—
$Co(ГФА)_2 \cdot 2H_2O$	414, 596	1245, 1275	1500	1630, 1666	—	3400
$CoIn(ГФА)_5 \cdot AN_m$	424, 470, 584, 669	1200, 1272	1400, 1452, 1463	1533, 1555, 1609, 1640	2287	3350
$Cu(ГФА)_2 \cdot 2H_2O$	423, 602	1210, 1225, 1262	1471	1618, 1648	—	3400
$CuIn(ГФА)_5 \cdot AN_m$	419, 458, 498, 619, 670	1200, 1254	1401, 1452, 1463	1520, 1538, 1552	2329	3190
$Zn(ГФА)_2 \cdot H_2O$	455, 520, 665	1220, 1265	1490	1520, 1550, 1570	—	3350
$ZnIn(ГФА)_5 \cdot AN_m$	420, 470, 591, 669	1208, 1259	1461, 1488	1541, 1566, 1650	2330	3410
$NdIn(ГФА)_6 \cdot AN_m$	420, 450, 470, 512, 618, 662	1270	1403, 1451, 1462	1521, 1539, 1551, 1569	2356	3180

Данные полосы в спектрах ГМ комплексов расщеплены относительно аналогичных полос в спектрах монометаллических гексафторацетилацетонатов, что подтверждает образование биядерных соединений. Как следует из табл. 1, ν колебания C–C- и C–O-групп для ГМК проявляются в виде дублетных или триплетных полос, что также указывает на неравноценность связей катионов с β-дикетонатными фрагментами.

Форма полос и их положение в ИК-спектрах всех синтезированных комплексов свидетельствуют о бидентатно-циклической координации β-дикетонатных лигандов с делокализованной системой π-связей в хелатном кольце. Присутствие в спектрах полос, относящихся к ν(C≡N), при частотах 2287—2356 $см^{-1}$ указывает на координацию молекул ацетонитрила к металлу. В высокочастотной области спектров (3400—3600 $см^{-1}$) для всех синтезированных гетерометаллических соединений наблюдается широкая полоса поглощения средней интенсивности. Эти полосы могут быть обусловлены образованием водородных связей F–H и O–H. Появление последних может быть связано с вхождением в состав комплексов молекулы воды, внедрившейся при их медленной кристаллизации на воздухе.

Об образовании гетероядерных металлокомплексов свидетельствуют изменения интенсивности и положения полос в электронных спектрах диффузного отражения твердых образцов $MIn(ГФА)_n \cdot (AN)_m$ (M = Cu(II), Co(II), Nd (III)). На рис. 2 представлены СДО комплексов CuIn-

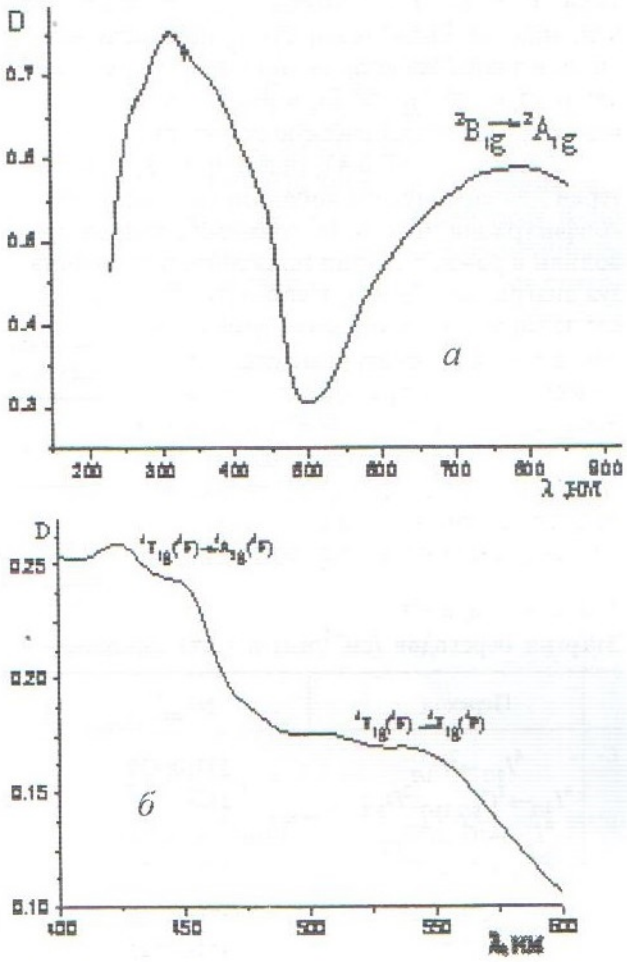


Рис. 2. Фрагменты СДО гетерометаллических комплексов $CuIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ (*а*) и $CoIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ (*б*).

$(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ (*а*) и $CoIn(ГФА)_5(AN)_m$ (*б*).

Для электронных спектров меди (II) характерно присутствие в видимой области одной широкой полосы с плохо разрешенной структурой. Разность энергий перехода расщепленного *d*-уровня в правильном октаэдрическом комплексе меди изменяется от ~13000 $см^{-1}$ для CuO_6 до ~18000 $см^{-1}$ для CuN_6. В случае их искажения можно ожидать в этом диапазоне нескольких (3) полос поглощения, хотя они не всегда оказываются разрешенными. Спектр медьсодержащего ГМК (рис. 2, *а*) содержит одну неструктурированную полосу с максимумом 782 нм (12787 $см^{-1}$), что отвечает $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$-переходу Cu^{2+} в октаэдрическом окружении. Вид спектра ГМК аналогичен ЭСП монометаллического комплекса $Cu(ГФА)_2 \cdot 2H_2O$, для которого установлена симметрия D_{4h} (12600, 14300, 15800 $см^{-1}$) [15]. Можно предположить, что в комплексе $CuIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ ион меди находится в таком же координационном окружении, что и в $Cu(ГФА)_2 \cdot 2H_2O$, и имеет тетрагонально искаженную октаэдрическую структуру.

Спектр $CoIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ (рис. 2, *б*) характерен для комплексов кобальта октаэдрической конфигурации. Анализ полученных спектров проводили в рамках теории поля лигандов, используя диаграммы Танабе–Сугано [16]. Число и характеристики выявленных полос, а также рассчитанные спектроскопические параметры обусловлены переходами с основного *d*–*d*-уровня иона Co^{2+} $^4T_{1g}(^4F)$ на возбужденные уровни $^4T_{2g}(^4F)$, $^4A_{2g}(^4F)$ и $^4T_{1g}(^4P)$ тетрагонально искаженного октаэдра. Координационный узел Co^{2+} в гетерокомплексе по сравнению с дигидратом гексафторацетилацетоната кобальта изменяется незначительно, что свидетельствует о близком координационном окружении иона Co^{2+} в моно- и биядерном соединениях. Рассчитанные значения $10Dq$ и параметр Рака (B) для иона кобальта в $CoIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ несколько выше, чем в комплексе $Co(ГФА)_2 \cdot 2H_2O$, что указывает на более сильное влияние кристаллического поля лигандов ГФА в гетероядерном комплексе, но более слабое, чем создаваемое водой ($10Dq = 9750$ $см^{-1}$) (табл. 2). Однако форма спектров и спектральное расщепление линий для моно- и гетерокомплексов остаются практически неизменными, что позволяет сделать вывод о близком координационном окружении ионов Co^{2+} в обоих соединениях.

В спектрах диффузного отражения гетерометаллического комплекса $NdIn(ГФА)_6 \cdot (AN)_m$ (рис. 3) наблюдается набор полос, соответствующих *f*–*f*-переходам иона Nd^{3+} с основного состояния $^4I_{9/2}$ на мультиплеты возбужденных уровней (табл. 3). По сравнению со спектрами аквааиона для гетероядерного комплекса происходит смещение соответствующих полос в длинноволновую область ($\Delta\nu_{max} \approx 30$—$60$ $см^{-1}$) с существенным увеличением интенсивности поглощения, что

Таблица 2

Энергии переходов ($см^{-1}$) в СДО и спектральные характеристики комплекса $CoIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$

Комплекс	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4F)$	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}(^4F)$	$^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4P)$	$10Dq$, $см^{-1}$	B
$Co(ГФА)_2 \cdot 2H_2O$ [9]	8800	23180	19300	9250	730
$CoIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$	—	23640	19780	9370	750

Таблица 3

Энергии переходов ($см^{-1}$/нм) в СДО комплекса $NdIn(ГФА)_6 \cdot (AN)_m$

Переход	Nd_{aq}^{3+}	$Nd\,In(ГФА)_6$	$\nu_{NdL} - \nu_{Ndaq}$, $см^{-1}$
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$	23310/429	23310, 23148/429, 432	—
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2,11/2}, {}^2D_{3/2}$	21467/466	21739, 21413, 21008/460, 467,476	54
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^4G_{7/2}$	19560, 19160/511, 522	19531, 19193/512, 521	29, –33
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^2G_{5/2}$	17360/576	17331/577	29
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	14720/679	14663/682	57
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	13480/742	13477/742	3
$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4H_{9/2}$	12560/796	12516/799	44

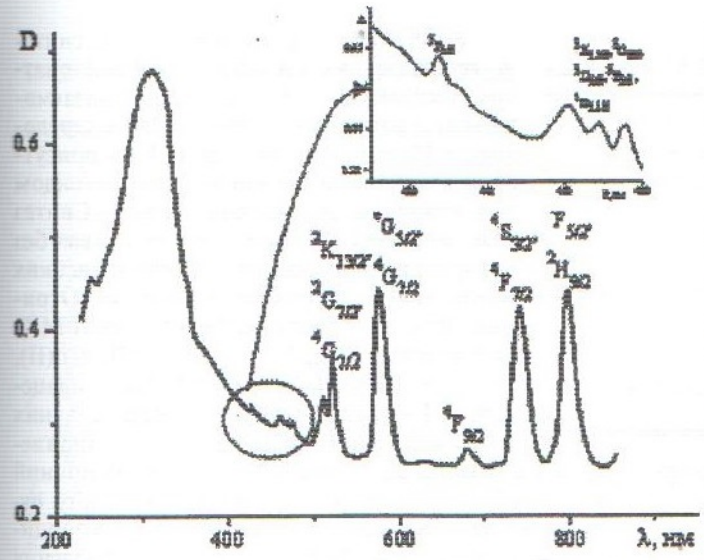


Рис. 3. Спектр диффузного отражения комплекса $NdIn(ГФА)_6 \cdot (AN)_m$, вставка – уточненный спектр в области 400—500 нм.

свидетельствует об образовании комплекса. Расщепление основного уровня на 5 подуровней соответствует полям некубической симметрии C_{4v} [17].

В коротковолновой области спектра (430—577 нм) для ГМ комплекса присутствуют "сверхчувствительные" полосы, на положение которых слабо влияет поле лиганда: $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (ν_{max} = =23310 см$^{-1}$) и $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ (ν_{max}=17331 см$^{-1}$). Данные переходы при отсутствии магнитного поля вырождены и, как следствие, в спектрах акваиона наблюдается только одна полоса поглощения. При комплексообразовании под действием кристаллического поля лигандов полоса $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ претерпевает смещение ($\Delta\nu$ = 29 см$^{-1}$), а полоса $^2P_{1/2}$, не меняя положения, расщепляется, что является следствием понижения симметрии координационного полиэдра Nd (III) в ГМК [18, 19]. По методу, предложенному в работе [20], для этих полос были рассчитаны параметры ковалентности связи: нефелоксетический параметр β= =1.0020 и параметр ковалентности Sinha δ=0.1996. Значения β и δ хорошо согласуются с литературными данными, полученными для комплексов неодима с другими кислородсодержащими лигандами, что позволяет говорить о незначительном ковалентном вкладе в связь металл—лиганд для $NdIn(ГФА)_6 \cdot (AN)_m$. Следует отметить, что положение максимумов полос поглощения в СДО гетерометаллического комплекса и акваиона близки, что является следствием отсутствия существенных структурных изменений ближайшего окружения иона лантанида при формировании ГМК [19].

Для определения возможности применения синтезированных гетерометаллических комплексов как прекурсоров в CVD-технологиях, были получены данные относительно их летучести и термической стабильности. Термограммы ГМК сходны между собой. На рис. 4 в качестве примера приведена термогравиграмма комплекса $ZnIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$, а в табл. 4 — результаты термического анализа для всех синтезированных гетерометаллических комплексов.

Характер термического поведения соединений $MIn(ГФА)_n \cdot (AN)_m$ аналогичен термораспаду соответствующих монометаллических β-дикетонатов. Однако у биядерных гексафторацетилацетонатов значительно расширяется интервал термостабильности. ГМК хорошо сублимируются на воздухе без разложения при температурах от 100 до 220 °C, при этом наблюдается потеря веса, которая сопровождается эндоэффектом. Разложение комплексов происходит с вы-

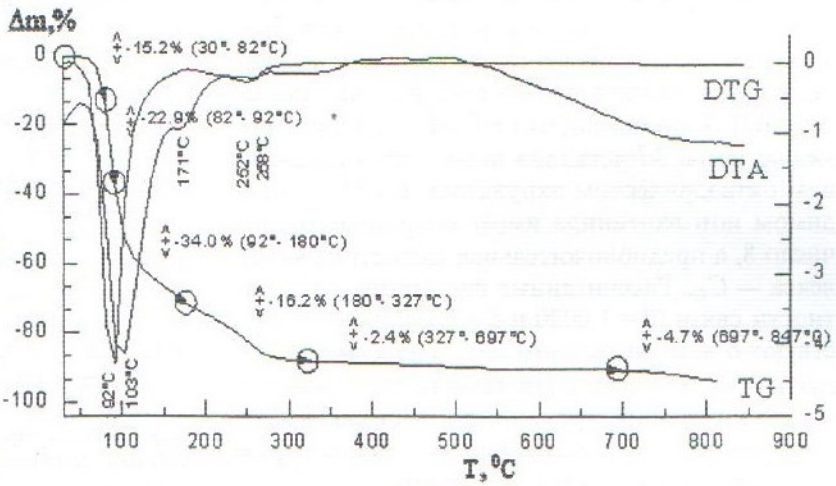


Рис. 4. Термограмма комплекса $ZnIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$.

Таблица 4

Термическая устойчивость комплексов $MIn(ГФА)_nAN_m$ (°C)

Комплекс	Десольватация	Сублимация	Разложение	ΔT*
$CoIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$	120	190	>300	110
$CuIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$	—	160	>290	130
$ZnIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$	—	100	>250	150
$NdIn(ГФА)_6 \cdot (AN)_m$	205	135	>320	180

* Температурный интервал стабильности в газовой фазе.

делением тепла, о чем свидетельствуют экзоэффекты при температурах выше 250 °C. Исходя из результатов термографического анализа, можно сделать вывод, что наиболее летучим является комплекс $ZnIn(ГФА)_5 \cdot AN$ ($t_{субл}$ = 135 °C), для комплексов $MIn(ГФА)_5 \cdot (AN)_m$ в ряду Co–Cu–Zn наблюдается уменьшение температуры сублимации, аналогичное для гидратов гексафторацетилацетонатов этих металлов [21]. Термические характеристики, полученные для гетерокомплексов, показывают, что они имеют широкий интервал стабильности в газовой фазе и низкие температуры сублимации, то есть удовлетворяют требованиям, предъявляемым к прекурсорам при получении различных металлсодержащих структур методом CVD.

ВЫВОДЫ. Синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии новые гетероядерные координационные соединения $MIn(ГФА)_n \cdot (AN)_m$. Комплексы исследованы методами ИК-, электронной спектроскопии и термического анализа. На основании данных спектральных исследований установлено, что в ГМК с кобальтом и медью ионы 3*d*-металлов находятся в искаженном октаэдрическом окружении. В ГМК с неодимом ион лантанида имеет координационное число 8, а предположительная симметрия комплекса — C_{4v}. Рассчитанные параметры ковалентности связи (β = 1.0020 и δ = 0.1996) свидетельствуют о незначительном ковалентном вкладе в связь неодим–лиганд. По данным термического анализа, все синтезированные комплексы имеют широкий интервал стабильности в газовой фазе и низкие температуры сублимации.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано метод синтезу гетероядерних гексафторацетилацетонатних комплексів, який заснований на взаємодії металевого індію, розчиненого в середовищі НГФА, і ацетонітрилу (AN) в присутності окислювача (кисню повітря) з оксидом або хлоридом перехідного металу. Синтез комплексів відбувається в м'яких умовах без використання агресивних реагентів, високих температур і спеціальної апаратури. Отримано нові гетерометалічні комплекси (ГМК) складу $InM(ГФА)_n \cdot AN_m$ (M — Co(II), Cu(II), Zn(II), Nd(III); ГФА — гексафторацетилацетон, AN — ацетонітрил). На підставі даних ІЧ-спектроскопії, ЕСП та ДТА встановлено, що в комплексах з 3*d*-металами координаційний центр Co(II) та Cu(II) має будову викривленого октаедру, а ГМК з неодимом — симетрію C_{4v} з координаційним числом Nd(III) 8. На основі співставлення термічного аналізу моно- і гетероядерних гексафторацетилацетонатів показано, що ГМК характеризуються більш широким інтервалом стабільності в газовій фазі і низькими температурами сублімації.

Ключові слова: комплекси, 3*d*-метали, неодим, індій, β-дикетони, синтез, спектри.

SUMMARY. The method of synthesis of heteronuclear hexafluoracetylacetonate complexes which is based on the interaction of the metallic indium dissolved in the hexafluoracetylaceton and acetonitrile medium in the presence of the oxidizing agent (air oxygen) with an oxide or a chloride of transition metal is suggested. The synthesis of the complexes is carried out in the soft conditions without a use of aggressive reagents, high temperatures and special equipment. Novel heterometallic complexes with the composition of $MIn(HFA)_n \cdot AN_m$ (M — Co(II), Cu(II), Zn(II), Nd(III)) were synthesized. According to IR-spectroscopy, electronic absorption spectra and differential thermal analysis, it was established that the coordination center of Co(II) and Cu(II) has the structure of distorted octahedron in the complexes with 3*d*-metals while the neodymium heterometallic complex has C_{4v} symmetry with coordination number 8 for Nd (III). Based on comparison of the thermal analysis for mono- and heteronuclear hexafluoracetylacetonate it was shown that heterometallic complexes have a wide interval of stability in a gas phase and low sublimation temperatures.

Keywords: complexes, 3*d*-metals, neodymium, β-diketones, synthesis, spectra.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шугам Е.А., Школьникова Л.М.* // Успехи химии. -1959. -**28**, № 7. -С. 889—901.
2. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Сб. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. -1982. -**16**. -С. 117—225.
3. *Kuzmina N.P., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S., Gleizes A.N.* // J. Alloys Comp. -2004. -**374**. -P. 315—319.
4. *Кузьмина Н.П., Куприянова Г.Н., Троянов С.И.* // Координац. химия. -2000. -**26**, № 5. -С. 390—395.
5. *Макаревич А.М., Кардашев С.В., Григорьев А.Н., Кузьмина Н.П.* // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 9. -С. 1577—1584.
6. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И.* // Координац. химия. -1987. -**13**, № 10. -С. 1313—1317.
7. *Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И.* // Журн. структурн. химии. -2002. -**43**, № 5. -С. 786—793.
8. *Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М., Железнова Л.И.* // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 2. -С. 77—84.
9. *Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А.* // Там же. -2006. -**72**, № 10. -С. 67—71.
10. *Прямой* синтез координационных соединений / Под ред. акад. НАН Украины В.В.Скопенко. -Киев: "Вентури", 1997.
11. *Павленко В.А., Скопенко В.В., Кокозей В.Н.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1982. -№ 10. -С. 44—46.
12. *Накамото К.* Инфракрасная спектроскопия неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. *Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. и др.* // Координац. химия. -1984. -**10**, № 4. -С. 459—465.
14. *Freedman T.B., Nixon E.R.* // Spectrochim. Acta. -1972. -**28A**, № 7. -P. 1375—1391.
15. *Волков С.В., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А.* // Координац. химия .-1979. -**5**, № 3. -С. 412—416.
16. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
17. *Ельяшевич М.А.* Спектры редких земель. -М.: Изд-во техн.-теорет. лит., 1953.
18. *Яцимирский К.Б., Давиденко Н.К., Костромина Н.А., Терновая Т.В.* // Теорет. и эксперимент. химия. -1965. -**1**, № 1. -С. 100—105.
19. *Кустов Е.Ф.* Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. -М.: Наука, 1981.
20. *Sinha Sh.P.* // Zeitschrift anorg. allgem. chem. -1977. -**434**, № 7. -P 277— 292.
21. *Гуревич М.З., Сас Т.М* // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 2. -С. 452—456.

Поступила 17.03.2016

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

УДК 544.6/621.039.542.4

В.Ф.Зинченко, Л.Ф.Кошкина, С.А.Павлинчук, А.В.Нечипоренко, П.Г.Дога

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЗАСТЫВШИХ ПЛАВОВ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ Eu(II) В СИСТЕМЕ NaCl—KCl

Изучено влияние длительного хранения на воздухе застывших плавов EuS, $EuIn_2S_4$, EuSe и $EuIn_2Se_4$ в матрице NaCl—KCl на интенсивность люминесценции в сине-голубой области спектра (430—450 нм), вызванной $5d$–$4f$-электронными переходами в ионах Eu^{2+}. Для плавов EuSe и $EuIn_2S_4$ наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции за 3.5 года. Предложено объяснение явления, основанное на учете частичной деградации внешних оболочек наноструктур халькогенидов Eu(II) в NaCl—KCl.

Ключевые слова: солевые растворы-расплавы, халькогениды европия (II), наноструктуры, люминесценция, деградация.

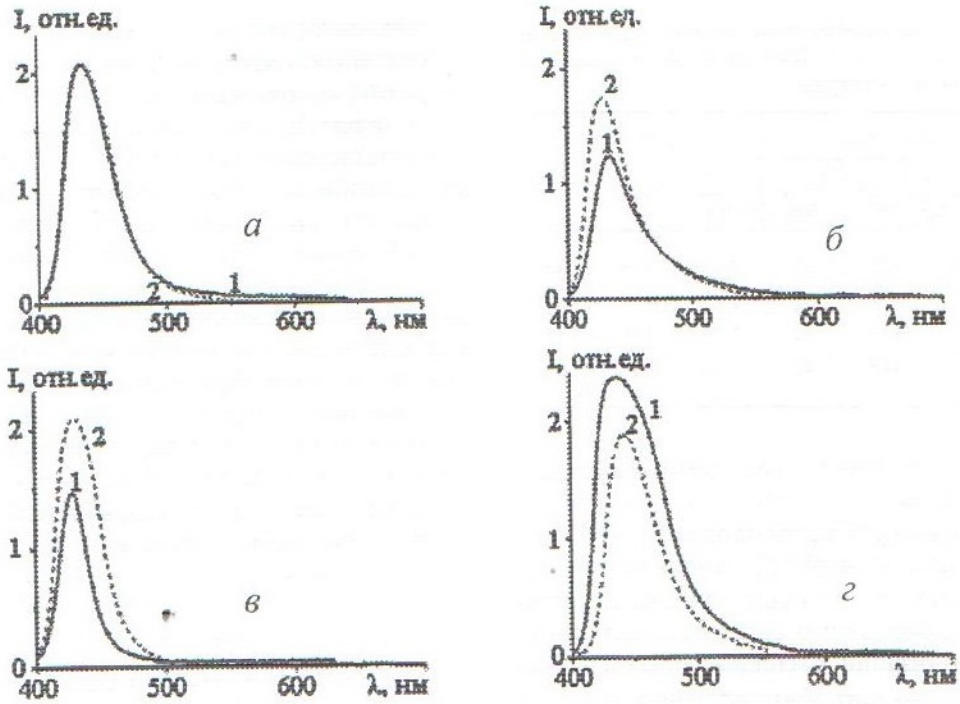
ВВЕДЕНИЕ. Ранее нами обнаружено и исследовано явление высокоинтенсивной люминесценции в сине-голубой области спектра (420—450 нм) застывших растворов-расплавов фторида [1–4] и халькогенидов [5, 6] европия (II) в системе NaCl—KCl, которые в индивидуальном виде практически не проявляют люминесценции вообще [7]. В работе [8] также изучено влияние различных газовых сред (инертный газ, воздух) при термообработке EuS и $EuIn_2S_4$ в расплаве NaCl—KCl на их оптические свойства, в частности, интенсивность люминесценции. Установлен факт значительного (EuS) либо заметного ($EuIn_2S_4$) возрастания интенсивности люминесценции, а также существенного изменения других спектральных характеристик при термообработке солевых расплавов в воздушной среде, который интерпретирован в рамках влияния окислительных процессов на растворимость в солевых расплавах.

Представляло интерес установление влияния длительного хранения на воздухе на интенсивность люминесценции застывших плавов соединений типа EuX, $EuIn_2X_4$ (X — S, Se) в NaCl—KCl. Дело в том, что ранее нами при изучении плавов EuF_2 в NaCl—KCl отмечалось некоторое снижение интенсивности их люминесценции при достаточно продолжительном хранении их на воздухе. При этом совершенно не обнаруживалось заметного проявления оранжево-красной люминесценции в диапазоне 530—680 нм за счет $4f$–$4f$-электронных переходов, свойственной ионам Eu^{3+}. Более того, повторная переплавка образцов в аналогичных условиях (то есть в инертной атмосфере) приводила к практически полному восстановлению их люминесцентных свойств до первоначального уровня.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходными образцами для исследования служили застывшие растворы-расплавы EuS, EuSe, $EuIn_2S_4$, $EuIn_2Se_4$ в NaCl—KCl, приготовленные 3,5 года назад (в 2012 году) одним из авторов данного сообщения. Образцы хранились упакованными в полиэтиленовые пакетики со струнным замком в стеклянном эксикаторе. Отобраны нерастертые плавы, имеющие максимально гомогенный, без посторонних включений вид из средних — верхних (то есть не донных) частей исходных образцов.

Спектры люминесценции записывали на автоматизированном спектрометре СДЛ-1 в диапазоне длин волн 400—650 нм. Источником возбуждения люминесценции служила ртутная лампа ДРШ-250, в которой с помощью светофильтра УФС-2 выделяли узкую полосу ($\lambda_{возб}$ = 365 нм) в УФ-диапазоне спектра. В качестве приемника вторичного излучения (люминесценции) использован фотоумножитель ФЭУ-79, сигнал с которого поступал на самописец и параллельно, через интерфейс — на компьютер. Таким образом, спектры получали как в бумажном, так и электронном вариантах. Растертый образец плава запрессовывали в кювету диаметром примерно 5 мм, на поверхность которого направляли луч возбуждающего излучения под прямым углом. Во всех случаях устанавливались одни и те же ще-

© В.Ф.Зинченко, Л.Ф.Кошкина, С.А.Павлинчук, А.В.Нечипоренко, П.Г.Дога, 2016



Спектры люминесценции образцов плавов EuS (*а*), EuSe (*б*) и $EuIn_2S_4$ (*в*), $EuIn_2Se_4$ (*г*) в NaCl—KCl, снятых: *1* — в 2015 (сплошная линия); *2* — 2012 году (пунктир).

ли диафрагмы 0.02x0.02, то есть такие же, что и при измерениях 3.5 года назад.

Как установлено, характер спектров люминесценции за весь период пребывания в воздушной среде не претерпел существенных изменений (рисунок): положение пиков на полосах люминесценции принципиально не изменилось. Сохранился даже некоторый гипсохромный сдвиг в простых халькогенидах и батохромный сдвиг в сложных халькогенидах при анионной замене S на Se. Положение полос люминесценции в сине-голубой области, как и прежде, соответствует 5*d*–4*f*-электронным переходам в ионах Eu^{2+}, причем заметных пиков излучения в оранжево-красной области, соответствующих 4*d*–4*f*-электронным переходам в Eu^{3+}, не обнаружено. Интенсивность люминесценции даже при минимальных щелях диафрагмы остается весьма высокой. Наблюдается некоторое (~на 30 %) снижение интенсивности люминесценции для образцов плавов EuSe и $EuIn_2S_4$ в NaCl—KCl. Между тем это ослабление люминесценции практически незаметно для солевого плава EuS, а для плава $EuIn_2Se_4$ даже наблюдается ее существенное усиление (приблизительно на 25 %). Во всех случаях происходит также заметное уширение полос люминесценции, то есть увеличение ширины на половинной высоте $\Delta\lambda_{1/2}$ полосы (таблица).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Процессы старения, или деградации различных систем, особенно таких ультрадисперсных (наноструктурированных) систем, как солевые плавы, не являются чем-то экстраординарным. Дело в том, что такого рода системы обладают значительным запасом поверхностной свободной энергии и лишь кинетические затруднения (кристаллическая матрица застывшего солевого плава) препятствуют ее высвобождению.

Однако у такого явления, как люминесценция наночастиц халькогенидов европия в солевом плаве, имеются определенные особенности. Частицы халькогенидов европия сами по себе не проявляют яркую сине-голубую люминесценцию [7] даже в нанодисперсном состоянии. Авторы работы [9] на примере наночастиц EuS в жидкой дисперсионной среде показали, что квантово-размерные эффекты в них могут проявляться лишь при очень малых размерах (1—2 нм и менее). Они установили, что оптические свойства таких наночастиц определяются, в первую очередь, их обо-

Спектральные характеристики плавов халькогенидов европия (II) в NaCl—KCl до и после длительного хранения на воздухе

Халькогенид	2012 год			2015 год		
	I_{max}, отн.ед.	λ_{max}, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм	I_{max}, отн.ед.	λ_{max}, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм
EuS	2.08	434	45	2.08	436	43
EuSe	2.10	431	37	1.47	428	27
$EuIn_2S_4$	1.75	428	37	1.25	435	45
$EuIn_2Se_4$	1.90	443	46	2.38	437	59

лочками, одновременно играющими роль стабилизаторов систем.

Нами выдвинуто предположение, что функционально аналогичные оболочки возникают и у наночастиц халькогенидов европия, стабилизированных в застывших солевых плавах в момент кристаллизации расплава солевой системы, когда происходит множественная кристаллизация (образование огромного числа центров кристаллизации) за счет взаимодействия растворенных в расплаве ионов Eu^{2+} и X^{2-}(X – S, Se), а также In^{3+} (для растворов–расплавов сложных халькогенидов типа $EuIn_2X_4$). После кристаллизации зародыша фазы EuX ($EuIn_2X_4$) на его поверхности начинается адсорбция родственных ионов, указанных выше. В первую очередь сорбируются ионы $[EuCl_4]^{2-}$ (в случае сложных халькогенидов — также $[InCl_4]^-$), а затем — в значительно меньшей мере и халькогенид-ионы, X^{2-}, концентрация которых в расплаве соли наименьшая [10]. Они, в силу кинетических причин, не успевают прореагировать между собой и просто закрепляются на поверхности наночастицы, обеспечивая ей дополнительную устойчивость к коагуляции. Комплексные ионы $[EuCl_4]^{2-}$, очевидно, образуются за счет вторичного взаимодействия $EuCl_2$ с KCl [11] в расплаве NaCl—KCl. Наличие ионов $[EuCl_4]^{2-}$ на поверхности наночастиц, а также в объеме солевого плава обеспечивает проявление характерных для Eu(II) оптических, в том числе люминесцентных, свойств. Возможно, остающиеся вне наночастиц, то есть в объеме солевого плава ионы Eu(II) в различных формах ($EuCl_2$, $[EuCl_4]^{2-}$, $[Eu_2Cl_5]^-$) образуют активные в плане люминесценции структуры — так называемые фазы Сузуки [12].

Понятно, что чем выше концентрация наночастиц халькогенида европия (II) и чем меньше их размеры, тем выше их суммарная поверхность и тем больше поверхностная концентрация комплексных ионов Eu(II) и их излучательная способность. Конечно, определенную роль играет и природа поверхности наночастицы и адсорбционного слоя на ней. Именно последний, очевидно, подвергается влиянию окружающей среды, а также внутри него происходит взаимодействие между частицами в процессе длительного хранения образца плава на воздухе.

Возникает вопрос, каков же характер воздействия на этот слой. В первую очередь, очевидно, следует принять во внимание такие компоненты воздушной среды, как кислород и пары воды, которые могут взаимодействовать и с Eu(II):

$$4[EuCl_4]^{2-} + O_2 \rightarrow 2EuOCl + 2[EuCl_4]^- + 6Cl^-; \quad (1)$$

$$2[EuCl_4]^{2-} + 2H_2O \rightarrow Eu(OH)_2Cl + [EuCl_4]^- + 3Cl^- + H_2\uparrow, \quad (2)$$

и с халькогенид-анионами:

$$2X^{2-} + 3O_2 \rightarrow 2XO_3^{2-}; \quad (3)$$

$$X^{2-} + 2H_2O \rightarrow H_2X\uparrow + 2OH^-. \quad (4)$$

Очевидно, указанными схемами не исчерпывается перечень реакций, обусловленных внешним воздействием.

Из внутренних факторов, которые способны уменьшать количество излучающих центров, следует отметить, в первую очередь, взаимодействие между ионами Eu(II) и X^{2-}:

$$[EuCl_4]^{2-} + X^{2-} \rightarrow EuX + 4Cl^-. \quad (5)$$

Естественно, чем выше концентрация ионов Eu(II) в исходном образце, тем слабее влияние перечисленных факторов. Действительно, при сопоставлении плавов EuS и EuSe (рисунок, *а*) видно, что люминесценция первого из них практически осталась на прежнем уровне, в отличие от EuSe. Как показывает термодинамическая оценка, растворимость сульфида европия в расплаве NaCl—KCl намного выше, чем селенида [5], что, видимо, и сказалось негативно на интенсивности люминесценции последнего. Заметный спад интенсивности люминесценции при хранении в случае плава $EuIn_2S_4$ также может

быть в какой-то степени объяснен меньшей растворимостью сложного сульфида Eu(II) по сравнению с EuS. В то же время не очень ясной является причина заметного роста интенсивности люминесценции со временем $EuIn_2Se_4$. Здесь определенную роль может играть неоднородность состава застывших солевых плавов. Косвенным подтверждением реакций (1) и (2) является определенная приподнятость кривых люминесценции образцов в диапазоне 550—650 нм, в котором должна проявляться люминесценция ионов Eu(III). Для образцов плавов, измеренных 3.5 года назад, подобной картины в спектрах люминесценции не наблюдается (практически нулевые линии).

ВЫВОДЫ Установлено, что длительная выдержка (3.5 года) в воздушной среде не сказывается кардинально на характере люминесценции застывших плавов халькогенидов европия (II) в NaCl—KCl. Ее интенсивность либо практически не изменяется (EuS), либо несколько уменьшается (EuSe, $EuIn_2S_4$), а в случае $EuIn_2Se_4$ — возрастает. Предложены возможные схемы деградации наноструктур под действием компонентов воздушной среды.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив тривалого зберігання на повітрі застиглих плавів EuS, $EuIn_2S_4$, EuSe та $EuIn_2Se_4$ у матриці NaCl—KCl на інтенсивність люмінесценції у синьо-блакитній області спектру (430—450 нм), викликаної $5d$–$4f$-електронними переходами в іонах Eu^{2+}. Для плавів EuSe та $EuIn_2S_4$ спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції за 3.5 роки. Запропоновано пояснення явища, що базується на урахуванні часткової деградації зовнішніх оболонок наноструктур халькогенідів Eu(II) у NaCl—KCl.

Ключові слова: сольові розчини–розплави, халькогеніди європію (II), наноструктури, люмінесценція, деградація.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса

SUMMARY. Influence of prolonged storage on air of stiffened melts of EuS, $EuIn_2S_4$, EuSe and $EuIn_2Se_4$ in NaCl—KCl matrix on intensity of a luminescence in blue area of a spectrum (430—450 nanometers) caused by $5d$–$4f$-electronic transitions in Eu^{2+} ions is studied. For stiffened melts of EuSe and $EuIn_2S_4$ reduction of intensity of a luminescence during 3.5 years is observed. The explanation of the phenomenon based on accounting degradation of external covers of nanostructures of Eu(II) chalcogenides in NaCl—KCl is proposed.

Keywords: salt solutions-melts, europium (II) chalcogenides, nanostructures, luminescence, degradation.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зінченко В.Ф., Стамікосто О.В., Тарасенко С.О. та ін.* // Фіз. і хім. тв. тіла. -2006. **-7**, № 3. -С. 495—500.
2. *Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Омельчук А.О., Дев'яткін С.В.* // Спец. вип. Наук. вісн. Чернівецьк. ун-ту (хімічні науки). -2008. -С. 134—136.
3. *Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Чивірева Н.О., Мєшкова С.Б.* // Фіз. і хім. тв. тіла. -2009. **-10**, № 2. -С. 406—410.
4. *Зинченко В.Ф., Нечипоренко А.В., Еремин О.Г. и др.* // Нанотехника. -2014. -№ 3. -С. 48—53.
5. *Зинченко В.Ф., Павлинчук С.А., Мешкова С.Б., Топилова З.М.* // Расплавы. -2013. -№ 6. -С. 35—41.
6. *Зинченко В.Ф., Павлинчук С.А., Мешкова С.Б., Чигринов В.Э.* // Укр. хим. журн. -2012. **-78**, № 11. -С. 26—30.
7. *Dorenbos P.* // J. Luminescence. -2003. **-104**. -P. 239—260.
8. *Нечипоренко А.В., Зинченко В.Ф., Дышлева Л.Ф. и др.* // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2015. **-20**, вып. 2 (54). -С. 16—25.
9. *Селищев А.В., Павлищук В.В.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2014. **-50**, № 1. -С. 39—45.
10. *Зинченко В.Ф., Ерёмин О.Г., Тетерин Г.А. и др.* // Расплавы. -1995. -№ 5. -С. 44—47.
11. *Коршунов Б.Г., Сафронов В.В.* Галогенидные системы. -М.: Металлургия, 1984.
12. *Mejia-Uriarte E.V., Camarillo E., Hernandez A.J. et al.* // Optic. Mater. -2005. **-27**. -P. 1316—1319.

Поступила 11.01.2016

УДК 544-971.62

В.И.Булавин, И.Н.Вьюнник

КОНВЕРСИЯ ИОНОВ ЛИОНИЯ В КАТИОНЫ ЦУНДЕЛЯ В *Н*-СПИРТАХ И В ВОДЕ

Проведено деление полученных нами результатов эксперимента по предельной молярной электрической проводимости протона в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола и в воде (литературные данные) при 278.15—328.15 К на вклады от переноса протона катионами лиония (MH^+) и Цунделя (M_2H^+, М — молекула растворителя) по гидродинамическому и прототропному механизмам. Рассчитаны термодинамические характеристики (ТДХ) ($\Delta G^0_{конв}$, $\Delta H^0_{конв}$, $\Delta S^0_{конв}$, $\Delta C^0_{p,\,конв}$, $\Delta e^0_{p,\,конв}$) конверсии ионов лиония $MH^+(L^+)$ в катионы Цунделя $M_2H^+(Z^+)$. Установлен четно-нечетный эффект изменения ТДХ в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола, который объяснен образованием в *н*-спиртах разных конформеров (транс-, гош-). Рассмотрено влияние конформаций молекулы *н*-спирта на ближнюю сольватацию.

Ключевые слова: предельная молярная электрическая проводимость, термодинамические характеристики, конверсия ионов.

ВВЕДЕНИЕ. Проблеме переноса протона в протолитических растворителях посвящено большое число исследований, выполненных на высоком научном уровне. Аномальная электрическая проводимость протона в значительной степени обусловлена его состоянием в протолитических растворителях. В отличие от обычных ионов, перенос заряда которыми осуществляется по ионмиграционному механизму, в передаче протона принимают участие, по крайней мере, две его малые сольватные формы: катионы лиония (MH^+) и Цунделя (M_2H^+, М — молекула растворителя) [1, 2]. Последние являются продуктами первичной сольватации протона и, как свидетельствуют многочисленные исследования [2—4], переносят заряд как за счет гидродинамической, так и "структурной" диффузии [5]. В зависимости от типа носителей заряда различают [1] лиониевый (прыжковый) механизм и структурную диффузию через катион Цунделя.

Обе сольватные формы протона связаны между собой лабильным равновесием (I), характеризующим их взаимную конверсию:

$$MH^+ + M_n \rightleftharpoons M_2H^+ + M_{n-1}\,. \qquad (I)$$

Факт установления подвижного равновесия (I) свидетельствует о том, что в переносе протона принимают участие обе его кластерные формы. Очевидным является и то, что направление смещения равновесия (I), как и концентрация и устойчивость малых кластерных форм, а, соответственно, и величины вкладов от их переноса зависят от внешних условий и от свойств протолитического растворителя (донорно-акцепторные, водородные связи и т.п.).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Цель настоящего исследования — расчет вкладов в предельную молярную электрическую проводимость (ПМЭП) протона от кластеров $MH^+(L^+)$ и $M_2H^+(Z^+)$, переносящих заряд по гидродинамическому и прототропному механизмам. Учету указанных вкладов уделяется мало внимания, особенно учету гидродинамической составляющей. Последняя величина в зависимости от температуры и растворителя может вносить значительный вклад [4] в общую проводимость протона. Нам известно несколько работ [1, 6], посвященных этой проблеме. Знание величины вкладов в ПМЭП протона от кластеров L^+ и Z^+, перенос которых осуществляется по двум механизмам, позволяет найти константу равновесия (конверсии) (I).

При расчете вкладов от протонного переноса (ПП) кластерами MH^+ и M_2H^+ использовали собственные результаты экспериментов по ПМЭП протона в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола [4, 7, 8] и литературные данные [9] — в воде при 278.15—328.15 К. В основу расчета нами положены следующие предпосылки и уравнения. Принимая, что в предельно разбавленных спиртовых и водных растворах, содержащих избыточные протоны, перенос заряда реализуется за счет ионов лиония и Цунделя, в каче-

© В.И.Булавин, И.Н.Вьюнник, 2016

Таблица 1

Молярные доли (q) вкладов в суммарную ПМЭП протона в n-спиртах и в воде

T, K	$\lambda_i^0(L^+)\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$	$\lambda_i^0(Z^+)\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$	$q(L^+)$	$(1-q)(Z^+)$	$\lambda_i^0(L^+)\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$	$\lambda_i^0(Z^+)\cdot10^4$, См·м^2·моль$^{-1}$	$q(L^+)$	$(1-q)(Z^+)$
	Метанол				Этанол			
278.15	61.3	49.4	0.554	0.446	24.6	18.5	0.570	0.430
288.15	71.1	56.8	0.556	0.444	29.6	23.1	0.561	0.439
298.15	80.7	51.7	0.559	0.441	35.6	28.3	0.557	0.443
308.15	91.8	73.3	0.556	0.444	42.0	34.5	0.549	0.451
318.15	101.0	82.0	0.552	0.448	49.5	41.6	0.543	0.457
328.15	111.4	90.4	0.552	0.448	57.4	49.7	0.536	0.464
	n-Пропанол				n-Бутанол			
278.15	11.8	8.4	0.584	0.416	8.0	5.4	0.597	0.403
288.15	15.3	10.7	0.588	0.412	10.5	6.9	0.603	0.397
298.15	19.5	13.3	0.594	0.406	13.7	9.4	0.593	0.407
308.15	23.8	16.1	0.597	0.403	17.1	12.0	0.587	0.413
318.15	29.4	19.7	0.599	0.401	22.0	15.9	0.581	0.419
328.15	35.3	23.5	0.600	0.400	26.9	19.7	0.577	0.423
	n-Пентанол				Вода			
278.15	5.3	3.7	0.589	0.411	72.6	177.8	0.290	0.710
288.15	7.4	5.0	0.597	0.403	95.9	204.7	0.319	0.581
298.15	10.2	6.6	0.607	0.393	120.9	228.5	0.346	0.654
308.15	13.2	8.6	0.605	0.395	147.8	248.5	0.373	0.627
318.15	16.8	10.7	0.611	0.389	174.6	266.4	0.396	0.604
328.15	20.7	13.0	0.615	0.385	202.9	280.3	0.420	0.580

стве расчетного нами было выбрано следующее уравнение:

$$D_i^0(L_{sum}^+ + Z_{sum}^+) = qD_i^0(L_{sum}^+) + (1-q)D_i^0(Z_{sum}^+) =$$
$$= qATl_1^2\exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) + (1-q)ATl_2^2\exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right), \quad (1)$$

где D_i^0 — коэффициент диффузии частицы; q и $(1-q)$ — молярная доля ионов лиония и Цунделя в перенос протона соответственно; $E_{a1,2}$ — энергия активации переноса протона ионами лиония (1) или Цунделя (2); $l_{1,2}$ — длина переноса протона соответственно ионами лиония (1) и Цунделя (2); $A = k/6h$; k и h — постоянные Больцмана и Планка соответственно. Выражения подобного типа используются достаточно широко для представления экспериментальных данных экспоненциальным рядом [1, 3, 10]. При расчетах предполагали, что $E_{a2} = E_{a1} + H$. Здесь H — подгоночный параметр, имеющий смысл разности между энергиями активации E_{a2} и E_{a1}. Для нахождения неизвестных параметров $E_{a1,2}$ и $l_{1,2}$ к уравнению (1) присоединили выполнение условий:

$$l_2 = l_1^2 + l_2^2; \quad (2)$$

$$l_1 = ml; \quad (3)$$

$$E_{a1} = \Delta H_{исп}/n, \quad (4)$$

где $\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения растворителя; m, n — безразмерные подгоночные параметры. Уравнения (2) и (4) взяты из работы [3]. Величины E_a и l — энергия активации и длина суммарного переноса протона катионами лиония и Цунделя ($L_{сум}^+ + Z_{сум}^+$) в уравнениях (2) и (6) определяли из экспериментальных данных о ПМЭП протона по уравнениям (4)—(6) [3]:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z|F^2}\lambda_i^0; \quad (5)$$

$$D_i^0 = ATl^2\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (6)$$

Корректность уравнения (5) в бесконечно разбавленных растворах электролитов подтверждена многочисленными экспериментами [3, 11]. Значения энтальпий испарения растворителей ($\Delta H_{исп}$) брали из работ [12, 13].

Нахождение параметров $E_{a1,2}$, $l_{1,2}$ и q является решением переполненной системы нелинейных уравнений, записанных для различных температур. Наиболее надежным статистическим методом решения системы уравнений (1)—(3) являтся нелинейный метод наименьших квадратов (МНК). Нахождение решения в МНК сводится к нахождению минимума суммы квадратов отклонений. Для этой цели использовали итерационный метод Ньютона [14].

В табл. 1 приведены доли (q) вкладов в суммарную ПМЭП протона $\lambda_0\left(\sum_{i=1}^{2} M_x H^+\right)$ от переноса катионами лиония ($q(L^+)$) и Цунделя ($(1-q)(Z^+)$) в *н*-спиртах и в воде, вычисленных по уравнениям (1)—(6). Среднеквадратичные погрешности S^2 вычисления этих вкладов найдены по уравнению [15]:

$$S^2 = \frac{(Y_{\text{расч}} - Y_{\text{эксп}})^2}{N-2}, \qquad (7)$$

где $Y_{\text{расч}}$ — рассчитанные по уравнениям (1)—(6) суммарные величины отдельных вкладов от ионов лиония и Цунделя в ПМЭП протона ($\lambda_i^0(L^+) + (\lambda_i^0(Z^+))$. Значения погрешности S^2 для различных спиртов-растворителей следующие: $S^2 \cdot 10^{10}$ ($м^2/с$) в метаноле равна 0.26, этаноле — 1.50, *н*-пропаноле — 0.20, *н*-бутаноле — 0.22, *н*-пентаноле — 0.29, в воде — 5.60.

По полученным данным были оценены величины констант равновесия (I) (в дальнейшем конверсии катионов лиония в катионы Цунделя):

$$K_{\text{конв}} = \frac{q}{1-q}, \qquad (8)$$

которые приведены в табл. 2.

На основании анализа изменения $K_{\text{конв}}$ при переходе от спирта к спирту установлена интересная закономерность:

$$K_{\text{конв}}(C_2H_5OH) > K_{\text{конв}}(C_3H_7OH) <$$
$$< K_{\text{конв}}(C_4H_9OH) > K_{\text{конв}}(C_5H_{11}OH).$$

Из полученных данных о константах конверсии были рассчитаны термодинамические характеристики (ТДХ) ($\Delta G^0_{\text{конв}}$, $\Delta H^0_{\text{конв}}$, $\Delta S^0_{\text{конв}}$) конверсии ионов лиония в катионы Цунделя. Изменение энергии Гиббса процесса конверсии рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G^0_{\text{конв}} = -RT \ln K_{\text{конв}}. \qquad (9)$$

Изменение энтропии конверсии находили

Таблица 2

Константы конверсии ионов лиония в катионы Цунделя в *н*-спиртах и в воде

T, K	$K_{\text{конв}}$					
	Метанол	Этанол	*н*-Пропанол	*н*-Бутанол	*н*-Пентанол	Вода
278.15	0.81	0.75	0.71	0.68	0.70	2.45
288.15	0.78	0.78	0.69	0.69	0.65	2.13
298.15	0.79	0.80	0.67	0.70	0.65	1.88
308.15	0.78	0.82	0.68	0.71	0.64	1.68
318.15	0.78	0.84	0.67	0.72	0.64	1.53
328.15	0.77	0.87	0.67	0.73	0.64	1.39

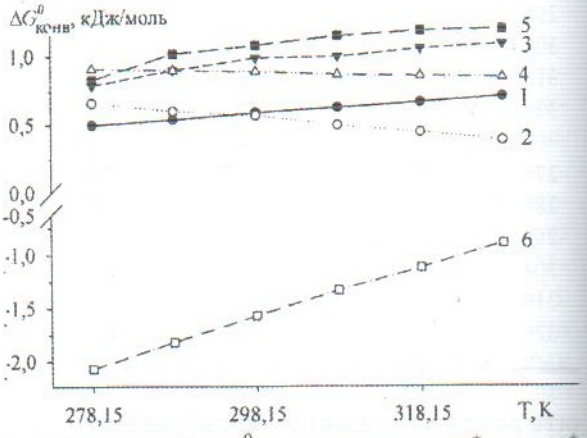


Рис. 1. Зависимость $\Delta G^0_{\text{конв}}$ конверсии MH^+ в M_2H^+ от температуры в *н*-спиртах и в воде (*6*): *1* — метанол; *2* — этанол; *3* — пропанол; *4* — бутанол; *5* — пентанол.

дифференцированием по температуре аналитической зависимости $\Delta G^0_{\text{конв}} = f(T)$ (рис. 1). Для получения последней значения $\Delta G^0_{\text{конв}}$ были аппроксимированы полиномом 2-й степени относительно температуры:

$$\Delta G^0_{\text{конв}} = A_0 + A_1 T + A_2 T^2. \qquad (10)$$

При выборе аппроксимирующей функции руководствовались следующими условиями: сумма квадратов отклонений рассчитанных величин по уравнению (9) от значений полинома (10) при тех же температурах минимальна. Коэффициент корреляции был не ниже 0.99.

Для вычисления изменения энтропии ($\Delta S^0_{\text{конв}}$) использовали уравнение:

$$\Delta S^0_{\text{конв}} = -\frac{\partial \Delta G^0_{\text{конв}}}{\partial T} = -A_1 - 2A_2 T. \qquad (11)$$

Таблица 3

Значения $\Delta G^0_{\text{конв}}$, $\Delta H^0_{\text{конв}}$, $-T\Delta S^0_{\text{конв}}$ и $\Delta S^0_{\text{конв}}$ в *н*-спиртах и в воде

T, К	Метанол	Этанол	*н*-Пропанол	*н*-Бутанол	*н*-Пентанол	Вода
			$\Delta G^0_{\text{конв}}$, кДж/моль			
278.15	0.50	0.66	0.79	0.91	0.83	–2.07
288.15	0.54	0.60	0.90	0.90	1.02	–1.82
298.15	0.59	0.57	0.99	0.89	1.08	–1.57
308.15	0.63	0.50	1.00	0.87	1.15	–1.33
318.15	0.67	0.45	1.06	0.86	1.19	–1.12
328.15	0.71	0.39	1.09	0.85	1.20	–0.89
			$\Delta H^0_{\text{конв}}$, кДж/моль			
278.15	–0.71	1.97	–2.18	1.22	–3.45	–9.33
288.15	–0.69	2.04	–1.63	1.23	–2.48	–9.04
298.15	–0.68	2.10	–1.06	1.24	–1.49	–8.74
308.15	–0.66	2.17	–0.46	1.25	–0.46	–8.42
318.15	–0.64	2.24	0.15	1.26	0.60	–8.10
328.15	–0.62	2.31	0.78	1.28	1.69	–7.77
			$-T\Delta S^0_{\text{конв}}$, кДж/моль			
278.15	1.21	–1.31	2.97	–0.31	4.28	7.26
288.15	1.23	–1.44	2.52	–0.34	3.50	7.22
298.15	1.26	–1.53	2.05	–0.35	2.57	7.17
308.15	1.28	–1.67	1.47	–0.38	1.61	7.09
318.15	1.31	–1.79	0.91	–0.41	0.60	6.98
328.15	1.33	–1.92	0.31	–0.43	–0.49	6.87
			$\Delta S^0_{\text{конв}}$, кДж/моль			
278.15	–4.35	4.73	–10.7	1.13	–15.4	–26.1
288.15	–4.29	4.95	–8ю74	1.16	–12.0	–25.1
298.15	–4.22	5.18	–6.79	1.20	–8.65	–24.0
308.15	–4.16	5.40	–4.83	1.24	–5.27	–23.0
318.15	–4.10	5.63	–2.88	1.27	–1.88	–22.0
328.15	–4.04	5.85	–0.92	1.31	1.51	–20.9

Изменение энтальпии конверсии (I) вычисляли по уравнению:

$$\Delta H^0_{\text{конв}} = \Delta G^0_{\text{конв}} + T\Delta S^0_{\text{конв}}. \qquad (12)$$

Величины $\Delta G^0_{\text{конв}}$, $\Delta H^0_{\text{конв}}$, $\Delta S^0_{\text{конв}}$, рассчитанные по уравнениям (9)—(12), представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из табл. 3 видно, что при исследованных температурах величины изменения энергии Гиббса конверсии MH^+ в M_2H^+ в воде имеют отрицательные значения, а в *н*-спиртах — положительные. Конверсия в воде — самопроизвольно протекающий процесс с выделением энергии, что связано с дольватацией иона H_3O^+ за счет образования Н-связи с молекулой воды. В соответствии с уравнением (12) величина $\Delta G^0_{\text{конв}}$ во всех растворителях определяется энтальпийной ($\Delta H^0_{\text{конв}}$) и энтропийной ($-T\Delta S^0_{\text{конв}}$) составляющими. Знак $\Delta G^0_{\text{конв}}$ в воде и *н*-спиртах с четным числом атомов углерода в молекуле *н*-спирта определяется преобладающим влиянием $\Delta H^0_{\text{конв}}$, в то время как в *н*-спиртах с нечетным их числом в молекуле *н*-спирта — энтропийной составляющей.

По полученным в работе величинам энтальпийной ($\Delta H^0_{\text{конв}}$) и энтропийной ($-T\Delta S^0_{\text{конв}}$) составляющих изменения энергии Гиббса конверсии (I) были рассчитаны их температурные коэффициенты (ТК). Расчет последних сводился к нахождению первой производной по температуре от $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $-T\Delta S^0_{\text{конв}}$. Для нахождения ТК экспериментальные величины $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $-T\Delta S^0_{\text{конв}}$ описывали полиномом 2-й степени типа уравнения (12). Дифференцированием последнего по температуре по методике [16] находили изменение теплоемкости ($\Delta C^0_{p,\text{ конв}}$) и энтротеплоемкости ($\Delta e^0_{p,\text{ конв}}$) процесса конверсии (I):

$$\Delta C^0_{p,\text{ конв}} = \frac{\partial \Delta H^0_{\text{конв}}}{\partial T}; \qquad (13)$$

$$\Delta e^0_{p,\text{ конв}} = \frac{\partial(-T\Delta S^0_{\text{конв}})}{\partial T}. \qquad (14)$$

Найденные величины $\Delta C^0_{p,\text{ конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{ конв}}$ конверсии (I) представлены в табл. 4. Они характеризуют скорость изменения с температурой $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $-T\Delta S^0_{\text{конв}}$.

С повышением температуры величины $\Delta G^0_{\text{конв}}$ растут в воде и *н*-спиртах с нечетным числом атомов углерода в молекуле, а в *н*-спиртах с четным их числом падают (рис. 1). При этом $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $\Delta S^0_{\text{конв}}$ в воде и *н*-спиртах в исследованном интервале температур не остаются постоянными и с ростом температуры растут. Обращает на себя внимание тот факт, что величины $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $\Delta S^0_{\text{конв}}$ являются знакопеременными. Они отрицательны в воде и *н*-спиртах с нечетным числом атомов углерода в молекуле *н*-спирта и положительны в *н*-спиртах с четным их числом в молекуле. Исключение составляют *н*-пропанол и *н*-пентанол. В этих спиртах при повышении температуры знак $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $\Delta S^0_{\text{конв}}$ меняется с отрицательного на положительный (табл. 4).

Таким образом, считая ион лиония части-

Таблица 4

Величины $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$ конверсии (I) в *н*-спиртах и в воде

T, К	Метанол	Этанол	*н*-Пропанол	*н*-Бутанол	*н*-Пентанол	Вода
			$\Delta C^0_{p,\text{конв}}$, Дж/(К·моль)			
278.15	1.4	6.4	54.3	0.7	94.9	28.8
288.15	1.6	6.6	56.3	0.9	98.1	29.8
298.15	1.7	6.7	58.3	1.1	101.2	30.8
308.15	1.8	6.8	60.3	1.2	104.3	31.8
318.15	2.0	7.0	62.3	1.4	107.5	32.8
328.15	2.1	7.1	64.3	1.6	110.6	33.8
			$\Delta e^0_{p,\text{конв}}$, Дж/(К·моль)			
278.15	2.5	–11.0	–43.5	–2.1	–79.0	–2.6
288.15	2.4	–11.5	–47.5	–2.2	–85.7	–4.7
298.15	2.4	–11.9	–51.5	–2.4	–92.4	–6.84
308.15	2.3	–12.3	–55.4	–2.5	–99.1	–8.9
318.15	2.2	–12.8	–59.4	–2.6	–105.8	–11.0
328.15	2.1	–13.2	–63.4	–2.7	–112.4	–13.1

цей, способной образовывать Н-связь с молекулой воды, процесс конверсии иона лиония в катион Цунделя следует рассматривать как результат перехода молекулы растворителя из связанного состояния в растворителе на вакансию в первичной сольватной оболочке (ПСО) иона лиония. С этой точки зрения отрицательное значение $\Delta H^0_{\text{конв}}$ свидетельствует о преобладающем вкладе от взаимодействия ион—молекула (И–М) по сравнению с взаимодействием между молекулами растворителя (М–М). Аналогично изменению $\Delta H^0_{\text{конв}}$ энтропийная составляющая включает, с одной стороны, упорядочение в ПСО, а с другой — разупорядочивание в растворителе, связанное с высвобождением его отдельных молекул. В целом увеличение упорядоченности ($\Delta S^0_{\text{конв}} < 0$) (разупорядоченности ($\Delta S^0_{\text{конв}} > 0$)) структуры в процессе конверсии связано с преобладающим влиянием от И–М- или от М–М-взаимодействия.

Наиболее интересным и несколько неожиданным результатом, вытекающим из анализа ТДХ конверсии (I), является их пилообразное изменение в гомологическом ряду *н*-спиртов (рис. 2). Обнаруженное пилообразное изменение ТДХ конверсии ($\Delta G^0_{\text{конв}}$, $\Delta H^0_{\text{конв}}$, $\Delta S^0_{\text{конв}}$, $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$, $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$) иона лиония в катион Цунделя подтверждает отмеченный в литературе [17] четно-нечетный эффект или альтернацию в изменении энергии сольватированного электрона E_{max}, а также интенсивности Y_1 узкой компоненты углового спектра γ-квантов, возникающих при аннигиляции позитронов в гомологическом ряду спиртов. Подобная закономерность, называемая в органической химии осцилляцией [18], проявляется на многих свойствах в различных гомологических рядах соединений. Явление альтернации обычно обнаруживают с помощью чувствительных методов спектроскопии [19—26]. Природа явления альтернации окончательно не выяснена, а предлагаемые объяснения базируются на качественных моделях, которые не позволяют дать адекватное его описание.

По нашему мнению, альтернация в изменении ТДХ конверсии (I) связана с поворотной изомерией. Такое же мнение было высказано и авторами работы [17].

Многочисленными исследованиями [19—26] установлено, что *н*-спирты, начиная с этанола, образуют поворотные транс- и гош-конформеры. В транс-конформерах группа ОН находится в одной плоскости с углеводородным скелетом молекулы *н*-спирта, а в гош-конформерах она повернута к нему под углом 120° [19]. В основном электронном состоянии конформеры находятся в равновесии, они различаются геометрией расположения ядер атомов, близки между собой по энергии и легко переходят друг в друга. Различная пространственная ориентация отдельных фрагментов молекулы в транс- и гош-конформерах, безусловно, отражается на энергии взаимодействия с ионами и молекулами в растворе, а следовательно, находит отклик и на его свойствах. Количественной характеристикой стабильности того или иного конформера является

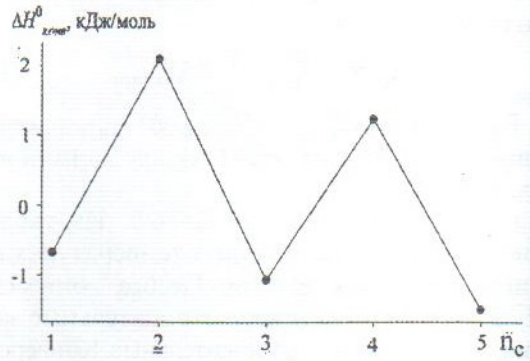


Рис. 2. Зависимость $\Delta H^0_{\text{конв}}$ от числа атомов углерода (n_C) в молекуле *н*-спирта при 298.15 К.

энергетический барьер между ними. Сведения об устойчивости какой-либо из форм, имеющиеся в литературе [20, 21, 24], не систематизированы, а в ряде случаев являются противоречивыми.

Используя собственные данные по ТДХ конверсии (I) ($\Delta G^0_{\text{конв}}$, $\Delta H^0_{\text{конв}}$, $\Delta S^0_{\text{конв}}$, $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$, $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$) в *н*-спиртах от метанола до *н*-пентанола и литературные данные по исследованию колебательных спектров, а также по результатам теоретических расчетов методом ab initio [20—26], мы пришли к выводу, что в *н*-спиртах с четным числом атомов углерода в молекуле (C_2, C_4) преобладают транс-конформеры, а в *н*-спиртах с нечетным их числом (C_3, C_5) — гош-конформеры. Заметим, что обнаруженные осцилляции проявляются на свойствах растворов, содержащих положительно сольватированный в *н*-спиртах ион лиония. Последний образуется за счет специфической сильно поляризованной [27] донорно-акцепторной связи между протоном и молекулой спирта. Как показывают результаты нашего исследования, специфика этого взаимодействия определяется не только особенностями протона, но и геометрическим расположением атомов в молекулах-конформерах *н*-спиртов. Последние обусловливают альтернации в изменении $K_{\text{конв}}$ ($\Delta G^0_{\text{конв}}$, $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$, $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$) и знакопеременность $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $\Delta S^0_{\text{конв}}$ в гомологическом ряду спиртов. Альтернирующий характер изменения $K_{\text{конв}}$ ($\Delta G^0_{\text{конв}}$) чувствителен к изменению температуры. Четкость четно-нечетного эффекта при понижении температуры нарушается и при температуре 278.15 К отсутствует. Эта закономерность четко выполняется на изменении $K_{\text{конв}}$ ($\Delta G^0_{\text{конв}}$) только при 288.15—328.15 К.

Из анализа рассчитанных величин $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$ установлены закономерности:

– Величины $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$ в воде и *н*-спиртах, кроме метанола, противоположны по знаку: $\Delta C^0_{p,\text{конв}} > 0$, а $\Delta e^0_{p,\text{конв}} < 0$; в метаноле $\Delta C^0_{p,\text{конв}} > 0$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}} > 0$.

– Изменение энтропии процесса конверсии определяется в соответствии с уравнением (15) [16] конкурирующим влиянием изменения $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$:

$$-\Delta S^0_{\text{конв}} = \Delta C^0_{p,\text{конв}} + \Delta e^0_{p,\text{конв}}. \qquad (15)$$

Таким образом, скорость изменения с температурой $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $-T\Delta S^0_{\text{конв}}$ существенно различна в *н*-спиртах с преобладанием транс- и гош- конформеров и по абсолютной величине, и по знаку.

– Обращает на себя внимание тот факт, что найденные величины $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$ процесса конверсии (I) относительно малы по абсолютной величине и незначительно изменяются с температурой в *н*-спиртах с преобладанием трансконформеров и значительны по абсолютной величине и существенно изменяются с температурой в *н*-спиртах с преобладанием гош-конформеров. Этот факт можно связать с различной геометрией отдельных молекул-конформеров, определяющей различный тип межмолекулярных взаимодействий в них. Разное расположение ядер атомов в молекулах-конформерах *н*-спиртов несомненно отражается на характере межмолекулярного взаимодействия и типе образуемых ассоциатов. Рассматривая ассоциативно-диссоциативный процесс в протолитическом растворителе как одну из стадий двухстадийного процесса конверсии (I) допустим, что в *н*-спиртах с преобладанием транс-конформеров расположение в одной плоскости и группы ОН и углеводородного радикала будет способствовать образованию циклических ассоциатов. Наше предположение подтверждается данными [16] о возможности образования в метаноле циклических тримеров и тетрамеров, а в остальных *н*-спиртах — циклических димеров. С другой стороны, указанная геометрия молекулы *н*-спирта, в отличие от гош-конформации, удобна и для образования трехмерной слоистой сетки, в пределах которой формируются циклические димеры с Н-связями, а между ними имеют место ван-дер-ваальсовские взаимодействия [28]. Незначительное увеличение с ростом температуры эндотермичности $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ в *н*-спиртах с четным числом атомов углерода в молекуле является доказательством образования довольно прочных молекулярных структур, обусловливающих эндотермичность процесса конверсии (I) ($\Delta H^{0>}_{\text{конв}}0$) и незначительную экзотермичность энтропийного фактора ($-T\Delta S^0_{\text{конв}}$).

Повышение абсолютных значений $\Delta C^0_{p,\text{конв}}$ и $\Delta e^0_{p,\text{конв}}$ процесса конверсии (I) в *н*-спиртах с преобладанием гош-конформеров и существенное их изменение с температурой связано с образованием в этих *н*-спиртах цепочечных ассоциатов, которые являются менее прочными образованиями, что обусловливает экзотермичность процесса конверсии (I) ($\Delta H^0_{\text{конв}} < 0$) и преобладающую эндотермичность энтропийного фактора (табл. 3).

Интересным оказалось соотносительное расположение политерм $\Delta S^0_{\text{конв}}$, $\Delta H^0_{\text{конв}}$ и $-T\Delta S^0_{\text{конв}}$ для *н*-спиртов с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Для этой группы *н*-спиртов угловой коэффициент политерм с ростом числа атомов углерода растет, а кривые претерпевают обращение в области температур ~308—313 К. В

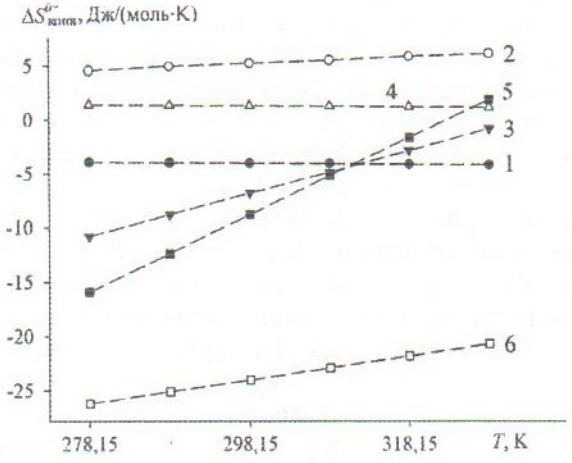


Рис. 3. Зависимость конверсии ($\Delta S^{0*}_{\text{конв}}$) MH^+ в M_2H^+ от температуры в *н*-спиртах и воде (*б*): *1* — метанол; *2* — этанол; *3* — пропанол; *4* — бутанол; *5* — пентанол.

качестве примера на рис. 3 приведены политермы изменения энтропии конверсии (I) иона лиония в катион Цунделя. Соответствующая этой области температур точка инверсии является изоэнтропийной. В этой точке изменение $\Delta S^0_{\text{конв}}$ не зависит от *н*-спирта с нечетным числом атомов углерода в его молекуле. Последнее, по-видимому, свидетельствует о том, что в *н*-спиртах с преобладанием гош-конформеров в процессе конверсии (I) существенная роль принадлежит реакционному центру молекулы — группе ОН, а роль углеводородного радикала сведена к минимуму. В этой группе *н*-спиртов знак $\Delta G^0_{\text{конв}}$ определяется энтропийной составляющей, что свидетельствует о значительных структурных превращениях. Относительно более упорядоченные молекулярные структуры в *н*-пентаноле по сравнению с *н*-пропанолом до точки инверсии становятся после нее более неупорядоченными. Причиной этому является разрушение Н-связей между молекулами цепочечных димеров и образование более мобильных мономерных молекул. Согласно данным работы [29] их концентрация тем больше, чем длинее углеводородный радикал молекулы *н*-спирта.

Таким образом, в качестве основной причины четно-нечетного эффекта в *н*-спиртах следует рассматривать факт поворотной изомерии и его влияние на ближнюю сольватацию заряженных частиц $A^{+(-)}$ (протон, электрон и позитрон). Протон, электрон и позитрон являются своего рода индикаторами, чувствительными к геометрии молекул растворителя и к влиянию последней на их сольватацию. Поскольку все три частицы дают один и тот же результат относительно явления альтернации в гомологическом ряду *н*-спиртов, можно полагать, что механизм первичной сольватации будет для них одинаковым. Подобно протону каждая из рассматриваемых заряженных частиц может координировать не больше двух молекул *н*-спирта. При этом позитрон координирует молекулы растворителя аналогично протону через атом кислорода (О), а в случае электрона координация происходит через атом водорода группы ОН *н*-спирта.

Схематически образование первичной сольватной оболочки заряженной частицы $A^{+(-)}$ можно представить как $A^{+(-)}+M \rightarrow MA^+(MA^-) \rightarrow M_2A^+(M_2A^-)$.

Факт образования сольватированного двумя молекулами растворителя электрона M_2A^- (R–O–H...$\bar{e}$...H–O–R) не противоречит современным представлениям о химической связи и подтверждается известными фактами, например, образованием одноэлектронной двухцентровой связи в молекулярном ионе H_2^+. В результате такой координации формируются динамически нестабильные структуры, в которых происходит быстрая смена молекул растворителя в ПСО рассматриваемой частицы $A^{+(-)}$. Все три частицы обладают рядом специфических особенностей (высокодинамичны, кинетически нестабильны, оказывают на молекулы протолитического растворителя сильное поляризующее действие). Очевидным является тот факт, что оказываемое заряженными частицами на различные конформеры поляризующее действие будет различным, что и проявляется в эксперименте. Механизм ближней сольватации этих частиц обусловлен $A^{+(-)}$ — М- и М–М-взаимодействиями в растворе.

РЕЗЮМЕ. З одержаних нами результатів з граничної молярної електричної провідності протона в *н*-спиртах від метанолу до *н*-пентанолу та у воді (

тературні дані) при 278.15—328.15 K визначені внески від переносу протона катіонами ліонія (MH^+) і Цунделя (M_2H^+, M — молекула розчинника) по гідродинамічному і прототропному механізмам. Розраховано термодинамічні характеристики (ТДХ) конверсії іонів MH^+ у M_2H^+. Встановлено парно-непарний ефект зміни ТДХ в *н*-спиртах від метанолу до *н*-пентанолу, що пояснено утворенням в *н*-спиртах різних конформерів (транс- і гош). Розглянуто вплив конформерів молекул *н*-спирту на ближню сольватацію.

Ключові слова: гранична молярна електрична провідність, термодинамічні характеристики, конверсія іонів.

SUMMARY. On the basis of own data on limiting molar electrical conductivity of proton in primary alcohols from methanol to *n*-pentanol and in water (published data) at 278.15—328.15 K the contributions in proton transfer by lionium (MH^+) and Zundel (M_2H^+, M — solvent molecule) ions by the hydrodynamic and prototropic mechanisms and thermodynamic characteristics (TDC) of conversion of lionium ions to Zundel cations has been calculated. The main result of thermodynamic analysis of this process is the establishment of even-odd effect of a change of TDC in a series of alcohols from methanol up *n*-pentanol, which is explained on the basis of ideas about trans- and gauche-conformers of primary alcohols.

Keywords: molar electrical conductivity, thermodynamic characteristics, conversion of ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Spohr E., Ulstrup J.* // J. Phys. Chem. B. -2003. -**107**, № 15. -P. 3351—3366.
2. *Иванов А.А.* // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 12. -С. 2081—2097.
3. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. -М.: Мир, 1976.
4. *Булавин В.И. Вьюнник И.Н.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 4. -С. 84—91.
5. *Eigen M.* // Angev. Chem. -1963. -**75**, № 12. -P. 489—508.
6. *Gierer A., Wirtz K.* // Annalen der Physik. -1949. -**441**, № 1. -S. 257—309.
7. *Булавін В.І., В'юник І.М., Берегова Н.П.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 52—55.
8. *Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Краматенко А.В.* // Вісн. Харьків. націон. ун-ту. -2006. Хімія. -№ 731. -Вип. 14 (37). -С. 201—205.
9. *Краткий* справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равдель, А.М.Пономарева. -Изд-во Спец. лит., 1983.
10. *Мельниченко Н.А.* // Журн. физ. химии. -2006. -**80**, № 9. -С. 1603—1609.
11. *Методы* измерения в химии/ Под ред. Э.Егера, А.Залкинда. -М.: Мир, 1977. -Т. 2.
12. *Шиманский Ю.И.* // Журн. физ. химии. -1958. -**32**, № 8. -С. 1893—1899.
13. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. 5-е изд. испр. и доп. -Киев: Наук. думка, 1987.
14. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. -М.: Мир, 1975.
15. *Зейдель А.Н.* Элементарные оценки ошибок измерения (3-е изд.). -М.: Книга по Требованию, 2013.
16. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. -Л.: Химия, 1984.
17. *Степанов Петр С., Степанов Павел С., Бяков В.М.* // Химия высоких энергий. -2002. -**36**, № 6. -С. 1—5.
18. *Райд К.* Курс физической органической химии. -М.: Мир, 1972. -С. 125.
19. *Татевский В.М.* Строение молекул. -М.: Химия, 1977. -С. 191.
20. *Fruwert J., Hanschman G., Geiseler G.* // Z. Phys. Chem. (DDR). -1965. -**228**, № 3/4. -S. 277—279.
21. *Senent M.L., Smeyers Y.G.* // J. Chem. Phys. -2000. -**112**, № 13. -P. 5809—5819.
22. *Pople J.F., Radom L., Hekre W.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1971. -**93**, № 2. -P. 289—300.
23. *Abdurachmanow A.A., Rahimova R.A., Imanov L.M.* // Phys. Lett. A. -1970. -**32**, № 2. -P. 123—124.
24. *Дорошенко И.Ю., Погорелов В.Е., Пицевич Г.А., Шаблинскас В.* Кластерная структура жидких спиртов. Исследование методами колебательной спектроскопии. -Saarbrücken: LAP LAMBERT Academ. Publ., 2012.
25. *Ohno K., Yoshide H., Watanabe H. et al.* // J. Phys. Chem. -1994. -**98**, № 28. -P. 6924—6930.
26. *Heufer K.A., Saratky M., Curran et al.* // Energy and Fuel. -2012. -**26**, № 11. -P. 6678—6685.
27. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.: Мир, 1972.
28. *Тарасов В.В., Понедельникова Е.Г.* // Докл. АН СССР, 1954. -**96**, № 4. -С. 789—791.
29. *Малышев В.И., Шишкина М.В.* // Журн. эксперимент. и теор. физики. -1950. -**20**, № 4. -С. 297—303.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

Поступила 21.03.2016

УДК 546.(185+650)

Д.В.Кисельов, К.В.Теребіленко, М.С.Слободяник

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ К/Р У ФОСФАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВАХ НА УТВОРЕННЯ ФОСФАТІВ ЛАНТАНУ

Досліджено особливості кристалізації фосфатів у розчинах-розплавах системи K—La—P—Mo—O та встановлено області формування $LaPO_4$ та $K_3La(PO_4)_2$ за допомогою рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії. Новий подвійний фосфат кристалізується у моноклинній сингонії, пр.гр. $P2_1/m$, $a = 9.632(1)$, $b = 5.66(1)$, $c = 7.514(1)$ Å, $\beta = 90.55(1)^\circ$, $V = 409.62(2)$ Å^3. Для бінарних розрізів KPO_3—$K_2Mo_2O_7$, KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$ та $K_4P_2O_7$—K_2MoO_4 вивчено кислотно-основні рівноваги як ключові чинники впливу на процеси кристалоутворення.

Ключові слова: подвійні фосфати, синтез, розплави, кристалізація, люмінесценція, РЗЕ.

ВСТУП. Систематичний пошук нових складнооксидних сполук з люмінесцентними властивостями стимулює дослідження фосфатів рідкісноземельних металів [1, 2]. Тривалий час ортофосфати $LnPO_4$ вважалися найстабільнішими і одними з найбільш перспективних матеріалів для оптики та люмінесценції [3]. Однак у зв'язку з концентраційним гасінням люмінесценції, обумовленим структурним фактором — сполученням оксигенових поліедрів лантанідів між собою, лише для низьких концентрацій активатора відмічено високу інтенсивність емісії. Цей недолік обмежує застосування вказаних сполук як оптичних матеріалів. Подальший прогрес у створенні нових люмінесцентних матриць з покращеними оптичними властивостями пов'язують зі сполуками каркасного типу, де атоми лантанідів розташовані ізольовано один від одного. Чільне місце серед них займають подвійні фосфати складу $K_3Ln(PO_4)_2$, які можуть стати заміною традиційним флуоресцентним джерелам світла та лампам накалювання [4].

Для подальшого розширення люмінесцентних матеріалів на основі подвійних фосфатів необхідним є встановлення взаємозв'язку між особливостями їх утворення, будовою і спектральними характеристиками. Поглиблення знань у цій сфері потребує детального вивчення особливостей одержання $K_3Ln(PO_4)_2$ як у вигляді порошків, нанокерамік, так і монокристалів.

У загальному випадку для синтезу таких сполук використовують твердофазний метод [5—7], застосування якого обмежене високими температурами взаємодії, що сягає 1400 °C [7], та появою небажаних домішок, як правило, $LnPO_4$ [8]. Значно рідше для досягнення мети використовують кристалізацію з галогенідних розплавів та гідротермальну взаємодію, які є більш трудомісткими та технічно ускладнені для таких систем [9, 10].

У даній роботі запропоновано новий підхід до одержання монокристалів подвійного фосфату $K_3La(PO_4)_2$ в умовах розчин-розплавної кристалізації при використанні комбінованого сольового розплаву, що містить калій молібдат.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Формування кристалічних сполук фосфатного типу досліджувалося у сольових розплавах, що містили фосфатну компоненту як безпосередній реагент та молібдатну — як оптимальний розчинник. Вихідними речовинами були MoO_3 (ч.д.а.), LaF_3 (ч.д.а.), $K_4P_2O_7$, KPO_3 та K_2MoO_4 (х.ч.). Для встановлення особливостей утворення фосфатів лантану та кислотно-основних рівноваг у фосфатно-молібдатних розплавах вивчено особливості взаємодії для таких розрізів: KPO_3—K_2MoO_4, KPO_3—$K_2Mo_2O_7$, KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$, $K_4P_2O_7$—K_2MoO_4. Для кожного з них готували розплав при 1000 °C, витримували при цій температурі протягом 30 хв і виливали на мідний лист. Після застигання скло перетирали в агатовій ступці та досліджували ІЧ-спектроскопією.

Інфрачервоні спектри записано на спектрометрі Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR у діапазоні частот 400—4000 см$^{-1}$ для зразків, що були запресовані в диски з KBr.

Фазовий склад синтезованих зразків вста-

© Д.В.Кисельов, К.В.Теребіленко, М.С.Слободяник, 2016

новлювали за результатами рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK_α-випромінювання з $\lambda = 1.54187$, графітовий монохроматор перед лічильником, θ-2θ сканування 0.3 град/хв ($2\theta = 5.0$—70.0)).

Отримані результати використані для аналізу кислотно-основної рівноваги у розплавах, що містять фосфатні і молібдатні аніони. Для кожного з наведених систем рівновага розглядалася як конкуренція гіпотетичних оксидів "P_2O_5" та "MoO_3" за основний оксид "K_2O". З урахуванням більш кислотного характеру саме "P_2O_5" рівновага має бути зміщена в бік утворення фосфатів з вищим співвідношенням K/P:

$$2KPO_3 + 2K_2MoO_4 \leftrightarrow K_4P_2O_7 + K_2Mo_2O_7 .$$

Для перевірки такого припущення вивчено ІЧ-спектри відповідних стехіометричних сумішей після ізотермічної гомогенізації. На рис. 1 (крива *1*) зображено набір смуг, що відповідає присутності декількох солей. Так, в області валентних коливань фосфатних тетраедрів 1100—1200 $см^{-1}$ значне уширення відповідає за співіснування як метафосфатних, так і дифосфатних груп. Однозначна присутність у розплаві саме димолібдату підтверджується характеристичними смугами біля 545 та 834 $см^{-1}$. Отже, підвищена кислотна функція KPO_3 зміщує рівновагу в димолібдатно-дифосфатну область таким чином, що у складі розплаву переважають $Mo_2O_7^{2-}$ та $P_2O_7^{4-}$.

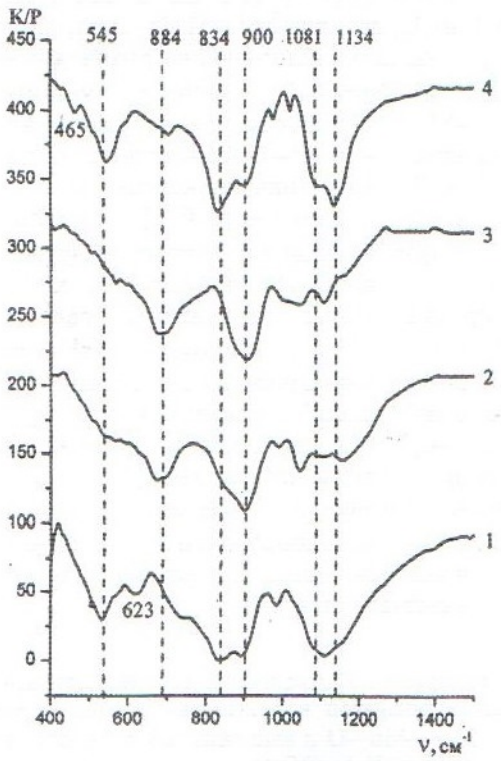


Рис. 1. ІЧ-спектри розплавів: *1* – KPO_3—K_2MoO_4; *2* – KPO_3—$K_2Mo_2O_7$; *3* – KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$; *4* – $K_4P_2O_7$—K_2MoO_4.

Зменшення співвідношення K/P та K/Mo у розчинах-розплавах, що відповідає переходу до розрізів KPO_3—$K_2Mo_2O_7$ і KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$, не порушує встановлену раніше рівновагу. ІЧ-спектри (рис. 1, криві *2* і *3*) є подібними і відображають присутність PO_3^- (смуга при 884 та 1110 $см^{-1}$) та переважно $Mo_2O_7^{2-}$. Варто також відмітити, що у тримолібдатному розрізі (крива *3*) не виділено коливань, що відносяться до конденсованих молібдатних груп, принаймні тримолібдату, що може бути пов'язане з частковою втратою молібден (VI) оксиду за рахунок сублімації при досліджуваній температурі. Найбільш основним за своїми властивостями є розріз $K_4P_2O_7$ —K_2MoO_4, який відповідає максимально можливій ємності щодо калію, а набір смуг в ІЧ-спектрі однозначно підтверджує присутність $P_2O_7^{4-}$ (смуги при 465, 545, 1008, 1020, 1081, 1134 $см^{-1}$) та MoO_4^{2-}. Таким чином, у розглянутих розрізах найбільш стабільними є дифосфат-аніон та димолібдат.

При вивченні впливу співвідношення вихідних компонентів розплавленої системи K—La—P—Mo—O на склад отриманих кристалічних продуктів дотримувалися однакового вмісту лантан фториду — 14 % мол. Розраховані кількості фосфатної та молібдатної компоненти нагрівали у платинових тиглях до 1050 °C та при перемішуванні вносили фторид лантану. Одержані гомогенні розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 1 год та охолоджували зі швидкістю 80°/год до 950—850 °C. Кристалічні фази виділяли після промивання отриманого продукту від залишків плаву у гарячій дистильованій воді.

Формування кристалічних сполук у фосфатно-молібдатних розплавах, які містили лантан (III), досліджували для бінарних розрізів $K_4P_2O_7$ —K_2MoO_4, KPO_3—$K_2Mo_2O_7$ та KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$, при цьому фосфатна компонента розглядалася як безпосередній реагент, а молібдатна — як оптимальний розчинник. У загальному випадку було зафіксовано формування сполук двох типів: $LaPO_4$ та $K_3La(PO_4)_2$ (рис. 2), умови крис-

Склад розчинів-розплавів, співвідношення реагентів та утворені кристалічні фази

Склад розплаву (на 1 моль LaF_3)	K/Mo	K/P	K/La	La/P	P/Mo	Склад продуктів
$K_4P_2O_7$—$4K_2MoO_4$	3	6	12	0.5	0.5	$K_3La(PO_4)_2$
$2KPO_3$—$4K_2MoO_4$	2.5	5	10	0.5	0.5	$K_3La(PO_4)_2$+$LaPO_4$
$2KPO_3$—$4K_2Mo_2O_7$	1.25	5	10	0.5	0.25	$LaPO_4$
$2KPO_3$—$4K_2Mo_3O_{10}$	0.83	5	10	0.5	0.167	$LaPO_4$

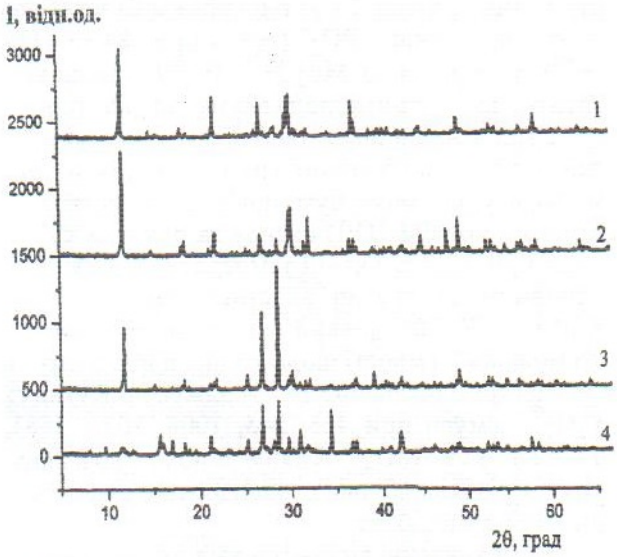


Рис. 2. Рентгенограми порошку: *1* — $K_3La(PO_4)_2$; *2, 3* — суміш $K_3La(PO_4)_2$ з $LaPO_4$; *4* — $LaPO_4$.

талізації яких наведено у таблиці.

Подвійний фосфат $K_3La(PO_4)_2$ отримано у вигляді призматичних кристалів у розплавах з найвищим співвідношенням K/Mo та K/P. Варто відмітити, що у випадку фосфатних розплавів дана сполука не кристалізується, що пояснюється надзвичайною стійкістю лантан ортофосфату. Крім того, висока лужність розплаву і присутність дифосфат-аніона є необхідною умовою одержання монофазного зразка:

$$2K_2MoO_4 + K_4P_2O_7 + LaF_3 =$$
$$= K_3La(PO_4)_2 + 3KF + K_2Mo_2O_7.$$

Подвійний фосфат кристалізується в моноклинній сингонії, параметри гратки: a = 9.632(1), b = 5.66(1), c = 7.514(1) Å, β = 90.55(1)°, V = 409.62 (2) Å^3 [11]. ІЧ-спектр сполуки характеризується складною композицією смуг поглинань, які властиві подвійним ортофосфатам каркасної будови: інтенсивні смуги в області 950—1150 см$^{-1}$ належать ν_{as} та ν_s(P–O) у тетраедрі PO_4, а в діапазоні 400—650 см$^{-1}$ — до відповідних деформаційних.

Фосфат лантану $LaPO_4$, в свою чергу, отримано в розплавах зі співвідношеннями K/Mo нижче 1.25 та K/P 5.0 (рис. 2). Це досить стійка сполука, що кристалізується в моноклинній сингонії, параметри гратки: a = 8.25(1), b = 7.09(1), c = 6.47(1) Å, β = 126.16(1)°, V = 305.55(2) Å^3 [12].

Враховуючи присутність саме димолібдатаніонів, взаємодію компонентів при утворенні цього фосфату можна схематично зобразити наступним чином:

$$3K_2Mo_2O_7 + KPO_3 + LaF_3 =$$
$$= LaPO_4 + 3KF + 2K_2Mo_3O_{10}.$$

У кожному з розглянутих випадків молібдатна компонента виступає у ролі високотемпературного розчинника, однак, на відміну від синтезу $LaPO_4$, додавання K_2MoO_4 створює підвищену "лужність" відповідного розплаву. Як наслідок, зсув рівноваги у такій системі приводить до появи нового фосфату, формування якого у розплавах K—La—P—O [7] не спостерігається.

ВИСНОВКИ. Вивчено взаємодію компонентів розплаву у системах K—La—P—Mo—O в умовах кристалізації з розплавів. Показано, що присутність молібдату впливає на склад сполук, що кристалізуються. Збільшення співвідношення K/P та K/Mo у розчинах-розплавах обумовлює зміну схеми взаємодії з чергуванням полів кристалізації від $LaPO_4$ у випадку KPO_3—$K_2Mo_2O_7$, KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$ та $K_3La(PO_4)_2$ у дифосфатному розрізі. Таким чином, використання комбінованих сольових розплавів може успішно застосовуватися для підбору оптимальних умов синтезу складнооксидних сполук для сучасних потреб матеріалознавства.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности кристаллизации фосфатов в растворах-расплавах системы K—La—P—Mo—O и выделены области формирования $LaPO_4$ и $K_3La(PO_4)_2$ с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Новый двойной фосфат кристаллизуется в моноклинной сингонии,

пр.гр. $P2_1/m$, $a = 9.632(1)$, $b = 5.66(1)$, $c = 7.514(1)$ Å, $\beta = 90.55(1)^\circ$, $V = 409.62(2)$ Å^3. Для бинарных разрезов KPO_3—$K_2Mo_2O_7$, KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$ и $K_4P_2O_7$—K_2MoO_4 изучены кислотно-основные равновесия как ключевые факторы влияния на процессы кристаллообразования.

Ключевые слова: двойные фосфаты, синтез, расплавы, кристаллизация, люминесценция, РЗЭ.

SUMMARY. The peculiarities of lanthanum phosphates formation in melts of K—La—P—Mo—O system have been studied. The crystallization areas of $LaPO_4$ and $K_3La(PO_4)_2$ has been found out by powder X-Ray diffraction and IR spectroscopy. The novel binary phosphate crystallizes in monoclinic system, space group $P2_1/m$, $a = 9.632(1)$, $b = 5.66(1)$, $c = 7.514(1)$ Å, $\beta = 90.55(1)^\circ$, $V = 409.62(2)$ Å^3. For binary sections KPO_3—$K_2Mo_2O_7$, KPO_3—$K_2Mo_3O_{10}$ and $K_4P_2O_7$—K_2MoO_4 the acid-base equilibrium has been studied as a key factor for the crystallization direction control.

Keywords: binary phosphates, synthesis, melts, crystallization, luminescence.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

ЛІТЕРАТУРА

1. *Zhang Z.-W., Liu L., Liu R. et al.* //. Materials Lett. -2016. -**167**. -P. 250—253.
2. *Zhou W., Han J., Zhang X. et al.* // Opt. Materials. -2015. -**39**. -P. 173—177.
3. *Raghvendra Y., Vineet S., Priya M. et al.* // J. Alloy Compd. -2013. -**547**. -P. 1—4.
4. *Jianfeng S., Zhigang Z.* // Matterials Lett. -2016. -**165**. -P. 63—66.
5. *Hong-Ling Y., Peng-Hui Y., Jian-Bei Q.* // Chin. Phys. B. -2014. -**2**. -P. 23.
6. *Ju G., Hu Y., Chen L. et al.* // Optics & Laser Technology. -2012. -**77**. -P. 39—42.
7. *Piotrowska D., Znamierowska T., Szczygiei I.* // J. Therm Anal. Calorim. -2013. -**113**. -P. 121—126.
8. *Jungowska W., Znamierowska T.* // Thermochim. Acta. -1992. -**198**. -P. 81—85.
9. *Kimani M., Thompson L., Snider W. et al.* // Inorg. Chem. -2012. -**51(24)**. -P. 13271—13280.
10. *Volkovich V., Griffiths T., Thiede R.* // Phys. Chem. -2003. -**5**. -P. 3053—3060.
11. *Jungowska W., Znamierowska T.* // J. Solid State Chem. -1991. -**95**. -P. 265.
12. *Shalapska T., Stryganyuka G., Trotsc D. et al.* // J. Luminescence. -2010. -**130**. -P. 1941—1945.

Надійшла 10.02.2016

УДК 544.723.23 + 546.57' 59' 91

В.Ф.Лапко, И.П.Сварковская, В.А.Каниболоцкий, И.П.Герасимюк

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag, Au И Pd В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследованы особенности процессов формирования нанокластеров Ag, Au и Pd, иммобилизованных методом восстановительной сорбции, на кремнеземах с различным количеством поверхностных ≡Si–H- и ≡Si–OH-групп. Размеры нанокластеров определены методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что на поверхности кремнезема со 100 %-м содержанием восстановительных ≡Si–H-групп при увеличении количества адсорбированных ионов металлов происходит последовательное увеличение размеров их иммобилизованных наночастиц. На кремнеземе, имеющем на поверхности 6 % ≡Si–H- и 94 % ≡Si–OH-групп, кроме указанного процесса, наблюдается также формирование анизотропных дендритных структур восстановленных металлов (Ag и Pd) в виде нановолокон, искаженных октаэдров и хлопьев.

Ключевые слова: восстановительная сорбция, кремнеземы, нанокластеры благородных металлов, кремнийгидридные ≡Si–H- группы, сканирующая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ. Нанокластеры благородных металлов, нанесенные на различные носители, находят применение в качестве эффективных катализаторов многих процессов, в том числе экологического катализа [1]. Кроме того, перспективным является использование их в наноэлектронике, нелинейной оптике, в качестве фоточувствительных материалов и др. [2—4]. При этом создание материалов с заранее заданными свойствами требует как разработки новых способов синтеза нанодисперсных фаз металлов, так и поиска подложек-носителей для них, обладающих теми или иными функциональными свойствами.

Известны различные способы получения иммобилизованных на носителях наночастиц благородных металлов [5—12]. Наиболее распространенные — осаждение нанокластеров металлов на подложки из коллоидных растворов, где размеры частиц составляют ~10—100 нм; пропитка пористых неорганических оксидов (SiO_2, TiO_2, MgO, ZnO, Fe_2O_3 и др.) растворами солей металлов с последующим восстановлением реагентами-восстановителями, термическое разложение летучих соединений металлов (CVD). Главными недостатками этих методов являются полидисперсность образующихся фаз нанокластеров и неравномерное распределение их на поверхности носителей. Особое значение имеет формирование нанодисперсных фаз металлов на поверхности полимерных силикатных материалов, получаемых гидролитической поликонденсацией алкоксисиланов [13, 14]. Такие носители могут иметь на поверхности силанольные (≡Si–OH) или кремнийгидридные (≡Si–H) функциональные группы, которые являются центрами адсорбции ионов благородных металлов. В работе [13] описан синтез полиоктадецилсилоксана способом гидролитической поликонденсации *n*-октадецилтрихлоросилана в водном растворе. Структура полученного продукта представляет собой бинарные слои, состоящие из гидрофильных силанольных групп, связанных с кремнеземной матрицей. В бинарных слоях благодаря образованию водородных связей стабилизируются наноразмерные прослойки интеркалированной воды. Авторы полагают, что наличие такой воды способствует адсорбции ионов благородных металлов, фиксации их на силанольных группах с последующим восстановлением их реагентом-восстановителем ($NaBH_4$). Таким способом были получены нанокластеры Pt, Pd и Au диаметром 1—2 нм.

В работе [14] для получения наночастиц металлов использован олигомер полиметилгидросилоксана, который содержит на поверхности кремнийгидридные ≡Si–H-группы. В этом случае формирование нанокластеров благородных металлов на поверхности носителя происходит вследствие непосредственного взаимодействия адсор-

© В.Ф.Лапко, И.П.Сварковская, В.А.Каниболоцкий, И.П.Герасимюк , 2016

бированных ионов с кремнийгидридными группами. Этот процесс изучен на примере сорбции из неводных растворов и восстановления ионов Ag^+ в присутствии *n*-триоктиламина, который поляризует связи $Si^{\delta+}-H^{\delta-}$. В результате получены нанокластеры Ag с размерами от 2 до 26 нм. Исследовано влияние различных факторов, в частности, концентрации *n*-триоктиламина на размеры образующихся наночастиц. Процесс формирования нанокластеров Ag изучен с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) и электронных спектров поглощения, в которых в области 435—448 нм проявляются плазмонные полосы, характерные для наночастиц этого металла.

Оригинальный способ получения кремнеземного носителя с поверхностными ≡Si–H-группами предложен в работах [15, 16]. Гидролитической поликонденсацией триэтоксисилана химического состава $HSi(OC_2H_5)_3$ с использованием золь–гель метода был синтезирован гидридполисилоксан (ГПС) — пористый кремнезем и показана возможность восстановления ионов благородных металлов его поверхностью в соответствии, например, со схемой:

$$\equiv Si\text{–}H + 2Ag^+ + H_2O \rightarrow \equiv Si\text{–}OH + 2A\gamma^0 + 2H^+ \quad .(1)$$

Позже группой авторов был разработан метод получения высокодисперсных благородных металлов, иммобилизованных на поверхности сорбентов (активных углей или пористых неорганических оксидов), названный методом восстановительной сорбции (ВС) [17—20]. Он позволяет сформировать иммобилизованные нанокластеры металлов непосредственно при взаимодействии ионов благородных металлов с поверхностью сорбентов, обладающей восстановительными свойствами, то есть в одну стадию (in situ), в мягких условиях и без применения каких-либо дополнительных восстанавливающих реагентов. Этот метод был применен для получения нанесенных на углеродные материалы, в частности активные угли, металлокомплексных и дисперсных металлических каталитически активных фаз благородных металлов [17, 18, 20]. Такие нанесенные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования непредельных органических соединений, в частности, фенилацетилена и двойных связей в бутадиен-нитрильных каучуках, реакции окисления водорода и низкотемпературного окисления CO.

Гидридполисилоксан может иметь на поверхности не только кремнийгидридные ≡Si–H-группы, способные в мягких условиях восстанавливать ионы благородных металлов, но и гидроксильные ≡Si–OH-функциональные группы [15, 16]. Поскольку кремнийгидридные группы являются локальными центрами восстановления ионов металлов, а гидроксильные группы могут создавать пространственные препятствия укрупнению (коалесценции) образующихся наночастиц металлов, можно предположить, что регулируемое соотношение ≡Si–OH- и ≡Si–H-функциональных групп на поверхности ГПС может стать одним из факторов регулирования размеров и расположения формируемых путем восстановления в поверхностном слое нанокластеров Ag, Au и Pd. При фиксированном соотношении указанных групп на поверхности ГПС фактором, определяющим размеры образующихся нанокластеров, может быть также количество восстанавливаемого поверхностью металла.

Цель настоящей работы — синтез высокопористого кремнеземного материала не только со 100 %-м содержанием поверхностных ≡Si–H-групп [15, 16], но и со значительно меньшим, фиксированным их содержанием в поверхностном слое. При этом предполагалось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовать особенности формирования нанокластеров Ag, Au и Pd на поверхности таких пористых кремнеземов в условиях мягкого режима востановительной сорбции, то есть при комнатной температуре и без применения посторонних восстановителей. Для визуализации цветовых изменений ансамблей нанокластеров в поверхностном слое по мере возможного увеличения их количества и размеров предусматривалась также возможность получения кремнезема-восстановителя в форме прозрачных дисков и пластин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Образцы гидридполисилоксана со 100 %-м покрытием поверхности ≡Si–H-группами были получены по известной методике [15, 16]. В соответствии с традиционными способами золь–гель синтеза и с использованием в качестве прекурсоров алкоксисиланов были приготовлены также сорбенты-восстановители в форме прозрачных пластинок по реакции гидролитической поликонденсации триэтоксисилана и тетраэтоксисилана хи-

мического состава $HSi(OC_2H_5)_3$ и $Si(OC_2H_5)_4$ соответственно. Препаративно прозрачные пластинки готовили, заливая соответствующие золи в гидрофобные углубления (размером и формой с небольшую монету), специально выточенные в полиэтиленовом бруске. После коагуляции в гель прозрачные диски осторожно высушивали, а затем использовали для контролируемой сорбции ионов Ag^+, $[AuCl_4]^-$ и $[PdCl_4]^{2-}$. Исходные компоненты были взяты в соотношении: 6 % мол. триэтоксисилана и 94 % мол. тетраэтоксисилана, при этом содержание химически связанного гидридного водорода в материале составляло всего 0.365 мг/г, в то время как у образцов со 100 %-м содержанием ≡Si–H-групп концентрация водорода достигала величины 6.083 мг/г. Сорбцию и восстановление ионов серебра с последующим формированием нанокластеров на порошкообразном ГПС (100 % ≡Si–H-групп) и прозрачных пластинках ГПС проводили из нейтральных водных растворов $AgNO_3$, а золота и палладия — из растворов $HAuCl_4$ и H_2PdCl_4 соответственно при pH 4.0—4.2. Такая кислотность обеспечивала присутствие в растворах золота и палладия преимущественно в виде гидроксокомплексов, то есть в катионной форме [21]. Это способствовало адсорбционному взаимодействию ионов палладия и золота с отрицательно заряженными атомами гидридного водорода на поверхности кремнеземных сорбентов. Для палладия установлен химический состав таких гидроксокомплексов: $\{Na[Pd(OH)_2]\}_n{\cdot}nCl$ и $Na_2[Pd(OH)_4]$ [21].

Для количественной оценки восстановительной сорбции Ag, Au и Pd на поверхности снимали изотермы их адсорбции как зависимости количества восстановленных в поверхностном слое металлов от концентрации их ионов в исходных и равновесных растворах. Концентрации соответствующих ионов металлов в растворах определяли известными методами: серебро анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре Shimadzu AA–6300 (P/N 206-51800); концентрацию ионов золота определяли спектрофотометрически с использованием слабокислых растворов хлорида олова (II) [22]. Кроме того, для анализа растворов, содержащих палладий, использовали кинетический каталитический метод анализа [23], который, в случае ионов Pd(II), основан на катализе этими ионами реакции окисления хлорид-ионов марганцем (III):

$$2Mn(III) + 2Cl^- \rightarrow 2Mn(II) + Cl_2. \qquad (2)$$

Метод отличается чрезвычайно высокой чувствительностью и точностью и позволяет определять количество ионов Pd(II) в растворах на уровне 0.002 мкг/мл. Из разности концентраций ионов металлов до и после сорбции вычисляли величину адсорбции их на образцах кремнеземов.

Морфологию поверхности носителя и образующихся нанодисперсных фаз металлов исследовали методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии на микроскопах Tesla BS-340 и JSM-6700F (прибор высокой разрешающей способности фирмы JEOL) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15—25 кВ. Объекты для исследования готовили закреплением частиц материала на алюминиевых подложках при помощи проводящего полимера с последующим нанесением в вакууме проводящего слоя (нанодисперсного углерода) толщиной 100—150 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для количественной оценки характера процессов восстановительной сорбции ионов золота и серебра были сняты изотермы их адсорбции на гидридполисилоксане, содержащем 100 % ≡Si–H-групп на поверхности, а также на кремнеземе, имеющем в поверхностном слое лишь 6 % этих группировок. Предварительно были сняты изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции N_2 на этих образцах с целью оценки параметров их пористой структуры. Оказалось, что $S_{уд}$ ГПС = 160 $м^2/г$ (100 % ≡Si–H-групп). Следует отметить, что форма изотермы десорбции для образца ГПС свидетельствует о его ультрамикропористом характере; при этом значительная доля ультрамикропор, по-видимому, недоступна для молекул N_2, что и проявляется в невысокой величине его адсорбции. Удельная поверхность кремнезема с 6 %-м содержанием ≡Si–H-групп составляет 600 $м^2/г$; средний диаметр пор образцов $d_{ср}$ достигал, соответственно, величин 12—16 и 18 Å.

Как следует из рис. 1, *а*, предельная сорбционная емкость образцов, содержащих 100 и 6 % ≡Si–H-групп на поверхности, по отношению к серебру достигала величин, соответственно, 1290 и 78.0 мг/г. Предельное же теоретическое количество Ag, которое могут поглотить эти образцы (рассчитанное по содержанию в них водорода) составляет ~1312 и 78.7 мг/г, то есть факти-

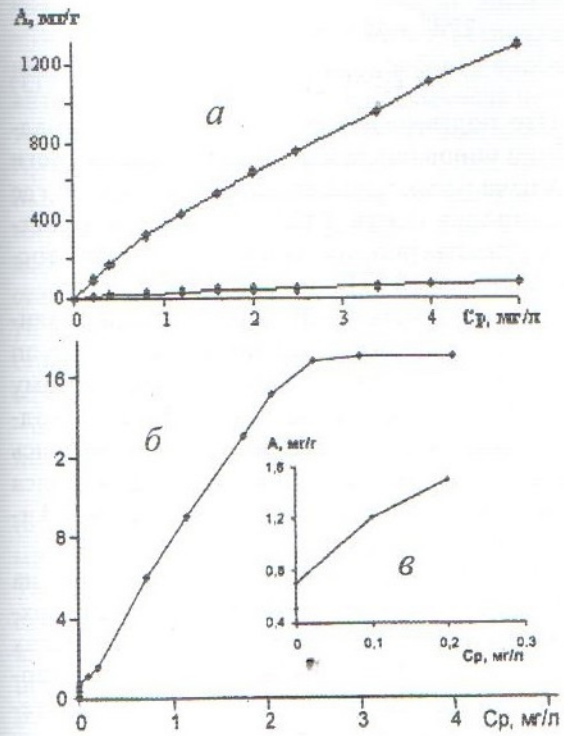


Рис. 1. Изотермы сорбции Ag и Au как зависимости ее величины от равновесных концентраций в растворах: *а* — ионов Ag^+ на ГПС со 100 %-м (*1*) и кремнеземе с 6 %-м (*2*) содержанием поверхностных ≡Si–H-групп; *б* — ионов $[AuCl_4]^-$ на кремнеземе с 6 %-м содержанием ≡Si–H-групп; *в* — начальный участок этой изотермы.

чески все группы ≡Si–H вовлекаются в восстановительный процесс. Интересно при этом отметить выраженную полноту (глубину) процесса восстановительной сорбции; фактически (судя по изотермам) для всего интервала изученных концентраций имеет место количественное, то есть полное извлечение и восстановление имеющихся в исходном растворе ионов металла. Особенно наглядно это прослеживается при построении изотерм сорбции в зависимости от исходных концентраций ионов металлов в растворах. Из рис. 2, *а–в* видно, что такие изотермы представляют собой прямые, выходящие из начала координат под углом 45°, то есть количество ионов металла в исходном растворе практически соответствует сорбированному на носителе. Аналогичные результаты количественных измерений были получены также и при восстановительной сорбции ионов $[AuCl_4]^-$ из слабокислых растворов $HAuCl_4$. Так, например, кремнезем с 6 %-м содержанием ≡Si–H-групп поглощает предельное количество Au, равное 17 мг/г (теоретическая величина составляет 18 мг/г). Начальный участок изотермы адсорбции Au (рис. 1, *б,в* и 2, *в*) в зависимости от равновесной и исходной концентраций свидетельствует также о полной сорбции и восстановлении ионов металла из раствора.

В случае адсорбции ионов палладия на гидридполисилоксане, содержащем 100 % ≡Si–H-групп на поверхности, а также на кремнеземе, имеющем лишь 6 % этих группировок, ситуация

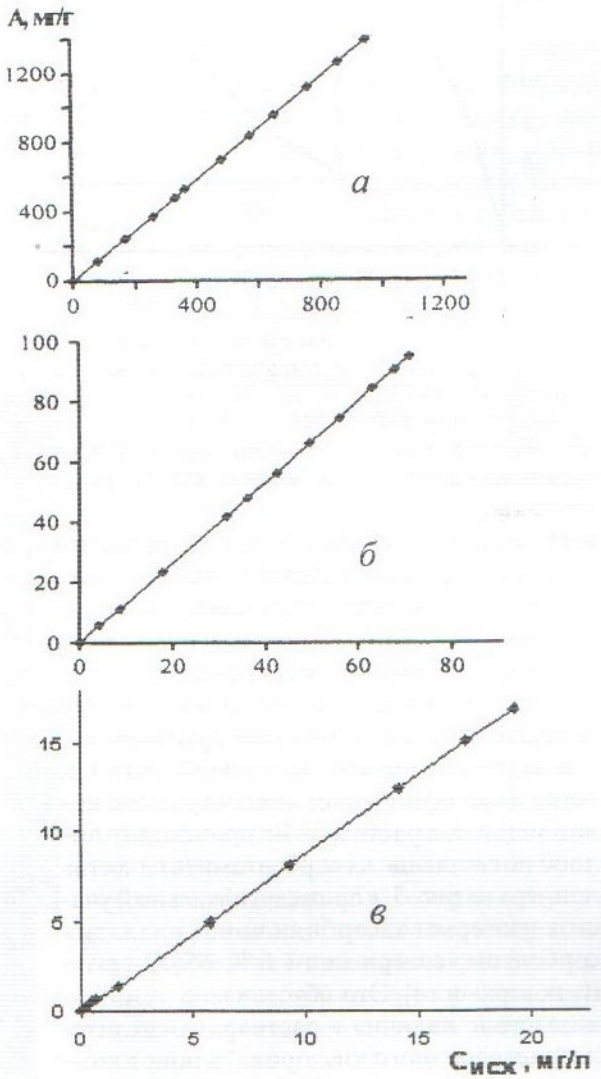


Рис. 2. Изотермы сорбции в зависимости от исходных концентраций в растворах ионов Ag^+ на ГПС со 100 %-м (*а*) и кремнеземе с 6 %-м (*б*) содержанием поверхностных ≡Si–H-групп; *в* — ионов $[AuCl_4]^-$ на кремнеземе с 6 %-м содержанием ≡Si–H-групп.

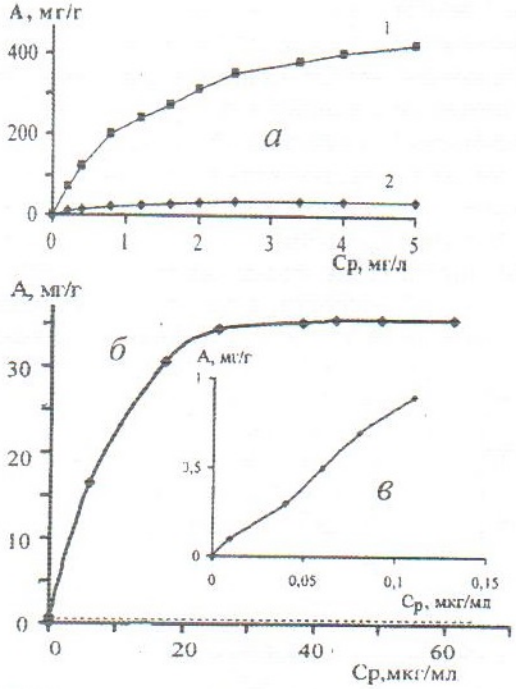


Рис. 3. Изотермы сорбции Pd как зависимости ее величины от равновесных концентраций ионов $[PdCl_4]^{2-}$ в растворах: *а* — на ГПС со 100 %-м (*1*) и кремнеземе с 6 %-м (*2*) содержанием ≡Si–H-групп; *б* и *в* — начальные участки изотерм сорбции ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на кремнеземе с 6 %-м содержанием ≡Si–H-групп.

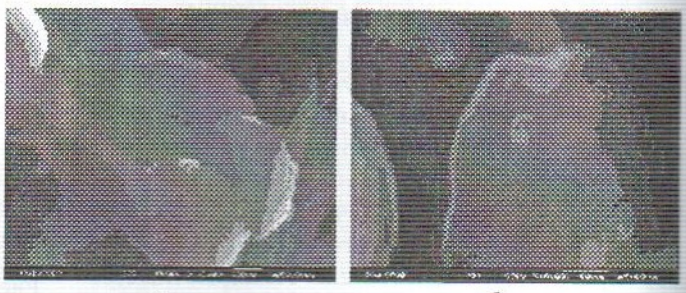
несколько иная. Обращает внимание то, что предельная адсорбция палладия существенно меньше ее теоретического значения и составляет 420 мг/г на ГПС со 100 %-м содержанием поверхностных ≡Si–H-групп (теоретическое количество 647 мг/г) и 35.4 мг/г на кремнеземе, имеющем в поверхностном слое 6 % этих группировок (рис. 3, *а–в*) (теоретическое значение 38.8 мг/г). Кроме того, даже при низких концентрациях ионов металла в растворах не происходит полное поглощение их сорбентами (в качестве примера на рис. 3, *в* приведен начальный участок изотермы адсорбции ионов палладия сорбентом, содержащим 6 % ≡Si–H-групп на поверхности). Это обусловлено тем, что вследствие наличия в растворах окислителя (растворенного кислорода) и ионов комплексообразования (Cl^-) параллельно с восстановлением ионов палладия происходит частичное растворение уже восстановленного на поверхности сорбентов металла по схеме [24]:

$$2Pd^0 + 8Cl^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2[PdCl_4]^{2-} + 2H_2O. \quad (3)$$

Это подтверждается также изотермами адсорбции ионов палладия на ГПС в зависимости от их начальных концентраций в растворах, где концентрация ионов $[PdCl_4]^{2-}$ в исходных растворах существенно превышает количество восстановленного на ГПС металла.

Следует отметить, что образцы гидридполисилоксана со 100 %-м содержанием ≡Si–H-групп являются полностью гидрофобными, поэтому для осуществления процессов сорбции из водных растворов они предварительно смачивались этанолом, который затем постепенно замещался водой и, наконец, рабочими растворами $HAuCl_4$, H_2PdCl_4 или $AgNO_3$.

Методом восстановительной сорбции на образцах ГПС со 100 %-м количеством поверхностных ≡Si–H-групп и прозрачных пластинках кремнезема с фиксированным 6 %-м содержанием этих групп были получены нанокластеры золота, серебра и палладия с массовыми их долями на поверхности сорбентов: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 и 0.1 %. Для оценки морфологических особенностей образований нанокластеров металлов на гидрофобной поверхности гидридполисилоксана со 100 %-м содержанием ≡Si–H-групп и на гидрофильном образце с их 6 %-м количеством были выполнены электронно-микроскопические исследования этих материалов методом сканирующей (растровой) микроскопии. Полученные результаты представлены на рис. 4—9. Так, из рис. 4, *а* следует, что при поглощении на гидридполисилоксане 0.01 % мас. Ag (100 % ≡Si–H-групп) образуются правильные полусферы на-



а *б*

Рис. 4. Микрофотографии (СЭМ) поверхности ГПС, содержащего 100 % ≡Si–H-групп, с иммобилизованными нанокластерами Ag: *а* — 0.01; *б* — 0.1 % мас.

нокластеров одинакового размера диаметром ~10 нм, практически равномерно распределенные по поверхности глобул сорбента-восстановителя (размеры нанокластеров вычисляли с учетом толщины напыления). При поглощении 0.1 % Ag на поверхности формируются более крупные нанокластеры металла (диаметры частиц 20—30 нм) (рис. 4, *б*). В случае же поглощения больших количеств Ag, например, 50 % от веса сорбента, восстановленное серебро фиксируется на поверхности в форме сплошного покрытия (корки), представляющего собой конгломерат нанокластеров серебра мало отличающегося размера, диаметром ~30—40 нм. Наблюдаются также отдельные крупные образования металла диаметром 100—180 нм.

Что же касается гидрофильных сорбентов (6 % ≡Si–H-групп), то здесь морфология сформировавшихся нанокластеров несколько иная. Так, данные электронной микроскопии демонстрируют равномерное распределение нанокластеров металлов на поверхности этих образцов, что, по-видимому, свидетельствует о равномерном размещении в поверхностном слое относительно небольшого количества (6 %) ≡Si–H-групп (рис. 5, *а–д*). При постепенном увеличении количества восстановленного металла в 10 раз (от 0.01 до 0.1 %) размеры нанокластеров примерно сферической формы постепенно увеличиваются, например, для Ag следующим образом: 10—20, 20—30, 30—40 и 40—80 нм для массовых долей серебра: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 и 0.1 % соответственно. У образца с 0.1 % мас. серебра отдельные крупные конгломераты нанокластеров достигают размеров 60—100 нм (рис 5, *д*).

Существенно также, что для образцов с восстановленным металлом в количествах 0.03, 0.05 и 0.07 % одновременно с появлением сферических нанокластеров наблюдается также формирование волокон металлического серебра диаметром 70—120 нм (рис. 5, *б–г*). Авторы работ [25, 26] наблюдали ранее формирование волокон серебра при восстановлении его солей, растворенных в этиленгликоле, в присутствии защитного полимера (поливинилпирролидона) на пористых оксидных носителях (SiO_2, TiO_2).

При большом увеличении можно заметить, что эти волокна сформированы за счет агломерировавшихся нанокластеров небольшого размера (~5 нм). При увеличении содержания восстановленного серебра морфология волокон изменяется, появляются "прилипшие" к волокнам более крупные нанокластеры и, наконец, при содержании серебра более 0.07 % образуются лишь большие (40—80 нм) бесформенные нанокластеры различного размера (рис. 5, *д*). Причина формирования волокон Ag на гидрофильной поверхности неясна, однако, скорее всего, это связано с тем, что между нанокластерами определенного (но небольшого) размера возникают силы притяжения электростатической природы и благодаря этому система уменьшает величину границ раздела гидрофобной металлической фазы за счет слияния нанокластеров в волокна. В случае же восстановительной сорбции ионов золота на том же материале (6 % ≡Si–H-групп) по мере роста содержания Au идет лишь постепенное увеличение размеров и количества нанокластеров (рис. 6, *а–г*); при этом нитевидные образования не возникают, а размеры наноклас-

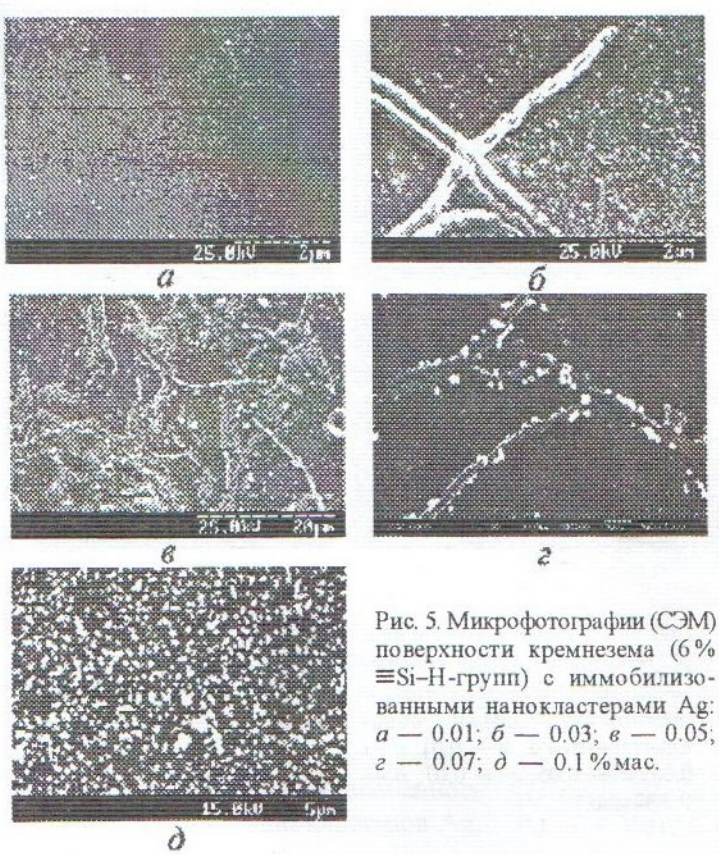


Рис. 5. Микрофотографии (СЭМ) поверхности кремнезема (6 % ≡Si–H-групп) с иммобилизованными нанокластерами Ag: *а* — 0.01; *б* — 0.03; *в* — 0.05; *г* — 0.07; *д* — 0.1 % мас.

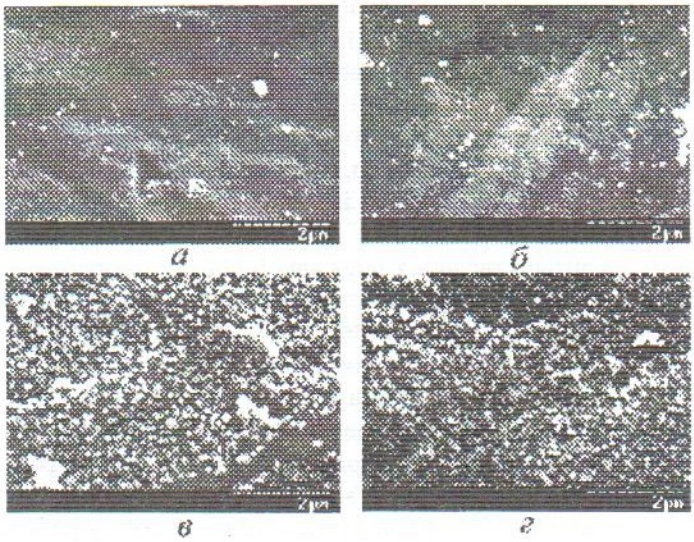


Рис. 6. Микрофотографии (СЭМ) поверхности кремнезема (6 % ≡Si–H-групп) с нанокластерами Au: *а* — 0.01; *б* — 0.03; *в* — 0.05; *г* — 0.07 % мас.

теров металла последовательно возрастают от 20 до 60—80 нм. Аналогично происходит формирование нанокластеров золота на порошковом гидридполисилоксане (100 % поверхностных ≡Si–H-групп), однако размеры наночастиц металла при его содержании 0.07—0.1 % мас. достигают 80—100 нм.

Нанодисперсные кластеры палладия с размерами 10—20 нм образуются только при иммобилизации небольшого количества металла (0.01—0.05 % относительно массы материала). При нанесении большего количества металла (0.07—0.1 % мас.) формируются полидисперсные системы кластеров, где наряду с нанокластерами уже большего размера (20—30 нм) присутствуют крупные кластеры с размерами 50—80 и даже 100 нм. На рис. 7, *а–д* в качестве примеров приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии микрофотографии поверхности кремнезема (6 % ≡Si–H-групп) с нанесенными нанокластерами палладия (количество нанесенного металла от 0.01 до 0.1 % мас.). Необходимо отметить, что иммобилизация 0.03—0.05 % мас. металла на поверхности используемого кремнезема сопровождается параллельным укрупнением нанокластеров и формированием симметричных нанокристаллов палладия в виде искаженных октаэдров (рис. 7, *б–в*). Размеры таких нанокристаллов составляют с учетом толщины напыления углеродом 200—270 нм (рис. 8, *а,б*). С другой стороны, при иммобилизации большего количества палладия (0.07—0.1 % мас.) также происходит укрупнение нанокластеров, но уже с формированием анизотропных дендритных частиц в виде хлопьев или „снежинок" (рис. 8, *в*). Размеры таких частиц достигают 270—400 нм. Образцы характеризуются равномерным распределением на поверхности носителя наночастиц палладия. Укрупнение частиц металла до указанных размеров обусловлено, очевидно, дополнительным восстановлением ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на уже сформированных нанокластерах палладия. Таким образом, для палладия, как и в случае восстановительной сорбции ионов серебра, характерно формирование на поверхности кремнезема анизотропных наночастиц определенной формы и симметрии.

Особый интерес представляет восстанови-

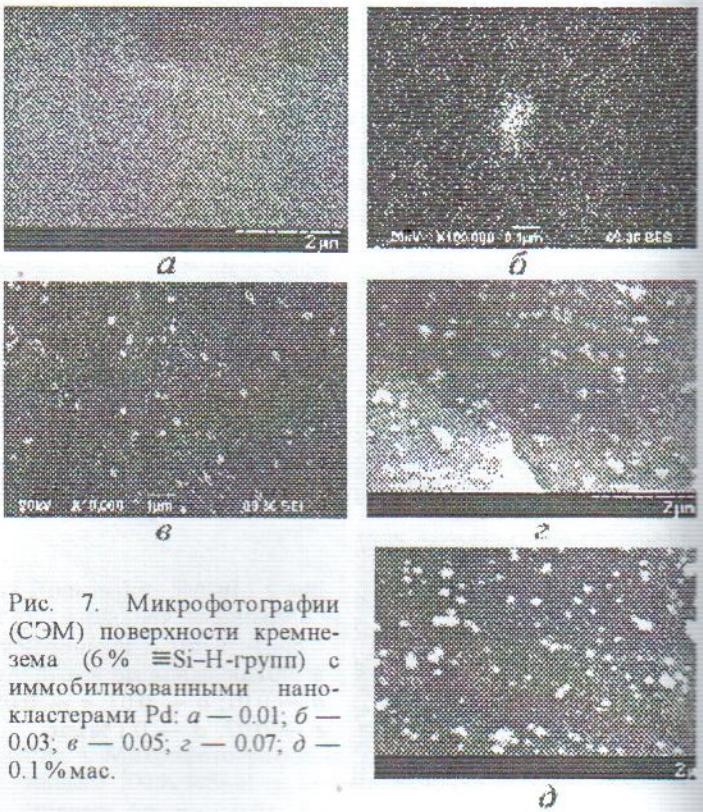


Рис. 7. Микрофотографии (СЭМ) поверхности кремнезема (6 % ≡Si–H-групп) с иммобилизованными нанокластерами Pd: *а* — 0.01; *б* — 0.03; *в* — 0.05; *г* — 0.07; *д* — 0.1 % мас.

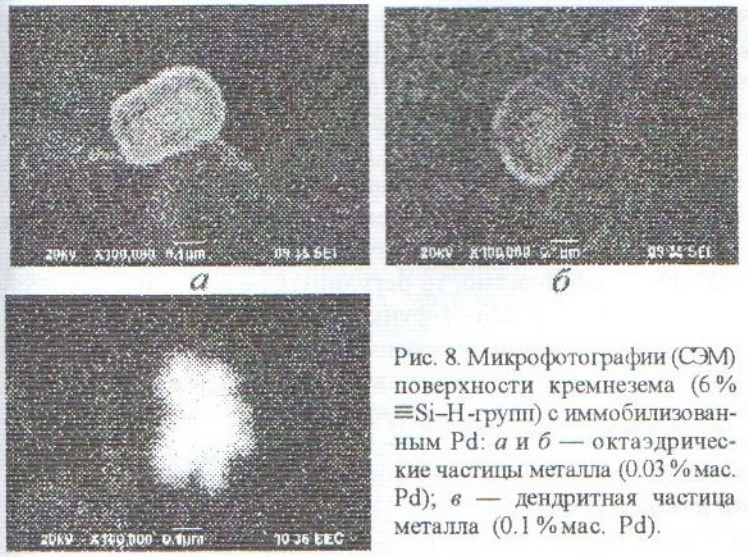


Рис. 8. Микрофотографии (СЭМ) поверхности кремнезема (6 % ≡Si–H-групп) с иммобилизованным Pd: *а* и *б* — октаэдрические частицы металла (0.03 % мас. Pd); *в* — дендритная частица металла (0.1 % мас. Pd).

тельная сорбция ионов палладия на ГПС со 100 %-м содержанием поверхностных ≡Si–H-групп из растворов H_2PdCl_4 при pH 4.0—4.2, то есть в условиях, когда палладий присутствует преимущественно в катионной форме. Иммобилизация восстановленных нанокластеров металла на поверхности сорбента при разных исходных концентрациях растворов показывает следующее. При иммобилизации небольшого количества палладия (0.01 % мас.) формируются сферические нанокластеры малого размера (~ 10 нм), равномерно распределенные на поверхности носителя (рис. 9, *а*). Увеличение массы нанесенного металла до 0.03 % приводит к росту количества таких частиц на поверхности без увеличения их размеров (рис. 9, *б*). Дальнейший рост количества иммобилизованного металла до 0.05 % мас. сопровождается укрупнением уже сформированных нанокластеров, при этом образуется полидисперсная система с размерами частиц 20—50 нм (рис. 9, *в*). Наконец, когда масса восстановленного на поверхности ГПС палладия достигает 0.1 %, размеры его наночастиц составляют от 30 до 80 нм (рис. 9, *г*).

Полученные результаты позволяют выявить некоторые особенности формирования нанокластеров Ag, Au и Pd, иммобилизованных методом восстановительной сорбции на кремнеземах с различным количеством поверхностных ≡Si–H- и ≡Si–OH-групп. Прежде всего, следует отметить, что серебро и палладий при определенном их содержании формируют на гидрофильном кремнеземе с 6 % ≡Si–H-групп и 94 % ≡Si–OH-групп не только сферические нанокластеры различных размеров, но и анизотропные дендритные наночастицы — волокна, искаженные октаэдры и хлопья. Эта тенденция не характерна для золота, которое формирует только сферические наночастицы на поверхности такого кремнезема. Размеры нанокластеров серебра, палладия и золота последовательно возрастают при увеличении количества иммобилизованных металлов.

Иначе происходит формирование нанокластеров благородных металлов на гидрофобной поверхности ГПС со 100 %-м содержанием ≡Si–H-групп. Для всех трех металлов при иммобилизации небольшого их количества (0.01 % мас.) характерно формирование сферических нано-

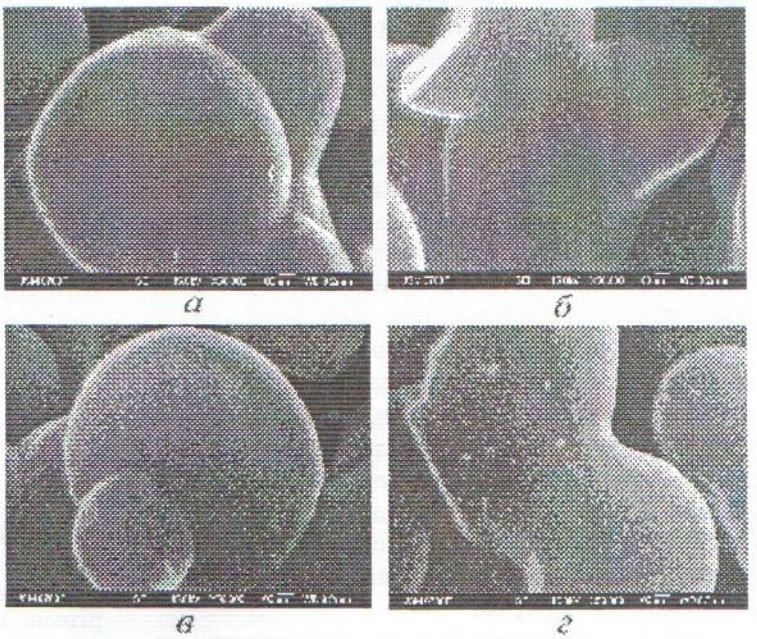


Рис. 9. Микрофотографии (СЭМ) поверхности ГПС, содержащего 100 % ≡Si–H-групп, с иммобилизованными нанокластерами Pd: *а* — 0.01; *б* — 0.03; *в* — 0.05; *г* — 0.1 % мас.

кластеров примерно одинакового размера (~10 нм), равномерно распределенных на поверхности сорбента. Рост количества восстановленных металлов в интервале 0.01—0.1 % мас. сопровождается образованием более крупных сферических наночастиц разных размеров с диаметрами от 20 до 100 нм. 100 %-е заполнение поверхности ГПС ≡Si–H-группами способствует укрупнению нанокластеров и формированию крупнодисперсных фаз металлов.

В процессе дальнейшего увеличения массы иммобилизованных металлов от 0.1 вплоть до 50 % рост количества нанокластеров с размерами от 20 до 80 нм приводит к формированию сплошного покрытия (корки), представляющего собой конгломерат указанных наночастиц и более крупных образований Ag, Au или Pd с диаметрами 100—180 нм. Восстановительная сорбция ионов металлов на ГПС фактически приводит к формированию кремнеземных материалов с нанесенными нанокластерами Ag, Au или Pd различных размеров.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что дисперсные кремнеземы, а также их модификации в виде пленок и пластин с поверхностными восстановительными ≡Si–H-группами являются новыми, удобными и доступными объектами для контролируемого формирования нанокластеров Ag , Au и Pd, а также, вероятно, и иных благородных металлов — Pt, Ru, Rh в поверхностном слое. Эти материалы являются нанесенными катализаторами, которые могут найти применение для реализации процессов экологического катализа. Подобные композиции благородных металлов на углеродных носителях с успехом применяются для катализа реакций гидрогенолиза фреонов, гидродехлорирования токсичных хлорпроизводных органических соединений, селективного каталитического восстановления оксидов азота, окисления CO и др. [1]. Данные материалы могут также, с нашей точки зрения, представлять интерес в качестве модельных объектов для разработки нелинейно-оптических устройств, используемых для фиксации и преобразования слабых световых сигналов [3, 4].

ВЫВОДЫ. Таким образом, кремнеземные материалы с различным соотношением поверхностных ≡Si–H- и ≡Si–OH-групп перспективны в плане иммобилизации нанокластеров Ag, Au и Pd, а возможно, и других благородных металлов методом восстановительной сорбции. Поскольку кремнийгидридные группы являются локальными центрами восстановления ионов металлов, а гидроксильные группы могут создавать пространственные препятствия укрупнению (коалесценции) образующихся при восстановлении наночастиц, то регулируемое соотношение ≡Si–OH- и ≡Si–H-функциональных групп на поверхности кремнеземов — один из факторов регулирования размеров и расположения формируемых нанокластеров Ag, Au и Pd.

Серебро и палладий при определенном их содержании формируют на гидрофильном кремнеземе с 6 % ≡Si–H-групп и 94 % ≡Si–OH-групп не только сферические нанокластеры различных размеров, но и анизотропные дендритные наночастицы — волокна, искаженные октаэдры и хлопья. Подобная тенденция не характерна для золота, которое образует только сферические наночастицы на поверхности такого кремнезема. Размеры нанокластеров серебра, золота и палладия последовательно возрастают при увеличении количеств иммобилизованных металлов. Это обусловлено адсорбцией и восстановлением ионов металлов на уже сформированных их наночастицах. Иначе происходит формирование нанокластеров благородных металлов на гидрофобной поверхности ГПС со 100 %-м содержанием ≡Si–H-групп. Для всех трех металлов при иммобилизации небольшого их количества (0.01 % мас.) характерно формирование сферических нанокластеров одинакового размера (~10 нм). Рост количества восстановленных металлов в интервале 0.01—0.1 % мас. сопровождается образованием более крупных их сферических наночастиц разных размеров с диаметрами от 20 до 100 нм. 100 %-е заполнение поверхности ГПС ≡Si–H-группами способствует укрупнению нанокластеров и формированию крупнодисперсных фаз металлов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено особливості процесів формування нанокластерів Ag, Au і Pd, іммобілізованих методом відновної сорбції, на кремнеземах з різною кількістю поверхневих ≡Si–H- і ≡Si–OH-груп. Розміри нанокластерів визначені методом скануючої електронної мікроскопії. Показано, що на поверхні кремнезему зі 100 %-м вмістом відновних

≡Si–H-груп при збільшенні кількості адсорбованих іонів металів послідовно зростають розміри їх імобілізованих наночастинок. На кремнеземі, який має на поверхні 6% ≡Si–H-груп і 94% ≡Si–OH-груп, крім вказаного процесу, відбувається також формування анізотропних дендритних структур відновлених металів (Ag і Pd) в формі нановолокон, викривлених октаедрів і дендритних пушинок.

Ключові слова: відновна сорбція, кремнеземи, нанокластери благородних металів, кремнійгідридні ≡Si–H-групи, скануюча електронна мікроскопія.

SUMMARY. It has been investigated the peculiarities of nanoclusters Ag, Au and Pd formation, which were immobilized by reductive sorption method, on silicas with different amount of surface ≡Si–H- and ≡Si–OH-bands. The sizes of nanoclusters were determined by method of scanning electron microscopy. It has been shown, that on surface of silica with 100%-content of reductive ≡Si–H-bands when increase in quantity of adsorbed ions metals the consecutive rise of sizes immobilized their nanoparticles take place. On silica, which has on surface 6% ≡Si–H- and 94% ≡Si–OH-bands, apart from of mentioned process there are formation of anisotropy dendrite structures of reduced metals (Ag and Pd) also in kinds of nanowires, distorted octahedrons and flakes.

Keywords: reductive sorption, silicas, nanoclusters of noble metals, silicon hydride ≡Si–H-bands, scanning electron microscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зажигалов В.А.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2002. -№ 2. -С. 64—76.
2. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. -М.: Ком Книга, 2006.
3. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. -М.: Наука, 1986.
4. *Yang Y., Hori M., Hayakawa T., Nogami M.* // Surface Sci. -2005. **-579**. -P. 215—224.
5. *Peidong Yang.* The Chemistry of Nanostructured Materials. -Berkley (USA): University of California, 2003.
6. *Pinchuk A., Kreibig U., Hilger A.* // Surface Sci. -2004. **-557**. -P. 269—280.
7. *Liz-Marzan L.M.* // Materials Today. -2004. -№ 2. -P. 26—31.
8. *Hao F., Nordlander P.* // Chem. Phys. Lett. -2007. **-446**. -P. 115—118.
9. *Scaffardi L.B., Tocho J.O.* // J. Luminescence. -2008. **-128**. -P. 828—830.
10. *Hvolbaek B., Janssens T.V.W., Clausen B.S. et al.* // Nanotoday. -2007. **-2**, № 4. -P. 14—18.
11. *Armelao L., Barreca D., Bottaro G. et al.* // Coord. Chem. Rev. -2006. **-250**. -P. 1294—1314.
12. *Govorov A.O., Richardson H.H.* // Nanotoday. -2007. **-2**, № 1. -P. 30—38.
13. *Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Valetsky P.M. et al.* // Langmuir. -2000. **-16**, № 22. -P. 8221—8225.
14. *Bhanu P.S. Chauhan, Rajesh Sardar* // Macromolecules. -2004. **-37**, № 14. -P. 5136—5139.
15. *Слинякова И.Б., Будкевич Г.Б., Неймарк И.Е.* // Докл. АН СССР. -1964. **-154**, № 3. -С. 692—694.
16. *Слинякова И.Б., Будкевич Г.Б., Неймарк И.Е.* // Коллоид. журн. -1965. **-27**, № 5. -С. 758—764.
17. *Багреев А.А., Тарасенко Ю.А., Стрелко В.В., Глике О.А.* // Укр. хим. журн. -1994. **-60**, № 8. -С. 559—565.
18. *Тарасенко Ю.А., Болдырева Н.А., Герасимюк И.П. и др.* // Катализ и нефтехимия. -2003. -№ 11. -С. 51—55.
19. *Стрелко В.В., Лапко В.Ф., Евтушенко Н.Е., Каниболоцкий В.А.* // Тез. докл. II Международ. конф. „Наноструктурные материалы – 2010". -Киев, 2010. -С. 113.
20. *Зажигалов В.А., Лапко В.Ф., Бачерикова И.В. др.* // Укр. хим. журн. -2011. **-77**, № 4. -С. 92—98.
21. *Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А.* // Кинетика и катализ. -2000. **-41**, № 2. -С. 281—297.
22. *Бимиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2.
23. *Тихонова Л.П., Тарасенко Ю.А., Сварковская И.П. и др.* // Доп. НАН України. -2006. -№ 2. -С. 149—152.
24. *Лапко В.Ф., Герасимюк И.П., Куць В.С., Тарасенко Ю.А.* // Журн. физ. химии. -2010. **-84**, № 6. -С. 1043—1049.
25. *Sun Y., Gates B., Mayers B., Xia Y.* // Nano Lett. -2002. **-2**, № 2. -P. 165—168.
26. *Sun Y., Yin Y., Mayers B.T. et al.* // Chem. Mater. -2002. **-14**, № 11. -P. 4736—4745.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 09.02.2016

УДК 544.47

М.Є.Шаранда

ПЕРЕТВОРЕННЯ ДЕЯКИХ АЛЬДЕГІДІВ В КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ З ВОДОЮ НА Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3-КАТАЛІЗАТОРІ

Досліджено перетворення оцтового, масляного і бензойного альдегідів у присутності води на Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3-каталізаторі при 250—300 °С. Показано, що основними продуктами при перетворенні як аліфатичних, так і ароматичних альдегідів є відповідні карбонові кислоти з селективністю 45—66 %; дегідрування поверхневих гідратів альдегідів є найбільш імовірним маршрутом. Утворення кислот супроводжується відновленням частини альдегіду до спирту, а бензилового спирту — далі до толуолу. Дегідрування гідрату альдегіду відбувається важче, ніж напівацеталю, утвореного відповідним альдегідом і спиртом.

Ключові слова: альдегіди, гідрати, дегідрування, Cu- каталізатор, карбонові кислоти.

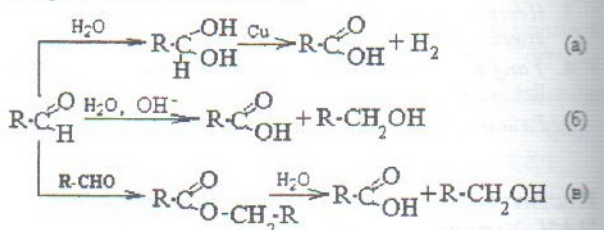
ВСТУП. Хімічне перетворення спиртів в альдегіди і далі — в карбонові кислоти є одним з давно відомих процесів [1]. На сьогодні достатньо вивчені і широко використовуються в хімічній промисловості два основні маршрути перетворення спиртів в альдегіди — окислення і дегідрування [1—3].

Реакції дегідрування спиртів є ендотермічними, але мають перевагу в тому, що цінним супутнім продуктом є водень. Подальше дегідрування альдегідів до кетенів є надзвичайно термодинамічно невигідним (наприклад, CH_3–CHO $\rightarrow CH_2$=CO + H_2, ΔH_R^0 = 83 кДж/моль). Проте, відомо [4], що альдегіди в водних або спиртових сумішах утворюють відповідно гідрати або напівацеталі, які, за винятком кількох представників, є нестійкими. Для реакцій дегідрування цих сполук за брутто-схемою:

$$CH_3\text{–}CHO + HOR \rightarrow CH_3\text{–}C(OH)OR \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3\text{–}COOR + H_2$$

значення ΔG_R^0 становить –15 кДж/моль (R = H) та –31 кДж/моль (R = C_2H_5). Тобто вони є екзотермічними і можуть протікати за звичайних умов. Так, відомо [5], що в живих клітинах ферментативне перетворення глюкози за участю когідрази включає дегідрування гідратної форми гліцераля з утворенням піровиноградної кислоти. На жаль, в літературі є небагато повідомлень стосовно дегідратації напівацеталей та гідратів альдегідів на твердих неорганічних каталізаторах, причому ці процеси відбуваються за доволі жорстких умов. Так, синтез етилацетату з етанолу на Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3-каталізаторі при 220—260 °С здійснюється, як вважають [6], через дегідрування проміжної сполуки — напівацеталі. Прямий доказ дегідрування циклічної напівацеталі — 2-гідрокситетрагідропірану — було наведено в роботі [7]. Синтез оцтової кислоти з водно-етанольного розчину на мідь-оксидних каталізаторах проходить при 250—300 °С з проміжним утворенням ацетальдегіду, а один з можливих маршрутів включає дегідрування гідрату альдегіду [8, 9].

Карбонова кислота може утворюватись з альдегіду і води без участі молекулярного кисню за кількома маршрутами: а) шляхом дегідрування гідрату альдегіду з виділенням водню; б) за реакцією Канніцарро, з утворенням еквівалентної кількості спирту; в) з проміжним утворенням за реакцією Тищенка і подальшим гідролізом складного ефіру. Ці маршрути анаеробного перетворення альдегідів в карбонові кислоти представлені на схемі:



Раніше нами було показано [8], що на каталізаторах, де етилацетат не утворювався, оцтову кислоту все ж виявлено, і навпаки — на деяких каталізаторах синтез етилацетату відбувається, а вміст

© М.Є.Шаранда , 2016

кислоти незначний. Тобто маршрут (в) через етилацетат є одним з можливих, проте в ряді випадків не реалізується.

Вважається [4], що альдегіди з воднем на α-атомі вуглецю не вступають у реакцію Канніцаро. Проте утворення оцтової кислоти і води з ацетальдегіду в присутності води нами раніше спостерігалось [9] (іноді також утворювалась певна кількість водню в залежності від умов експерименту). Однак ні реакція Канніцаро, ні реакція Тищенка не зумовлює виділення водню. Цілком імовірно, що кислота утворюється через дегідрування гідрату ацетальдегіду. Хоча гідрати альдегідів не можуть існувати в газовій фазі, формування поверхневих гідратних форм, аналогічних запропонованим Сато [6] поверхневим ацеталям, цілком імовірне. Виникає питання, наскільки поширеними є реакції дегідрування типу (а).

Мета цієї роботи полягає у вивченні перетворення окремих представників аліфатичних і ароматичних альдегідів у карбонові кислоти в присутності води на мідь-оксидному каталізаторі.

Для досліджень було вибрано аліфатичні альдегіди — оцтовий і бутиловий, ароматичний альдегід — бензиловий, а також циклоаліфатичний — фурфурол. Перші два, завдяки водню біля α-атома вуглецю не вступають в реакцію Канніцаро, проте можуть вступати в реакції альдольної конденсації. Бензальдегід та фурфурол не містять водню біля α-атома вуглецю і тому можуть вступати тільки в реакцію Канніцаро.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Оцтовий, бутиловий і бензиловий альдегіди (фірма Merck) використано без додаткової очистки. Фурфурол марки ч. був очищений азеотропною перегонкою з водою при 97.5 °С безпосередньо перед експериментом.

Каталізатор $6Cu/ZnO—ZrO_2—Al_2O_3$ був синтезований методом співосадження з розчину відповідних нітратів металів, як описано в роботі [10]. Атомне співвідношення Cu:Zn:Zr:Al становило 6:1:2:4, питома поверхня 180 $м^2/г$, об'єм пор 0.26 $см^3/г$, середній радіус пор 32 нм .

Дослідження проводили з використанням проточного стального реактора, оснащеного системами терморегулювання, подачі реагентів, випуску і вловлювання продуктів. Фіксований шар каталізатора об'ємом 6 $см^3$ було попередньо відновлено в потоці водню при підвищенні температури від 140 до 250 °С протягом 2.5 год. Далі подачу водню припиняли і в реактор при атмосферному тиску подавали альдегід та воду з сумарною об'ємною швидкістю 1 $год^{-1}$. Оскільки більшість альдегідів обмежено змішується з водою, то реагенти подавали роздільно, за допомогою двошприцового дозатора Orion M361. Мольне співвідношення альдегід : вода становило 1:2. Температуру в реакторі змінювали від 250 до 300 °С. Рідкі продукти реакції аналізували за допомогою газової хроматографії та ^{13}C ЯМР.

Крім того, в окремих додаткових експериментах на цей же каталізатор було подано безводний спирт, а також водно-спиртову суміш.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Суміш оцтового альдегіду з водою. Згідно з термодинамічними розрахунками за програмою SATRAPIS, реакція

$$CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COOH + H_2$$

є слабко екзотермічною ($\Delta H_R^{250°C} = -8$ кДж/моль) і рівноважна конверсія альдегіду складає близько 66 %, а вміст водню і оцтової кислоти становить по 33 % мол. В експерименті утворення водню спостерігалось, проте в значно меншій від розрахункової кількості. Основними продуктами були оцтова кислота і етанол (табл. 1), подібно до того, що ми спостерігали раніше [10] на $Cu/3MgO—4SiO_2$-каталізаторі.

З ростом температури конверсія ацетальдегіду і вміст кислоти зростає, а вміст етанолу зменшується. Тому мольне співвідношення кислота/спирт зростає від 1.3 до 2.7. Також збільшується виділення водню. Таким чином, утворення кис-

Таблиця 1

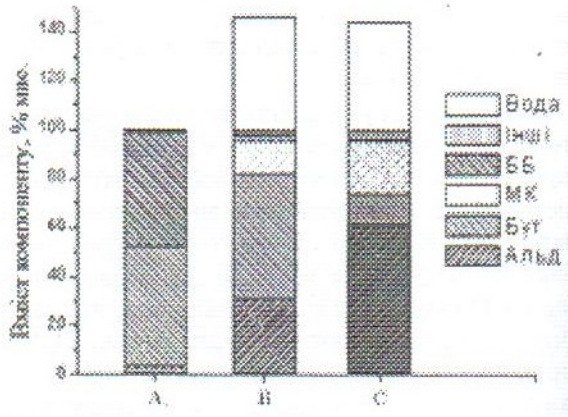
Перетворення суміші ацетальдегід/вода на $6Cu/ZnO—ZrO_2—Al_2O_3$

T, °С	Конв. альд., %	Селективність, % мол.				К/Сп	H_2
		Оцт. к-та	Етанол	ЕтАц	ПК	моль/моль	
250	60.9	49.5	39.4	2.3	6.6	1.3	0.12
270	65.4	54.4	36.5	1.2	6.8	1.5	0.23
300	74.9	66.1	24.2	0.8	8.9	2.7	0.51

Примітки. ЕтАц — етилацетат; ПК — продукти альдольної конденсації; К/Сп — мольне співвідношення кислота/спирт; H_2 — кількість молів водню на 1 моль утвореної оцтової кислоти.

лоти і спирту з альдегіду в даному випадку не є реакцією Канніццаро. Утворення етанолу, очевидно, відбувається шляхом гідрування альдегіду воднем, який виділився внаслідок дегідрування гідрату альдегіду. Як відомо [2], з ростом температури рівновага реакції гідрування альдегідів зміщується вліво, тому й спостерігається зменшення селективності по етанолу і зростання емісії водню.

Суміш бутилового альдегіду з водою. В цілому спостерігаються ті самі тенденції, що й при взаємодії ацетальдегіду з водою. Тобто утворюється відповідна кислота (масляна) і спирт (бутанол), а побічні продукти представлені складним ефіром і похідними від кротонової конденсації бутаналю (табл. 2). Спостерігається значно менша, ніж при перетворенні ацетальдегіду, конверсія альдегіду і менше співвідношення кислота/спирт.



Склад продуктів перетворення безводного бутанолу (A), суміші бутанол—вода (1:2 моль) (B) і бутаналь—вода (1:2 моль) (C) на $6Cu/ZnO—ZrO_2—Al_2O_3$ при 250 °C. $\omega = 1$ год$^{-1}$. ББ — бутилбутират, МК — масляна кислота, Бут — бутанол, Альд — бутаналь.

Таблиця 2

Перетворення суміші бутаналь/вода на $6Cu/ZnO—ZrO_2—Al_2O_3$

T, °C	Конв. альд., %	Селективність, % мол.				К/Сп	H_2
		Масл. к-та	Бутанол	Бут-бут	ПК	моль/моль	
250	35.7	44.9	47.6	1.6	4.2	0.9	0.01
270	36.7	48.7	43.3	1.3	5.5	1.1	0.14
300	45.8	50.8	34.6	1.2	12.2	1.5	0.22

Примітки. Конв. альд — конверсія бутаналя; бут-бут — бутилбутират; ПК — продукти кротонової конденсації; К/Сп — мольне співвідношення кислота/спирт; H_2 — кількість молів водню на 1 моль утвореної масляної кислоти.

Кількість водню менша від теоретичної на величину, необхідну для гідрування частини масляного альдегіду в бутанол. Наведені результати узгоджуються з такою послідовністю перетворень:

$$C_3H_7CHO + H_2O \rightarrow C_3H_7CH(OH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_3H_7COOH + H_2;$$
$$C_3H_7CHO + H_2 \rightarrow C_3H_7CH_2OH.$$

Для порівняння дегідрування гідрату бутаналя і напівацеталі бутаналя на каталізатор при 250 °C було подано суміш бутанол—вода (1:2 моль), а також безводний бутанол. Склад продуктів перетворення представлено на рисунку.

Конверсія безводного бутанолу склала 52.6 %, а основним продуктом був складний ефір — бутилбутират з селективністю 90 %. Вміст проміжної сполуки — бутаналя — був незначним. Тобто процеси утворення альдегіду та утворення і наступного дегідрування напівацеталі відбуваються з співставною швидкістю. В присутності води конверсія бутанолу зменшилась лише на 4 %. При цьому різко знизився вміст бутилбутирату і виріс вміст бутаналя. Це доводить, що вода мало впливає на дегідратацію спирту, але суттєво перешкоджає утворенню напівацеталі. В продуктах перетворення з'явилась масляна кислота. При переході на суміш альдегід—вода вміст кислоти в продуктах значно зріс. Проте селективність по масляній кислоті (45 %) все ж значно нижча, в порівнянні з селективністю по бутилбутирату, який утворювався з безводного бутанолу. Отже, дегідрування гідрату альдегіду проходить значно важче, ніж дегідрування напівацеталі.

Суміш фурфуролу з водою не зазнає суттєвого перетворення на $Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3$-каталізаторі. Конверсія фурфуролу при 250 °C становила всього 4 % і швидко зменшувалась. При цьому зафіксовано утворення фурилового спирту (1.5 %), тетрагідрофурану (0.8 %) і неідентифікованих сполук (в сумі 1.7 %). Не було виявлено кислоти. Ймовірно, утворення кислоти все ж відбувалось, проте вона зразу ж розкладалась з виділенням CO_2. Цим може бути пояснене утворення тетрагідрофурану. Спостерігалось швидке

Таблиця 3

Перетворення суміші бензальдегіду з водою на 6Cu/Zn—ZrO_2—Al_2O_3-каталізаторі

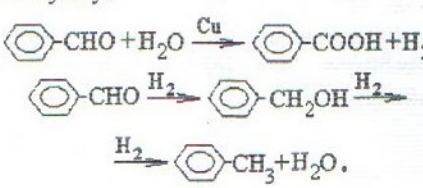
T, °C	Конв. альд., %	Селективність, % мол.				К/Сп	H_2
		Бенз. к-та	Бенз. спирт	Толуол	Інші	моль/моль	
250	31.6	66.2	15.6	15.5	2.6	4.2	0.30
265	32.9	65.8	12.1	17.8	4.5	5.4	0.28
280	34.4	67.5	8.5	19.5	4.5	8.0	0.30
300	42.3	66.4	5.5	20.3	7.8	12.0	0.30

Примітки. Конв. альд. — конверсія бензальдегіду; бенз. к-та — бензойна кислота; бенз. спирт — бензойний спирт; К/Сп — мольне співвідношення кислота/спирт; H_2 — кількість молів водню на 1 моль утвореної бензойної кислоти.

падіння активності каталізатора.

Суміш бензальдегіду з водою. Продукти реакції утворюють дві фази: верхня складається на 95 % з води, а більша кількість продуктів зосереджена в нижній фазі. Як і у випадку аліфатичних альдегідів, основним продуктом є карбонова кислота — бензойна (табл. 3). Однак утворюється не тільки бензиловий спирт, але й толуол. Кількість водню становить 0.3 моль на 1 моль утвореної кислоти. При зростанні температури селективність по бензойній кислоті не змінюється, по бензиловому спирту зменшується, а по толуолу зростає. Сума селективностей по бензиловому спирту і толуолу мало залежить від температури і є в 2—2.5 разів нижчою від селективності по бензойній кислоті. Отже, як і для аліфатичних альдегідів, утворення кислоти і спирту не є реакцією Канніццаро. Очевидно, кислота утворюється дегідруванням гідрату альдегіду, а спирт — внаслідок відновлення частини альдегіду воднем.

Кількість молів водню пропорційна кількості бензойної кислоти за вирахуванням кількості молів бензилового спирту і толуолу. Тому можна допустити, що водень у момент виділення відновлює надлишок бензальдегіду спочатку до бензилового спирту, а потім до толуолу:



Проте, згідно з класичними роботами [11], бензальдегід відновлюється воднем до гідробензоїну, а атомарний водень у момент виділення [12] відновлює бензиловий альдегід лише до бензилового спирту. Відновлення до толуолу потребує застосування більш потужних гідруючих агентів, таких як гідрокарбоніл кобальту [13] або суміш фосфору і HI [14]. Тому утворення толуолу вимагає додаткового дослідження.

Каталітичне перетворення бензилового і октилового спиртів. Про каталітичне відновлення бензальдегіду до толуолу на Ga—ZSM5-каталізаторі повідомляється в роботі [15]. Відповідальними за цей процес вважають поверхневі групи Ga^+/GaH_2. Можна допустити, що відновна здатність поверхневих мідь-гідридних груп є також достатньою для відновлення спирту до вуглеводню. Утворення гідридних груп при дисоціативній адсорбції водню на поверхні металічної міді вивчалось в роботах [16, 17].

Для перевірки можливості відновлення спиртів до вуглеводнів на каталізаторі Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3 ми подавали бензиловий, а також октиловий спирт (як зручний для спостережень представник аліфатичних спиртів) при 250 °C зі швидкістю 1 год$^{-1}$. Основними продуктами при 95 %-й конверсії бензилового спирту є толуол і бензальдегід (табл. 4). Оскільки в реактор водень не подавався, єдиним джерелом його надходження є дегідрування спирту до альдегіду на активних центрах міді каталізатора.

Таблиця 4

Перетворення бензилового і октилового спиртів на каталізаторі Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3 при 250 °C

Продукт перетворення бензилового спирту	Вміст, % мас.	Продукт перетворення октилового спирту	Вміст, % мас.
Толуол	49.7	Октан	—
Бензойний альдегід	39.6	Октаналь	16.7
Бензиловий спирт	4.8	Октанол	75.5
Бензойна кислота	3.8	Октанова кислота	—
Інші продукти	2.0	Інші продукти	7.8
Емісія водню *	0.35	Емісія водню *	0.68

* Кількість молів водню на 1 моль конвертованого спирту.

Імовірно, при дегідруванні бензилового спирту на каталізаторі утворюються поверхневі групи Cu–H, які й відновлюють іншу частину бензилового спирту до толуолу. При цьому утворюється еквівалентна кількість води, що, як було показано раніше, взаємодіє з бензиловим альдегідом, продукуючи бензойну кислоту. Гідрування бензольного кільця не відбувається.

З даних експерименту випливає, що лише бензальдегід за цих умов відновлюється до вуглеводню. Аліфатичний спирт — октанол — не гідрується до октану, тому вода не виділяється, а емісія водню вища, ніж з бензилового спирту. За відсутності води октанова кислота не утворюється. Проте, коли на каталізатор було подано суміш октанол—вода (1:2 моль), то спостерігалось утворення 14 % мас. октанової кислоти. Це, як і експеримент із бутанолом, свідчить, що карбонова кислота може утворюватись із спирту через проміжну ланку і наступне дегідрування гідрату альдегіду.

Таким чином, каталітичне дегідрування гідратів альдегідів на мідь-оксидному каталізаторі є найбільш імовірним шляхом утворення аліфатичних і ароматичних карбонових кислот. Утворення кислоти супроводжується відновленням частини альдегіду до відповідного спирту.

РЕЗЮМЕ. Исследовано превращение уксусного, масляного и бензилового альдегидов в присутствии воды на Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3 -катализаторе при 250—300 °С. Показано, что основными продуктами превращения как алифатических, так и ароматических альдегидов являются соответствующие карбоновые кислоты при селективности 45—66 %. Наиболее вероятный маршрут образования карбоновых кислот включает дегидрирование поверхностных гидратов альдегидов. Образование кислот сопровождается восстановлением части альдегида до спирта, а бензилового спирта — далее до толуола. Дегидрирование гидрата альдегида протекает тяжелее, чем ацетали, образованной соответствующим альдегидом и спиртом.

Ключевые слова: альдегиды, гидраты, дегидрирование, Cu-катализатор, карбоновые кислоты.

SUMMARY. Conversion of acetaldehyde, butyraldehyde and benzaldehyde into carboxylic acids in presence of water over Cu—ZnO—ZrO_2—Al_2O_3 catalyst has been studied at temperature range 250—300 °C. It was pointed out, that carboxylic acids are the main products of transformation of both aliphatic and aromatic aldehyde with 45—66 % selectivity. The transformation most likely proceeds via dehydrogenation of aldehyde hydrates. Formation of the acids is accompanied with partial recovering of aldehyde to alcohol. In case of benzyl alcohol further reduction take place to give toluene. Dehydration of aldehyde hydrate proceeds more difficult than dehydration of the hemyacetal to be formed by corresponding aldehyde and alcohol.

Keywords: aldehyde, hydrates, dehydrogenation, Cu-catalyst, carboxylic acids.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed. -Weinheim: Wiley-VCH, 2003. -Vol. 1.
2. *Справочник* нефтехимика в 2-х т. / Под ред. С.К. Огородникова. -Л.: Химия, 1978.
3. *Пат. Росії №2102378, МПК[6] C07C51/235, C07C53/08, C07C31/08.* -Публ. 20.01.1998.
4. *Общая* органическая химия / Под ред. Д.Бартона и В.Д.Оллиса. –Пер. с англ. / Под ред. Н.К.Кочеткова и А.И.Усова. -М.: Химия, 1982.
5. *Неницеску К.Д.* Органическая химия. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -Т. 2.
6. *Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Ichikawa N.* // J. Molecular Catal. A. Chem. -2004. **-216**. -P. 147—156.
7. *Sato S., Igarashi J., Yamada Y.* // Appl. Catal. A. -2013. **-453**. -P. 213—218.
8. *Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S.V., Bondarenko E.A.* // Appl. Catal. A. -2013. **-458**. -P. 196—200.
9. *Шаранда М.Є.* // Каталіз и нефтехимия. -2013. -№ 22. -С. 48—53.
10. *Шаранда М.Е., Прудиус С.В., Брей В.В.* // Укр. хим. журн. -2008. **-74**, № 12. -С. 74—78.
11. *Зинин Н.Н.* Труды по органической химии. -М.: Наука, 1982.
12. *Хотинский Е.С.* Курс органической химии. -Харьков: Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1953.
13. *Goetz R.W., Orchin M.* // J. Org. Chem. -1962. **-27** (10). -P. 3698.
14. *Dobmeier M., Herrmann J.M., Lenoir D., Konig B.* // Beilstein J. Org. Chem. -2012. **-8**. -P. 330—336.
15. *Ausavasukhi A., Sooknoi T., Resasco D.E.* // J. Catal. -2009. **-268**, № 15. -P. 68—78.
16. *Harris J., Andersson S.* // Phys. Rev. Lett. -1985. **-55**. -P. 1583.
17. *Rasmussen P.B., Holmblad P.M., Christoffersen H. et al.* // Surface Science. -1993. **-287–288**, № 10. -P. 79—83.

Інститут сорбції і проблем ендоекології
НАН України, Київ

Надійшла 30.11.2015

УДК 544.353:546.121

Л.В.Грицай, А.О.Омельчук

ОТРИМАННЯ ЦИРКОНІЮ ЕЛЕКТРОХІМІЧННИМ ВІДНОВЛЕННЯМ ЙОГО ДІОКСИДУ В ОКСИДНО-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ

Встановлено, що відновлення діоксиду цирконію з розплавів $CaCl_2$—NaCl—CaO та $CaCl_2$—LiCl—CaO відбувається за участю інтерметалідів кальцію та галію, що утворюються при катодній поляризації галієвого катоду, при цьому кальцій не витрачається на відновлення, а кисень, що вивільнився, розряджається на аноді. Цирконій виділяється на галієвому катоді у вигляді дрібнодисперсного порошку, питома поверхня якого зменшується зі збільшенням густини струму. Кальцій на галієвому катоді розряджається необоротно зі значною деполяризацією. Ступінь відновлення цирконію тим вищий, чим менша кислотна сила оксидно-хлоридного розплаву.

Ключові слова: діоксид цирконію, цирконій, оксидно-хлоридний розплав, галієвий катод, деполяризація.

ВСТУП. Відомі промислові методи отримання тугоплавких металів, зокрема цирконію, характеризуються багатостадійністю, високою питомою матеріало- та енергоємністю, супроводжуються накопиченням побічних сполук та відходів [1, 2], що суттєво зменшує їхню техніко-економічну ефективність.

Розроблений останнім часом метод прямого електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів (Fray–Farthing–Chen Cambridge Process) [3] дозволяє до певної міри уникнути зазначених вище недоліків, але створює низку нових проблем, зокрема, необхідність спеціальної попередньої підготовки оксидів до електролізу та виготовлення електродів. Як відомо, оксиди тугоплавких металів зазвичай погано проводять електричний струм, тому їх у дисперсному стані пресують із струмопровідними матеріалами, наприклад, вуглецем, а в якості катодного струмовідводу використовують сітчасті контейнери з нікелю чи нержавіючої сталі [4]. Запропоноване технічне рішення не в змозі забезпечити високий ступінь електрохімічного відновлення оксидів, оскільки відновлюються лише поверхневі шари електродної матриці. Відновлення внутрішніх шарів ускладнюється блокуванням межі поділу фаз оксид|розплав продуктами, що утворились, та гальмуванням доставки катіонів електромоторного компоненту розплаву, що приймає участь в електродному процесі.

© Л.В.Грицай, А.О.Омельчук , 2016

У даному повідомленні представлені результати досліджень електродних процесів при електрохімічному відновленні діоксиду цирконію в розплавах потрійних систем CaO—$CaCl_2$—MCl, де M — Na, Li. Однією з необхідних умов реалізації цього процесу є наявність підходящої розплавленої електролітної композиції, що містить достатню кількість розчиненого оксиду кальцію або лужного металу для забезпечення відновлення оксиду тугоплавкого металу та розряду аніонів кисню на аноді.

Мета нашої роботи — визначення умов відновлення діоксиду цирконію на рідкому галієвому катоді.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Вольтамперні дослідження виконували за допомогою потенціостату IPCPro VoltalabRF при швидкості запису 5, 20, 50, 100 мВ/с. Використовували заздалегідь зневоднені реактиви кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Хлорид кальцію зневоднювали за методикою, наведеною в роботі [5]. Хлорид калію переплавляли при 1073 К, хлорид літію попередньо сушили в порцеляновій чашці при 623 К, потім переплавляли в корундових тиглях в атмосфері аргону при 973 К. Оксиди кальцію, цирконію сушили при 523 К до постійної маси, потім прожарювали при температурі 1073 К.

Електроліз проводили в інтервалі температур 873—1123 К, у корундових тиглях циліндричної форми. В кожному досліді в тигель заванта-

жували по 18.0 г галію та 40.0 г попередньо зневоднених оксидно-хлоридних електролітних сумішей наступного складу: CaO—$CaCl_2$—(5 % мол.) MCl, де M – Li, Na. Необхідний температурний режим електролізу забезпечували в термостатованих лабораторних печах шахтного типу. Після плавлення оксидно-хлоридної електролітної суміші її вносили в тигель з галієм та наважкою порошку діоксиду цирконію з розмірами часток, не більшими за 0.2—0.3 мм (50—60 меш).

Електроліз здійснювали за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010L-1. У кожному досліді відновлювали 0.7 г діоксиду цирконію та пропускали через комірку 3.8 А·год електрики при заданій на галієвому катоді густині струму. Після електролізу вміст тигля виливали у попередньо висушену та прогріту виливницю з нержавіючої сталі.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Відновлення діоксиду цирконію можливе лише за наявності оксидно-хлоридної композиції визначеного складу, яка містить достатню кількість розчиненого оксиду металу, що виконує функцію відновника. Запропоновано в якості такого металу використовувати кальцій [4]. Для електролітичного вилучення цирконію застосовували розплавлені суміші CaO(10–20)—$CaCl_2$(80–90 % мол.) з $t_{пл}$ = =1023 К [6] та $CaCl_2$(48.0)—NaCl(47.0)—CaO(5.0) ($t_{пл}$ 773 К) [7], {$CaCl_2$(48.0)—LiCl(47.0)}(95.0)—CaO (5.0) ($t_{пл}$ 768 К) [8].

У загальному вигляді електрохімічні перетворення, що відбуваються, можна представити схемою

$$ZrO_2 \rightarrow Zr + O_2,$$

з якої випливає, що компоненти розплаву практично не витрачаються на вилучення цирконію. На відміну від металотермічного відновлення в даному процесі не змінюється склад реакційного середовища, в електрохімічних процесах одночасно приймають участь як аніони, так і катіони, тому є підстави вважати таке відновлення електрохімічним.

Відновлення здійснювали на рідкому галієвому катоді. Галій — низькоплавкий метал з температурою плавлення 303 К [9]. В інтервалі температур, при яких відбувається електроліз (873—1123 К), він не випаровується, не взаємодіє ні з зазначеними вище хлоридно-оксидними розплавами на основі сполук кальцію, ні з цирконієм.

Аналіз результатів вольт-амперометричних досліджень показав, що відновлення кальцію з досліджених розплавів як на молібденовому, так і на галієвому електроді, відбувається необоротно, але в останньому випадку супроводжується значною деполяризацією внаслідок утворення інтерметалідних сполук кальцію та галію. Завдяки сплавоутворенню розряд іонів металів на рідкому (розплавленому) катоді відбувається при значно менших потенціалах (на 500—1000 мВ у залежності від складу сплаву, що утворюється).

Виконані дослідження показали, що деполяризація розряду іонів кальцію на галієвому електроді (рис. 1) у розплаві $CaCl_2$(48.0)—NaCl(47.0) —CaO(5.0) по відношенню до молібденового за одних і тих же умов складає 660 мВ.

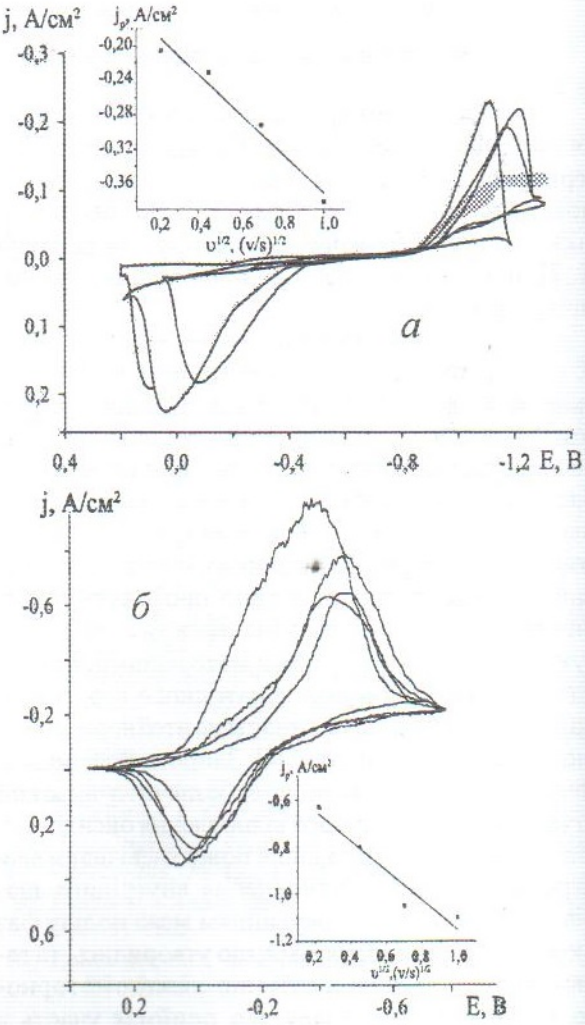


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми Mo (*а*) та Ga (*б*) катода в розплаві $CaCl_2$—NaCl—CaO при 923 К.

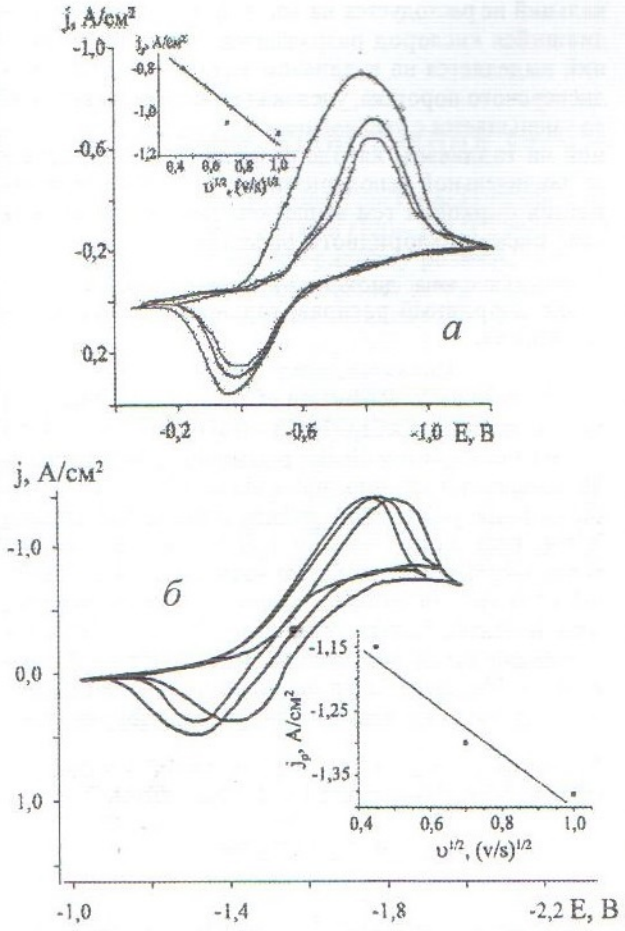


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми Ga (*а*) та Mo (*б*) катода в розплаві {$CaCl_2$(48.0)—LiCl(47.0)}(95.0)—CaO (5.0) при температурі 923 К.

Деполяризація іонів кальцію в розплаві, що містить LiCl на галієвому катоді, порівняно з молібденовим становить 930 мВ (рис. 2).

Отже, розплав, що містить іони літію, дозволяє зменшити питомі витрати електроенергії, але ступінь вилучення цирконію з даного розплаву нижчий порівняно з розплавом, що містить іони натрію (табл. 1).

Відновлення діоксиду цирконію на рідкому галієвому катоді дозволяє уникнути його диспергування в оксидно-хлоридний розплав, збільшити тривалість контакту металічного кальцію з ZrO_2. Вільний цирконій у вигляді високодисперсного порошку накопичується в об'ємі галієвого катода, не забруднюється розплавом та не окиснюється. Кисень, еквівалентний зв'язаному з цирконієм, переходить в розплавлений електроліт і виділяється в газоподібному стані на аноді. Завдяки цьому на поверхні галієвого катода не накопичуються продукти відновлення, не відбувається його блокування.

При електролізі на рідкому галієвому катоді з хлоридно-оксидного розплаву спочатку виділяється кальцій, який розчинюється у галії, утворюючи з ним стійкі інтерметалідні сполуки $CaGa_4$ ($\Delta G = -5.393$ кДж/моль) [10]. Зміна складу хлоридно-оксидного розплаву практично не відбувається. Відновленню піддають не пресований діоксид цирконію, а високодисперсний порошок, через це збільшується площа контакту його з відновником (інтерметалідом $CaGa_4$). Відповідно зростає ступінь відновлення вихідного діоксиду цирконію. Відновлений цирконій не блокує поверхню діоксиду.

Методом сорбції–десорбції азоту (БЕТ) [11] досліджували площу питомої поверхні отриманих електролізом оксидно-хлоридних розплавів зразків цирконію за рівнянням:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right),$$

де W — маса газу, адсорбованого при відносному тиску P/P_0; W_m — маса адсорбату, що утворює молекулярний шар, який покриває поверхню; C — константа БЕТ, яка пов'язана з енергією адсорбції в першому адсорбованому шарі, її величина вказує на ступінь взаємодії адсорбента і адсорбата.

Параметри та основні фізико-хімічні характе-

Таблиця 1

Показники електрохімічного отримання цирконію із діоксиду в розплавах складу CaO—$CaCl_2$—5 % мол. MCl, де M – Li, Na

Електроліт	j, А/см²	T, К	α, %
$CaCl_2$(48.0)—	0.2	873	15.0
NaCl(47.0)—CaO(5.0)	0.3	873	75.6
	0.6	1123	76.5
	1.2	973	77.0
	0.5	1123	76.0
{$CaCl_2$(42.0)—LiCl(58.0)}	0.6	823	35.0
(95.0)—CaO(5.0)	0.7	873	65.0
	0.8	873	66.0
	0.9	973	66.0
	1.0	1023	66.0

Таблица 2

Фізико-хімічні характеристики зразків цирконію, отриманих з розплаву $CaCl_2$—NaCl—5 %мол. CaO

Параметри	j = 0.6	j = 0.8
	А/см^2	
$S_{пит}$ (БЕТ), м^2/г	20.84	16.02
$V_{пит}$, см^3/г	$4.65 \cdot 10^{-2}$	$2.13 \cdot 10^{-2}$
r, Å	44.6	42.7

ристики цирконієвого порошку наведені в табл. 2. З даних таблиці видно, що величина питомої поверхні ($S_{пит}$) зразків, отриманих при 923 К, зменшується при збільшенні густини струму (j).

Ступінь вилучення цирконію (α) з розплаву, що містить хлорид літію, нижчий порівняно з розплавом на основі хлориду натрію. Це зумовлено тим , що кислотна сила розплаву $Z = p - 7.7\chi + 8$ [12], який містить катіони літію, вища, ніж розплаву з катіонами натрію, і він більш міцно зв'язує аніони кисню, які приймають участь в електродних процесах.

ВИСНОВКИ. Діоксид цирконію відновлюється за рахунок інтерметалідів кальцію та галію, що утворюються на галієвому катоді при катодній поляризації. Розряд катіонів кальцію з оксидно-хлоридних розплавів $CaCl_2$—NaCl—CaO та $CaCl_2$—LiCl—CaO і на галієвому, і на твердому індиферентному молібденовому катоді відбувається необоротно і супроводжується значною деполяризацією. Величина деполяризації тим більша, чим більша кислотна сила розплаву. Ступінь вилучення цирконію з розплаву, що містить іони натрію, вищий порівняно з розплавом з іонами літію. Це зумовлено кислотною силою розплаву–електроліту. Величина питомої поверхні зразків цирконієвого порошку, отриманого електролізом розплаву $CaCl_2$(48.0)—NaCl(47.0)—CaO(5.0), питомий об'єм мікропор ($V_{пит}$) та їхній середній радіус (r) зменшуються зі збільшенням густини струму.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что восстановление оксида циркония из расплавов $CaCl_2$—NaCl—CaO и $CaCl_2$—LiCl—CaO происходит с участием интерметаллидов кальция и галлия, которые образуются при катодной поляризации галлиевого электрода, при этом кальций не расходуется на восстановление, а освободившийся кислород разряжается на аноде. Цирконий выделяется на галлиевом катоде в виде мелкодисперсного порошка, удельная поверхность которого уменьшается с увеличением плотности тока. Кальций на галлиевом катоде разряжается необратимо со значительной деполяризацией. Степень восстановления циркония тем выше, чем меньше кислотная сила оксидно-хлоридного расплава.

Ключевые слова: диоксид циркония, цирконий, оксидно-хлоридный расплав, галлиевый катод, деполяризация.

SUMMARY. Reduction of zirconium (IV) oxide in molten mixtures $CaCl_2$—NaCl—CaO and $CaCl_2$—LiCl—CaO takes place with the participation of intermetallic compounds calcium and gallium which formed by the cathodic polarization gallium cathode, but calcium is not spent on the recovery, and oxygen that released is discharged at the anode. Powdered zirconium allocated onto gallium cathode, it specific surface decreases with increasing current density. Calcium is discharge irreversibly on gallium cathode with significant depolarization. The degree of extraction of the zirconium is higher than the lower acid strength of oxide-chloride melt.

Keywords: zirconium dioxide, zirconium, oxide-chloride melt, gallium cathode, depolarization.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Kroll W.J.* // Z. Anorg. Chem. -1937. -**234**. -S. 42—50.
2. *Adamson R.B.* Zirconium production and technology: the Kroll Medal papers 1975–2010. -Michigan: ASTM International, 2010.
3. *UK Pat. WO 9964638, PCT/GB 99/01781.* -Publ. 05.06.1998.
4. *Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W.* // Nature. -2000. -**407**. -P. 361—364.
5. *Родякин В.В.* Кальций, его соединения и сплавы. -М.: Металлургия, 1967.
6. *Ермаков Д.С., Журавлев В.И., Волкович А.В.* // Расплавы. -2000. -№ 2. -С. 35—40.
7. *Freidina E.B., Fray D.J.* // Thermochim. Acta. -2000. -**354**. -P. 59—62.
8. *Грицай Л.В., Савчук Р.Н., Омельчук А.А.* // Расплавы. -2015. -№ 4. -С. 57—62.
9. *Иванова Р.В.* Химия и технология галлия. -М.: Металлургия, 1973.
10. *Prabhakara Reddy B., Baby R., Nagarajan K., Vasudeva Rao P.R.* // Metallurgical and Materials Transaction B. -1999. -**30B**. -P. 459—464.
11. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. -Новосибирск: Наука, 1999.
12. *Zhang Y.* // Inorg. Chem. -1982. -**21**. -P. 3889—3893.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 16.12.2015

УДК 546.57(-022.532):543.42

М.І.Буряк, В.Х.Козін

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ СРІБЛА З КАРБАМІД-ХЛОРИДНОГО РОЗПЛАВУ

Методом електронної спектроскопії досліджено утворення комплексних сполук срібла в карбамід-хлоридному розплаві (120—140 °С) при анодному (j = 10—50 мА/см^2) його розчиненні. Встановлено, що в карбамід-хлоридному розплаві утворюються комплекси [$AgCl{\cdot}CO(NH_2)_2$] симетрії *Cs* з координацією молекул карбаміду через атом азоту. Розроблено метод електрохімічного нанесення срібних покриттів товщиною до 5 мкм при хорошій адгезії до заліза та міді.

Ключові слова: срібло, наноструктурні покриття, комплекси, карбамід-хлоридні розплави, спектроскопія.

ВСТУП. У зв'язку з широкою областю використання нанокомпозитних матеріалів у сучасній хімічній технології і матеріалознавстві [1–4] розвиваються препаративні методи їх синтезу [5–8]. Це зменшує витрати дорогоцінних металів та підвищує економічні показники технологічних процесів [4–8]. Нанокомпозити мають унікальні електричні, хімічні, магнітні, оптичні, каталітичні та інші властивості і тому їх дослідженню приділяється значна увага [1–5].

Тенденцію до вдосконалення технологічних процесів обумовлено в останні роки збільшенням числа дослідницьких робіт, які пов'язані з отриманням і вивченням властивостей наночастинок срібла, а їх синтез є одним з найбільш перспективних напрямків, які розвиваються [7]. Одержання та стабілізація наночастинок срібла в рідкій фазі при хімічному відновленні комплексних сполук має суттєве значення у вирішенні цієї проблеми. Синтез наночастинок срібла з різних комплексних сполук дозволяє контролювати процеси і завдяки цьому може забезпечити високопродуктивні технології створення наноматеріалів [6, 7, 9].

Важливе значення мають методи електрохімічного відновлення комплексних сполук металів у низькотемпературних розплавах. Зацікавленість низькотемпературними розплавами як розчинниками для проведення електродних реакцій з тугоплавкими металами зумовлено рядом екологічних, технологічних та економічних задач.

Розробка методів синтезу нанокомпозитних матеріалів в низькотемпературних іон-органічних розплавах із застосуванням комплексних сполук сприяє створенню нових технологій одержання наноматеріалів і це є актуальною задачею.

Для підвищення економічних показників технологічних процесів замість срібла використовують покриття ним різних металів, які зберігають властивість чистого металу. Гальванічні покриття сріблом у водних електролітах застосовують у різних галузях промисловості. Тому розробка методів синтезу металічних наночастинок в розплавах із залученням комплексних сполук срібла буде сприяти створенню нових способів нанесення гальванічних покриттів сріблом у розплавах і одержанню нанокомпозитів.

Мета роботи — визначення поведінки срібла в карбамід-хлоридному розплаві, можливість застосування даної системи в електрохімічних процесах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Використовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-Vis), ІЧ-спектроскопію (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), скануючу (РЕМ-101) електронну мікроскопію. З допомогою ЕСП, ІЧ-спектроскопії досліджено стан та поведінку комплексів срібла в процесі анодного (j = 10—50 мА/см^2) розчинення срібла в розплаві $CO(NH_2)_2$—(10–14 моль/л) NH_4Cl при температурі 120—140 °С в атмосфері аргону. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм, з фіксацією температури термопарою Pt—Pt(Rh) на потенціометрі КВП-1. Паралельно "швидко заморожені" розплави цих систем досліджували методом ІЧ-спектроскопії, правомірність цього доведена нами в роботі [10]. При анодному розчиненні срібла в розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl заряд його іонів визначали

© М.І.Буряк, В.Х.Козін, 2016

за спектрами ЕСП, а також гравіметрично.

Електрохімічну поведінку срібла в розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl вивчали методом циклічної вольтамперометрії на потенціометрі ПИ-50-1.1. Робочим електродом служив срібний дріт з робочою поверхнею $2.3 \cdot 10^{-2}$ см^2; допоміжний електрод — платинова пластинка розміром 3.12 см^2, електрод порівняння — напівелемент Ag/Ag^+. Склад і структуру комплексних сполук Ag встановлювали в процесі анодного розчинення металу методом електронної спектроскопії поглинання.

Раніше було показано [11], що електрохімічне розчинення срібла в евтектичному розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl проходить без пасивації з утворенням іонів Ag(I) (рис. 1).

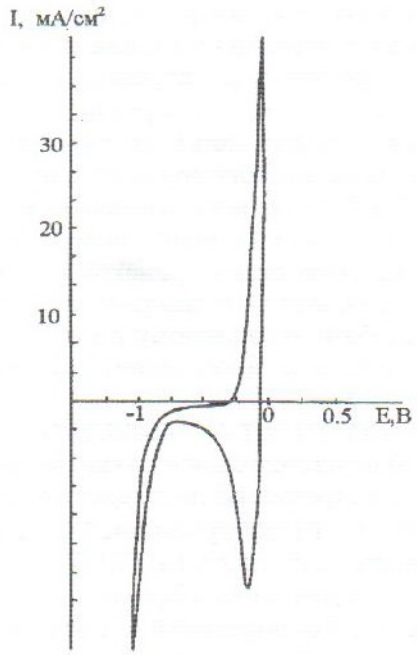


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма Ag-електрода в розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl. t = 130 °C, $V_{пот}$ = 0.1 В/с, $E_{сер}$ — Ag/Ag^+.

Утворення одновалентних іонів срібла при його анодному розчиненні в карбамід-хлоридному розплаві доведено гравіметрією та спектроскопічними методами. За допомогою ЕСП під час анодного розчинення срібла в досліджуваному розплаві були зафіксовані дві смуги переносу заряду — при 28000 і 34000 см$^{-1}$ (рис. 2).

Згідно з літературними даними [12, 13], це свідчить про те, що срібло переходить у карбамід-хлоридний розплав у вигляді іонів Ag^+ (дані ЕСП, які відповідають переносу заряду з хлору на срібло в утвореному комплексі). В ІЧ-спектрах охолодженого карбамід-хлоридного розплаву після анодного розчинення срібла спостерігаються коливання при 1440 та 1470 см$^{-1}$, що означає появу двох нерівноцінних зв'язків C–N в утвореному комплексі срібла і вільному карбаміді, без незначної зміни валентного коливання N–H (3460 і 3340 см$^{-1}$) у порівнянні зі спектром вільного карбаміду [14].

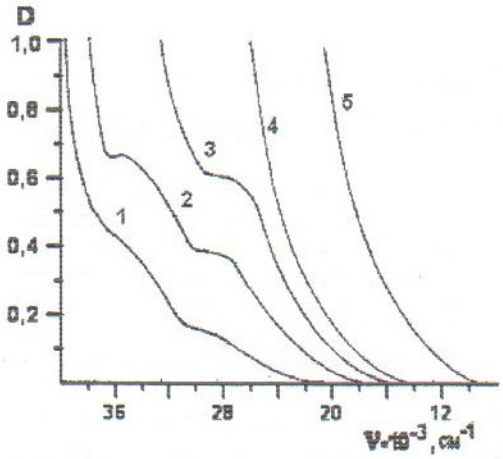


Рис. 2. ЕСП, одержаний в процесі розчинення срібного електрода, в розплаві $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl при 130 °C і часі електролізу τ, с: *1* — 15; *2* — 30; *3* — 45; *4* — 60; *5* — 90–120.

Крім цього, зафіксована смуга 305 см$^{-1}$, яка характеризує валентні коливання зв'язку Ag(I) –Cl. Сукупність спектроскопічних даних дозволяє зробити припущення, що при анодному розчиненні Ag у карбамід-хлоридному розплаві утворюється нейтральний карбамід — хлоридний комплекс срібла $[AgCl \cdot CO(NH_2)_2]$, в якому іони Ag знаходяться у вигляді Ag(I). Тоді, у відповідності з енергетичною схемою рівнів для комплексних іонів Ag(I) із симетрією *Cs* [13], смуги, які спостерігаються в ЕСП для комплексів $[AgCl \cdot CO(NH_2)_2]$ можуть бути віднесені до переходів: 28000 см$^{-1}$ — $\pi p4e(Cl) \rightarrow 5s(Ag)$; 34000 см$^{-1}$ — $\sigma p\ 3e(Cl) \rightarrow 5s(Ag)$. Співвідношення інтенсивностей, виявлені в смугах ЕСП для комплексів Ag(I), підтверджують їх симетрію *Cs*, тоді для таких комплексів характерно спостерігання двох смуг поглинання [13], які відносяться до переходів з переносом заряду з ліганду на метал.

При поляризації срібного електрода в кар-

бамід-хлоридному розплаві в катодній області потенціалів спостерігається одна хвиля (рис. 1). При електролізі досліджуваного розплаву з комплексами Ag(I), які утворилися при анодному розчиненні металу Ag, вони відновлюються на катоді до металічного срібла і цей процес відбувається в одну стадію. Зйомку циклічних вольт-амперних залежностей проводили при різних значеннях швидкості накладення потенціалу (0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 В/с), від яких залежала величина катодного піку.

На основі отриманих результатів була збудована залежність $i_p/V^{1/2}=f(V^{1/2})$, аналіз якої [15] показав, що відновлення іонів срібла з карбамід-хлоридного розплаву протікає зворотно і контролюється дифузією.

По мірі анодного розчинення срібного аноду іони Ag(I) накопичуються в розплаві у вигляді комплексів типу $[AgCl{\cdot}CO(NH_2)_2]$, що відображається збільшенням інтенсивності смуг в ЕСП. При досягненні концентрації іонів Ag(I) порядку 0.01 моль/л в ЕСП фіксується край смуги поглинання, який зупиняється при 20000 $см^{-1}$. Подальше анодне розчинення срібла в карбамід-хлоридному розплаві відбувається з виділенням осаду на катоді металу. Швидкість анодного розчинення срібла при досліджуваній густині струму ($j=10$—50 $мА/см^2$) дорівнює швидкості осадження металу срібла на катоді. Величина кристалітів срібла, оцінена за фізичним розширенням піків [16], становить для Ag 8—10 нм. Це говорить про утворення в карбамід-хлоридному розплаві наноструктурних осадів срібла на поверхні металів Fe, Cu. Одержані срібні покриття із карбамід-хлоридного розплаву з розчинним срібним анодом рівномірні і мають сірий колір товщиною до 5 мкм (рис. 3). Вихід срібла за струмом становить 80—85 %. Розроблений метод нанесення покриття сріблом із неводних середовищ на Fe- та Cu-основу може бути використано для отримання наноструктурних матеріалів заданої морфології.

ВИСНОВКИ. На основі спектроскопічних даних проведено ретельне дослідження комплексних сполук Ag(I) у карбамід-хлоридному розплаві при анодному розчиненні металу срібла. Виявлені умови покриття сріблом металів Fe, Cu при анодному розчиненні срібла в карбамід-хлоридному розплаві при температурі 120—140 °С. Розроблений процес виділення срібла в неводних середовищах може бути використано для синтезу каталізаторів, медичних препаратів на його основі, в машинобудуванні та електротехніці.

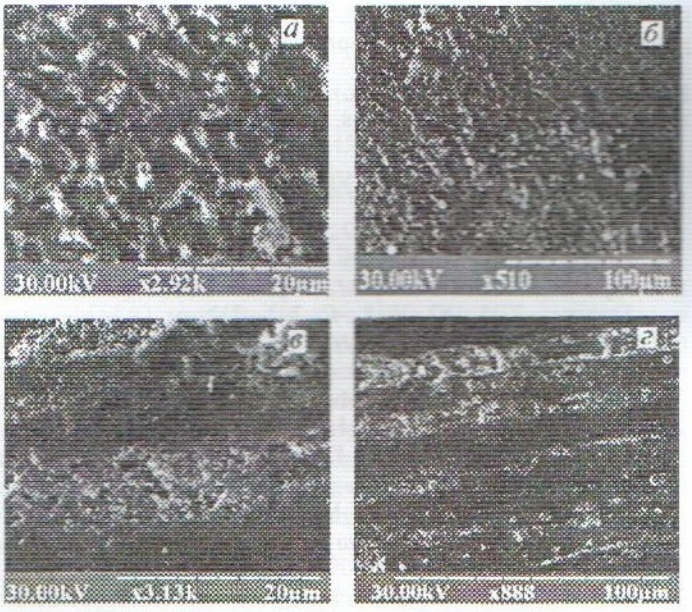


Рис. 3. Мікрофотографія поверхні Cu (*а, б*) та Fe (*в, г*) після покриття металевими наночастинками срібла (8—10 нм) при електролізі розплаву $CO(NH_2)_2$—NH_4Cl (130 °С) з розчинним Ag-анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).

РЕЗЮМЕ. Методом электронной спектроскопии исследовано образование комплексных соединений серебра в карбамид-хлоридном расплаве (120—140 °С) в результате анодного ($j=10$—50 $мА/см^2$) его растворения. Установлено, что в карбамид-хлоридном расплаве образуются комплексы $[AgCl{\cdot}CO(NH_2)_2]$ симметрии *Cs* с координацией молекул карбамида через атом азота. Разработан метод электрохимического нанесения серебряных покрытий толщиной до 5 мкм при хорошей адгезии к железу и меди.

Ключевые слова: серебро, наноструктурные покрытия, комплексы, карбамид-хлоридные расплавы, спектроскопия.

SUMMARY. The formation of silver complex compounds in a carbamide-chloride melt (120—140 °С) as a result of anodic silver dissolution ($j=10$—50 mA/cm^2) has been investigated by electron spectroscopy. It has been found that $[AgCl{\cdot}CO(NH_2)_2]$ complexes of *Cs* symmetry with coordination of carbamide molecules through a nitrogen atom are formed in the carbamide-chloride melt. A metod for the electrode-

position of up to 5 microns thick silver coatings with good adhesion to iron and copper has been developed.

Keywords: silver, nanostructured coatings, complexes, carbamide-chloride melts, spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Зайцев С.Ю. Соловьева Д.О., Набиев И.Р.* // Успехи химии. -2014. **-83**, № 1. -С. 38—81.
2. *Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбшев В.В. и др.* // Там же. -2013. **-82**, № 4. -С. 303—332.
3. *Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* // Там же. -2012. **-81**, № 11. -С. 1026—1050.
4. *Белоглазкина Е.К., Матуса А.Г., Ромашкина Р.Б. и др.* // Там же. -2012. **-81**, № 1. -С. 65—90.
5. *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Там же. -2011. **-80**, № 7. -С. 535—662.
6. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
7. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
8. *Анисимов М.П.* // Там же. -2003. **-72**, № 7. -С. 664—705.
9. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
10. *Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А.* // Журн. неорган. химии. -1987. **-32**, № 11. -С. 2634—2638.
11. *Кочетова С.А., Савчук А.В., Богданович Л.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2008. **-74**, № 11. -С. 41—43.
12. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
13. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
14. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
15. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
16. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. **-12**, № 1. -С. 76—79.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.03.2016

УДК 541.64:678.06

Н.В.Бабкіна, Т.Д.Ігнатова, В.П.Шумський, І.П.Гетьманчук, Л.О.Воронцова

ФАЗОВА СТРУКТУРА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, МОДИФІКОВАНОГО СІТЧАСТИМ ПОЛІУРЕТАНОМ

Досліджено фазову морфологію, в'язкопружні та механічні властивості бінарних полімерних матриць на основі поліметилметакрилату (ПММА), модифікованого 10, 20 і 30 % мас. сітчастого поліуретану (ПУ). Показано, що фазова структура полімерної суміші ПММА/ПУ утворюється з двох фаз та квазісумісної міжфазної області. Розмір фазовоподілених структур збільшується з підвищенням концентрації ПУ. Для сумішей ПММА/ПУ за даними динамічного механічного аналізу оцінено відносну частку та склад міжфазної області. Виявлено, що зростання вмісту ПУ в модифікованому ПММА призводить до значного зменшення частки ПММА-фази та збільшення частки міжфазної області; при цьому в її складі частка ПММА підвищується. Зростання частки міжфазної області в модифікованому сітчастим поліуретаном поліметилметакрилаті супроводжується збільшенням відносного подовження та може сприяти підвищенню його ударостійкості.

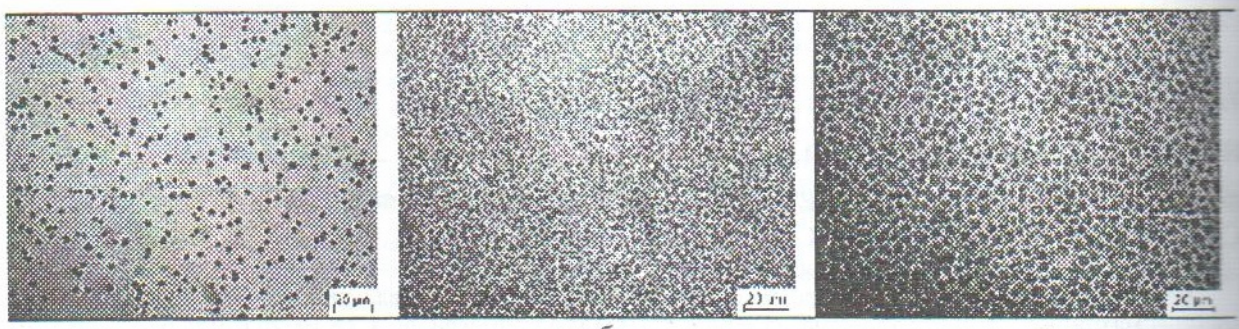
Ключові слова: ударостійкий поліметилметакрилат, поліуретан, фазова морфологія, міжфазна область, в'язкопружні властивості.

ВСТУП. Поліметилметакрилат (ПММА) є одним із розповсюджених пластиків, що має високі показники фізико-механічних властивостей і широко використовується в авіа- та машинобудуванні. Проте основний експлуатаційний недолік цього матеріалу — поверхневе розтріскування під впливом механічного навантаження, що зумовлено низькою ударостійкістю цього жорсткого аморфного полімеру. Відомо, що крихкі склоподібні полімери можуть бути перетворені в ударостійкі шляхом уведення тонкодисперговано ї еластичної фази. При цьому спостерігається деяке зменшення модуля пружності та напруги при руйнуванні, але ці недоліки повністю компенсуються зростанням відносного розривного подовження та можливістю поглинати велику кількість енергії при руйнуванні [1]. Для створення ударостійкої полімер-полімерної композиції необхідно виконання деяких умов, а саме: температура склування (T_c) еластичної фази має бути на 20—40 °С нижчою за кімнатну температуру, щоб компенсувати ефект високої швидкості деформації при випробуванні на удар; еластомер повинен утворювати тонкодисперсну фазу в жорсткій матриці; між еластичною та жорсткою фазами має бути міцна взаємодія [1].

Для підвищення ударостійкості ПММА в нього вводять еластомерні латекси (каучуки) [2, 3] або отримують полімерні суміші реакційним формуванням, де другим компонентом є зшитий поліуретан (ПУ) на основі простих або складних поліефірів [4—6]. Як правило, такі полімерні суміші — це двофазові гетерогенні полімерні системи [7, 8]. Морфологія і властивості таких фазовоподілених систем є результатом накладання двох конкурентних процесів: хімічних реакцій утворення компонентів і фазового поділу, що їх супроводжує. Змінюючи фактори, які впливають на співвідношення швидкостей хімічних реакцій і фазового поділу, можна змінювати їхню морфологію [9]. Структура таких полімерних систем характеризується наявністю трьох областей: двох фаз різного складу та міжфазної області (МФО) [7]. В міжфазній області зберігається рівень молекулярного змішування, який мала система до початку фазового поділу, тобто це область "замороженої" сумісності. Чим більша частка міжфазної області, тим менший ступінь фазового поділу і тим більша нерівноважність системи [10]. Формування міжфазної області в полімерних сумішах значною мірою залежить від складу та умов одержання цих гетерогенних полімерних систем [11—13].

З метою вивчення фазової структури ПММА,

© Н.В.Бабкіна, Т.Д.Ігнатова, В.П.Шумський, І.П.Гетьманчук, Л.О.Воронцова , 2016



а *б* *в*

Рис. 1. Мікрофотографії сформованих in situ сумішей ПММА/ПУ складу 90/10 (*а*), 80/20 (*б*) і 70/30 % мас. (*в*). Масштабна мітка: 20 мкм.

модифікованого сітчастим поліуретаном, у даній роботі досліджено морфологію, в'язкопружні, механічні властивості сформованих in situ полімерних сумішей на основі лінійного ПММА та сітчастого ПУ з різним співвідношенням компонентів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження є вихідні компоненти — лінійний ПММА, сітчастий ПУ та полімерні суміші на їх основі ПММА/ПУ складу 90/10, 80/20 і 70/30 % мас. Сітчастий ПУ синтезовано з макродіізоціанату на основі олігодіетиленгліколь адипінату з молекулярною масою 1500 та гексаметилендіізоціанату, взятих у співвідношенні 1:2. Як зшивач ланцюга використовували триметилолпропан. У готову уретанову суміш уводили розраховану кількість метилметакрилату з розчиненим у ньому ініціатором (динітрилом азобісізомасляної кислоти), концентрація якого становила $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Спільні реакції поліприєднання (утворення ПУ) та вільнорадикальної полімеризації (утворення ПММА) проводили при 60 °С.

Для отримання мікрофотографій зразків полімерних сумішей використовували оптичний мікроскоп МБИ-6. В'язкопружні властивості досліджували методом динамічного механічного аналізу (ДМА) на приладі TA Instruments DMA Q800 у режимі розтягнення в інтервалі температур –70—220 °С. Вимірювання тангенса механічних втрат (tgδ) і динамічного модуля пружності (*E*) здійснювали в режимі вимушених синусоїдальних коливань з частотою 10 Гц зі швидкістю нагріву 2 град/хв. Значення T_c визначали з температурних залежностей механічних втрат за положенням максимуму tgδ. Механічні характеристики (модуль пружності, розривну напругу, відносне розривне подовження) вимірювали на стандартній розривній машині (аналог Instron 1122).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі [9] показано, що формування сумішей ПММА/ПУ супроводжується процесом фазового поділу, який відбувається в дві стадії: на першій — за механізмом нуклеації і росту, а на другій — за змішаним механізмом, коли має місце накладання механізмів нуклеації і росту та спінодального розпаду. Двостадійність процесу фазового поділу в сумішах ПММА/ПУ різного складу приводить до формування різних морфологічних структур кінцевих продуктів.

Отримані методом оптичної мікроскопії результати дослідження структури сумішей залежно від їхнього складу наведені на рис. 1. Для сумішей з концентрацією ПУ 10 % мас. в оптичному мікроскопі спостерігаються тільки структурно неупорядковані глобули, які сформовані, можливо, на стадії нуклеації і росту (рис. 1, *а*). При механізмі нуклеації і росту межа поділу між новою фазою, що росте, і матрицею різка, і частинки прагнуть до сферичної форми з малою взаємопов'язаністю. При вмісті ПУ 20 і 30 % мас. формуються взаємопов'язані регулярні структури (рис. 1, *б*,*в*), які характерні для спінодального механізму фазового поділу. При спінодальному механізмі межа поділу дифузна і лише поступово стає більш різкою. Виникає певна регулярність у розмірах і розподілі виділених фаз, які мають вищу ступінь взаємопов'язаності і, таким чином, більш протяжну міжфазну область. При цьому розмір періодично упорядкованих доменів збільшується з підвищенням концентрації ПУ.

Відомо, що динамічні механічні дослідження є потужним інструментом для аналізу кореляцій між структурою та властивостями окремих

полімерів і полімерних сумішей [1, 14, 15]. Для ударостійких полімер-полімерних композицій спостерігається кореляція між ударною міцністю та динамічними механічними втратами. Як правило, ударна міцність зростає з підвищенням максимуму механічних втрат, що відповідають еластичній фазі [1].

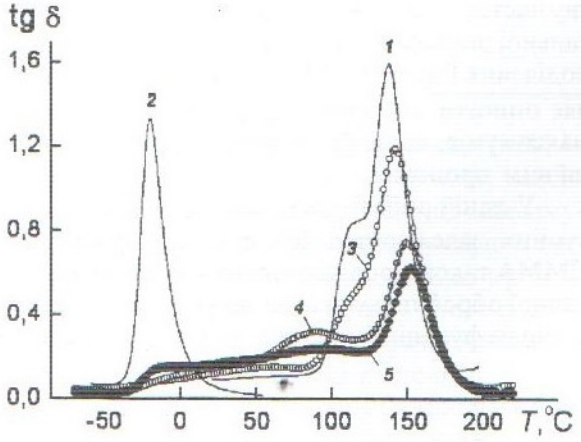


Рис. 2. Температурні залежності механічних втрат для лінійного ПММА (*1*), сітчастого ПУ (*2*) та ПММА, модифікованого 10 (*3*), 20 (*4*) і 30 % мас. ПУ (*5*).

За даними температурних залежностей механічних втрат tgδ (рис. 2) синтезований вихідний ПММА (крива *1*) є аморфним термопластичним полімером з температурою склування T_c = 137 °C (табл. 1). Релаксаційний перехід в області 115 °C (β-перехід) пов'язують з обертальною рухливістю груп $-CH_2-$ та $>C(CH_3)COOCH_3$ навколо осі полімерного ланцюга [16—18]. Зазвичай, у випадку аморфних полімерів сегментальна рухливість в області β-переходу зумовлена можливістю появи набору конфігураційних станів, які реалізуються через швидкі, некорельовані обертання найбільш коротких ділянок ланцюгів, та виникають у випадково розподілених у склі заморожених флуктуаціях густини [16]. Вихідний сітчастий ПУ має вузький релаксаційний максимум (рис. 2, крива *2*) з високим значенням $tg\delta_{max}$ при T_c = –21 °C (табл. 1), що свідчить про достатньо високу гомогенність полімеру.

Для ПММА, модифікованого 10 та 20 % мас. ПУ, релаксаційний максимум, що відповідає ПУ-фазі, відсутній на температурній залежності tgδ (рис. 2, криві *3*, *4*), хоча дослідження світлорозсіяння [9] та морфології явно свідчать про фазовий поділ у цих полімерних сумішах. Фіксування малоінтенсивного релаксаційного переходу, що відповідає ПУ-фазі, спостерігається тільки при вмісті 30 % мас. ПУ в суміші ПММА/ПУ (рис. 2, крива *5*). Імовірно, при меншому вмісті поліуретану розмір включень ПУ-фази у ПММА-матриці є недостатнім для фіксування відповідного релаксаційного переходу динамічним механічним методом.

У порівнянні з вихідним ПММА для полімерної суміші ПММА/ПУ складу 90/10 % мас. на температурній залежності механічних втрат спостерігається зменшення висоти tgδ в областях β-переходу та основного релаксаційного максимуму, яеий відповідає ПММА-фазі (рис. 2, крива *3*), що, ймовірно, пов'язано зі зменшенням вмісту ПММА. Область підвищених втрат в інтервалі температур від 0 до 80 °C може свідчити про утворення в такій двофазовій системі міжфазної області. Збільшення вмісту ПУ до 20 % мас. призводить до ще більшого зниження висоти $tg\delta_{max}$ для ПММА-фази та появи на залежностях tgδ(*T*) чіткого релаксаційного максимуму в області 90 °C (крива *4*), що відповідає міжфазній області. Проте при подальшому збільшенні вмісту ПУ до

Таблиця 1

В'язкопружні властивості ПММА, ПУ та суміші ПММА/ПУ

ПММА/ПУ, % мас.	ПММА-фаза		МФО			ПУ-фаза		E_{25}	$E_{висок}$
	T_c, °C	$tg\delta_{max}$	T_c, °C	$tg\delta_{max}$	ПММА/ПУ	T_c, °C	$tg\delta_{max}$	МПа	
100/0	137	1.57	—	—	—	—	—	2750	1.70
90/10	141	1.19	60	0.15	0.63/0.37	—	—	2370	2.13
80/20	149	0.74	88	0.33	0.78/0.22	—	—	1600	2.37
70/30	151	0.61	95	0.25	0.82/0.18	–15	0.15	760	2.47
0/100	—	—	—	—		–21	1.32	4.90	5.10

30 %мас. висота релаксаційного переходу ПММА-фази змінюється неістотно, але знижується інтенсивність переходу, зумовленого наявністю міжфазної області (рис. 2, крива *5*).

Склад міжфазної області в сумішах ПММА/ПУ розраховано за рівнянням Фокса [13]:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{p_1}{T_{c1}} + \frac{p_2}{T_{c2}},$$

де T_c — температура склування міжфазної області; T_{c1} і T_{c2} — температури склування вихідних компонентів ПММА та ПУ відповідно, а p_1 і p_2 — їхні масові частки в міжфазній області.

Розрахунок співвідношення компонентів ПММА/ПУ в МФО показав, що зі збільшенням вмісту ПУ міжфазна область збагачується ПММА, а для суміші ПММА/ПУ складу 70/30 %мас. вміст ПУ в МФО найменший (табл. 1). Це пов'язано з тим, що в такій суміші ПУ виділяється в окрему фазу, яка вже фіксується появою релаксаційного максимуму на температурній залежності tgδ (рис. 2, крива *5*). Як видно з рисунку, збільшення вмісту ПУ у полімерній суміші ПММА/ПУ приводить до зростання T_c для фази ПММА (табл. 1), що, зазвичай, вказує на обмеження сегментальної рухливості, але суперечить традиційному уявленню, коли збільшення вмісту більш еластичного компонента повинно приводити до пластифікації і зниження T_c. Однак слід зауважити, що хоча для модифікованих систем T_c фази ПММА, визначена за температурою $tg\delta_{max}$, зростає, відбувається зменшення ширини релаксаційного переходу, а сам він не виходить за межі максимуму tgδ, що відповідає вихідному ПММА (рис. 2, крива *1*). Ймовірно, присутність у суміші поліуретанового компонента не тільки зменшує вміст ПММА, а й заважає утворенню фази ПММА. Це приводить до виключення з процесу склування кінетичних одиниць з більшою рухливістю. Але при цьому утворюється міжфазна область, в якій "заморожено" стан сумісності компонентів на молекулярному рівні.

Відомо, що поява міжфазної області є наслідком незавершеності фазового поділу при формуванні двофазової полімерної системи [10]. Отримання інформації про структуру та морфологію МФО є доволі складною задачею. Для деяких полімерних сумішей зроблені розрахунки частки міжфазної області за даними теплофізичних досліджень [11, 19, 20]. Крім того, в роботі [21] методом оберненої газової хроматографії була не тільки встановлена наявність МФО, а й визначені температури склування двох фаз і МФО, розраховані їхні частки, а також оцінений параметр термодинамічної взаємодії між компонентами залежно від складу суміші.

Нами було запропоновано оцінювати відносну частку МФО через розкладання експериментальної релаксаційної кривої за допомогою розподілення Гауса [12, 22, 23]. Такий спосіб дозволяє описати залежність $tg\delta(T)$ як суперпозицію максимумів, що відповідають окремим релаксаційним процесам.

У даній роботі складний характер температурних залежностей tgδ для модифікованого ПММА також проаналізовано на основі математичної обробки релаксаційних кривих з використанням функції Гауса (рис. 3). В результаті такої

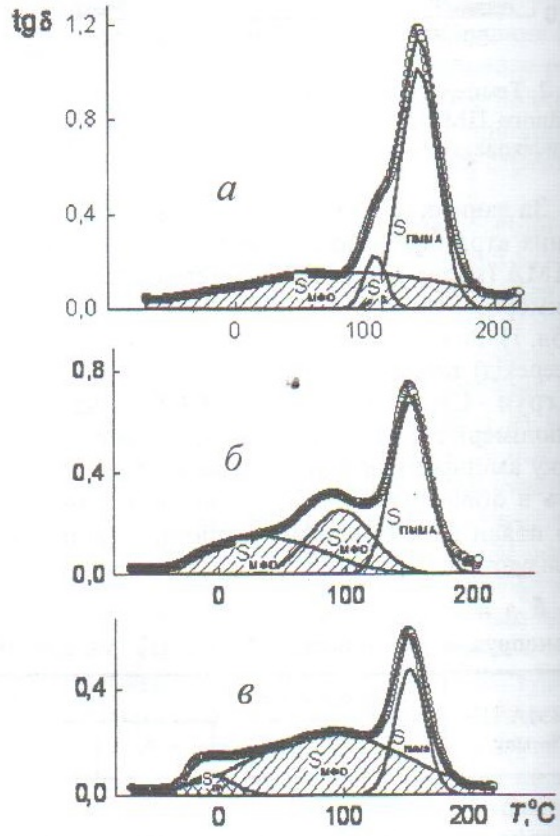


Рис. 3. Температурні залежності механічних втрат для ПММА, модифікованого 10 (*а*), 20 (*б*) та 30 %мас. ПУ (*в*). Позначки — експериментальна крива, суцільні лінії — теоретичне розкладання експериментальної релаксаційної кривої за допомогою розподілення Гауса.

Таблиця 2

Значення площі під гаусовим максимумом і параметра *w* для ПММА, ПУ та суміші ПММА/ПУ

ПММА/ПУ, % мас.	$S_{ПММА}$	$w_{ПММА}$	S_{β}	w_{β}	$S_{МФО}$	$w_{МФО}$	$S_{ПУ}$	$w_{ПУ}$
100/0	42.63	24.3	10.54	14.4	—	—	—	—
90/10	37.45	29.5	4.85	17.1	30.4	180.8	—	—
80/20	25.44	29.9	—	—	17.4; 15.8	92.4; 50.1	—	—
70/30	14.52	24.4	—	—	37.2	123.3	3.65	35.3
0/100	—	—	—	—	—	—	27.44	17.7

обробки залежність tgδ(T) для суміші ПММА/ПУ подається як суперпозиція гаусових максимумів. Відомо, що значення площі під максимумом механічних втрат визначається сумарним внеском різного типу структурних одиниць у релаксаційний процес [24]. За даними ДМА-досліджень можна оцінити частку міжфазної області в системі за значенням площі відповідного максимуму $S_{МФО}$ (табл. 2). Функція Гауса також оперує таким показником як значення ширини максимуму на рівні 1/2 від його висоти (w), за ним можна оцінити відносний внесок релаксаторів у релаксаційний процес і, таким чином, рівень гетерогенності (неоднорідності) фазової структури. Значення w наведені в табл. 2.

На рис. 3 показано, що для ПММА, модифікованого 10 % мас. ПУ (*а*), можна виділити гаусові максимуми в області склування ПММА-фази та β-переходу, а також максимум, що простягається на всю температурну область і може відповідати міжфазній області. Полімерна суміш, що містить 20 % мас. ПУ (*б*), має максимум, що відноситься до ПММА-фази, та два гаусові максимуми при 37 і 96 °С, які вказують на можливість існування у даній системі кількох міжфазних областей з різним складом. При 30 % мас. ПУ у модифікованому ПММА (*в*) поряд з максимумами, що відповідають ПММА-фазі та МФО, вже явно відокремлюється максимум і для ПУ-фази. Відсутність максимуму, що відповідає β-переходу для сумішей ПММА/ПУ зі складом 80/20 та 70/30 % мас. (*б*, *в*), можна пояснити неможливістю його окремого виділення в результаті накладання кількох релаксаційних процесів та/або зменшенням частки чистого ПММА компонента.

Аналіз значень S та w (табл. 2) показує, що зростання вмісту ПУ у модифікованому ПММА призводить до значного зменшення частки ПММА-фази та збільшення частки МФО. Найбільша гетерогенність МФО спостерігається для системи з найменшим вмістом ПУ (10 % мас.). При зростанні вмісту ПУ до 20 % мас. виявлено існування кількох міжфазних областей, з яких найбільшу гетерогенність має область з меншою температурою склування (37 °С), тобто та, що більше збагачена ПУ. Встановлено, що найвище значення частки МФО має модифікований ПММА з вмістом 30 % мас. ПУ, при цьому гетерогенність структури міжфазної області зменшується.

Отже, можна зробити висновок, що у сформованій in situ полімерній суміші ПММА/ПУ незавершений фазовий поділ спричинює появу МФО між двома нерівноважними фазами. Раніше було показано, що зростання вмісту ПУ у модифікованому ПММА приводить до пришвидшення фазового поділу в системі [9]. Таким чином, чим швидше відбувається фазовий поділ, тим більша частка міжфазної області, що може розглядатися як квазісумісна нерівноважна область, склад якої визначається вмістом ПУ.

На рис. 4 наведені температурні залежності динамічного модуля пружності E' для вихідних ПММА (крива *1*), ПУ (крива *2*) і ПММА, модифікованого різною кількістю ПУ (криві *3*–*5*). Для вихідного ПММА спостерігаються дві області стрімкого спаду E', що відповідають β-процесу та основному релаксаційному переходу. При вмісті 10 % мас. ПУ дещо згладжується спад модуля пружності в області β-переходу (крива *3*), а при подальшому зростанні вмісту ПУ стає повільнішим зменшення E' в області температур від 0 до 150 °С (криві *4*, *5*), що підтверджує наявність міжфазної області у цих системах. За даними ДМА-досліджень (рис. 4 і табл. 1) збільшення вмісту ПУ у модифікованому ПММА призводить до зменшення значення E' при T =25

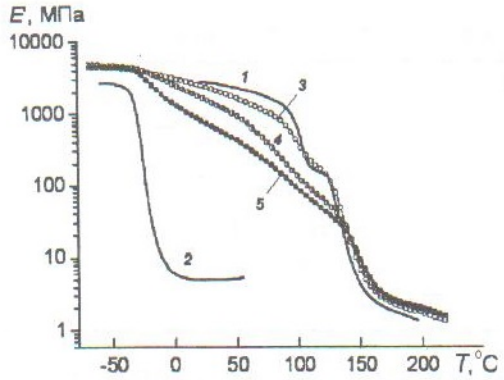


Рис. 4. Температурні залежності модуля пружності (E') для лінійного ПММА (*1*), сітчастого ПУ (*2*) та ПММА, модифікованого 10 (*3*), 20 (*4*) і 30 % мас. ПУ (*5*).

°С, що є закономірним при збільшенні вмісту більш еластичного компонента, але при цьому значення E' збільшується у високоеластичному стані (вище 180 °С). Це може свідчити про зростання густини зшивки у системі при збільшенні вмісту сітчастого ПУ.

Механічні характеристики сумішей ПММА/ПУ різного складу наведені в табл. 3, з якої видно, що збільшення вмісту ПУ-складової у суміші закономірно знижує модуль пружності E і розривну напругу σ_p та збільшує розривне відносне подовження ε_p, що узгоджується з підвищенням ударостійкості для даних систем [6]. Високі значення розривного подовження при вмісті поліуретану 20 та 30 % мас. можна пояснити як внеском протяжної міжфазної області, так і деформації часток дисперсної ПУ-фази.

Таблиця 3

Механічні властивості полімерних сумішей ПММА/ПУ різного складу

ПММА/ПУ, % мас.	E	σ_p	ε_p, %
	МПа		
100/0	2500	52.7	1.5
90/10	1220	42.0	25.0
80/20	540	39.0	83.0
70/30	313	34.0	120.0
0/100	2.0s	14.0	300.0

Таким чином, дослідження морфології та в'язкопружних властивостей полімерних сумішей ПММА/ПУ показали, що фазова структура такої полімерної системи утворюється з двох фаз (ПММА і ПУ) та квазісумісної міжфазної області, склад якої залежить від вмісту ПУ. Існування міжфазної області, де реалізується сумісність еластичного і жорсткого компонентів, може бути причиною підвищення ударостійкості модифікованого ПММА. Зростання частки міжфазної області у модифікованому сітчастим поліуретаном ПММА супроводжується збільшенням його відносного подовження.

РЕЗЮМЕ. Исследованы фазовая морфология, вязкоупругие и механические свойства бинарных полимерных матриц на основе полиметилметакрилата (ПММА), модифицированного 10, 20 и 30 % мас. сетчатого полиуретана (ПУ). Показано, что фазовая структура полимерной смеси ПММА/ПУ формируется из двух фаз и квазисовместимой межфазной области. Размер фазоразделенных структур увеличивается с повышением концентрации ПУ. Для смесей ПММА/ПУ по данным динамического механического анализа оценены относительная доля и состав межфазной области. Установлено, что с ростом содержания ПУ в модифицированном ПММА существенно уменьшается доля ПММА-фазы и увеличивается доля межфазной области; при этом в ее составе доля ПММА повышается. Рост доли межфазной области в модифицированном сетчатым полиуретаном полиметилметакрилате сопровождается увеличением относительного удлинения и может способствовать повышению его ударостойкости.

Ключевые слова: ударостойкий полиметилметакрилат, полиуретан, фазовая морфология, межфазная область, вязкоупругие свойства.

SUMMARY. The phase morphology, viscoelastic and mechanical properties of binary polymer matrix based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) modified with 10, 20 and 30 % wt. of crosslinked polyurethane (PU) have been investigated. It has been shown that phase structure of PMMA/PU polymer blend consists of two phases and quasicompatible interfacial region. The sizes of phase-separated structures increase with increasing of PU content. From the data of dynamic mechanical analysis the fraction and composition of interfacial region are evaluated. It is established that the fraction of PMMA phase decreases and the fraction of interfacial region increases with increasing of PU content in modified PMMA. At that the fraction of PMMA in the interfacial region grows. An increase of the fraction of interfacial region in modified poly(methyl methacrylate) is

accompanied by increasing of elongation and can enhance its impact resistance.

Keywords: impact resistance poly(methylmethacrylate), polyurethane, phase morphology, interfacial region, viscoelastic properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. -М.: Химия, 1978.
2. *Michler G.H.* Electron microscopy of polymers. -2008. -Berlin: Springer. -P. 351—371.
3. *Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H.* // J. Appl. Polym. Sci. -1990. **-39**, № 9. -P. 1933—1947.
4. *Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P.* // Polymer. -1993. **-34**, № 8. -P. 1653—1660.
5. *Шумский В.Ф, Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др.* // Доп. НАН України. -2011. -№ 2. -С. 137—143.
6. *Шумский В.Ф, Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -2015. **-57**, № 5. -С. 346—355.
7. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* // Adv. Polym. Sci. -2007. **-208**. -P. 1—234.
8. *Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E.* // Composite Interfaces. -2011. **-18**, № 3. -P. 185—236.
9. *Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И. и др.* // Укр. хим. журн. -2014. **-80**, № 11. -С. 42—51.
10. *Lipatov Yu.S.* // Polym. Bull. -2007. **-58**, № 1. -P. 105—118.
11. *Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Яровая Н.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2005. **-47**, № 8. -С. 1535—1544.
12. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В. и др.* // Там же. Сер. А. -2004. **-46**, № 9. -С. 1549—1557.
13. *Fox T.G.* // Bull. Amer. Phys. Soc. -1956. **-34**, № 2. -P. 123.
14. *Полимерные* смеси. Т. 1 / Под. ред. Д.Пола, С.Ньюмена. -М.: Мир, 1981.
15. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. -М.: Химия, 1979.
16. *Perez J.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1998. **-40**, № 1. -С. 102—135.
17. *Бартенев Г.М.* // Там же. Сер. Б. -2001. **-43**, № 7. -С. 1266—1273.
18. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю. и др.* // Там же. Сер. А. -1993. **-35**, № 10. -С. 1659—1667.
19. *Song M., Hourston D.J., Schafer F.-U.* // Polymer. -1999. **-40**, № 21. -P. 5773—5779.
20. *Hourston D.J., Song M., Schafer F.-U. et al.* // Ibid. -1999. **-40**, № 17. -P. 4769—4775.
21. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Сергеева Л.М. и др.* // Докл. АН СССР. -1975. **-220**, № 3. -С. 637—640.
22. *Косянчук Л.Ф., Бабкина Н.В., Яровая Н.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2008. **-50**, № 4. -С. 666—677.
23. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Яровая Н.В.* // Там же. Сер. А. -2009. **-51**, № 8. -С. 1461—1468.
24. *Chang M.C.O., Thomas D.A., Sperling L.H.* // J. Polym. Sci., Pt B: Polym. Phys. -1988. **-26**, № 8. -P. 1627—1640.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 16.11.2015

УДК 541.64:542.952

В.С.Дутка, Я.П.Ковальський, Ю.В.Дутка

ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ ЗА НАЯВНОСТІ МОДИФІКОВАНИХ АЕРОСИЛІВ

Досліджено вплив аеросилів на полімеризацію стиролу (СТ), метилакрилату (МА), бутилакрилату (БА), метилметакрилату (ММА) та бутилметакрилату (БМА); як ініціатори використано олігомерний пероксид себацинової кислоти (ОПСК), пероксид бензоїлу (ПБ), пероксид лаурилу (ПЛ) та дидеканоїлдипероксиадипінат (ДП). Встановлено, що аеросил А-175 збільшує швидкість полімеризації ММА, БМА, МА, БА, ініційованої ОПСК. За цих же умов швидкість полімеризації СТ знижується з ростом вмісту аеросилів А-175, алюмоаеросилу (АІА) та титаноаеросилу (ТІА) в полімеризаційній системі. Показано, що швидкість полімеризації вінілових мономерів, ініційованої ПБ, практично не змінюється з ростом кількості аеросилів у полімеризаційній системі. Досліджено реакцію термічного розкладу ОПСК, ДП, ПЛ та ПБ у стиролі за наявності аеросилів. Виявлено, що збільшення вмісту аеросилів приводить до зростання ефективної константи розкладу ОПСК, ДП, ПЛ; у випадку ПБ аеросили практично не впливають на швидкість його розкладу. Вивчено адсорбцію ОПСК на модифікованих аеросилах і знайдено її параметри.

Ключові слова: вінілові мономери, полімеризація, пероксиди, термічний розклад, аеросил, адсорбція.

ВСТУП. Полімеризацією вінілових мономерів за наявності високодисперсних мінеральних наповнювачів можна отримувати органо-мінеральні композити, які володіють комплексом цінних властивостей [1—3]. Високорозвинена мінеральна поверхня обумовлює параметри полімеризаційного процесу та молекулярні характеристики полімеру, що формується в наповненій системі. Важливу роль в таких системах грає вибіркова адсорбція компонентів, яка впливає на полімеризаційний процес [4, 5]. Вивчення адсорбції пероксидних ініціаторів на мінеральних наповнювачах та дослідження кінетики полімеризації вінілових мономерів за наявності дисперсних мінералів дозволить управляти процесом одержання композитів. Мета нашої роботи — дослідження особливостей полімеризації вінілових мономерів у присутності в полімеризаційній системі модифікованих аеросилів та різних пероксидних ініціаторів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували такі вінілові мономери, як стирол (СТ), метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), метилакрилат (МА) та бутилакрилат (БА). Мономери очищували за загальновідомими методиками [6] та фракціонували під вакуумом в атмосфері аргону. Ініціаторами радикальної полімеризації були олігомерний пероксид себацинової кислоти (ОПСК), який отримували за методикою [7], та пероксид бензоїлу (ПБ), очищений згідно з роботою [6]. Крім того, ініціаторами полімеризації слугували діацильний дипероксид — дидеканоїлдипероксиадипінат (ДП) та пероксид лаурилу (ПЛ), які синтезували за методикою [8]. Після очищення вміст основної речовини в ДП, ПБ та ПЛ складав не менше 98.5 %. Ступінь поліконденсації ОПСК, який використовували в полімеризаційних дослідах, була в межах 9—15. Швидкість полімеризації (W) вивчали в дилатометрі розбірного типу при безперервному перемішуванні полімеризаційної суміші. Полімеризацію проводили до ~10 % конверсії мономеру. Похибка у визначенні швидкості полімеризації не перевищувала 3.0 %.

Досліди з вивчення адсорбції ОПСК на аеросилі та швидкості термодеструкції пероксидних ініціаторів здійснювали в розчині стиролу. Адсорбційні досліди проводили в інтервалі температур 308—318 К. В ампулу, в якій знаходилась певна кількість аеросилу, додавали розчин ОПСК відомої концентрації, продували аргоном та запаювали. Під час досліду ампули безперервно обертались. Через певний час ампули виймали з термостата, відкривали, центрифугували та визначали вміст пероксидних груп у стиролі йодометрично за методикою [9]. Швидкість термічного розк-

© В.С.Дутка, Я.П.Ковальський, Ю.В.Дутка , 2016

ладу пероксидів у полімеризаційних системах встановлювали згідно з методикою [8] в інтервалі температур 338—358 К. Ампули з полімеризаційною сумішшю поміщали в термостат та витримували при обертанні певний час. Через певні проміжки ампули виймали, охолоджували та визначали вміст пероксиду в полімеризаційній системі. Похибка у визначенні констант швидкості термічного розкладу пероксидів у досліджуваних системах не перевищувала 4.0 %. У всіх дослідах використовували промислові зразки аеросилів — А-175, алюмоаеросил (АІА), титаноаеросил (ТІА), метилаеросил (МеА). Питома поверхня досліджуваних зразків, визначена за низькотемпературною адсорбцією азоту, для А-175 дорівнювала 190 $м^2$/г, для АІА — 170, ТІА — 120, а для МеА — 190 $м^2$/г. Розмір часточок наповнювачів був у межах 10—40 нм, насипна густина 40—60 г/л. Вміст оксиду алюмінію в АІА складав 3.5 %, оксиду титану в зразках ТІА — 40.3 %. Метилаеросил містив 4.0 % метоксильних груп.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Збільшення вмісту аеросилу А-175 у полімеризаційній системі від 0 до 6.0 % приводить до зростання швидкості полімеризації ММА за наявності ініціатора ОПСК на 34 %, тоді як за цих же умов для СТ W падає з 3.45 до 2.70 моль/л·с. Застосування як ініціатора ПБ при полімеризації СТ, ММА та БМА при збільшенні аеросилу в системі змінює швидкість полімеризації незначно (табл. 1). Концентрація ініціатора в полімеризаційних дослідах була різною. Для ініціювання полімеризації стиролу необхідно використовувати найбільшу кількість пероксиду (табл. 1). У випадку полімеризаційних систем, які містили ММА або БМА, концентрація пероксидних груп складала 0.004 моль/л. Збільшення вмісту аеросилів АІА та ТІА приводить, як і у випадку А-175, до зменшення W на 22.3 та 19.1 % відповідно. Заміна поверхневих ОН-груп аеросилу на метоксильні групи в МеА суттєво зменшує вплив наповнювача на швидкість полімеризації (табл. 1).

Зростання вмісту аеросилу з 0 до 4.0 % мас. приводить до підвищення W з 15.8 до 24.1 моль/л·с у випадку МА, а для БА за цих же умов при наявності ОПСК швидкість полімеризації зростає менше (табл. 2). Застосування як ініціатора ПБ для наповнених систем практично не змінює W. Збільшення швидкості полімеризаційного процесу у присутності аеросилу у випадку ММА та БМА пов'язане зі значним підвищенням в'язкості системи, що може впливати на елементарні константи росту та обриву ланцюга. Як відомо, при полімеризації акрилатів та метакрилатів при невеликих ступенях перетворення мономеру в полімер за рахунок зростання в'язкості реакційного середовища може проявлятися гель-ефект. В умовах наших дослідів він може спостерігатися в наповнених системах при значно нижчих ступенях перетворення мономеру в полімер. Для ініціювання наповнених систем, які містили МА та БА, необхідно використовувати

Таблиця 1

Швидкість полімеризації стиролу (СТ), метилметакрилату (ММА) та бутилметакрилату (БММА) за наявності модифікованих аеросилів (T = 348 К)

Мономер	Ініціатор	Тип аеросилу	$C_{ініціатора}$, моль/л	$W \cdot 10^4$, моль/л·с ($\Delta W = \pm 0.03W$)				
				Аеросил, % мас.				
				0	1.0	2.0	4.0	6.0
СТ	ПБ	А-175	0.025	2.45	2.46	2.47	2.49	2.51
СТ	ОПСК	А-175	0.025	3.45	3.20	3.05	2.74	2.70
СТ	ОПСК	АІА	0.025	3.45	3.18	3.04	2.75	2.68
СТ	ОПСК	ТІА	0.025	3.45	3.21	3.10	2.95	2.79
СТ	ОПСК	МеА	0.025	3.45	3.46	3.44	3.43	3.43
ММА	ОПСК	А-175	0.004	3.82	4.02	4.42	4.83	5.13
ММА	ПБ	А-175	0.004	3.27	3.35	3.46	3.55	3.61
БМА	ОПСК	А-175	0.004	1.51	1.53	1.56	1.64	1.75

Таблиця 2

Швидкість полімеризації метилакрилату (МА) та бутилакрилату (БА) за наявності А-175 (T = 338 К, концентрація пероксидних груп 0.001 моль/л)

Мономер	Ініціатор	$W \cdot 10^4$, моль/л·с ($\Delta W = \pm 0.03W$)				
		Аеросил, % мас.				
		0	1.0	2.0	3.0	4.0
МА	ОПСК	15.8	17.9	19.7	22.0	24.1
МА	ПБ	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
БА	ОПСК	10.3	10.7	11.1	11.64	12.3
БА	ПБ	7.84	7.84	7.85	7.84	7.84

Таблица 3

Вплив концентрації олігомерного пероксиду себацинової кислоти ($C_{ОПСК}$) на швидкість полімеризації ММА, БМА, МА та БА при різних температурах за наявності аеросилу А-175

Мономер	Аеросил, % мас.	$W \cdot 10^4$, моль/л·с ($\Delta W = \pm 0.03W$)								n
		$C_{ОПСК} \cdot 10^3$, осн.моль/л								
		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	
ММА (T=343 K)	0	1.81	2.37	2.61	2.76	2.91	3.40	3.70	—	0.49
	4	2.20	2.71	3.15	3.30	3.75	4.04	—	—	0.49
БМА (T=348 K)	0	—	—		—	1.28	1.54	1.65	1.83	0.47
	4			1.14	—	1.38	1.65	1.84	1.98	0.51
МА (T=338 K)	0	15.9	—	22.6	—	26.9	31.5	34.8	—	0.50
	4	24.0	—	34.8	—	43.4	49.9	56.3	—	0.53
БА (T=338 K)	0	10.3	—	15.0	—	18.4	22.0	23.8	—	0.50
	4	12.2	—	17.6	—	22.0	25.3	28.5	—	0.52

найменшу кількість пероксиду (табл. 2). Отримані результати свідчать, що найбільші швидкості полімеризації в наповнених системах спостерігаються для акрилатів, тоді як для метакрилатів процес перебігає з меншою швидкістю. У випадку систем, які містять стирол та аеросил, W є невисокою. Виходячи з одержаних даних, можна передбачити, що поверхневі ОН-групи аеросилу можуть впливати і на параметри полімеризаційного процесу, і на швидкість термолізу пероксидів, які використовували як ініціатори. Вивчення швидкості полімеризації в гомогенній та гетерогенній системах при різному вмісті ОПСК дозволило визначити порядок реакції за ініціатором n (табл. 3, 4). Для всіх випадків n практично не відрізняється від теоретичного значення 0.5. Вказаний факт свідчить про те, що в гомогенних та наповнених аеросилом системах спостерігається в основному квадратичний обрив полімерних ланцюгів. Для акрилатів та метакрилатів при однаковому вмісті ОПСК швидкість полімеризації в наповнених системах дещо вища, ніж в гомогенних (табл. 3). Полімеризація стиролу відбувається з більшою швидкістю в наповнених системах, ніж в гомогенних (табл. 4). Порядок за ініціатором у наповнених системах вищий, ніж в гомогенних, що може вказувати на невеликий вклад реакції лінійного обриву зростаючих полімерних ланцюгів на поверхні аеросилу в сумарну реакцію.

Таблиця 4

Швидкість полімеризації стиролу за наявності А-175 при різних концентраціях олігомерного пероксиду себацинової кислоти ($C_{ОПСК}$) (T=348 K)

Аеросил, % мас.	$W \cdot 10^4$, моль/л·с ($\Delta W = \pm 0.03W$)							n
	$C_{ОПСК} \cdot 10^2$, осн.моль/л							
	1.25	1.50	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	
0	2.33	2.60	3.21	3.39	3.66	4.52	4.68	0.50
4	1.96	2.47	2.71	3.05	3.56	4.02	—	0.52

Аеросил, введений у полімеризаційну систему, підвищує швидкість термічного розкладу пероксидних ініціаторів. Результати вивчення впливу аеросилу на ефективну константу швидкості термічного розкладу (k) наведені на рис. 1. Збільшення вмісту аеросилу в полімеризаційній системі приводить до росту k у випадку ОПСК, ДП та ПЛ, тоді як для ПБ числове значення константи термолізу практично не змінюється. Зростання температури приводить до збільшення числових значень k. За температурною залежністю величин k було розраховано числові значення ефективної енергії активації ($E_{ак}$) процесу термічного розкладу пероксидних ініціаторів (табл. 5). Енергії активації процесу термічного розкладу пероксидів у наповнених системах менші, ніж для гомогенних систем, що вказує на вплив пове-

рхні аеросилу на досліджувану реакцію, тому вивчення особливостей адсорбції пероксидів представляє значний інтерес. Усі адсорбційні досліди проводили для ОПСК в стиролі. Адсорбція ПБ на поверхні аеросилу незначна. Для інших мономерів (акрилатів та метакрилатів) адсорбція ОПСК, ДП та ПЛ також була невисокою. У

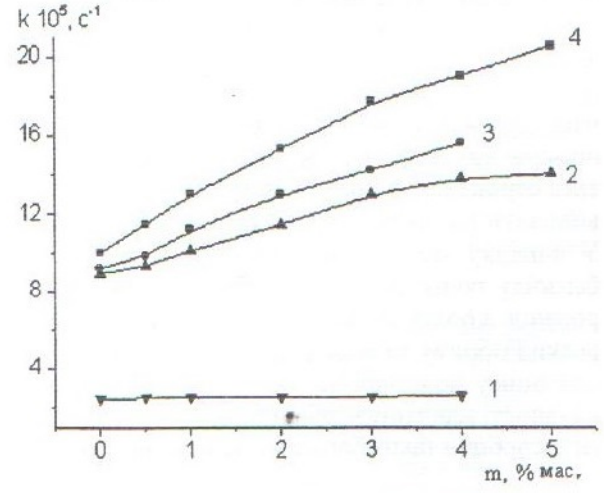


Рис. 1. Залежність ефективної константи швидкості (k, $с^{-1}$) термічного розкладу пероксидів від вмісту аеросилу (m, % мас.). Пероксид: *1* – ПБ; *2* – ПЛ; *3* – ДП; *4* – ОПСК. T=348 К, концентрація пероксидних груп 0.025 моль/л.

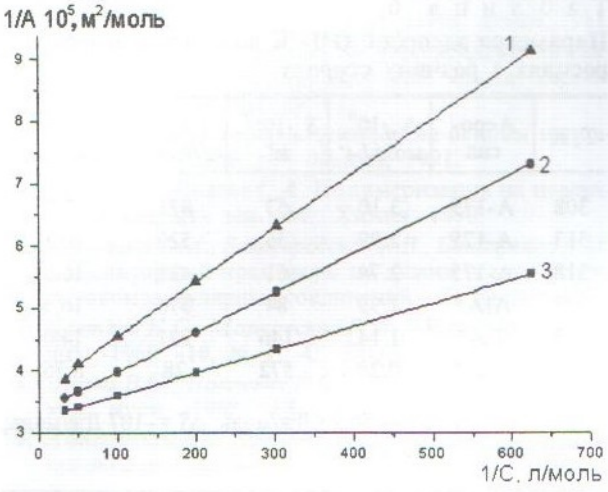


Рис. 2. Залежність 1/A від 1/C для процесу адсорбції ОПСК на аеросилі (розчинник — стирол). T, К: *1* — 308; *2* — 313; *3* — 318.

випадку акрилатів чи метакрилатів на аеросилі адсорбуються мономери, а пероксидні ініціатори витісняються з адсорбційного шару.

Враховуючи високу концентрацію поверхневих ОН-груп на поверхні наповнювача, можна стверджувати, що адсорбція МА, БА, ММА, БМА та пероксидних ініціаторів здійснюється за рахунок утворення водневих зв'язків між поверхнею аеросилу та карбонільними групами мономерів чи пероксидних сполук. У роботі [5] методом ІЧ-спектроскопії доведений такий механізм адсорбції. На поверхні МеА ОН-груп значно менше, тому цей тип аеросилу не впливає як на полімеризацію СТ, так і на швидкість термічного розкладу пероксидних ініціаторів (табл. 1, 5). Адсорбція стиролу на аеросилі невисока. Введення в розчин СТ пероксидів ОПСК, ДП чи ПЛ буде приводити до їхнього концентрування на поверхні аеросилу. Процес адсорбції ОПСК на аеросилі А-175 добре описується відомим рівнянням Лангмюра. В координатах 1/A від 1/C залежності адсорбції (A) від рівноважної концентрації (C) — лінійні (рис. 2). На основі отриманих залежностей для різних температур

Таблиця 5

Кінетичні та активаційні параметри реакції термодеструкції пероксидів у стиролі за наявності модифікованих аеросилів (концентрація пероксидних груп 0.03 моль/л)

Пероксид	Аеросил, % мас.	$k \cdot 10^5$, $с^{-1}$ ($\Delta k = \pm 0.04k$)					E_a*, кДж/моль
		338 К	343 К	348 К	353 К	358 К	
ПБ	0	—	1.35	2.46	5.41	—	137
ПБ	4 А-175	0.95	1.80	3.02	5.90	9.35	116
ПЛ	0	2.61	4.86	8.90	16.1	28.4	120
ПЛ	4 А-175	4.20	7.73	13.8	24.8	40.1	115
ДП	0	1.20	2.28	5.25	10.5	18.2	140
ДП	4 А-175	1.51	2.93	5.62	10.6	19.5	129
ОПСК	0	3.46	6.47	11.5	21.7	38.5	119
ОПСК	4 А-175	5.80	10.6	19.0	33.2	48.2	116
ОПСК	2 АІА	5.08	9.09	17.3	28.5	—	116
ОПСК	2 ТІА	4.31	7.71	14.2	24.1	—	115
ОПСК	2 МеА	3.54	6.59	11.8	22.1	—	131

* Визначена з точністю ±5.0 кДж/моль.

Таблица 6

Параметри адсорбції ОПСК на модифікованих аеросилах з розчину стиролу

T, K	Аеросил	$A_\infty \cdot 10^6$, моль/м^2	$S_п \cdot 10^{20}$, м^2	$K_р$, м^3/кмоль	$-\Delta G$, кДж/моль
308	А-175	3.10	53	871	17.3
313	А-175	2.99	56	529	16.3
318	А-175	2.74	61	421	16.0
313	АІА*	1.99	84	576	16.5
313	ТіА*	1.14	146	221	14.0
313	МеА*	0.29	572	28	8.76

Примітки. $\Delta H = -50.2$ кДж/моль; $\Delta S = -107$ Дж/моль; * результати роботи [12].

розраховані основні параметри адсорбції — максимальну адсорбцію (A_∞), константу адсорбційно-десорбційної рівноваги ($K_р$) та площу, яка припадає на пероксидну групу в адсорбційному шарі (табл. 6). Отримані числові значення $S_п$ близькі до величин, знайдених в інших органічних розчинниках [10]. На основі числових значень $K_р$ були розраховані термодинамічні параметри процесу адсорбції ΔG, ΔH, ΔS (табл. 6). Одна елементарна ланка ОПСК, згідно з одержаними даними, займає площу на поверхні аеросилу 54 — 61 Å^2. Відомо, що на поверхні аеросилу на площі 100 Å міститься 4—5 поверхневих ОН- груп. На цій же площі можуть розміститися дві елементарні ланки ОПСК. Числові значення $S_п$ та висока концентрація ОН-груп на поверхні аеросилу дозволяє припустити, що майже всі пероксидні групи зв'язані з наповнювачем. Олігомерний пероксид, адсорбований на поверхні, розкладається за механізмом, в ході якого не утворюються вільні радикали [11], тому швидкість полімеризації в таких системах з ростом вмісту аеросилу зменшується (табл. 1). У випадку ММА, БМА, БА та МА при ініціюванні ОПСК підвищення швидкості полімеризації можна пояснити зростанням в'язкості реакційного середовища зі збільшенням вмісту аеросилу. Про визначальну роль поверхневих ОН-груп свідчать дані авторів [12] з вивчення адсорбції ОПСК на модифікованих аеросилах. Адсорбція пероксиду на МеА набагато менша, ніж для інших модифікованих аеросилів. Крім того, мінеральний наповнювач, який вводиться в полімеризаційні системи, може змінювати елементарні константи росту та обриву [13]. Крім того, слід враховувати концентрування ОПСК на поверхні аеросилу чи біля неї, що, безумовно, буде впливати на швидкість полімеризації.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на швидкість полімеризації за наявності аеросилів впливає як природа вінілового мономеру, так і ініціатора. Мономери, які містять карбонільні групи, добре адсорбуються на поверхні аеросилу, тоді як адсорбція стиролу на полярній поверхні мінерального наповнювача невисока. Поряд з адсорбцією мономерів на поверхні аеросилу можуть адсорбуватись пероксидні ініціатори полімеризації, що буде впливати на швидкість досліджуваного процесу. У випадку застосування як ініціатора перекису бензоїлу полімеризація перебігає в основному в розчині, а поверхня аеросилу може брати участь в реакції обриву та передачі ланцюга. Крім того, для опису полімеризації вінілових мономерів за наявності аеросилу необхідно враховувати процеси адсорбції в таких багатокомпонентних системах.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние аэросилов на полимеризацию стирола (СТ), метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА), метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА); в качестве инициаторов использован олигомерный пероксид себациновой кислоты (ОПСК), пероксид бензоила (ПБ), пероксид лаурила (ПЛ) и дидеканоилдипероксиадипинат (ДП). Установлено, что аэросил А-175 увеличивает скорость полимеризации ММА, БМА, МА, БА, инициированной ОПСК. При этих же условиях скорость полимеризации СТ снижается с ростом содержания аэросила А-175, алюмоаэросила (АІА) и титаноаэросила (ТІА) в полимеризационной системе. Показано, что скорость полимеризации виниловых мономеров, инициированной ПБ, практически не изменяется с ростом содержания аэросила. Исследована реакция термического распада ОПСК, ДП, ПЛ и ПБ в стироле в присутствии аэросилов. Обнаружено, что увеличение содержания аэросила приводит к росту эффективной константы скорости распада ОПСК, ДП, ПЛ; в случае ПБ аэросил практически не влияет на скорость его распада. Изучена адсорбция ОПСК на аэросиле и найдены её параметры.

Ключевые слова: виниловые мономеры, полимеризация, пероксиды, термический распад, аэросил, адсорбция.

SUMMARY. The effect of aerosils on the polymerization of styrene (ST), methyl acrylate (MA), butyl

acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA) used as initiator the peroxide sebacic acid oligomer (OPSK), benzoyl peroxide (BP), lauroyl peroxide (PL) and didecanoyldiperoxiadipinate (DP) was studied. Mineral filler increases the rate of polymerization of MMA, BMA, MA, BA, initiates OPSK. For the same conditions the polymerization rate of ST decreases at aerosils A-175, aluminiumaerosil (AIA) and titanumaerosil (TIA) content in the polymerization system. The rate of polymerization of vinyl monomers used as initiator PB in the presence of aerosil has virtually no effect. Was studied the thermal decomposition reaction of OPSK, PD, PL and PB in styrene in the presence of aerosils. The increasing contents of aerosils lead to the growth of effective rate constants decay of OPSK, DP, SP. In the case of PB, the aerosil virtually no effect on the rate of decay. Adsorption of OPSK on aerosil was studied. Found the parameters of the adsorption process.

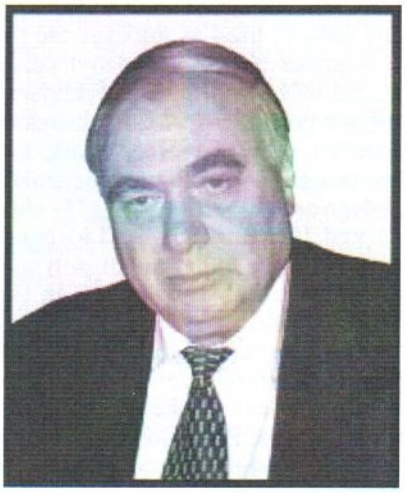
Keywords: vinyl monomers, polymerization, peroxides, thermal decomposition, aerosil, adsorption.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Волков С.В., Ковальчук Є.П., Огенко В.М., Решетняк О.В.* Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. -Киев: Наук. думка, 2008.
2. *Брык М.Т.* Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. -Киев: Наук. думка, 1981.
3. *Воронов С.А., Варваренко С.М.* Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. -Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2011.
4. *Липатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. -М. Химия, 1991.
5. *Брук М.А., Павлов С.А.* Полимеризация на поверхности твердых тел. -М.: Химия, 1990.
6. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
7. *Цветков Н.С., Марковская Р.Ф.* // Кинетика и катализ. -1969. -**10**, № 1. -С. 57—63.
8. *Дутка В.С., Панкевич Р.В., Ковальский Я.П.* // Укр. хим. журн. -1988 -**54**, № 4. -С. 429— 433.
9. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидов. -М.: Химия, 1978. -С. 308.
10. *Остапович Б.Б., Марковская Р.Ф.* // Коллоид. журн. -2001. -**63**, № 1. -С. 97—101.
11. *Solomon D.H., Swift J.D., O'Leary G., Treeby J.D.* // J. Macromol. Sci. A. -1971. -**5**, № 5. -P. 995.
12. *Цветков Н.С., Янчук А.Н., Остапович Б.Б.* // Кинетика и катализ. -1988. -**29**, № 5. -С. 1091—1097.
13. *Реакции* в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева. -Л.: Химия, 1987. -С. 304.

Львівський національний університет ім. І.Франка
Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 15.12.2015



ВОЛКОВ СЕРГІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

**Заслужений діяч науки і техніки України,
лауреат Державної премії України
в галузі науки і техніки,
академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор**

16.11.1935 – 9.03.2016

Вітчизняна наука зазнала непоправної втрати: на 81 році пішов з життя Сергій Васильович Волков — видатний вчений зі світовим ім'ям в галузі неорганічної хімії, основоположник наукових шкіл високотемпературної координаційної хімії та фізико-неорганічної хімії.

Сергій Васильович Волков народився 16 листопада 1935 року в Москві. У 1959 році закінчив Московський хіміко-технологічний інститут ім. Д.І.Менделєєва. У 1960–1963 роках навчався в аспірантурі Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР. У 1964 році захистив кандидатську, в 1974 — докторську дисертацію і був призначений заступником директора ІЗНХ АН УРСР з наукової роботи; у 1975 році організував і очолив відділ високотемпературної неорганічної хімії (з 1995 — відділ фізико-неорганічної хімії). У 1978 році обраний членом-кореспондентом АН УРСР за спеціальністю "неорганічна хімія", в 1992 — академіком АН України, директором Інституту загальної та неорганічної хімії АН України, який з 1993 року носить ім'я В.І.Вернадського.

С.В.Волков розвинув високотемпературну хімію координаційних сполук, розробив теорію квантових переходів, переносу електрона, вібронних ефектів у комплексах; відкрив металокомплексний каталіз у розплавах при високих температурах. Під його керівництвом синтезовано нові класи координаційних сполук, які використовуються для селективного виділення платинових металів з природної і техногенної сировини, вперше в Україні розпочато систематичні дослідження лазерохімічних реакцій, залучено метод динамічної голографії для аналізу теплофізичних параметрів розплавів. Фундаментальні результати знайшли застосування у вирішенні актуальних для держави практичних задач.

Упродовж багатьох років Сергій Васильович був головним редактором "Украинского химического журнала", головою наукової ради НАН України з проблеми "Неорганічна хімія", членом Міжнародного електрохімічного товариства, Української секції ІЮПАК.

С.В.Волков — автор понад 1300 наукових праць, в тому числі 30 монографій, із них 7 — англійською мовою, більше 100 авторських свідоцтв на винаходи і патентів. Серед його учнів 46 докторів та кандидатів наук.

Активна наукова і науково-організаційна діяльність С.В.Волкова відзначена орденами князя Ярослава Мудрого V ступеня, Дружби (РФ), Честі (Грузія), Почесною грамотою Верховної Ради України, нагородою неурядового екологічного фонду ім. В.І.Вернадського "Орден В.И.Вернадского", преміями ім. Л.О.Чугаєва АН СРСР, ім. Л.В.Писаржевського АН УРСР, ім. О.І.Бродського НАН України.

Світла пам'ять про Сергія Васильовича Волкова назавжди збережеться в серцях його численних учнів, друзів, колег, послідовників.

Редколегія